

Anais

2º Congresso Latino-Americano de  
Restauração de Metais

Rio de Janeiro, julho de 2005



Museu de Astronomia e Ciências Afins - MAST  
Rio de Janeiro  
2005

Anais  
2º Congresso Latino-Americano  
de  
Restauração de Metais  
Rio de Janeiro, julho de 2005

Museu de Astronomia e Ciências Afins - MAST  
Rio de Janeiro  
2005

## Museu de Astronomia e Ciências Afins – 2005

### Presidente da República

Luis Inácio Lula da Silva

### Ministro da Ciência e Tecnologia

Eduardo Campos

### Diretor do Museu de Astronomia e Ciências Afins

Alfredo Tiomno Tolmasquim

### Organizador

Marcus Granato

### Capa

Ivo Almico

### Diagramação

Márcia Cristina Alves & Lucimeri Guimarães da Silva

### Coordenação do Congresso

Marcus Granato - Museu de Astronomia e Ciências Afins, Brasil

Johanna Maria Theile - Facultad de Artes, Universidad de Chile

### Comitê Científico:

Soledad D. Martínez - Instituto de Patrimônio Histórico Español, Espanha

Dalva C.B. do Lago - Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Brasil

Katia Perdigon - Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural, México

Marcus Granato - Museu de Astronomia e Ciências Afins, Brasil

Johanna M. Theile - Facultad de Artes – Universidad de Chile

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte dessa publicação pode ser reproduzida por qualquer meio eletrônico ou mecânico, incluindo fotocopiagem, sem permissão por escrito do detentor dos direitos de publicação.

Museu de Astronomia e Ciências Afins  
Rua General Bruce 586, São Cristóvão.  
Rio de Janeiro, RJ - Brasil. CEP.: 20.921-030  
[www.mast.br](http://www.mast.br); E-mail: [mast@mast.br](mailto:mast@mast.br)

### FICHA CATALOGRÁFICA

C749	Congresso Latino-Americano de Restauração de Metais (2.: 2005; Rio de Janeiro) Anais de 2° Congresso Latino-americano de Restauração de Metais, Rio de Janeiro, julho de 2005. – Rio de Janeiro: MAST, 2005. 394p. : il.  Inclui bibliografia  1. Restauração de Metais – Congresso-2005 I. Título.  CDU 699.004.4
------	---

## 2º CONGRESSO LATINO AMERICANO DE RESTAURAÇÃO DE METAIS

### SUMÁRIO

	Páginas
<b>APRESENTAÇÃO</b> .....	09
<b>CONFERÊNCIAS</b> .....	11
<b>Panorama sobre a restauração de objetos de prata</b> Prof <sup>a</sup> . Dra. Virgínia Costa.....	13
Institut de Restauration e de Recherche en Archéologie et Paléoméallurgie, França	
<b>La aplicación de quimicos en la restauracion de metales</b> Dra. Ana E. Cepero Acán.....	29
Centro Nacional de Conservacion, Restauracion y Museologia, Cuba	
<b>Ciência e restauração</b> Prof. Dr. Luiz R. M de Miranda.....	51
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil	
<b>Metalurgia Andina: La Transformacion del Metal</b> Luis Enrique Castillo.....	61
Salavataggio Peru, Peru	
<b>Patrimônio cultural em ouro e prata : técnicas de fabricação de objetos e origem dos metais</b> Dra. Maria Filomena Guerra.....	77
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, França	

## SESSÕES TÉCNICAS

### SESSÃO TÉCNICA I

*Tema: Estudos sobre objetos ao relento (outdoor)*

**Os mercados de Belém: um estudo sobre a preservação da arquitetura do ferro**

Débora F. L. Veiga – Brasil.....105

**La restauración física de campanas. Anteproyecto para discusión sobre la recuperación del arte perdido del campanero en México y Costa Rica.**

Jose S. Garita - Costa Rica.....115

**Estudo de revestimentos para monumentos de bronze expostos à atmosfera da cidade do Rio de Janeiro.**

Dalva C.B. do Lago, Luiz R.M. de Miranda, Michelle S.V. Chã, Leonardo S. Viana - Brasil.....119

**Intervención de bronce exteriores: aplicación de pátinas usando agentes orgânicos naturales a temperatura ambiente, de larga vida, bajo mantenimiento y bajo costo.**

José S. Garita - Costa Rica.....133

**Avaliação da resistência à corrosão atmosférica de aços inoxidáveis coloridos por interferência.**

Rosa M. R. Junqueira e Célia R. de O. Loureiro – Brasil.....137

## SESSÃO TÉCNICA II

*Tema: Procedimentos para Caracterização*

**Caracterização espectroscópica das ligas e dos produtos de corrosão de peças metálicas do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP.**

Augusto C. Neiva, Hercílio G. de Melo, Rocio P. Bendezú H, Márcia A. Rizzutto, Manfredo H. Tabacniks, Nemitala Added, Carlos R. Appoloni, Paulo S. Parreira, Silvia Cunha Lima - Brasil.....143

**Conservación & restauración del patrimonio arqueológico e innovación tecnológica: los metales arqueológicos sobredorados de la Edad Media en España.**

Joaquín Barrio, Marco Ferreti, Ana I. Pardo – Espanha.....159

**Estudio metalúrgico de un casco griego.**

V. López, E. Otero, A. Martín Costea e Araceli Gabaldón – Espanha.....179

**Restauração do chafariz monumental do Monroe: identificação dos problemas de corrosão.**

Olga Ferraz F. F. de Melo; Eduardo de Franco Ribeiro – Brasil.....191

**La interpretación radiográfica como método de análisis de metales históricos.**

T. Antelo; Araceli Gabaldón; A. Martín, C. Vega – Espanha.....211

**Caracterização Microestrutural de Objetos Metálicos Resgatados de Sítios Históricos do Rio de Janeiro.**

Guadalupe do Nascimento Campos, Guillermo Solórzano – Brasil.....229

## SESSÃO TÉCNICA III

*Tema: Estudos de casos de restauro*

- Restauración y conservación de metal arqueológico subacuático: plata y bronce. Objetos provenientes del galeón español San Diego.**  
Johanna A. R. Díaz; Olivier Berger – Espanha.....241
- La Conservacion de las coronas de monjas del Museo del Ex Convento de Santa Monica, Puebla, Mexico.**  
J. Katia Perdigón Castañeda – México.....259
- Restauração de um teodolito astronômico da coleção do Museu de Astronomia e Ciências Afins.**  
Marcus Granato, Luiz R. M. de Miranda – Brasil.....273
- Análisis, conservación y restauración: El caso de un Cristo Nazareno chileno y um angel quiteño.**  
Giolj F. Guidi, Johanna M. Theile – Chile.....297
- Restauración integral de una iglesia metalica construida a principios de siglo XX – iglesia de aqires, Turrialba, Costa Rica.**  
José Segura Garita, Carlos Mesen – Costa Rica.....313

## SESSÃO TÉCNICA IV

*Tema: Estudos diversos*

- A coleção numismática do Museu Histórico Nacional. Em busca de condições ideais de acondicionamento.**  
Rejane Maria Lobo Vieira, Eliane Rose Vaz Cabral Nery, Juarez Fonseca Guerra, Carlos Eduardo Brito Pereira, Rosa B. Scorzelli – Brasil.....319
- Eliminación de productos de corrosión de objetos facturados en plata sobredorada.**  
María del Pilar T. López e Jannem C. Vargas – México.....335
- Avaliação da degradação de vernizes e ceras para proteção de metais em ambientes do MAE-USP por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica.**  
Hercílio G. de Melo, Augusto C. Neiva, Rocio del Pilar Bendezú H., Silvia C. Lima – Brasil.....353
- Limpieza láser de una Isis egipcia en bronce con lámina de oro**  
Soledad D. Martínez – Espanha.....369
- Estudo dos compostos obtidos na remoção de produtos de corrosão do bronze através da reação com 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazola (AMT).**  
João Cura D´Ars de Figueiredo Junior, Vito Modesto De Bellis, Luiz A.C. Souza, Vanessa Freitas Cunha Lins – Brasil.....381





## **APRESENTAÇÃO**

Organizar os anais do 2<sup>o</sup> Congresso Latino-americano de Restauração de Metais foi antes de tudo um grande prazer. Em primeiro lugar, pelos trabalhos de conteúdo interessante, que propiciaram também um contato freqüente com os autores, através do correio eletrônico que torna a comunicação tão facilitada. Em segundo lugar, também pela certeza de estar contribuindo para a divulgação de informações e estudos que poderão ser de utilidade para os profissionais da área. Na América Latina o material bibliográfico sobre restauração de objetos culturais metálicos é muito escasso e essa publicação vem atender a uma demanda antiga do setor.

Organizado de forma análoga ao congresso, os Anais tem um primeiro capítulo onde são apresentados os textos completos das conferências dos especialistas convidados, mostrando um panorama atualizado de temas de interesse como a restauração de objetos de prata, a aplicação de produtos químicos na restauração de objetos metálicos, as relações entre a ciência e a restauração, as técnicas de fabricação e proveniência de objetos de ouro do patrimônio cultural e um panorama histórico da metalurgia andina.

Posteriormente, nos demais capítulos, são apresentados os textos dos trabalhos apresentados nas sessões técnicas, onde os leitores poderão descortinar uma visão ampla de aspectos diferentes da restauração. Os trabalhos foram agrupados de acordo com a temática principal de seu conteúdo e avaliados pela comissão científica do congresso, que muito auxiliou na seleção das melhores contribuições técnicas para o evento. No entanto, apesar da insistência do organizador dessa publicação, alguns autores não cumpriram os prazos, mesmo flexibilizados, de entrega dos trabalhos completos e, assim, nesses casos apresentamos apenas o resumo previamente selecionado.

Esperamos com essa iniciativa estar contribuindo para o melhor desenvolvimento da área de conservação/restauração de objetos culturais metálicos.

Marcus Granato  
Rio de Janeiro, Brasil  
Junho de 2005.





# **CONFERÊNCIAS**







## **A Conservação de objetos de prata**

Virgínia Costa

Institut de Restauration e de Recherche en Archéologie et  
Paléoméallurgie, França





# A CONSERVAÇÃO DE OBJETOS DE PRATA

Virginia Costa

Institut de Restauration e de Recherche en Archéologie et Paléoméallurgie, France  
viriniaco@aol.fr

## Resumo

O presente trabalho oferece uma abordagem compreensiva da conservação de objetos de prata, com o intuito de auxiliar na definição do estado de conservação de um objeto e possível necessidade de intervenção. Além de considerar as propriedades estruturais básicas de ligas usadas para confeccionar objetos de prata e suas possíveis formas de deterioração, um panorama dos métodos usados para limpar e proteger prata é apresentado.

## Abstract

The present article aims to offer a comprehensive approach to the conservation of silver objects. It presents a range of possibilities to assist the conservator in defining the state of conservation and the possible need for treatment and protection of an object. Besides giving the background to the structural properties of alloys used in silver artefacts, the possible forms of silver deterioration are presented and an overview of method used for cleaning and protect silver considered.

**Palavras chave:** prata, restauração, conservação

## Introdução

A conservação de um objeto cultural requer a consideração simultânea de fatores estéticos, técnicos e históricos, incluindo a compreensão de sua natureza , isto é, de que material ele é feito, o modo como foi elaborado e utilizado, condições de deterioração, etc. O conhecimento destes fatores, juntamente com informações precisas sobre o ambiente onde estará localizado, são de fundamental importância na definição de prioridades relacionadas à sua conservação.

O presente trabalho faz uma revisão de aspectos básicos que devem ser considerados para uma avaliação adequada das condições de conservação de artefatos em prata.

Freqüentemente aspectos adicionais da natureza do objeto podem ser revelados durante o andamento do tratamento, o que pode levar a modificações na escolha inicial, conduzindo à busca de opções alternativas ao longo do tratamento.

Após descrever algumas propriedades das ligas metálicas mais utilizadas, assim como suas formas típicas de deterioração, este trabalho aborda os materiais e métodos usados para limpeza, consolidação e proteção de objetos de prata. Nenhuma recomendação é feita para aplicação de um determinado tratamento, pois cada objeto é único e seu caso deve ser considerado individualmente. Ao contrario, este trabalho pretende fornecer uma base útil ao conservador-restaurador, alertando-o para aspectos importantes a observar durante o exame detalhado do objeto e do



ambiente no qual se encontra, imprescindíveis na tomada de decisão sobre a necessidade de uma intervenção.

### **Objetos de prata: composição e estrutura**

A prata apresenta características físicas e químicas que, aliadas à beleza de seu aspecto superficial, fazem dela um material ideal para confeccionar objetos decorativos. Um objeto 'de prata', no entanto, não é constituído pelo metal puro, mas por uma liga metálica, formada geralmente pela adição de cobre [1]. Dependendo da concentração deste elemento e das condições de obtenção da liga, importantes alterações estruturais devido à formação de fases mais ou menos ricas em cobre serão observadas, com conseqüente efeito sobre as propriedades do material, tais como aumento da resistência mecânica, abaixamento do ponto de fusão, alteração de cor, alteração da resistência à corrosão, entre outras. Além do cobre, outros elementos como chumbo e ouro também estão presentes, geralmente em teores consideravelmente mais baixos (elemento minoritário ou traço). Uma vez elaborada a liga desejada, ela pode ser diretamente vazada em um molde com a forma final do objeto, que será dito 'fundido', apresentando uma estrutura característica deste processo. Outra possibilidade é que numa primeira etapa a solidificação seja feita em lingoteiras em forma de barras, que serão posteriormente laminadas e trabalhadas a frio (marteladas, embutidas, cinzeladas) até a forma final. Em ambos os casos a composição típica das ligas mais utilizadas é a seguinte: prata esterlina (92,5% Ag, 7,5% C), 'coin silver' (90%Ag, 10% Cu) e a liga para solda (aprox. 70% Ag, 30%Cu). Após sua elaboração os objetos podem ter detalhes superficiais realçados pela aplicação de douramento ou niello em determinadas regiões[2].

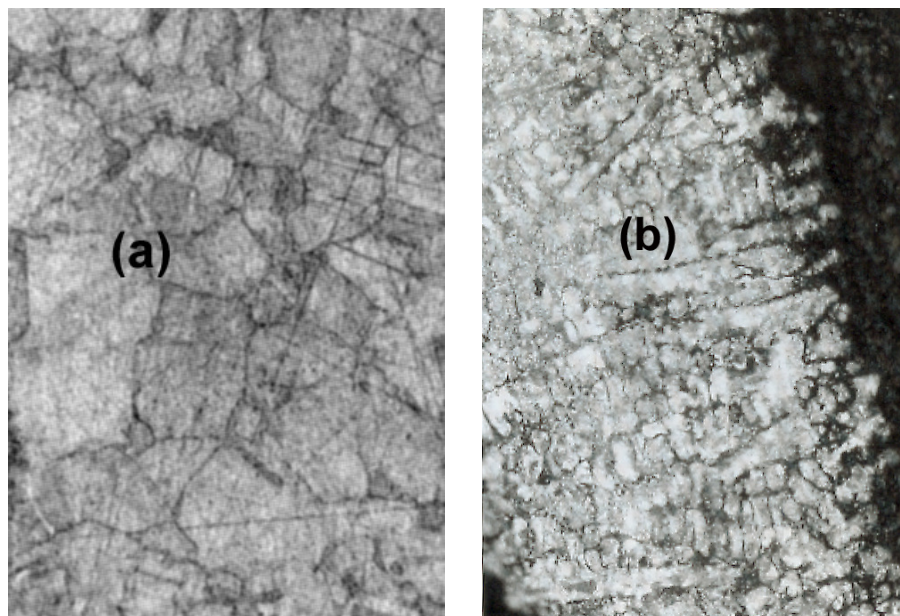


Fig. 1 – (a) Secção transversal de uma fragmento de placa em liga prata-cobre: estrutura bruta de fusão (dendrítica); (b) secção transversal de uma placa de prata elaborada por martelado, mostrando grãos equiaxiais [4].

Outra possibilidade é que, embora o artefato pareça 'de prata', ele seja na verdade 'prateado'. Neste caso ele é elaborado com ligas de outros metais (freqüentemente latão) e revestido com uma camada mais ou menos fina de prata. Para tanto diferentes técnicas superficiais vêm sendo utilizadas, desde a aplicação de folha de prata por martelado, como nas moedas romanas, o uso de amálgama com mercúrio, o enriquecimento superficial por ataque seletivo (empregado por nativos latino americanos), o 'plaqué' ou Sheffield, e os revestimentos eletroquímicos, introduzidos no final do século XIX [3].

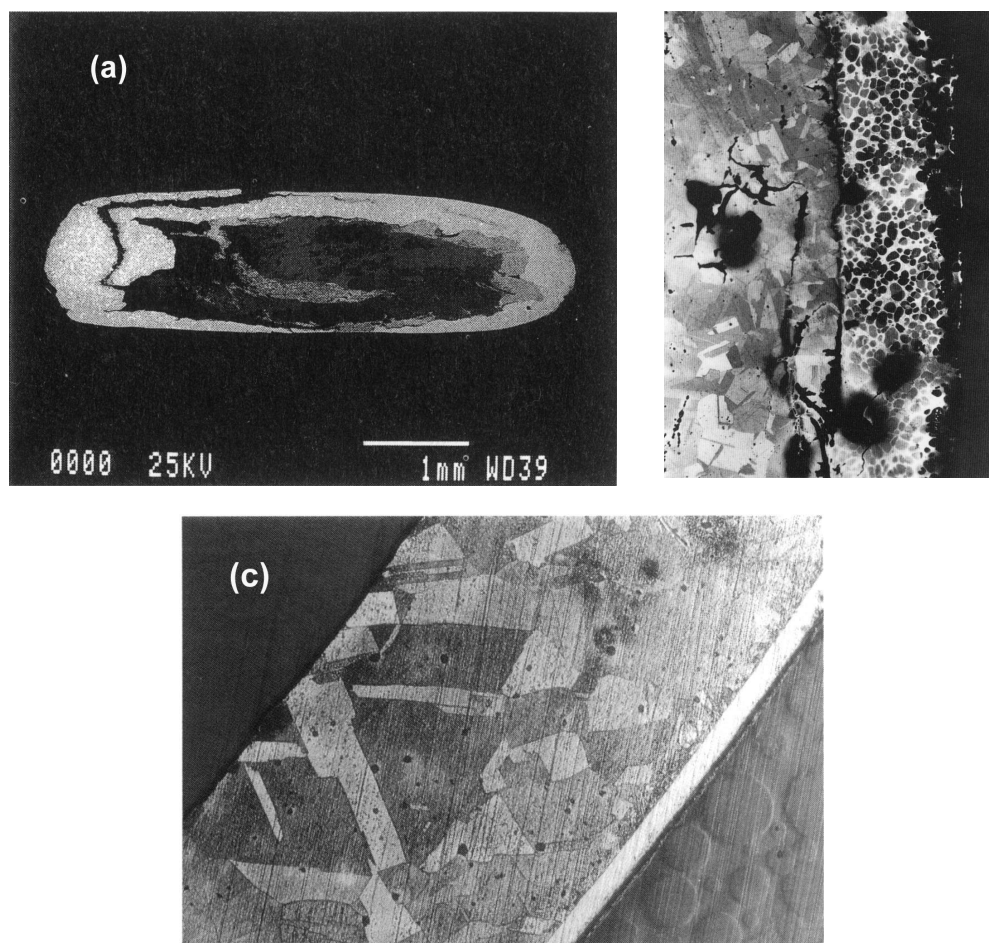


Fig. 2 – Diferentes possibilidades de revestimento de prata: (a) secção transversal de moeda romana, mostrando a folha de prata batida em torno do núcleo [3]; (b) Secção transversal de ornamento em cobre revestido com prata, proveniente do Equador: a camada externa é uma liga prata-cobre apresentando estrutura de fundição [4]; (c) Secção transversal de um saxofone mostrando fina camada de prata depositada sobre latão

Uma caracterização completa do objeto inclui, além da avaliação estilística e topológica, exames complementares em laboratório para confirmar certas hipóteses e trazer informações complementares. Estes exames podem ser realizados sem coleta de amostra, como é o caso da radiografia, que fornece informações sobre o processo de elaboração do objeto (fundido ou martelado, p. ex.) ou da fluorescência de raios-X, que oferece uma análise qualitativa elementar, possibilitando a identificação do tipo de liga (elementos majoritários e minoritários). Para informações mais completas, no entanto, a coleta de amostra para análise estrutural do material em sua secção de corte é imprescindível: o exame é então realizado com o auxílio de um microscópio ótico ou eletrônico de varredura, fornecendo o tipo e a distribuição das diferentes fases presentes, além de indicar tratamentos térmicos e / ou mecânico aplicados [4, 5]. Finalmente, técnicas mais específicas, e menos acessíveis, tais como análise isotópica, por ativação de nêutrons, espectroscopia Raman e RBS podem acrescentar informações valiosas, desde que já se tenha uma caracterização prévia do objeto. De qualquer forma, independente do tipo de análise a realizar, uma atenção especial deve ser dada à representatividade do local escolhido para exame, pois objetos antigos são estruturalmente heterogêneos e a deterioração pode ocorrer de forma seletiva e irregular.

### **Interação material – meio: diferentes formas de deterioração**

A interação contínua do material com o ambiente que o circunda acarreta alterações superficiais de forma e intensidade variadas, dependendo de fatores inerentes a cada uma das partes (material frágil, ambiente mais agressivo, p.ex.). De qualquer forma, esta interação é um processo natural inevitável, no qual a forma metálica, obtida por técnicas metalúrgicas, tende a retornar ao seu estado original oxidado, energeticamente mais estável.

O tipo mais comum de deterioração de objetos de prata é o *escurecimento* progressivo, resultado do crescimento de uma película de oxidação superficial decorrente de sua interação com poluentes em condições de umidade elevada. Durante o espessamento desta película uma evolução da coloração, de levemente amarelada até chegar ao marrom /preto pode ser observada. Embora esteticamente desagradável e podendo prejudicar a leitura dos objetos, este filme superficial geralmente não representa uma ameaça à estabilidade do objeto, a não ser em casos de ambientes excessivamente agressivos. O principal componente da camada escura é o sulfeto de prata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) [6], e os responsáveis atmosféricos pela sua formação são os gases reduzidos de enxofre, ( $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{OCS}$ ), cujas fontes são refinarias de óleo, plantas de tratamento de papel, cozinhas, borracha, tintas, etc. Em alguns casos o cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ) foi identificado como componente predominante da camada [7], e sua proveniência foi atribuída à deposição de particulados de processos de combustão contendo cloretos, dispersão de sais marítimos e tratamentos de purificação de água em áreas urbanas. Em resumo, três são os elementos principais responsáveis pelo escurecimento de artefatos de prata: umidade relativa elevada, presença de oxidantes e presença de poluentes.



Fig. 3 – Plaquetas de prata expostas em ambientes com diferentes agressividade: a coloração é função da espessura da camada oxidada, evoluindo do amarelo claro até o preto.

Outra forma de deterioração é a *mineralização*, observada em artefatos que ficaram enterrados ou submersos por longos períodos de tempo [8]. Neste tipo de ambiente o processo continua lentamente, produzindo uma estrutura estratificada devido à migração de metal em direção ao exterior e de poluentes (principalmente cloretos) do ambiente para o interior. O resultado final é um aumento considerável de volume e, embora em alguns casos o objeto tenha sido completamente transformado em cloreto de prata, a cinética lenta desta forma de corrosão preserva marcas anteriores (ferramenta, decoração) existentes na superfície do objeto.

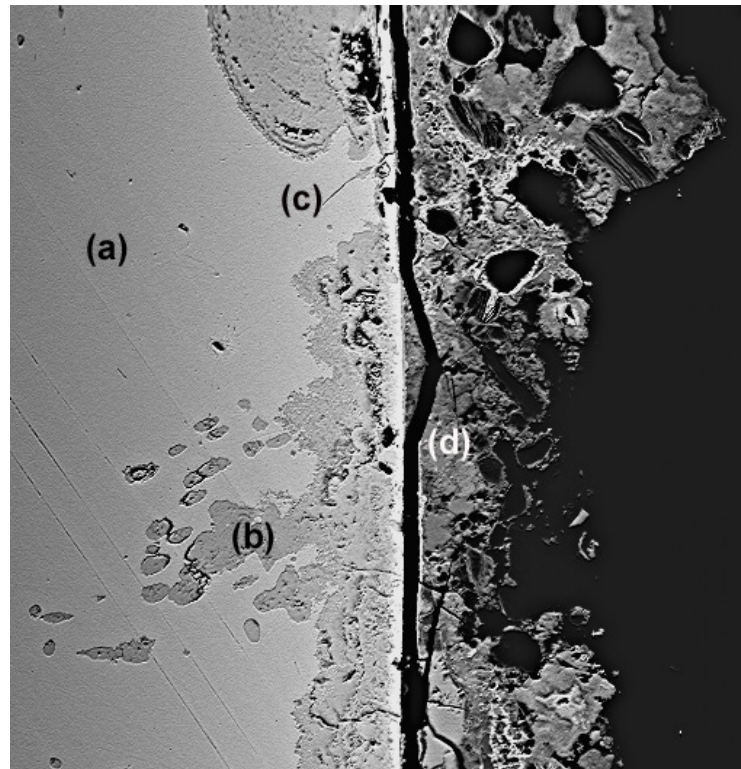


Fig. 4 – Secção transversal de artefato em liga prata-cobre, mostrando a progressão do ataque além do limite da superfície: (a) seio do metal; (b) região rica em cloreto, que penetrou; (c) camada fina de ouro; (d) produto de corrosão que migrou para o exterior.

A *corrosão seletiva*, observada em ligas quimicamente heterogêneas (ocorrência e localização de fases com composição diferente), é bastante citada na literatura [9, 10]. Tratando-se de ligas prata-cobre, a corrosão será preferencial nas regiões ricas em elemento menos nobre, ou seja, fases ricas em cobre. O resultado é o aparecimento de uma camada de produtos avermelhados, pretos ou esverdeados, se o ambiente contiver oxidantes, sulfetos ou cloretos, respectivamente. Em consequência desta seletividade no ataque (remoção de cobre), a superfície metálica imediatamente subjacente ficará enriquecida em prata, apresentando teores mais elevados deste elemento que no seio do metal. Se o processo de deterioração for muito longo e a fase rica em cobre estiver espacialmente segregada (contornos de grão, linhas de deformação) a corrosão progredirá em profundidade, seguindo os pontos mais suscetíveis, podendo levar a uma desintegração estrutural por separação dos grãos.

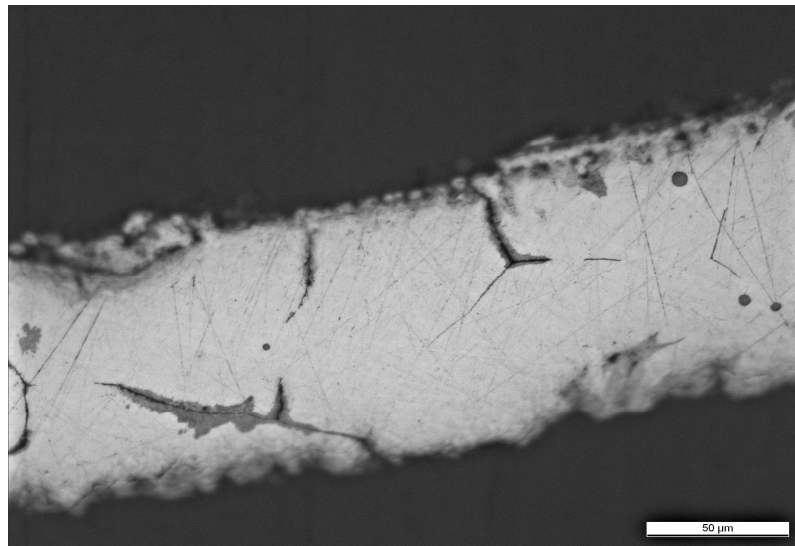


Fig. 5 – Seção transversal de artefato em liga prata-cobre, evidenciando a corrosão preferencial da fase rica em cobre situada nos contornos de grão.

Outro tipo de corrosão preferencial – a *corrosão-sob-tensão* - é observado em objetos que foram intensivamente trabalhados a frio (martelado, laminado, cinzelado) apresentando tensões residuais [11]. As alterações estruturais provocadas por estas operações – grãos alongados, presença maciça de linhas de deformação – tornam os objetos mecanicamente frágeis e suscetíveis à corrosão. Este efeito pode ser reduzido por tratamento térmico (recozimento), o que por sua vez pode levar a um crescimento exagerado do grão, acarretando outro tipo de problema.

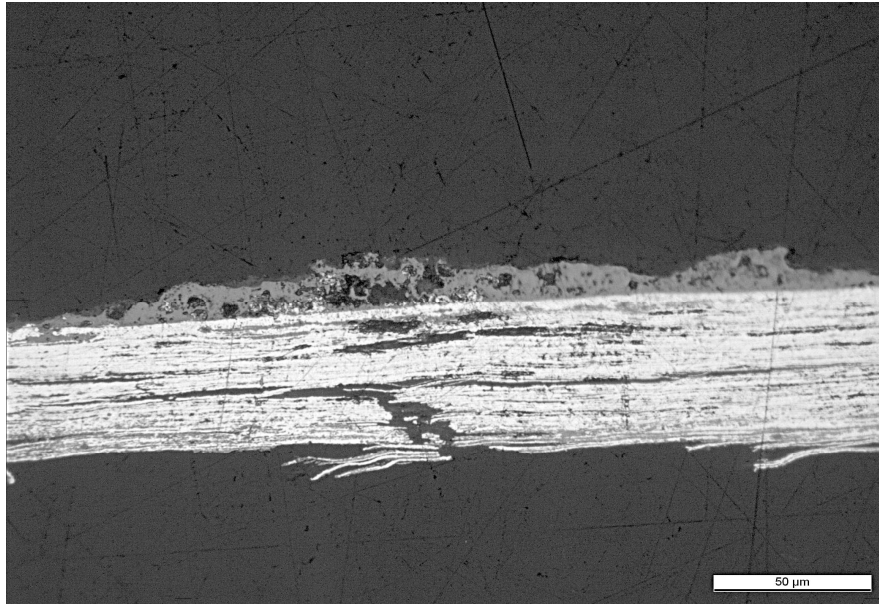


Fig. 6 – Secção transversal de placa decorativa em liga prata-cobre, apresentando corrosão intensa ao longo das linhas de deformação devidas ao trabalho a frio.

Finalmente, objetos de prata recobertos por vernizes ou ceras e confinados em ambientes sob condições adversas, podem apresentar o fenômeno de *corrosão localizada* [12]. Este processo é concentrado nos locais onde o revestimento apresenta falhas, expondo pequenas regiões do metal, e progride em profundidade (pite) ou subjacente ao filme (filiforme). Embora visualmente quase imperceptível, pode deixar marcas profundas.

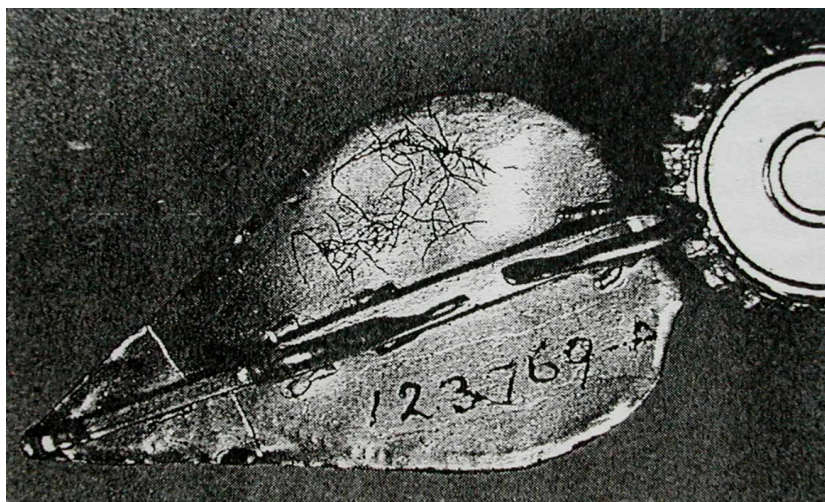


Fig. 7 – Aspecto superficial de um objeto apresentando corrosão localizada subjacente à camada de verniz (filiforme)

## Quando uma intervenção se faz necessária... materiais e métodos utilizados

Toda decisão sobre a conveniência de aplicação de um tratamento a um objeto cultural deve ser precedida de reflexão sobre dois aspectos fundamentais: o objetivo de tal procedimento e o estado de conservação atual do objeto. No primeiro caso se trata de identificar o fator que orientará a decisão (estabilidade, leitura, etc), enquanto que o segundo diz respeito às condições materiais (tipo de material, grau de fragilização) que limitarão as possibilidades. Uma proposta de intervenção coerente só poderá resultar de uma reflexão madura a respeito destes fatores, pois as alterações impostas serão irreversíveis.

Remoção de sujidade e poeira são etapas preliminares a toda intervenção, pois a presença destes elementos dificulta não somente uma correta avaliação da condição de conservação do artefato, como também o acesso adequado dos produtos utilizados para o tratamento. Na maioria dos casos uma simples remoção de poeira, seguida por lavagem com detergente neutro e secagem são suficientes. Detergentes comerciais devem ser evitados, pois contém geralmente agentes alvejantes que podem reagir com a prata e provocar aparecimento de manchas. Toda manipulação deve ser realizada com o uso de luvas de algodão, que evita o aparecimento de manchas adicionais devido a resíduos de cloretos, graxa e ácidos orgânicos.

Uma vez a superfície desembaraçada de tais materiais, os produtos de corrosão indesejáveis podem ser removidos por métodos mecânicos, químicos ou eletroquímicos. A tabela 1 apresenta algumas características e produtos mais utilizados em cada técnica, enquanto a Fig. 8 apresenta de forma comparativa os resultados obtidos com cada um.

Tabela 1: Comparação de diferentes tipos de intervenção

<b>intervenção</b>	<b>características principais</b>	<b>exemplos</b>
mecânica	+ bom controle e precisão, ideal compósitos - lento, restos de abrasivo, riscos	<i>CaCO<sub>3</sub>, borraça, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13]</i>
química	+ rápido - controle difícil, tóxico, ação indiscriminada	<i>ácido cítrico, ácido fórmico, tiouréia, EDTA, sol. amoniacais [14, 15]</i>
<i>eletroquímica</i>	<i>+ rápido, seletivo, mínima remoção metal</i> <i>- necessita equipamento</i>	<i>nitrato de sódio, sesquicarbonato de sódio [16, 17]</i>

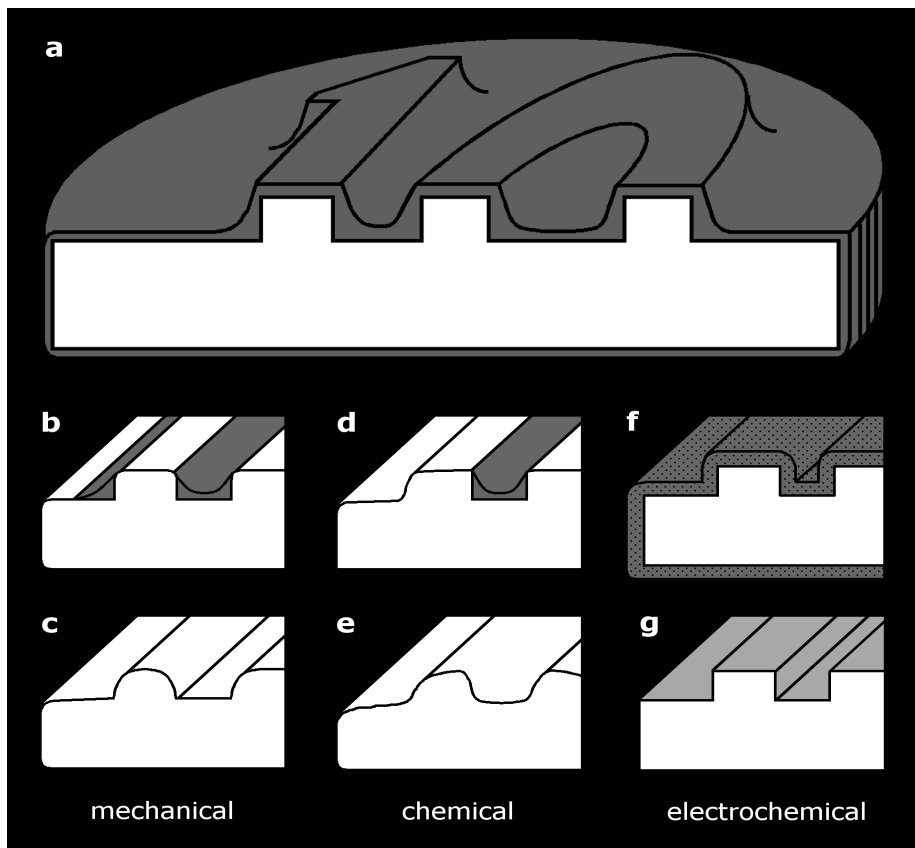


Fig. 8 – Comparação esquemática dos efeitos obtidos por diferentes métodos de limpeza de um objeto de prata escurecido (a): limpeza mecânica leve (b) e intensa (c); limpeza química rápida (d) e demorada (e); limpeza eletroquímica sem (f) e com pos-tratamento (g).

No caso de *limpeza mecânica* a remoção do produto indesejável é feita com auxílio de ferramenta apropriada (bisturi ou mini-torno) ou então pelo uso de produtos abrasivos finamente divididos, como carbonato de cálcio. Eles são misturados a um fluido (água, álcool) e aplicados com auxílio de um suporte (algodão, tecido). Na prática o parâmetro importante a considerar é a homogeneidade do tamanho das partículas e sua dureza, para evitar o aparecimento de riscos.

A *limpeza química* consiste na remoção dos produtos de alteração pela aplicação de soluções que, idealmente, deveriam reagir muito pouco com o metal subjacente. Neste caso um exame preliminar minucioso se faz necessário, para identificar presença de apliques e detalhes decorativos (niello, esmalte, etc) que seriam danificados se expostos a produtos químicos. Atenção também deve ser dada ao tipo de material que constitui o objeto, pois a taxa de dissolução depende fortemente do tipo, concentração e distribuição de elementos de liga presentes. De qualquer forma o tempo de contato com o artefato deve ser o mais curto possível, devido ao risco de ataque do metal, e o enxágüe abundante, para evitar retenção de produtos de limpeza. A intervenção pode ser realizada por imersão completa ou



parcial do objeto, ou então, no caso de compósitos, por aplicação de compressas ou gelatina. O numero de 'receitas' apresentado na literatura é considerável, todas elas apresentando características particulares que devem ser observadas antes da aplicação. Finalmente, nunca é demasiado lembrar que o uso de produtos químicos deve ser realizado em ambientes ventilados, observando-se normas de segurança, pois reações inesperadas podem acontecer, inclusive devido à presença de restos de produtos de limpeza aplicados anteriormente.

Quanto ao *tratamento eletroquímico*, ele objetiva 'reduzir' o produto de corrosão à forma metálica através do suprimento de elétrons. Dentre as diferentes possibilidades, a mais simples, conhecida como processo galvânico, consiste em colocar o artefato em contato físico com um metal menos nobre (zinco ou alumínio), ambos sendo imersos em uma solução condutora, preferivelmente alcalina. Desta maneira o metal menos nobre será oxidado, cedendo seus elétrons, que serão utilizados para a redução da prata. Esta alternativa é eficaz, mas apresenta o inconveniente de falta de controle do processo, além da crescente contaminação da solução pelos produtos de corrosão do alumínio ou zinco. Uma técnica alternativa para contornar este inconveniente utiliza uma fonte de corrente externa, com o objeto conectado ao pólo negativo (fonte de elétrons) e outro metal inerte (inox) ao pólo positivo. A solução utilizada neste caso deve ser condutora, mas não ataca quimicamente nenhum dos materiais. A precisão do controle e da seleção das reações durante o processo vai depender do tipo de equipamento utilizado (bateria acoplada a um resistor, retificador ou potenciostato). De qualquer forma o resultado da redução é uma superfície pulverulenta, de aspecto opaco, mas livre da presença de enxofre. Dependendo do acabamento desejado, esta superfície pode ser polida com diferente intensidade.



Fig. 9 – Possibilidades de acabamento superficial após aplicação de tratamento eletroquímico.

## A conservação de objetos de prata

A regra básica, independentemente das condições ambientais e do tipo de tratamento aplicado anteriormente, é que o objeto deve ser mantido limpo, evitando-se acúmulo de poeira e sujeira em sua superfície, pois estes elementos agem como ponto de partida para condensação de umidade e captação de outros poluentes.

Quando conservado em ambientes inadequados, os objetos sofrem alterações inevitáveis, como o escurecimento superficial, que conduzem a operações de limpeza repetidas e conseqüente desgaste excessivo do artefato. Para contornar este problema o ideal é reduzir a agressividade do meio, pela eliminação de poluentes (especialmente gases sulfurosos e oxidantes) e condicionamento da umidade relativa. Mesmo que se encontrem no ambiente em teores reduzidos, o efeito sinérgico da presença simultânea destes elementos pode acarretar um efeito considerável sobre a oxidação de superfícies de prata, como evidenciado na Fig. 10.

Além disso, ao contrário do que se poderia supor, ambientes museológicos podem ser mais agressivos que espaços abertos externos, devido ao confinamento de materiais de construção de vitrines e reservas que possam emanar gases nocivos. Todo novo projeto deve considerar os efeitos dos materiais arquitetônicos e decorativos. Quando não estão em exposição, é aconselhável que os objetos de prata sejam embalados em papel neutro, que os proteja contra deposição de partículas do ambiente, reduzindo consideravelmente tempo e custo da operação de limpeza subsequente.

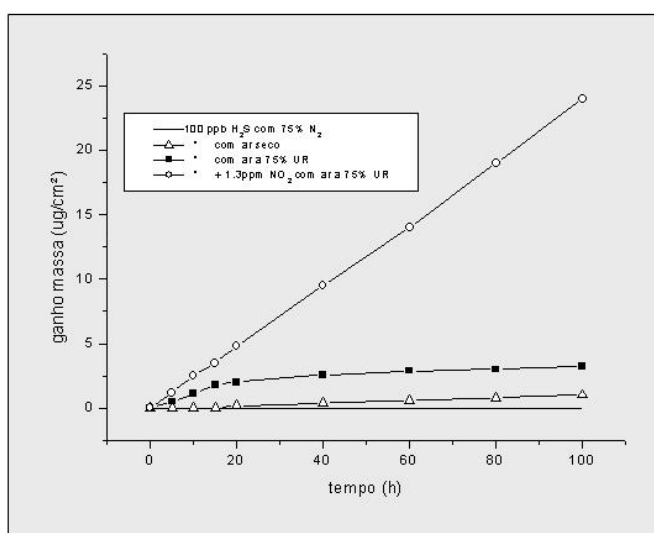


Fig. 10 – Taxa de oxidação ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) em função do tempo de exposição para amostras de prata mantidas em diferentes ambiente.

Em casos onde não se pode agir sobre um ambiente agressivo, é necessário criar uma barreira entre ele e o objeto, o que é geralmente feito pela aplicação de ceras, vernizes ou inibidores na superfície do mesmo. Diversos testes vêm sendo feitos para verificar a performance destes produtos: resistência ao escurecimento, à abrasão, permeabilidade ao vapor d'água e aderência, entre outros, e os resultados apontam a inexistência de um único produto que satisfaça a todos estes quesitos. Dentre os vernizes, os mais usados são à base de resina acrílica e de nitrato de celulose. Em relação à cera, muita vezes preferida pois interfere menos que os vernizes no aspecto da obra, a mais usada é a microcristalina, tanto diluída com solvente como aplicada a quente. No que diz respeito aos inibidores de corrosão, ainda muito pouco foi feito sobre superfícies de prata, embora o BTA, de reconhecida atuação no caso de superfícies limpas de cobre, venha sendo usado regularmente. De qualquer forma, sua atuação é temporária, necessitando um acompanhamento e reaplicações freqüentes. Em todo o caso, fato é que o grau de proteção conferido por qualquer produto depende inteiramente da uniformidade e espessura da camada aplicada [18].

## Conclusão

Artefatos 'de prata' não são na realidade constituídos de metal puro, mas se tratam ligas metálicas, geralmente com cobre, ou então são constituídos por ligas cuprosas, recobertas de prata na superfície ('prateados'). A constatação desta informação, assim como o atual estado de conservação do objeto, são de fundamental importância para a decisão e escolha de um tipo de tratamento para sua conservação. Em relação às intervenções, sabe-se que 'quanto mais limpo, tanto mais gasto', e a aplicação indiscriminada de produtos químicos vem sendo reduzida, tanto pelo seu efeito nocivo sobre o objeto como sobre o restaurador. Importância crescente é atribuída à conservação preventiva, com considerável pesquisa sobre os poluentes ambientais e seu controle para minimizar os efeitos nocivos sobre os objetos.

## Referências bibliográficas

- [1] Costa, V., *Synthèse des rapports d'analyse des objets en argent 1960-1998*, Internal Report, Centre de Recherche et Restauration des Musées de France, Paris, 2000.
- [2] Costa, V. *The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation*, *Reviews in Conservation*, 2 (2001) p. 18-34
- [3] La Nièce, S., *Metal Plating and Patination*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1993.
- [4] Scott, D., *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*, The Getty Conservation Institute, 1991.
- [5] V. Costa, S.C.Lima, L. Robbiola, *Structural characterisation of Precolumbian South American metallic artefacts*, Conference on Metallurgy - British Museum April 2005

- [6] Graedel, T.E., Franey, J.P., Gualtieri, G.J., Kammlott, G.W., Malm, D.L., *On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H<sub>2</sub>S and COS*, Corrosion Science 25, 1985, pp. 1163-80.
- [7] Bouquet, S., Bodin, C., Fiaud, C., *Influence relative des composés soufrés et chlorés sur le ternissement de l'argent en milieu atmosphérique*, Comptes Rendus Acad. Sci. Paris 316, 1993, pp. 459-64.
- [8] Organ, R.M., *The reclamation of the wholly-mineralized silver in the Ur lyre*, Application of science to examination of works of art. Museum of Fine Arts, Boston, 1965, pp. 126-144.
- [9] Condamin, J., Picon, M., *Notes on diffusion in ancient alloys*, Archeometry 8, 1965, pp. 110-14.
- [10] Thompson, F.C., Chatterjee, A.K., *The age-embrittlement of silver coins*, Studies in Conservation 1, no. 3, 1954, pp. 115-25.
- [11] Wanhill, R.J.H., Steijaart, J.P.H.M., Leenheer, R., Koens, J.F.W., *Damage assessment and preservation of an egyptian silver vase (300-200BC)*, Archaeometry 40, 1998, pp. 123-37
- [12] Sease, C., Selwyn, L.S., Zubiate, S., Bowers, D.F., Atkins, D.R., *Problems with coated silver: whisker formation and possible filiform corrosion*, Studies in Conservation 42, 1997, pp. 1-10.
- [13] Wharton, G., Maish, S.L., Ginell, W.S., *A comparative study of silver cleaning abrasives*, Journal of the American Institute of Conservation 29, 1990, pp.13-31
- [14] Stambolov, T., *The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art*, Central research laboratory for objects of art and science, Amsterdam, 1985, pp. 153-167
- [15] Plenderleith, H.J., *The conservation of antiquities and works of art. Treatment, repair and restoration*, Oxford University Press, London, 1956, pp. 212-31.
- [16] Degrigny, C., Wery, M., Vescoli, V., Blengino, J.M., *Altération et nettoyage de pièces en argent dor'*, Studies in Conservation 41, 1996, pp. 170-8
- [17] Costa, V., *L'électrolyse appliquée au traitement des oeuvres en argent du patrimoine*, Bulletin de l'IRPA, Brussels, 30 (2003), 287-297
- [18] Mourey, W., *Synthèse des essais sur les revêtements de protection des métaux*, in MacLeod, I.D., Pennec, S.L., Robbiola, L., eds, *Metal 95: Proceedings of the international conference on metals conservation, Semur en Auxois, 25-28 September 1995*, James and James, London, 1997, pp.225-227.





## **La aplicación de químicos en la restauracion de metales**

Dra. Ana E. Cepero Acán  
Centro Nacional de Conservacion, Restauracion y Museologia,  
Cuba





# LA APLICACIÓN DE QUÍMICOS EN LA RESTAURACIÓN DE METALES.

Dra. Ana E. Cepero Acán

Centro Nacional de Conservación, Restauración y Museología (CENCREM),

Calle Cuba # 610 % Sol y Luz, Habana Vieja C.P. 10100, C. Habana, Cuba.

[acepero@cencrem.cult.cu](mailto:acepero@cencrem.cult.cu)

## RESUMEN

El empleo de productos químicos en la restauración de metales se remonta a la Antigüedad. Incluso aparece documentado en los trabajos de Plinio el Viejo, en Roma, durante el siglo I de nuestra era.

No obstante, el uso de los mismos, sin un conocimiento de los metales, de los productos de su degradación, y del medio ambiente en que el objeto está expuesto, provoca en muchas ocasiones la obtención de resultados desfavorables.

En el presente trabajo se da información sobre la corrosión de los metales ferrosos y no ferrosos, de los productos de su deterioro, y de la acción del medio ambiente.

Se propone una metodología de trabajo, y se explican los diferentes pasos, indicándose la posibilidad de la utilización de los químicos, desde el momento de la conservación preventiva, durante la intervención, y finalmente en la etapa de la protección anticorrosiva.

Por último, se presentan ejemplos de aplicación: eliminación de incrustaciones calcáreas; limpieza de los productos de corrosión; extracción de sales de objetos arqueológicos; patinado artificial; recubrimientos protectores; y en la consolidación-impermeabilización de las capas de productos de corrosión.

Se concluye que no se trata de descartar la aplicación de químicos en los tratamientos de conservación/restauración de los objetos de arte metálicos, ni de desaprovechar la acción protectora de determinados recubrimientos orgánicos poliméricos. De lo que se trata es de saber cuándo puede hacerse, y cómo hacerlo correctamente, a partir de la realización de un diagnóstico científicamente documentado, de un trabajo en equipos multidisciplinarios, y de cumplir con las medidas de seguridad establecidas.

## ABSTRACT

The use of chemicals in the restoration of metals was already reported in the writings of Pliny the Elder, dated from the first century A.D.

Nevertheless, its use without a knowledge about the metals, the products of its decay, as well as the characteristics of the environment in which the object is exposed, causes frequently the obtainment of unfavorable results.

In the present work information about the corrosion of ferrous and nonferrous metals, the products of their degradation and of the action of the environment on them are presented.



A methodology of work is proposed and the different steps are discussed, pointing out the possibility of the use of chemicals in them, starting from the preventive conservation, during the process of intervention, as well as during the final actions for the anticorrosive protection.

Finally, some concrete examples of application are presented: elimination of calcareous crusts; cleaning of the corrosion products; extraction of salts from archaeological objects; artificial patination; organic polymeric coatings; and consolidation-hydrophobization of the layers of corrosion products.

It was concluded that the question is not to throw into discard the use of chemicals in the conservation/restoration treatments of the metal objects of art, and monuments, nor to make no use of the protective action of some organic polymeric coatings, but to know when and how this can be done properly, starting from the performance of a good diagnosis scientifically based, continuing with the work in multidisciplinary equipments, and with the fulfillment of all the established safety rules.

**Palabras claves:** metales, corrosión, restauración, químicos

## Introducción

Los procedimientos de conservación y restauración no han sido ajenos al desarrollo histórico-social de la Humanidad. Así, se ha ido observando una evolución hacia una mayor participación y aprovechamiento de las Ciencias Técnicas y Naturales en los mismos.

Mientras en los siglos XVII y XVIII la calidad de una intervención dependía en lo fundamental de la experiencia de la persona encargada de la misma, ya en el siglo XIX se comienzan a desarrollar metodologías específicas de restauración, que se encaminaron en la segunda mitad del siglo XX y continuaron en el XXI, hacia un estudio químico-físico y biológico de los materiales y de los agentes causantes del deterioro.

Al abordar el estudio científico de un objeto con la finalidad de su conservación o de su restauración, el especialista debe garantizar, ante todo, la preservación del mismo, ya que su valor no va a estar dado solamente por el mensaje que porta, sino también por la sustancia que lo constituye.

Es por esto que, como principio, cualquier técnica de restauración tiene que aspirar a la reversibilidad del tratamiento aplicado. De ahí, que la selección de la metodología y de los productos a emplear, debe estar fundamentada por el conocimiento histórico-estético y por la información químico-estructural de la pieza o monumento a tratar.

El comienzo del trabajo debe ser un análisis profundo de la documentación existente, para proseguir con la investigación científica propiamente dicha, haciendo uso de métodos instrumentales adecuados a los fines propuestos.

Cuando en el año 1888 se creó en Berlín el Laboratorio Químico de los Museos Reales, fueron los representantes de los departamentos histórico-culturales de los propios Museos, los que exigieron más enérgicamente la presencia de un químico en los mismos, para poder enfrentar las afectaciones que la variación de las

condiciones climáticas estaba produciendo en todos los objetos que llegaban al país, procedentes de las excavaciones en el Cercano Oriente y en Egipto.

Otras actividades desarrolladas por este tipo de Laboratorio han sido la determinación de la autenticidad de un objeto, así como la elaboración de recomendaciones sobre los productos que deben ser empleados en su conservación y restauración, en su limpieza y para impedir su descomposición ulterior.

En el presente trabajo se presentan algunas ideas sobre un tema bastante polémico en el campo de la conservación y restauración de bienes culturales. Y se considera polémico porque es frecuente encontrar en un mismo lugar a muchas personas que apuestan con todas sus fuerzas a favor del tema; y otras que, con la misma pasión se sitúan en el bando de sus acérrimos detractores.

Se trata de la aplicación de productos químicos en los distintos procesos y metodologías de trabajo con los bienes culturales.

Esto se hace aún más evidente en el caso de los bienes culturales metálicos, donde con más frecuencia, y a veces hasta de manera irresponsable, son utilizados, dando lugar a criterios desfavorables sobre la efectividad de los mismos.

Pero en esto, al igual que en cualquier aspecto de la vida, no debemos asumir una postura maniqueísta de que todo es negro, o todo es blanco. Debemos aceptar los matices, y los grises en todas sus tonalidades.

No se trata de descartar la limpieza química de los objetos de arte metálicos. De lo que se trata es de saber cuándo puede hacerse y cómo hacerlo correctamente. Aprovechar sus ventajas, y reconocer sus desventajas en el momento oportuno.

### **Consideraciones generales sobre los metales y sus procesos de deterioro.**

Los metales forman un grupo de materiales que a menudo crean serios problemas a las personas encargadas de su cuidado, debido a la forma tan radical que tienen de modificarse en el tiempo, a través de un proceso de deterioro que recibe el nombre de corrosión.

Existen en la Naturaleza alrededor de 109 elementos químicos, y de estos 22 son no metales. Por lo tanto, se conocen 87 metales diferentes, de los cuales, en la actualidad, se utilizan en la industria y la práctica social solamente alrededor de 30.

Pero, hasta finales del siglo XV, el hombre solo conocía 7 metales: Cobre (Cu), Hierro (Fe), Estaño (Sn), Plomo (Pb), Oro (Au), Plata (Ag), y el Mercurio (Hg) que era líquido.

Los metales son en esencia un material inestable, ya que el proceso que determina su deterioro, LA CORROSIÓN, es totalmente espontáneo, debido a la tendencia que todos ellos tienen de regresar a su estado original, que es la forma de minerales (óxidos, sulfatos, carbonatos, cloruros), y del que han sido extraídos por diferentes procesos tecnológicos desarrollados por el hombre.

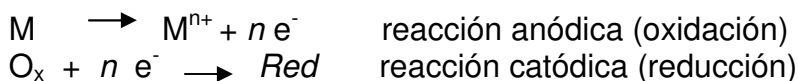
The periodic table shows elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118). Key groups are highlighted: Alkali metals (1A), Alkaline earth metals (2A), Transition metals (3-10), Halogens (17), and Noble gases (18). The lanthanide series (58-71) and actinide series (90-103) are shown below the main table.

## TABLA PERIODICA DE LOS ELEMENTOS

La corrosión se produce como resultado de reacciones de tipo químico y/o electroquímico del metal con el medio ambiente, que conducen a la formación de incrustaciones, y que provocan la pérdida de sus propiedades y valor estético.

Los procesos de corrosión se consideran generalmente de naturaleza electroquímica. Cuando un metal se corroe en un electrolito o solución determinada, sobre la superficie metálica se estarán desarrollando dos reacciones acopladas y simultáneas: una reacción anódica, que consiste en el paso de los iones del metal desde el retículo cristalino hacia la solución, con la consiguiente producción de electrones; y una reacción catódica, en la cual algún agente estará asimilando los electrones liberados en la reacción anódica anteriormente citada.

Este proceso puede representarse por las siguientes ecuaciones:



Donde: M es el metal

$M^{n+}$  son los iones del metal que se disuelve

$e^{-}$  son los electrones

$O_x$  es el agente que asimila los electrones producidos en la reacción anódica

Red es la especie reducida formada

Para una mejor comprensión durante su estudio, y atendiendo a sus propiedades, los metales se clasifican en dos grandes grupos:

- Metales y aleaciones ferrosas: hierro fundido, hierro forjado y aceros

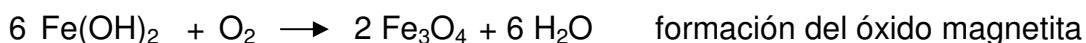
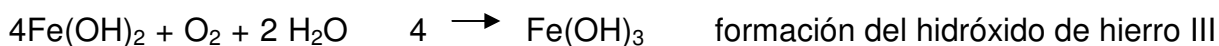
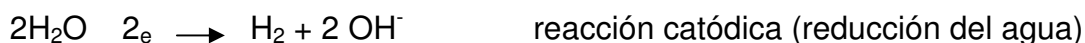
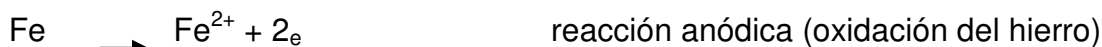
- Metales y aleaciones no ferrosas: cobre, estaño, plomo, plata, oro, bronce, latón, peltre.

Tomaremos para nuestro análisis, como referencia, al hierro como metal ferroso; y al bronce, como una aleación no ferrosa, entendiendo en este último caso, que su comportamiento frente a la corrosión estará determinado por el comportamiento del cobre, que es el elemento mayoritario en la aleación.

Desde el punto de vista de los objetos de arte metálicos, los metales ferrosos que más nos interesan son el hierro fundido (C = 2-6%), el hierro forjado (C < 0,2%) y los aceros.

La corrosión atmosférica de los metales ferrosos es, por lo general, de tipo uniforme. Sobre su superficie se forma la ya conocida herrumbre, que no es más que una mezcla de óxidos de hierro hidratados, de un color que puede variar desde el amarillo hasta el negro, pasando por el naranja y el marrón, en dependencia del nivel de hidratación de la misma.

Veamos el esquema de formación de la herrumbre:



También, sobre la superficie de estos materiales pueden aparecer los oxihidróxidos del hierro: lepidocrocita ( $\gamma$  FeOOH), goetita ( $\alpha$  FeOOH) y akagenita ( $\beta$  FeOOH); y en ambientes contaminados se encuentran presentes otros productos de corrosión como los cloruros (FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>), los sulfuros (FeS) y los sulfatos (FeSO<sub>4</sub>) entre otros.

El bronce es una aleación que ha sido muy utilizada desde épocas remotas en la realización de esculturas y objetos de arte. Los principales productos de corrosión que se encuentran sobre la superficie de un monumento de bronce a la intemperie son los óxidos (cuprita y tenorita); los carbonatos (malaquita y azurita); los sulfatos (antlerita y brocantita); los cloruros (atacamita, paracatamita y anantoquita); los sulfuros (calcocita y covelita); el óxido de estaño (cassiterita); el carbonato de plomo (cerusita); y el sulfato de plomo (anglesita). Los primeros en dependencia del tipo de

contaminante ambiental predominante, y los últimos tres como resultado de los otros elementos de la aleación.

Los productos de corrosión que se forman sobre el estaño, el plomo, el peltre, y el zinc en atmósferas no contaminadas son por lo general óxidos, hidróxidos, sulfatos básicos y carbonatos básicos del metal. Tienen características protectoras, y por eso su eliminación debe considerarse solamente si ocultan alguna inscripción o información de interés.

El cambio de color en la plata es debido a la formación de una película muy fina de sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) como resultado de la siguiente reacción:



También puede formarse el cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ), si los iones cloruros se presentan en elevadas concentraciones.

El oro puro, como sabemos no se corroe en el aire. Cuando vemos algún objeto de oro cubierto con incrustaciones coloreadas, eso está asociado a la existencia en la aleación de otros elementos como el cobre o la plata.

### **El rescate de las obras de arte y de los objetos arqueológicos metálicos: la aplicación de químicos.**

En el rescate de las obras de arte y de los objetos arqueológicos se enmarcan 3 áreas fundamentales: el diagnóstico, la preservación y los tratamientos de intervención.

Sólo conociendo detalladamente el deterioro sufrido por el objeto histórico-cultural, y las causas que lo provocaron, será posible hacer un diagnóstico preciso, que permita tomar las medidas para eliminar sus efectos, y para impedir cualquier descomposición posterior.

Es mediante la preservación que logramos mantener el objeto en condiciones que no sufra nuevas variaciones, hasta el momento en que llegue a las manos del especialista que deberá someterlo al tratamiento de intervención.

Esto cobra especial significación, sobre todo en el caso de los objetos arqueológicos metálicos.

Si se trata de objetos ferrosos rescatados en el mar, se recomienda colocarlos sumergidos en soluciones en las cuales se detenga su disolución, lo que se puede lograr manteniéndolos en un rango de  $\text{pH} = 8-12$ , ya que se sabe que a valores de  $\text{pH}$  menores que 8, en presencia de  $\text{O}_2$ , se acelera la corrosión del hierro formándose iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ); pero si el  $\text{pH}$  es mayor que 12, se produce también la disolución del metal, aunque en este caso, debido a la formación de una nueva especie, el ión hipoferrato ( $\text{H FeO}_2^-$ )

Las soluciones acuosas de hidróxido de sodio (sosa cáustica  $\text{NaOH}$ ), o de carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) pueden cumplir con estas exigencias. De ellas, la más usada es una de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) al 1-2%, con la que se logra un  $\text{pH}$  aproximado de 12.

No obstante, si el tiempo de almacenaje va a ser largo, como ocurre en la generalidad de los casos, o si la contaminación por sales (iones cloruros,  $\text{Cl}^-$ ) es

elevada, como también se observa con frecuencia si el hallazgo es marino, entonces es necesario utilizar algunos agentes oxidantes capaces de pasivar al hierro, es decir, de mantenerlo en un estado en el cual la velocidad de corrosión del metal sea casi despreciable.

Para esto resultan eficaces las soluciones de cromato o dicromato de sodio o potasio, las cuales son capaces de formar sobre la superficie metálica, una fina capa de óxido de hierro y óxido de cromo, que protegerá el metal bajo ellas. Otra propiedad que presentan las soluciones de estos productos químicos es que ellos son capaces de mantener el valor de pH más estable que las soluciones alcalinas.

En la práctica se trata de aprovechar las ventajas de ambos agentes químicos, por lo que un medio típico es el formado por la mezcla de una solución de dicromato de potasio (0,01-0,1%  $K_2Cr_2O_7$ ) y de hidróxido de sodio o sosa cáustica (1-2% NaOH).

Estos medios químicos, de forma adicional, van a ayudar a la difusión hacia el exterior de los iones cloruros  $Cl^-$ , presentes en las partes más internas de las capas de productos de corrosión ya formadas; y a ablandar las incrustaciones, con lo que se facilitará su eliminación posterior por métodos mecánicos menos agresivos.

Para el cobre y sus aleaciones la situación es diferente, ya que este metal, por el contrario, se va a corroer en soluciones muy oxidantes, o en soluciones con valores altos de pH. Es por esto que los objetos arqueológicos elaborados con este metal, cuando son rescatados del mar, deben almacenarse en agua dulce sin sales, o en soluciones ligeramente alcalinas, como las de sesquicarbonato de sodio 4% o carbonato de sodio 5% en las que puedan pasivarse.

Para el estaño, el plomo, el peltre y la plata se recomienda el agua dulce o el sesquicarbonato de sodio al 4%.

El oro puro se puede colocar en agua dulce, pero si está aleado con cobre o plata, entonces se empleará el químico que sea adecuado para esos metales.

En el caso de los objetos ferrosos arqueológicos rescatados del suelo, una vez que se encuentran en el laboratorio donde van a ser tratados para la eliminación de las incrustaciones calcáreas que los cubren, y con vistas a la no utilización de medios mecánicos que podrían dañar la pieza, sobre todo si presentaran fragilidad es también recomendable el empleo de soluciones químicas.

Para esto pueden emplearse agentes como el hexametáfosfato de sodio  $(PO_3Na)_6$  conocido también como CALGON, el acetato de amonio y el ácido oxálico entre otros, todos en soluciones muy diluidas, es decir, en concentraciones no mayores del 10%.

Ahora bien, la protección contra la corrosión posterior de los objetos, o sea, su preservación antes del tratamiento, se puede lograr colocándolos, al igual que en el caso del agua de mar, en mezclas de soluciones oxidantes/alcalinas.

En este caso, como la concentración de sales es menor, pueden usarse soluciones menos fuertes. Un ejemplo de éstas lo constituye la mezcla:

0,1g/l de nitrito de sodio ( $NaNO_2$ )  
0,002-2% de hidróxido de sodio (NaOH)

En la última etapa, pues ya hemos visto el diagnóstico y la preservación, cuando se ha decidido efectuar la intervención del objeto, el tratamiento podrá incluir

tareas de conservación y/o restauración, dependiendo del estado en que el mismo se encuentre.

Se considerarían actividades como:

- Labor profiláctica: limpieza superficial para eliminar el polvo, la grasa; custodia de partes o fragmentos; recomendaciones y medidas de protección (conservación preventiva)
- Limpieza química: eliminación de productos de corrosión, de manchas de incrustaciones calcáreas y liberación de añadidos
- Protección: consolidación físico-química; acción anticorrosiva
- Reintegración: ordenamiento de fragmentos originales; ensamblaje de fragmentos; confección de partes faltantes.
- Resane de juntas y superficies: pastas imitativas; completamiento de policromías y pátinas

Los tratamientos a los cuales puede ser sometido un objeto de arte metálico pueden ser variados; pero ante todo es importante establecer si se trata de un artefacto arqueológico, de un objeto de museo, o de una pieza colocada a la intemperie en un espacio público. De esto van a depender muchas de las acciones que se seleccionen posteriormente.

Cuando realizamos un tratamiento de conservación estamos persiguiendo 3 objetivos fundamentales:

1. El primero de ellos es realizar su limpieza, mediante la eliminación del polvo, la grasa, los depósitos calcáreos y los productos de corrosión. Aquí es posible como veremos más adelante emplear reactivos químicos.
2. El segundo es garantizar su estabilidad física, lo cual se puede lograr impidiendo la acción dañina de los aniones agresivos que, como los iones cloruros  $\text{Cl}^-$ , son los responsables de la “enfermedad del bronce” y del “sudado del hierro”.

Estos iones son capaces también de promover la disolución de las capas de los productos de corrosión con características protectoras que se hayan formado sobre la superficie del objeto.

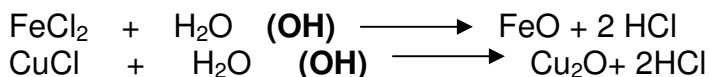
El “sudado del hierro” se asocia a la presencia de los cloruros de hierro (ferroso y férrico), y recibe este nombre porque sobre la superficie metálica se observan unas gotas pequeñas o un chorreado de un líquido de color naranja, que se corresponde con la formación continua y subsecuente disolución de los óxidos férricos hidratados u oxihidróxidos ( $\text{FeOOH}$ ).

La “enfermedad del bronce”, que se presenta en el cobre y sus aleaciones, el latón y el bronce, no es más que la aparición de puntos de color verde, o verde-azul, distribuidos al azar sobre la superficie metálica, que van creciendo en diámetro y profundidad, disolviendo al metal bajo ellos, y que pueden llegar a cubrir la pieza totalmente, como una incrustación de aspecto desagradable.

Para el cobre y sus aleaciones (bronce, latón) la estabilización está dirigida a la eliminación del cloruro cuproso ( $\text{CuCl}$ ), un producto inestable, que participa en la formación del cloruro básico de cobre, componente de la pátina, principal responsable del fenómeno.

La pátina que se forma en este ambiente contaminado por iones cloruros se denomina “pátina maligna”, para diferenciarla de aquella que se desarrolla en un ambiente no contaminado

En ambos casos, la eliminación de los compuestos inestables, el cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ) y el cloruro cuproso ( $\text{CuCl}$ ), se puede lograr, en primera instancia, a través de la realización de lavados acuosos alcalinos que pueden representarse esquemáticamente de la siguiente manera:



Y que provocarán la transformación de los mismos en compuestos estables protectores.

Finalmente, el tercer objetivo de un tratamiento de conservación es lograr la protección anticorrosiva, es decir, tratar de impedir o retardar el desarrollo de nuevos procesos de deterioro.

En la etapa de intervención propiamente dicha, de la conservación / restauración de los metales, los químicos van a encontrar un amplio campo de aplicación, que va desde el proceso de limpieza, donde son eliminadas las concreciones y los productos de corrosión, mediante el uso de diferentes soluciones, y termina con el último paso del tratamiento, o sea, con la protección anticorrosiva de que habíamos hablado, empleando recubrimientos superficiales orgánicos o polímeros.

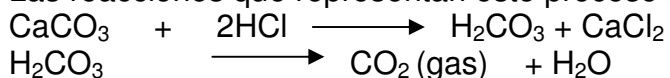
A continuación detallaremos algunas de sus actuaciones en las dos últimas etapas (preservación, conservación/restauración), y a establecer sobre qué bases científico-técnicas pueden ser aplicados los químicos para lograr obtener los mejores resultados.

### 1- Eliminación de concreciones calcáreas:

Las monedas de plata recuperadas de un sitio arqueológico submarino, a menudo, se encuentran rodeadas de gruesas capas de incrustaciones; que deben ser eliminadas con anterioridad, si las mismas van a ser sometidas a un tratamiento como la electrolisis.

Para esto pueden usarse soluciones ácidas como el ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) en concentraciones del 3 al 10%; o el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 1%.

Las reacciones que representan este proceso son:



La incrustación, formada fundamentalmente por carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (también podrán estar presentes silicatos, arena, conchas y otros restos asociados), reaccionará con el agente químico formándose el ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), y una sal de calcio soluble. Se observará un desprendimiento gaseoso que corresponderá a la evolución del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), producto de la descomposición del ácido carbónico. El cese del burbujeo indicará el fin de la reacción, y mediante un enjuague exhaustivo, con abundante agua, se eliminarán todos los residuos y la sal formada.



Este tratamiento debe hacerse con mucho cuidado, para evitar el contacto directo del ácido con la capa de productos de corrosión, o con el metal base.

Si las piezas son de grandes dimensiones, o la dureza de la incrustación es muy elevada, como es el caso de los cañones y los objetos que han permanecido largo tiempo en el lecho marino, se prefieren los métodos mecánicos que resultarán más efectivos y económicos.

## 2- Eliminación de las capas de productos de corrosión (limpieza química)

La limpieza química es uno de los métodos, además de los mecánicos y los electroquímicos que se utilizan en los procesos de conservación de los objetos metálicos.

Para la misma se emplean soluciones de diferentes reactivos, que son selectivos en su accionar, y en los cuales los productos de corrosión se van a disolver convenientemente, gracias a la formación de **complejos o quelatos**, en los que los iones metálicos van a quedar atrapados, para ser arrastrados posteriormente en las aguas de enjuague.

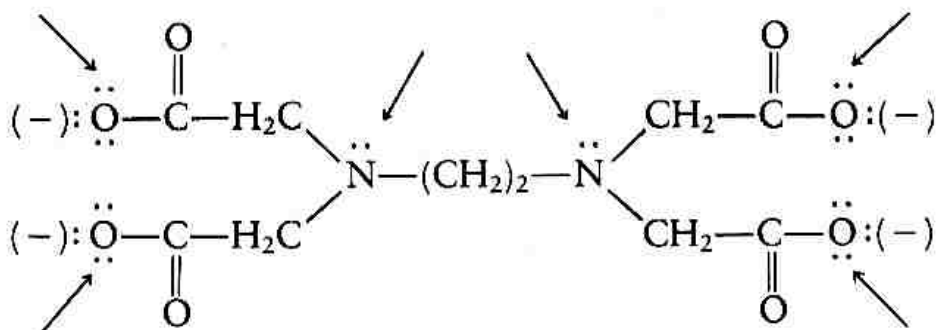
La base de la limpieza química de los productos de corrosión será, por lo tanto, **hacer solubles** a los iones metálicos que se encuentran formando parte de un compuesto insoluble.

Los complejos o quelatos son los compuestos que se forman como resultado de la unión de un **agente acomplejante o ligando** con un ión metálico, a través de un **enlace de coordinación**. El nombre de quelato, proviene del griego *cheles*, que significa jaula.

Los ligandos son aquellas moléculas neutras o iones que poseen un **par de electrones libres**, capaces de ser donados para formar el enlace.

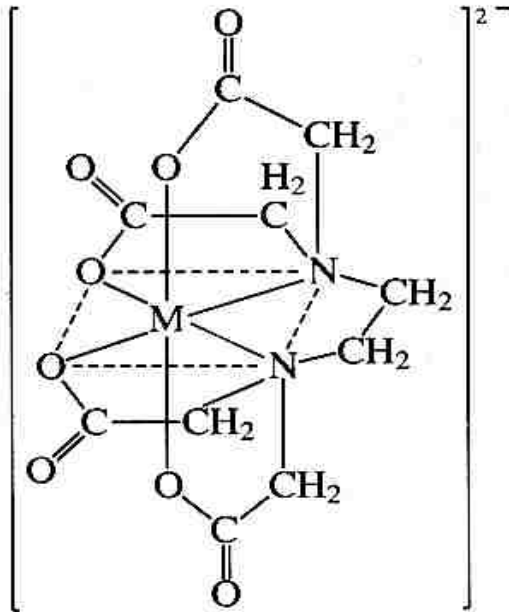
Si el ligando tiene un solo átomo capaz de donar el par de electrones se dice que es monodentado, como ocurre con el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), y estaremos en presencia de un complejo.

Cuando el ligando tiene más de un átomo con posibilidad de emplear su par de electrones, el compuesto es un quelato, y podrá ser bidentado, como la etiléndiamina, o polidentado como es el caso del muy conocido EDTA que tiene 6 sitios.



**MOLECULA DE LA SAL DEL EDTA**

La distribución espacial que se forma entre el EDTA y un ión metálico como el  $\text{Cu}^{2+}$ , en el cual el ión está coordinado a través de los pares de electrones libres de los 2 átomos de Nitrógeno, y los 4 átomos de Oxígeno, es una verdadera jaula, donde el ión es prácticamente secuestrado de la capa de productos de corrosión, facilitando su salida hacia la solución en las aguas de lavado. Es por esta razón que, a menudo, los químicos como el EDTA reciben el nombre de agentes secuestrantes.



### QUELATO FORMADO ENTRE LA SAL DEL EDTA Y UN ION METALICO (M)

La efectividad y el éxito de una limpieza química van a depender, en primer lugar, de que se conozca exactamente la composición de la película de corrosión, y a partir de esto, de la selección adecuada del agente químico de limpieza.

Ahora bien, no todos los metales pueden formar complejos o quelatos. Solamente los metales del Grupo de Transición de la Tabla Periódica tienen los **orbitales vacíos**, que pueden entregarse para ser llenados por los electrones libres de un ligando, y poder formar así el enlace de coordinación.

Metales del Grupo de Transición, de interés para nosotros, son entre otros el hierro Fe, el cobre Cu, el zinc, Zn, la plata Ag, y el oro Au.

En la estructura de algunos de los agentes más conocidos, utilizados en la limpieza química de los objetos metálicos, observaremos siempre que todos poseen pares de electrones libres que les permitirán formar complejos o quelatos solubles con iones de hierro o de cobre, presentes en la herrumbre, o en las películas de productos de corrosión del bronce, que serán después removidos durante el enjuague, dejando la superficie libre de tales incrustaciones

### 3- Conversión de la herrumbre.

La conversión de una capa de herrumbre superficial, inestable, en una capa protectora puede lograrse mediante dos procesos diferentes: su estabilización, o su transformación.

El principio de la estabilización es la **conversión** de todos los óxidos hidratados de hierro, que como ya señalamos componen la herrumbre, **en una mezcla de los óxidos magnetita / hematita**. Esto puede lograrse de varias formas: a través de la incorporación de pigmentos, como el cromato de zinc ( $ZnCrO_4$ ), el cromato de bario ( $BaCrO_4$ ), y el fosfato de zinc [ $Zn_3(PO_4)_2$ ] en los primarios que se apliquen, o utilizando resinas como el estireno plastificado o las epoxidicas, que sirvan de vehículo a diferentes químicos como el hierro, el aluminio, el zinc, o el óxido de manganeso.

Por otro lado, la transformación de la herrumbre considera la **conversión** de los óxidos hidratados de hierro inestables en una **película protectora**, pero ahora sería mediante reacciones químicas entre estos óxidos y diferentes agentes. Pueden citarse mezclas de ácido fosfórico con fosfato de aluminio o con hidróxido de aluminio; las soluciones de ferricianuro de potasio; fosfatos orgánicos; sales de metales pesados; ácidos orgánicos y soluciones de taninos.

Los taninos, que fueron productos desarrollados para dar respuesta a requerimientos industriales, han ido encontrando cada vez mayor aplicación en el campo de la conservación / restauración de metales.

Las formulaciones en las cuales están presentes los taninos, aprovechan la acción antioxidante de los mismos, y su capacidad de formar complejos inertes organometálicos de tannato de hierro, con los iones metálicos presentes en la herrumbre, para crear una película negra brillante sobre la superficie, que va a aislar el objeto del medio ambiente. La transformación de la herrumbre incluye también la formación de hematita y magnetita, a partir de los óxidos hidratados.

Aunque los taninos pueden actuar mediante varios mecanismos, hay algunas acciones generales como son:

- impregnan la herrumbre
- convierten la herrumbre en magnetita
- inactivan las sales solubles presentes en la herrumbre
- convierten los óxidos de hierro en otros productos

De la experiencia y del conocimiento que se tenga sobre las propiedades de los taninos, y de la herrumbre, dependerá el resultado que se obtenga en cada caso.

Es necesario conocer, por ejemplo, que en una solución acuosa neutra ellos forman una suspensión coloidal, y que sus partículas se cargan negativamente, por lo que pueden precipitar, si en el medio están presentes iones positivos, o compuestos como las aminas. Su mejor efecto se logra a valores de  $pH = 2-2,5$ , siempre que los floculantes antes mencionados no estén presentes.

Deberán evitarse las condiciones alcalinas durante el tratamiento, porque en este tipo de medio los taninos son capaces de absorber fuertemente oxígeno, y de esta forma, interfieren en la oxidación de los iones de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , impidiendo la formación de la película de tannato de  $Fe^{3+}$  (tannato férrico).

La presencia de hongos es también dañina, porque estos microorganismos pueden descomponer parcialmente a los taninos, formándose ácidos orgánicos que podrán atacar al hierro por debajo de la herrumbre. Los hongos son capaces además de fragmentar las macromoléculas de tanino, disminuyendo su acción protectora.

Por último, es importante considerar la aplicación de otro recubrimiento sobre la película superficial de tannato férrico, sobre todo si la pieza va a estar ubicada posteriormente a la intemperie.

Aunque la idea de usar directamente a los taninos en el campo de la conservación del hierro fue sugerida, por primera vez, en los años 60 del siglo XX, ya en nuestros días existen muchos productos comerciales como el TRISTAN 3, FERTAN, CONVERUST, KELATE, FERROPHOS, de diferentes firmas y países. Su utilización, sin embargo, a veces se dificulta, porque su valor se encarece cuando necesitan ser empleados a gran escala.

Los taninos son estructuras polihidroxiladas. Es por esto que, al tener átomos con pares de electrones libres como el Oxígeno del grupo hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) son capaces de formar quelatos con los iones de un metal de transición como el hierro.

Algo importante que puede determinar el éxito o el fracaso de la operación con los convertidores de óxido, es la necesidad de eliminar cualquier resto de grasa que haya sobre la superficie, así como de garantizar la penetración del convertidor hacia las capas más internas, teniendo en cuenta lo irregular del espesor de la herrumbre a lo largo de la superficie, por lo que se recomienda realizar varias aplicaciones, dejando secar bien entre una y otra.

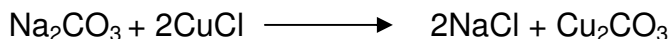
Partiendo del conocimiento acumulado, y tratando de encontrar una vía económica, en nuestro Laboratorio se desarrolló una formulación que denominamos CONVERSOR, con la que se han obtenido muy buenos resultados en diferentes condiciones ambientales.

#### **4- Extracción de sales en el hierro y el bronce**

La extracción de sales en los productos de corrosión del hierro y del bronce, se puede lograr también, de forma efectiva, mediante el empleo de agentes químicos.

Una pátina contaminada por iones cloruros  $\text{Cl}^-$ , puede estabilizarse a través de lavados con soluciones de sesquicarbonato de sodio, o soluciones de benzotriazol, si el ataque es de forma generalizada; o utilizando una pasta de óxido de plata y alcohol etílico, si el ataque es del tipo localizado.

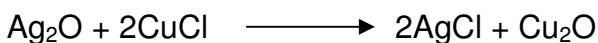
- el sesquicarbonato de sodio al 4%, que se prepara disolviendo 20 gramos de Carbonato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), y 20 gramos de Bicarbonato de Sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), en 1 litro de agua, va a reaccionar con el cloruro cuproso inestable, transformándolo en un compuesto más estable como el carbonato de cobre.



Los iones cloruros que quedan en exceso, formando parte del cloruro de sodio (NaCl), serán arrastrados junto a las aguas de lavado.

Para el hierro ocurre algo similar, solo que ahora el compuesto inestable, como sabemos es el cloruro ferroso, y el producto de la transformación el carbonato correspondiente.

- en el caso del benzotriazol, se emplea en solución acuosa o alcohólica al 3 %, y este agente químico formará un quelato con los iones de cobre, extrayéndolos de la pátina contaminada, y permitiendo la salida posterior de los cloruros en las aguas de lavado.
- una pasta alcohólica de óxido de plata (Ag<sub>2</sub>O), será capaz de reaccionar con los iones cloruros presentes en las cavidades, para dar lugar al cloruro de plata (AgCl), el cual actuará como un sellante, evitando el contacto directo de las anteriores zonas con el Oxígeno y la humedad del medio ambiente, deteniendo de esta forma la reacción causante del deterioro



Para el hierro arqueológico rescatado del suelo, una vez eliminadas las incrustaciones calcáreas con hexametáfosfato de sodio (1%), ácido fórmico (10%), acetato de amonio (5%), o ácido oxálico (5%), se recomienda sumergir la pieza en un baño de sulfito alcalino [20 gramos de sosa cáustica (NaOH) + 63 gramos de sulfito de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) disueltos en 1 litro de agua, a 60°C], solución en la cual los cloruros inestables se irán transformando gradualmente en el óxido magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) más estable y porosa.

## 5- Patinado artificial

Al proceso de obtención de películas coloreadas, de forma intencional, sobre la superficie de los bronce, mediante el uso de reactivos químicos, con la aplicación o no de calor, se le denomina patinado artificial, y aunque este es un procedimiento conocido desde la Antigüedad, no es sino hasta la mitad del siglo XIX, que comienzan los esfuerzos para tratar de dar una base científica a la coloración química del bronce, y se comienza a desarrollar la práctica del patinado artificial en gran escala en Francia.

Antes de esa época, los conocimientos se transmitían de forma empírica, y esos efectos eran alcanzados en las esculturas de bronce, y otros objetos metálicos, mediante diversos métodos, muchos de los cuales se convertían en secretos celosamente guardados en los diferentes talleres y fundiciones.

Para lograr en horas o semanas, lo que en la Naturaleza tarda muchos años en crearse, se emplean soluciones de agentes químicos ácidos y oxidantes, que permitirán la formación de los diferentes productos de corrosión de forma controlada.

A pesar de que muchas veces se tiene la idea de que la pátina artificial es una fina película superficial, esto no es totalmente cierto, ya que cuando se aplica el calor, los poros del metal se abren, y los agentes químicos van a penetrar e impregnar el metal. De forma tal que, cuando éste se enfríe y los poros vuelvan a

cerrarse, los químicos quedarán apresados en el interior, pasando a formar parte integral de la superficie. Un cambio químico ha comenzado a ocurrir.

A través de una pátina obtenida artificialmente no sólo se llega a lograr un efecto decorativo en la superficie del objeto metálico, sino que también se alcanza un efecto protector, ya que esta película va a ser capaz de aislar a la superficie metálica de la acción del medio ambiente y de sus agentes agresivos, de una forma más efectiva que cuando la capa es discontinua, porosa y con defectos estructurales, como es el caso de la que se forma naturalmente.

Existen numerosas formulaciones, en dependencia del color que se desee, las cuales aparecen reportadas en diversos tratados. No obstante, los resultados favorables o desfavorables que se obtengan van a depender, en lo fundamental, de la consideración de una serie de factores como:

- el tipo de la aleación: dos aleaciones diferentes con la misma solución de patinado, pueden dar distinta coloración.
- la preparación superficial previa del bronce: determinará la adherencia de la pátina. La presencia de polvo, grasa, sudor, puede dar al traste con el tratamiento.
- la concentración del químico en la solución, y el tiempo de contacto con la superficie: pueden determinar el espesor de la película.
- el tratamiento térmico del bronce: si no es adecuado puede provocar una pátina no adherente, no homogénea, e incluso puede llegar a quemarla.

La metodología de trabajo es única: acabado superficial; tratamiento térmico y aplicación de la solución del reactivo químico por brocha o spray (para piezas de pequeñas dimensiones también se ha reportado la inmersión en la solución caliente); enjuague, y posterior secado. Hay que tratar de hacer una aplicación homogénea del químico, y los restos del mismo pueden ser eliminados posteriormente con un enjuague exhaustivo.

Con aplicación de calor, son muy utilizados el nitrato de cobre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  con el que se logra una coloración azul-verdosa, y el sulfuro de potasio  $\text{K}_2\text{S}$ , que garantiza, si se varían las condiciones, una gama de colores del naranja-dorado, pasando por el ocre, al marrón, hasta llegar al negro.

El patinado puede realizarse también a temperatura ambiente. Esta formulación permite, de acuerdo al tiempo de contacto con la superficie, obtener diferentes coloraciones:

25g sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ )  
25g sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4$ )  
12g clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ )  
7g permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ )  
en 1 litro de agua destilada

Finalmente debe señalarse que, no obstante los conocimientos que podamos tener, y las recetas a las que tengamos acceso, como dice un viejo refrán, hay solamente 3 formas de aprender sobre las pátinas: probar, probar, y probar.

## 6- Recubrimientos protectores: materias plásticas.

Una efectiva protección anticorrosiva para un objeto metálico se puede conseguir también mediante la aplicación de un tipo de producto químico, como los recubrimientos orgánicos, dentro de los cuales pueden ser considerados los polímeros o materias plásticas.

- Resinas acrílicas: la mayoría de los polímeros acrílicos usados en conservación se forman a partir de dos familias de monómeros: **el acrilato y el metacrilato**. Son plásticos, por lo general resistentes a la luz, elásticos y transparentes, que han sido muy usados como recubrimientos protectores del hierro, la plata y el bronce. Se pueden obtener en forma sólida (PLEXIGUM), en solución (PLEXISOL), y en emulsión acuosa o dispersión PLEXTOL).

Paraloyd y Acriloyd (Rohm & Haas); Bedacryl 122X (ICI); Synocryl (Cray Valley); Elvacite (Du Pont); Texicryl (Scout); Primal (Rohm & Haas); Technovit (Kulzer); y Plastogen G (Schmidt) son algunos ejemplos de ellas.

El Paraloyd B-44 disuelto en tolueno, con una pequeña cantidad de benzotriazol, y un estabilizador es el INCRALAC (Mander-Domolac), usado para la protección de bronce. El Paraloyd B-72 no se vuelve insoluble, ni se degrada de forma significativa en condiciones normales de exposición, aunque lentamente puede sufrir otros cambios, y por eso se ha convertido en un Standard de estabilidad Feller Class A.

El Primal, en dispersión, resulta un excelente consolidante para objetos arqueológicos fragilizados.

- Resinas epoxídicas: un sistema de resina epoxídica está formado por 2 partes, un componente resinoso (que incorpora un grupo epóxido) y un endurecedor que, al mezclarse forman un fluido más o menos viscoso, capaz de endurecer a temperatura ambiente. Las resinas epoxídicas no se contraen mientras endurecen y por lo tanto, no crean tensiones, logrando muy buena adhesión. Poseen una alta resistencia, y cuando han endurecido son insolubles en agua o en solventes orgánicos; sin embargo, tienden a amarillarse cuando se exponen a la luz ultravioleta. Se pueden emplear como adhesivos y consolidantes para los metales, como materiales de fundición, para hacer reemplazamientos, y mezcladas con polvos metálicos (DEVCON), sirven para rellenar oquedades, ya que sus índices de refracción son muy próximos a los índices de los pigmentos minerales (1,5-1,6), lo que es ventajoso al hacer la pasta de relleno, y en el acabado que se obtiene.

Ejemplos de éstas son el Araldite (CIBA); el Uhu-plus (WHU-WERK); el Permagile (PERMAGILE DISTRIBUTORS INC); el Lekutherm (BAYER); y el Epophen (BAYER).

- Resinas poliéster: este tipo de resina se forma por la condensación y polimerización de ácidos polibásicos (ácido maleico), con alcoholes polivalentes (glicoles) y compuestos polimerizantes insaturados (estireno). La resina líquida endurece a temperatura ambiente cuando se le añaden los catalizadores que contienen peróxido, y los aceleradores que consisten en compuestos de cobalto.

El iniciador, usualmente peróxido de butanona, y el acelerador, típicamente naftenato de cobalto no deben mezclarse nunca directamente, pues forman una mezcla explosiva.

Las resinas poliéster se amarillean a la luz, y son susceptibles de hinchamiento, hidrólisis y degradación por el agua y las soluciones acuosas. Se les utiliza como resinas de fundición, para ocluir muestras metálicas que van a ser observadas al microscopio, y mezcladas con polvos metálicos para rellenar oquedades.

Se producen, entre otras la Palatal (BUSING & FASCH KC); la Leguval (BAYER); y la Polymaster (WARWICK).

- Polímeros derivados de la celulosa: entre estos polímeros se encuentran los éteres (metilcelulosa, hidroximetilcelulosa); los ésteres (acetato de celulosa, nitrato de celulosa); y la carboximetilcelulosa.

Un uso inicial de la metilcelulosa alrededor de 1920 fue como una laca protectora para el plomo, comportándose en ese momento como un sustituto del nitrato de celulosa.

El nitrato de celulosa, conocido hace más de 1 siglo, se obtiene tratando la celulosa en una mezcla de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Las películas del polímero se degradan a temperatura ambiente, mediante una combinación de oxidación e hidrólisis, provocándose la disminución de su peso molecular; la formación de óxidos de nitrógeno y de ácido nítrico; su fragilización; y su amarillamiento. Las soluciones de nitrato de celulosa se emplearon en el pasado como recubrimientos incoloros para prevenir el empañamiento de la plata y del latón; pero hoy día, algunas formulaciones se han aplicado también para la protección del cobre, del hierro, y del bronce.

Es importante saber que el nitrato de celulosa es capaz de reaccionar en solución, y como un sólido plastificado con los óxidos metálicos, formando un gel insoluble, lo que se ha observado en objetos de cobre, en los cuales no ha sido posible remover adhesivos aplicados años atrás. La reactividad con los metales decrece en el orden plomo, (Pb), estaño (Sn), hierro (Fe), cobre (Cu), y zinc (Zn).

Entre las formulaciones más conocidas como recubrimientos están el ERCALENE (cobre, bronce, latón) y el FRIGELENE (plata).

## **7- Consolidación - hidrofobización de las capas de productos de corrosión.**

Partiendo del hecho conocido de que para que la acción agresiva del cloruro cuproso ( $\text{CuCl}$ ), o del cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ) se hiciera efectiva en la “enfermedad del bronce”, o el “sudado del hierro” respectivamente, era indispensable la presencia de humedad, se llegó a pensar que si la capa de productos de corrosión se hacía hidrófoba, el fenómeno podía detenerse.

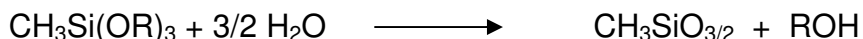
Es así que alrededor de los años 70 del siglo XX comenzaron a desarrollarse una serie de productos sílico-orgánicos, ejemplo de esto, las siliconas, que tenían como base el silano  $\text{SiH}_4$ , con características hidrofobizantes, y que podían ser empleados en el tratamiento de obras monumentales, inicialmente de piedra, y después incorporados a los metales.



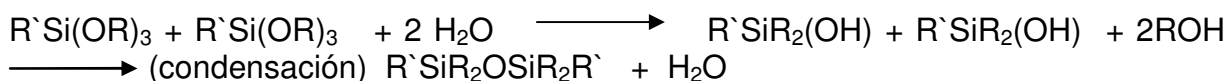
Los derivados del silano monoméricos, que se usan en la conservación son derivados tri o tetrafuncionales, como el tetraetoxisilano o el metil trietoxisilano.

Algunos alcoxisilanos tienen viscosidades muy bajas, y pueden polimerizarse a temperatura ambiente en el interior de la herrumbre, esto es, antes de que la evaporación del solvente traiga de regreso al alquil alcoxisilano hacia la superficie.

Estos productos, al reaccionar con el agua dan lugar a un gel que cubre los poros de la herrumbre y puede también endurecerla.



Después de hidrolizarse, ellos se polimerizan, produciendo un material hidrófobo que va a cubrir también a los granos y poros de la herrumbre.



De esta forma comienza a crecer el polímero, formándose cadenas mediante enlaces silicio - oxígeno **Si - O - Si**, que provocarán el endurecimiento de la capa de productos de corrosión.

Los aceites de silicona, conocidos también como siloxanos han sido propuestos como recubrimientos protectores para objetos metálicos de hierro Fe, cobre Cu, y zinc, Zn. En este tipo de compuesto, la unidad formadora de cadenas usual es el dimetilsiloxano, y su principal ventaja es la hidrofobización que producen por la presencia de los radicales orgánicos

Con estos novedosos materiales quedan aún cuestiones por resolver. Los silanos, por ejemplo, durante el proceso de polimerización desarrollan tensiones que pueden resultar en una red de microfisuras en la película de sílica gel ya formada, a través de la que puede introducirse el vapor de agua, dándole de nuevo movilidad a los iones cloruros.

Una posible vía de solución para este problema es controlar la polimerización, adicionando determinados reactivos químicos como la glicerina, y el ácido oxálico.

Los siloxanos, por su parte, si están en estado líquido, pueden drenar con el tiempo, dejando a la superficie descubierta y expuesta a los agentes agresivos.

Otros resultados desfavorables han estado asociados al empleo de solventes de rápida evaporación, que permiten la salida del producto antes de que ocurra la penetración, hidrólisis y condensación para formar el polímero.

Son productos perspectivas, y las investigaciones continúan.

### **Consideraciones finales y conclusiones.**

Resumiendo brevemente podríamos decir que a partir de un conocimiento del proceso de corrosión, y de su interrelación con el medio ambiente, podemos llegar a saber en el caso de las aleaciones de hierro y de cobre (bronce y latón), las características de su deterioro, y de los productos de su alteración. Y, partiendo de los tres objetivos que nos trazamos en el tratamiento, establecer en cual de ellos pueden ser aplicados los químicos, como por ejemplo, en la eliminación de incrustaciones calcáreas, en la limpieza química de los productos de corrosión

(disolución por formación de complejos o quelatos); en la estabilización de la herrumbre y de la pátina (mediante lavados alcalinos); en la transformación de una herrumbre y de una pátina (convertidores de óxido, pasta de óxido de plata); en el acabado superficial (patinado artificial); en la protección anticorrosiva (recubrimientos poliméricos, consolidación-hidrofobización de los productos de corrosión).

El empleo de productos químicos en la restauración de metales se remonta a la Antigüedad, y aparece ya documentado en los trabajos de Plinio el Viejo (*Glaius Plinius Secundus*) en Roma, durante el siglo I de nuestra era, cuando éste se refiere al acabado de los bronce, y habla de un método para lograr, de forma artificial, los productos de corrosión verdes del cobre, que él llamó en latín, *aerugo* o *aeruginis*, es decir, la herrumbre (*robigne*) del bronce (*aes*), colgando el metal sobre barriles que contenían vinagre.

Pero Plinio, sorprendentemente para aquella época, fue más allá aún, al proponer tratamientos para la limpieza del bronce, mediante el empleo de vinagre, y de la orina de un niño. He ahí los antecedentes de los actuales ácido acético, amoníaco y carbonato de amonio, tan empleados para estos fines.

Este peculiar personaje llegó incluso a indicar, para la protección contra la corrosión de los utensilios de cobre y bronce, pulirlos y frotarlos frecuentemente con aceites, o cubrirlos con alguna resina vegetal.

No se trata pues de ninguna herejía inventada por los químicos actuales; si hay algún culpable, busquemos entre los alquimistas de la Era Antigua.

Pero tanto para ellos, como para nosotros, el empleo con efectividad de los reactivos químicos en los procesos de conservación/restauración de objetos metálicos requiere:

- 1- Conocimiento profundo del sustrato que conforma el objeto.
- 2- Conocimiento detallado del medio ambiente en que está expuesto el objeto
- 3- Realización de un diagnóstico científicamente documentado.
- 4- Conocimiento de las características y propiedades de los productos químicos que se van a emplear.
- 5- Trabajo en un equipo multidisciplinario.
- 6- Cumplimiento de las medidas de seguridad, protección e higiene en el trabajo establecidas.

## **Bibliografía**

- 1- S.S. Zumdahl. Chemical Principles. D.C. Heath and Company, Massachusetts, 1992.
- 2- J.V. Quagliano. Chemistry II, Prentice Hall, Inc., 1958.
- 3- G. Kortüm . Treatise on Electrochemistry. Ed. Revolucionaria, Instituto Cubano del Libro, 1972 (Tomado de la edición 1963).
- 4- H.H. Uhlig. Corrosion and Corrosion Control. Ed. Revolucionaria, La Habana, 1966.
- 5- N.D. Tomashov. Theory of Corrosion and Protection of Metals. Ed. Revolucionaria, Instituto Cubano del Libro, 1971.
- 6- H.J. Plenderleith, A.E.A. Werner. The Conservation of Antiquities and Works of Art, 2<sup>nd</sup> ed., Oxford University Press, 1971.
- 7- Conservation of Marine Archaeological Objects. Ed. Colin Pearson, Butterworths, Series in Conservation and Museology, 1987, London.

- 8- T. Stanbolov. The Corrosion and Conservation on Metallic Antiquities and Works of Art, C.L. Publication, Amsterdam, 1985.
- 9- C.V: Horie. Materials for Conservation. Butterworths, Ltd., 1987.
- 10- A. Cepero. Principios Científicos del Deterioro de los Metales y de sus Tratamientos de Conservación. Centro Nacional de Conservación, Restauración y Museología, ISBN 959-7962-05-4, 2002, La Habana, Cuba
- 11- S.J. Turner. Surface Treatments for Local Historic Collections, in Corrosion Inhibitors for Conservation. Occasional Papers, Number 4, 1985, United Kingdom Institute for Conservation.
- 12- S. Guruviah, M. Sundaram, C. Rajagopalan. The Role of Rust Converters in Painting of Corroded Steel. Anti-Corrosion Methods and Materials, May, 1980.
- 13- P.J. DesLauriers. Rust Conversion Coatings. NACE, Nov, 1987.
- 14- J.B.Pelikan. Conservation of Iron with Tannin. Studies in Conservation, **11**, 1966, p.109-115.
- 15- R. Hughes, M. Rowe. The Colouring, Bronzing and Patination of Metals, Thames and Hudson, 1951, London.
- 16- P.D. Weil. A Review of the History and Practice of Patination. National Bureau of Standards Special Publication 479. Proceedings of a Seminar, Corrosion and Metal Artifacts, Gaithersburg, Maryland, March 17-18, 1976, Issued July 1977.
- 17- H. Jackson. Lost Wax Bronze Casting. Van Nostrand Reinhold Company, 1983.
- 18- Ma. Alonso, B. Chico, J.M. Bastidas, E.M. Mora. Obtención de Pátina Artificial Sobre Bronce. X Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, 29 sept.-2 oct., 1994, Cuenca, Grupo VI, Materiales Inorgánicos.
- 19- Pliny, Natural History, 10 vols, Loeb Library, vol. IX, tr. H. Rackham, London, 1968 (XXXIV).
- 20- D.I. Tellechea. Enciclopedia de la Conservación y la Restauración. Editorial Technotransfer, S.R.L., 1981, Argentina.
- 21- A.C. Western. The Conservation of Excavated Iron Objects. Studies in Conservation, **17**, 83-87, 1972.
- 22- S.A. Gyermek. Conservation of Ethnographic Materials. Museum News, **43**, 49-56, 1964.
- 23- J.Cejka. A Simple Method for the Conservation of Cu and Zn Painting Blocks, ICOM, 1975.
- 24- I. Majewski. On Conservation. Museum News, **51**, no. 8, 10-11, 1973.
- 25- R.M. Organ. The Treatment of The Saint Ninians Hanging Bowl Complex. Studies in Conservation, **4**, 41-50, 1959.
- 26- L. Biek Protective Coatings for Silver. Museums Journal, **52**, 60-61, 1952.
- 27- E. De Witte. The Protection of Silverware with Varnishes. Bulletin Institute Royal du Patrimoine Artistique, **14**, 140-151, 1973/4.
- 28- G. Evers. Restaurierungs-und Rekonstruktionsprobleme am Biespele des Kalottenhelms von Niederealta. Arbeitsblätter, Heft 1, Gruppe 1, Seite 1, 1968.
- 29- H. Lane. The Restoration of Thin Metal Vessels Using Glass-Fibre and Polyester Resin. Studies in Conservation, **19**, 227-232, 1974.
- 30-A. Tagle. Productos Químicos Empleados en la Conservación de Piedras. Documentos, Centro Nacional de Conservación, Restauración, y Museología, 2/87.



## **Ciência e restauração**

Prof. Dr. Luiz R. M de Miranda  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil





# CIÊNCIA E RESTAURAÇÃO

Prof. Luis Roberto Martins de Miranda

Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ-PROGRAMA DE METALURGIA E DE MATERIAIS), miranda@metalmat.ufrj.br

## **Resumo :**

A relação entre a conceituação de restauro e as intervenções externas ao objeto é analisada segundo os parâmetros científicos e a deontologia da Restauração. Alguns exemplos de intervenções, onde o próprio autor esteve envolvido, são apresentados, bem como algumas tecnologias apropriadas à restauração, que poderiam ser aplicadas dentro de um referencial histórico-científico sem ferir as conceituações básicas das cartas de restauração, em voga atualmente no mundo.

## **Abstract :**

The relationship between scientific criticism and the deontology of Art-artifacts recovery techniques are considered. The author explains some examples of his own experience where concepts based on worldwide criteria from direct intervention were made.

**Palavras chave:** restauração, ciência

## **1- INTRODUÇÃO**

No Brasil, até um passado relativamente recente, as intervenções em obras de arte eram realizadas por profissionais que privilegiavam mais a estética da obra do que a sua própria restauração. Não eram raros os casos em que técnicas usadas para patinar uma estátua em bronze baseavam-se em ataques químicos violentos, desfazendo pátinas centenárias, alterando cores e “ajeitando” a estética final do objeto ao gosto do cliente. No domínio dos artefatos em madeira, não era tampouco raro se confrontar com alterações de cores, de materiais, e até mesmo de inclusões ou exclusões de adornos que descaracterizavam, por completo autênticas obras de arte. A criação do IPHAN, por Rodrigo M.F.de Andrade, nos idos dos anos 30, mudou este cenário, pelo menos no que concerne aos monumentos históricos. Contudo, em pequenos ateliês, ou através de artesãos confusamente relacionados com a arte do restauro, a ação do IPHAN e de outros órgãos congêneres, limitou-se a poucos casos isolados, em particular aos estatuários de objetos religiosos onde, aos poucos, uma conscientização maior foi gradativamente se impondo. Alie-se, a esse quadro, a própria evolução tecnológica do País, onde a partir da década de 60, quando se deu o início da pós-graduação e da reformulação de antigos institutos e centros de pesquisas, é que equipamentos mais sofisticados de análise e de inspeções não destrutivas, aliaram-se aos restauradores do IPHAN, inspetores e educadores, permitindo assim que o cenário acima descrito fosse progressivamente alterado. A própria Ciência evoluiu muitíssimo graças ao uso de técnicas

computacionais nesta última década, e é, com especial satisfação que se constata inúmeras teses de alto gabarito científico, algumas delas na origem de alguns dos artigos apresentados no presente Colóquio, que se apoiaram no emprego correto do método científico e dos aspectos deontológicos da Restauração. Na presente conferência, que temos a honra de proferir, apresentaremos, por facilidade de exposição, a) a natureza do restauro, b) a ciência e a deontologia do restauro, c) alguns exemplos de técnicas adaptadas à restauração, e por último, d) as conclusões.

## 2 – A NATUREZA DO RESTAURO

Nos países da Europa, Ásia e África, a prática da restauração de objetos de arte data de tempos que se afiguram desde os antigos egípcios até aos dias de hoje. A conservação em museus de estátuas, moedas, alvenaria, poteries, quadros, esculturas, etc... é profundamente enraizada na cultura destes povos. Nas Américas, no que pese a importância das culturas pré-hispânicas, a conservação e restauração de tais objetos foi, forçosamente, mais recente, o que não impede que centros de excelência em restauração estejam hoje situados no novo mundo, alguns tão respeitados quanto seus congêneres europeus. Contudo, é importante realçar que várias escolas de pensamento se rivalizam, seja no conceito, seja na *praxes* do restauro. A importância histórica de um objeto, afora qualquer subjetivismo estético, refere-se sobretudo ao conceito de um bem da Humanidade e que, nestas condições, necessita-se conservá-lo e passá-lo às novas gerações de tal forma que todas suas propriedades estéticas e funcionais sejam preservadas. Daí a importância das “Cartas de Restauro”, que ditam as regras deontológicas do que restaurar e de quais princípios o profissional deve se balizar para quando for restaurar. Como dito acima na Introdução, os critérios científicos do restauro não devem se restringir apenas à melhoria de uma ou outra técnica posto que um objeto de arte não é, em si, um “objeto puramente científico”, mas sobretudo um objeto histórico e de valor cultural. Todo um meticoloso estudo histórico-cultural, deve ser o passo inicial para qualquer ação de conservação ou de restauração. É preciso que se saiba, com o devido rigor, qual a natureza de um pigmento, ou a composição de um metal, ou ainda o traço original de uma argamassa, afim de que se compatibilize, da melhor maneira possível, a inserção de um material “novo” numa estrutura “velha”. Fosse o simples aspecto estético o principal critério para se restaurar, em pouco tempo todos os monumentos históricos de um grande centro estariam limpos e “novos em folha”, como já ouvi, certa vez, de uma autoridade municipal, sendo o problema maior, para esta autoridade, a questão de se conseguir verbas para tal finalidade. Ora, conservar não é restaurar!...Em certas circunstâncias extremas, alguns autores preferem “não tocar” no objeto, permitindo a exposição de uma réplica com as devidas notas explicativas, a recompo-lo artificialmente, através de “tecnologias de última geração” a partir de partes autênticas deste objeto. Daí a necessidade de congressos, comissões de altos estudos, órgãos centralizadores do acervo público, profissionais especializados, historiadores, para as tomadas de decisão quanto às intervenções.

### 3- A CIÊNCIA E A DEONTOLOGIA DA RESTAURAÇÃO

Nunca é demais realçar a importância vital que o historiador da arte exerce sobre as possíveis formas de restaurar um objeto. Com efeito, localizar, em termos de coordenadas históricas um determinado objeto, é dispor aos olhos do cientista os materiais, as tecnologias, as ferramentas, os parâmetros tecnológicos (temperaturas, pressões, esforços mecânicos, etc...) com os quais ele lançará mão para promover uma intervenção segura e sem descaracterizar o objeto. Consideremos um exemplo concreto. No domínio das edificações de igrejas, em particular às do século XVIII, em Minas Gerais, era comum, segundo os historiadores, o uso de pedra sabão, óleo de baleia, cinzas e um rol de materiais típicos da região aurífera de Ouro Preto e adjacências. As telhas eram fabricadas com determinados tipos de barro e argilas que, hoje em dia, à força da poluição e outros fatores que deterioraram os lençóis d'água, são dificilmente encontrados em estado natural. Portanto, qualquer intervenção que se faça necessária, seja por riscos à segurança de pessoas, seja por adiantado estado de deterioração condicionada às poluições que não existiam na época da construção, ou então por outras razões quaisquer, não basta recalcular a estrutura e "restaurá-la". É preciso, sobretudo, "compatibilizá-la" com seu conteúdo histórico e cultural. Operações metalúrgicas tais como, a fundição, a forja, a gravura, a cunhagem de moedas, a fabricação de mecanismos, bem como as diversas técnicas de pintura, modelagem, arquitetura, trabalhos em argila, enfim, todas as manifestações artísticas e científicas, representaram um longo caminho percorrido pela Humanidade quase que simultaneamente em todas as regiões do mundo. À parte as especificidades de cada povo e suas respectivas características estéticas, é importante realçar que, se na Europa medieval não se conhecia a energia elétrica tampouco esta fonte de energia era conhecida na Índia, no Japão ou no Império Inca. Assim, a confecção de espadas, elmos, escudos, capacetes, moedas, era realizada praticamente com as mesmas tecnologias, diferenciando-se tão somente pelas características de cada povo e de cada artesão. Embora óbvia, esta assertiva é muito importante para realçar ainda mais a importância vital dos historiadores da ciência e de museólogos nas primícias de uma restauração. Não é, portanto, descabido afirmar que o restauro deve ser encarado como uma Ciência e não apenas como uma tecnologia, ou uma arte diletante, pouco merecedora de verbas públicas. Aquele que se presta a restaurar uma peça forjada, deve, em nosso entendimento, entender do que se trata uma forja, da mesma maneira que o restauro de uma tela exige o conhecimento prévio de como um pintor prepara esta tela, o que se entende por uma têmpera, que tipos de pigmentos são ou foram usados em determinados períodos, e assim por diante. Este conjunto de posturas diante de um objeto a ser restaurado é o que podemos denominar de "deontologia" do restauro. Evidentemente, que a palavra "restaurador", devido à complexidade da questão, deve ser entendida como uma "equipe de restauradores-historiadores-artesãos-laboratoristas" e, por conseguinte, acobertados por uma Instituição, ou Instituições, trabalhando com um mesmo objetivo. Evidentemente, e sobretudo no Brasil, estamos ainda muito longe da criação de centros de restauração integrados. A pouca importância dada pelas autoridades competentes ao nosso acervo histórico e cultural é notória e deprimente. Ainda estamos na fase de evitar que acervos artísticos se deteriorem por causa de infiltrações de águas, fungos, cupins, sem falar em uma



competição, às vezes acirrada entre instituições na obtenção de minguados recursos federais. Mas, sejamos otimistas. Nos últimos anos, em especial na década passada, alguns grupos e individualidades se uniram e produziram seminários, conferências, trabalhos em conjunto, participaram de teses e abriram seus laboratórios e ateliês à formação de futuros profissionais. É precisamente nesta direção que apresentarei, a seguir, algumas técnicas que foram empregadas em casos de restauração de metais e materiais de engenharia, assim como, um resumo de algumas obras realizadas principalmente na cidade do Rio de Janeiro.

## **4- ALGUNS EXEMPLOS**

### **4.1 – AS FERRUGENS PROTETORAS**

Em novembro de 1974 concluí minha tese de doutoramento, na Universidade Livre de Bruxelas, tendo como tema central os assim chamados “*aços patináveis*”. Mais conhecidos pelo nome comercial de “COR-TEN, estes aços se recobrem com uma pátina natural evitando, em alguns casos, a necessidade de pintá-los. O mecanismo de formação de tal pátina levou-me ao estágio seguinte que era o de preparar, através de um sistema de pintura adequado para cada micro-clima, uma tinta que não apresentasse “diferenças de potenciais eletroquímicos” com a ferrugem naturalmente formada naquele micro-clima. Como é evidente, um tal produto se aplicaria perfeitamente à restauração de objetos ferrosos posto que a nossa “intervenção” se procederia com o mesmo óxido que a Natureza produziu evitando, assim, produtos estranhos ao objeto. Tal tecnologia se mostrou extremamente útil e eficiente em monumentos públicos, dentre os quais citemos, os vergalhões internos da estrutura de concreto armado da estátua do Corcovado, trabalho este que foi matéria na BBC de Londres de uma emissão do programa “Tomorrows World”, em escala mundial. Igualmente, o relógio do Largo da Carioca, e frente ao Mosteiro de Santo Antônio, foi restaurado com uma demão de 200 micra de magnetita estabilizada, assim como os portões principais, a escadaria central e diversos prédios do complexo do Castelinho da Fundação Oswaldo Cruz. Estas restaurações permanecem até hoje em sua maioria em condições de uso, à exceção de alguns pontos sujeitos a vandalismo ou à aplicação deficiente da pintura, sem os devidos controles dos parâmetros exigidos pela técnica...Mas, no que consistem as “Ferrugens Protetoras” ? Como dito acima, a idéia básica é a de pintar a superfície de um objeto de ferro a ser restaurado com o mesmo óxido que a Natureza nele se formou. Isto é facilmente realizado através de uma raspagem do óxido formado seguida de sua identificação laboratorial – em geral uma difração-X atende perfeitamente à demanda -; síntese do óxido; aglomeração do mesmo a uma resina que não ataque o metal – o Paraloid e as resinas epoxídicas tem servido como base - ; tratamento da superfície, obedecendo normas internacionais, e, finalmente a aplicação da “ tinta “ sobre o objeto. Importante realçar que, nesta tecnologia, a medida do potencial eletroquímico assume uma importância capital, haja vista que não deve haver diferenças de potenciais entre o óxido natural e o sistema de ferrugens protetoras. Se esta regra for fielmente obedecida, mesmo que haja algum rompimento da camada pintada, a corrosão não se propagará posto que não haverá

“energia” para esta propagação: com efeito, o potencial eletroquímico é o mesmo em toda a superfície, bastando um ligeiro retoque nas partes danificadas para recompor a pintura original.

#### 4.2 – O PROCESSO DE PÁTINAS NATURAIS

Uma extensão do conceito das Ferrugens Protetoras foi aplicado à restauração de objetos metálicos expostos às intempéries, em particular os monumentos e estátuas de bronze. A cidade do Rio de Janeiro possui um invejável acervo de estátuas e objetos em bronze e latão, verdadeiras relíquias como as obras de Mestre Valentim, talvez as primeiras fundidas no Brasil. Contudo, por maior que seja o esforço das autoridades competentes em preservá-los, vez por outra ocorrem vandalismo, roubos de componentes, pichações e, não raro, deslocamento de uma estátua de um local para outro por motivações políticas. Nestas condições, a referida tecnologia das F.P. pode ser aplicada se seguidos os seguintes passos: 1) amostragem das pátinas que recobrem o monumento; 2) captação de águas pluviais, ou de condensações que ocorrem sobre o monumento; 3) medidas *in situ* dos potenciais de eletrodo; 4) identificação dos óxidos constituintes da pátina; 5) caracterização do eletrólito quanto aos principais poluentes que caracterizam o microclima, a saber, cloretos, sulfatos, sulfetos, acidez, condutividade; 6) sintetização dos óxidos e mistura dos mesmos em resina previamente pesquisada (e.g., Paraloid B), constituindo, assim, uma tinta específica para aquele monumento; 7) pintura em corpos de prova com esta tinta ensaiados na solução eletrolítica oriunda da água de chuva recolhida no local; 8) ensaios eletroquímicos da interface através de curvas de polarização, câmara úmida, imersão total e eventualmente outras técnicas eletroquímicas disponíveis. Nesta fase deve ser realçado que os valores de potenciais de eletrodo medidos *in situ* são as referências para condução e análise dos ensaios eletroquímicos. 9) preparação da superfície do monumento onde deverá ser restaurada, através de lixamentos ou jateamentos à baixa pressão, em particular em casos de pichação onde a remoção se torna difícil, e 10) aplicação da tinta, a qual denominamos de “pátina natural”, realizada com pincel ou rolo e aplicada com o esmero suficiente para equalizar seus matizes com os da pátina original...Tal metodologia foi aprofundada e aplicada em alguns monumentos pela Dra. Dalva Lago, em tese de doutoramento por nós orientada, e que gerou uma apresentação no XVI Congresso Internacional de Corrosão (Granada, Espanha, 2002). Alguns avanços nesta tecnologia, em particular sobre o mecanismo aprofundado de como se forma uma pátina em ambiente marinho estão sendo realizados atualmente em conjunto com a Dra. Eliana D’Elia, do laboratório de físico-química da UFRJ, através da tese de doutoramento de Flávia Jorlane. Os resultados por impedância eletroquímica tem mostrado importantes fenômenos nas etapas iniciais de formação.

### 4.3 - RESTAURAÇÃO DE PRÉDIOS HISTÓRICOS

Além de alguns prédios do Castelo da Fundação Oswaldo Cruz, cujo restauro participamos desde 1988, é importante tecer alguns comentários sobre a metodologia correta, em nosso entendimento, na restauração de prédios históricos, haja vista que, pelo menos na cidade do Rio de Janeiro, tais monumentos, sobretudo, aqueles construídos no fim do século XIX e princípio do século XX, são ecléticos tanto em seus estilos quanto nos materiais empregados. Prédios como a Biblioteca Nacional, o Teatro Municipal, o Palácio Pedro Ernesto, o Museu de Belas Artes, o Palácio Tiradentes, foram erigidos em tempos em que não existiam ainda o concreto protendido, o aço galvanizado, fibras de carbono, aços de alta resistência mecânica, e assim por diante. Nestas condições, o primeiro passo a ser judiciosamente implementado é um levantamento bem definido dos materiais empregados. Em seguida, determina-se os traços das argamassas empregadas naquela época e suas corrosividades em relação ao aço estrutural empregado. Evidentemente, quando se tem acesso às plantas originais bem como aos arquivos e a historiadores e museólogos especialistas em tais construções, a tarefa é drasticamente facilitada. Contudo, nem sempre foi este o caso quando trabalhamos com estes monumentos. E para proceder às análises químicas, sem retirar corpos de prova, ou seja, para realizar análises de materiais nos próprios locais, deve-se lançar mão de dois procedimentos preliminares e que, normalmente, fornecem resultados bastante precisos. Refiro-me aos *spots test* (reações de Feigl) e à microscopia óptica por réplica. Os primeiros, descobertos pelo grande cientista Fritz Feigl, radicado no Brasil desde a 2ª guerra mundial, onde realizou a maior parte de seu trabalho científico, consiste numa série de reagentes específicos para cada metal que, por análise colorimétrica, identifica-os com a precisão de ppm. Foi assim que, para exemplificar, identificamos um corrimão da Biblioteca Nacional como sendo em latão, e não em bronze, pois a reação de Feigl acusou a presença de cobre e zinco e não de estanho. No Palácio Pedro Ernesto, as reações de Feigl foram determinantes para decidir se uma determinada pintura continha ou não ouro. No Teatro Municipal, duas bilheterias foram totalmente restauradas através de medidas de potenciais de eletrodo e de reações de Feigl que definiram a presença de zinco recobrimdo o ferro original; neste caso foi proposto uma tinta rica em zinco, após desmontagem e total supervisão da estrutura, a qual se encontra hoje em perfeitas condições e com praticamente a estrutura original intacta. Vale igualmente ressaltar que, nesses prédios, o fato acima mencionado da não existência de certos materiais, hoje corriqueiros, como aço galvanizado ou aços inoxidáveis, o reparo do material original não deve ser realizado com soldas modernas nem tampouco materiais mais nobres que causariam pilhas de corrosão extremamente nocivas a curto prazo. Quanto às argamassas, é de fundamental importância que se providencie um “extrato aquoso” das mesmas, o que é facilmente obtido pela diluição em água destilada de argamassa removida por carotagem da estrutura. Tal extrato aquoso é o “eletrólito” onde as ferragens estão imersas e, portanto, possível agente de corrosão. Devido a idade e à infiltrações diversas, observa-se em muitos casos, efeitos danosos de certos aditivos “modernos” com que se “recuperam” certos monumentos históricos. As diferenças de dilatação, de tempo de cura, e outros aspectos mais específicos, podem por vezes serem mais danosos que a ação do tempo.

#### 4.4 – A RESTAURAÇÃO DE APARELHOS CIENTÍFICOS

Gostaria de finalizar esta apresentação por um tema que tem nosso envolvimento desde os primórdios do Museu de Astronomia do antigo Observatório Nacional. Refiro-me ao restauro de objetos científicos de alta precisão e dos quais o Brasil tem uma tradição adquirida desde os tempos do Império. Nos idos dos anos 80, o então diretor do Museu, o Prof. Rogério Mourão, encarregou-nos do restauro de uma luneta astronômica, bastante deteriorada, pertencente ao acervo técnico que então se organizava. Graças ao projeto de formatura de Ricardo Nogueira, conseguiu-se determinar, por réplica metalográfica, a natureza do objeto, bem como uma metodologia de limpeza e de recobrimento com um verniz adequado. O fato realmente importante que diferencia a restauração de um aparelho científico dos demais objetos é, em nosso entendimento, a própria figura do restaurador. Ele deve compreender o funcionamento do aparelho estudado, a fundo. Isto é assim posto que certos mecanismos de precisão foram calculados e construídos com finalidade bem específica e que, por este motivo, se houver troca indevida de material, ou algum esforço mal calculado, ou ainda, alguma função orgânica que tal objeto seja forçado a exercer por motivo de uma exposição ou mesmo para fins demonstrativos, o lado “estético” é de Segunda ordem e relação à essência do mecanismo em si. Nestas condições quem se lança na missão de restaurar um relógio histórico deve obrigatoriamente entender seu mecanismo. Recentemente, os trabalhos de Marcus Granato sobre o restauro de objetos pertencentes ao Museu de Astronomia e Ciências Afins, culminaram em sua tese de doutoramento sob nossa orientação. Neste trabalho, o autor utilizou-se de técnicas de análise de superfície de última geração com o decisivo apoio da equipe do Prof. Lázaro Martins da PUC, do Rio de Janeiro. Todos os detalhes construtivos do objeto bem como os cálculos de longitude foram considerados no intuito de proceder ao restauro e de entender o porquê da existência de tal parafuso ou tal engrenagem. Tal trabalho, pioneiro no País, deverá ser implementado em outros objetos do acervo, e fará parte de apresentação no presente congresso,

(As figuras e imagens da presente conferência serão apresentadas em CD ROM )





## **Metalurgia Andina: La Transformacion del Metal**

Luis Enrique Castillo  
Salavataggio Peru, Peru





# LA METALURGIA ANDINA

Luis Enrique Castillo Narrea  
[lejacn@hotmail.com](mailto:lejacn@hotmail.com); [citrino777@yahoo.es](mailto:citrino777@yahoo.es)  
PERÚ

El tema de la metalurgia Andina, la dividiré en tres temas para su mejor entendimiento:

1º Metalurgia: Es el proceso de la extracción del mineral hasta la transformación en metal.

2º La Orfebrería: Es la transformación del metal a objetos suntuarios y de culto.

3º La Historia de la Metalurgia: Hablaremos en esta parte de la evolución en el espacio - tiempo de la metalurgia en los Andes Sudamericanos, más vale decir, comprende los países de Colombia, Ecuador, Perú, Chile, Bolivia y Argentina.

## 1º LA METALURGIA:

El oro se obtuvo de los ríos en forma de lavados, en algunas ocasiones se obtenían sistemáticamente. La plata y el Cobre se obtuvieron en forma nativa o fundiendo las gemas.

Los yacimientos de oro eran de aluvión o de veta. Para el primer caso se utilizó la técnica del canalón, el que consiste en hacer una zanja acequia o canalón cerca de una corriente de agua y a lo largo de la base del barranco de gravas auríferas, profundizando hasta llegar al nivel del falso lecho de roca, donde se procede a cavar la superficie de la terraza llevando la arena y la grava al canalón, luego con la corriente de agua se irán separando los materiales de menor peso, mientras que los más pesados se van depositando en el fondo del canalón donde el oro y los minerales de hierro y plomo se asientan por su mayor peso, luego este material será lavado en una batea construida en madera y con formas adecuadas para cumplir su finalidad.

### 1.1 – ORO

Es un metal noble por excelencia su símbolo químico es Au; su número atómico es 79 y su peso atómico es de 196.967. Se presenta en yacimientos de dos tipos:

El *oro en minas* (depósitos filomianos): contenido en filones unidos a rocas de tipo granítico acompañado al cuarzo con o sin pirita u otros minerales. Y el *oro de placer* (depósitos dendríticos) en donde se encuentra en concentraciones de partículas auríferas, transportadas por las aguas y acumuladas en lugares donde la corriente disminuye su fuerza. El oro se presenta en polvo, chispas y pepitas de uno o más centímetros de diámetro. El oro es blando; se va gastando durante el transporte fluvial a medida que se aleja de la veta de origen.



## **1.2 – PLATA**

Es un metal blanco y brillante, dúctil, maleable y tenaz. Su densidad varía según el estado en el que se encuentre: fundido es de 10`48, laminado es de 10`62, estirado 10`48 y prensado 10`56.

Dureza: 2.5-3                      Peso específico : 10,5

La extracción de las menas de plata se da en yacimientos a flor de tierra y en las zonas oxidadas de vetas argentíferas. En ambos casos se usó el sistema de hoguera abierta, consiste en la quema de la vegetación para producir la fundición de la plata superficial, para los sulfuros de plata de los depósitos dendríticos y superficiales (plomo argentífero, argentita, entre otros) se realizó el minado a poca profundidad, cerca de los yacimientos de sulfuros había diversos tipos de hornos sencillos donde se separaban los minerales de plata por procesos metalúrgicos.

## **1.3 – COBRE**

Metal que tiene color rosado a rojo característico. Su densidad varía según el estado en que se encuentre: fundido 8`85, estirado 8`95 y forjado 8`90.

El cobre aparece entre los 1200 y 800 AC en el altiplano y norte de Chile. En los andes centrales se da en el formativo con Tablada de Lurin (Lima)

El cobre en los andes centrales se caracterizó por su alto contenido arsénico y antimonio y por proceder de vetas oxidadas. El mineral de cobre se fundía y separaba por procesos metalúrgicos sencillos.

## **1.4 – ESTAÑO**

Se encuentra contenido principalmente en la casiterita y como componente menor en la estannita ; en el altiplano boliviano se encuentran en óxidos y sulfuro .El estaño se uso para la fabricación del bronce a partir del imperio Wari en los Andes centrales y en los Andes centro sur a partir del periodo Tiahuanaco V .en esta época, el estaño junto al resto de metales se vuelve un importante elemento del expansión territorial y económica de los estados andinos

## **1.5 – PLOMO**

Metal gris azulado, dúctil maleable, poco tenaz y bastante blando. Su densidad: fundido 11`34, laminado 11`38 . Se determina el plomo con ácido nítrico al 10% dando un precipitado de color amarillo.

## **2ª - ORFEBRERIA ANDINA**

En los Andes, los metales desempeñan su rol principal en el dominio simbólico. Es así que los andinos pre-colombinos juegan con los dorados y plateados expresándolos y combinándolos con los sonidos y los reflejos que los metales producían.

*“La luna es nuestra madre Mama Killa, quien por ser madre lloró más que el Taita Inti, por eso es que las vetas son siempre largas y cuando se agotan comienza a brotar agua...”* (Abraham Valencia : 548)

La orfebrería pre-colombina, al parecer, estaba destinada a ser visualizada a la luz del sol o ala luz de las antorchas que iluminan al interior de los templos.

*“Cuando los enterraban solían a muchos ponelles en las manos, en la boca, en el seno y otras partes, oro y plata y bestirles ropas nuevas y, dentro, otras dobladas y chuspas y calsado y llautos, y en las endechas y cantos referían las cosas que hicieron notables, y a la de sus antepasados”* Fray Martín de Murúa fol 252V.

Los orfebres pre-colombinos elaboraron aleaciones binarias y ternarias de cobre, plata, platino y oro e inventaron una notable serie de procedimientos metalúrgicos y electroquímicos para platear o dorar objetos (de cobre o plata). Estas aleaciones metálicas son el resultado de continuos experimentos de las propiedades minerales.

Es así que los metales nativos como los obtenidos por procesos metalúrgicos tienen altas temperaturas de fusión, pero estas bajan significativamente en presencia de impurezas y de metales aleados.

METAL /ALEACION	PUNTO DE FUSION °C
Oro (Au)	1063
Plata (Ag)	960
Platino (Pt)	1764
Cobre (Cu)	1084
Bronce	950
Oro (Au 82 %) –	880
Cobre (Cu 18%)	
Plata (Ag 72%) –	779
Cobre (28 % Cu)	

- G. Petersen; 1970: 99 p. *Arqueológicas 12*

Estas aleaciones se obtuvieron fundiendo el metal de más alto punto de fusión en un crisol y se añade en forma sucesiva los otros minerales según el orden decreciente de sus respectivos puntos de fusión y vaciándolos para formar un lingote sólido.

## 2.1 – ALEACIONES

- **LA TUMBAGA:** Aleación binaria de cobre y oro. . El punto de fundición es mas bajo que el oro y la aleación, mas dura que cualquiera de sus componentes metálicos aislados y reproduce con precisión finos detalles decorativos. El punto de fundición es mas bajo que el oro y la aleación, mas dura que cualquiera de sus componentes.

- **ALEACION ORO CON PLATA:** Los orfebres andinos trabajaron directamente con las aleaciones naturales de oro con plata. No hay evidencias contundentes de la refinación del Oro. Pero en Colombia, afirman que lograron los indígenas pre hispánico la afinación del oro nativo: mezclando el oro agrio o de veta en arcilla y sal común y sometiendo este preparado a la acción del fuego; de esta forma se eliminaba metaloides y metales extraños que dificultaban su manipulación.
- **ALEACIONES DE COBRE:** El cobre es aleado con el estaño y el arsénico; Formando los famosos Bronces estañíferos y arsenicales. Hay dos centros de innovación : Los Andes del norte, que comprende las áreas de Ecuador y el norte de Perú; y los Andes del sur, abarcando el altiplano Perú-Bolivia, noroeste Argentina y el norte de Chile. En la zona norte de los Andes: se utilizó la aleación cobre arsenífero, convirtiéndose en la materia más usada a partir de los moches hasta los Incas. Esta aleación puede ser fundida y es excelente para la forja. Y en la zona sur se mezclo con el estaño, aparece en el horizonte medio con los Waris pero se difunde con el imperio incaico.

## 2.2 - TÉCNICAS DE DORADOS

La metalurgia pre hispánica es una industria de transformación de la superficie. Las técnicas de dorados se pueden dividir en dos categorías:

- Aquellas que depositan una capa de oro sobre la superficie de un metal de cualquier composición; entre estos tenemos: dorado por hoja, por fusión, por enchapado
- El dorado por reducción, que solo es efectivo con aleaciones que ya contienen oro y que consiste en quitar los metales menos nobles de la superficie del objeto dejando solo el oro.

### 2.2.1 - Dorado por lámina

Se aplica una lámina fina y maleable de oro mecánicamente aún núcleo de otro metal. Se puede calentar la pieza para que se produzca una interrelación entre los dos metales, creando así una conexión fuerte permanente.

### 2.2.2 - Dorado por Fusión

El metal por fundido se aplica a la superficie limpia de un objeto realizado en cobre o en aleación rica en cobre, se puede sumergir el objeto en un baño de oro fundido o a mano con un chorro.

### 2.2.3 - Dorado por reducción

Es por medio de la eliminación del metal – base, no deseado de la superficie de una aleación que contiene oro. Durante el proceso de martillado – recocido del metal laminado. Se debía estirar, por medio de un ácido suave, una capa pequeña de cobre, formada en la superficie del objeto. Esta reducción de cobre, formada en la

superficie del objeto. Esta reducción de cobre dejada una capa plateada con poco oro. Luego se procedía a la eliminación selectiva de la plata y deja la superficie rica en oro. Esto se lograba con un proceso parecido a la cementación (calentando la aleación, en un crisol de junco con sal y arcilla, y empapada en orín), o por un baño de ácido.

## **2.3 - TECNICAS DE MANUFACTURA:**

### **2.3.1 - Martillado o Laminado**

31- Expandir o estirar a delgadas láminas de metal mediante golpes sucesivos de martillos, dados sobre una superficie dura (yunque o tas) para ir adelgazándolo poco a poco hasta llegar al grosor deseado.

Gracilaso de la Vega, Lib. 2 cap. XXVIII: “...*Servíanse para yunque de unas piedras durísimas, de color entre verde y amarillo; aplanauan y alisaban unas con otras; teníanlas en gran estima por que eran muy raras. No supieron hazer martillos con cabo de palo; labrauan con unos instrumentos que hazen de cobre y latón; mezclando uno con otro; son de forma de dado, las esquinas muertas; unas son grandes, quanto puedan abarcar con la mano para los golpes mayores; otros hay medianos y otros chicos y otros prolongados, para martillar en cóncavo; traen aquellos sus martillos en la mano para golpear con ellos como si fueran guijarros...*”

### **2.3.2 - Técnica del Recopado**

Esta técnica es estrictamente para la elaboración de vasos. Estos vasos son elaborados de una sola lámina o disco de metal sin soldadura; mediante martillado ayudado por moldes o matrices de madera, y calentándolo según su necesidad.

### **2.3.3 - Técnica ala Cera Perdida**

El modelo de cera, se recubría de arcilla semilíquida se envolvía todo el conjunto con una gruesa capa de arcilla porosa o arcilla mezclada con carbón vegetal. Había que dejar un pequeño canal que atravesase la envoltura para que una vez caliente, la cera derretida pudiera salir hacia fuera. Cuando todavía la capa de envoltura estaba caliente por la acción del brasero, se vertía el metal fundido en el lugar que había ocupado la cera. Una vez frió, se rompía la capa y se extraía así el objeto, replica exacta del original. Esta técnica conocida por los mochicas y se utilizó profesamente para hacer las empuñaduras de los bastones ceremoniales y los adornos de cobre.

## **2.4 - TÉCNICAS DE UNIÓN**

Es juntar varias láminas de metal para dar forma a una pieza. Puede ser: Mecánica: sin calor y Metalúrgicas: donde se aplica una acción del calor y / o soldadura.

**Soldadura:** Es la unión de dos o mas piezas de metal que calzan perfectamente introduciendo entre ellas un metal fundido de relleno; la temperatura de fusión del metal de relleno debe ser significativamente más baja que la de las piezas que se unen; la unión se completa cuando el metal de relleno (el soldador) se solidifica soldando las partes. Existen diferentes clases de soldaduras: Soldadura autógena, soldante y fraguada.

## **2.5 - TECNICAS DE DECORACION**

### **2.5.1 – Recortado**

Obtenido la lámina de metal; teniendo el diseño establecido procederán a trazar el motivo, mediante un punzón (de metal) en ángulo de 45°.

Se procederá a recortar (la figura pre establecida) utilizando diversos cinceles (metal o lítico); martillando en el extremo proximal para que el impacto ayude a cortar la “chapa” metálica.

### **2.5.2 - Repujado**

Técnica decorativa, que consiste en la elaboración de figuras en relieve (alto y/o bajo) en una figura metálica; realizando mediante el golpe o presión de herramientas.

### **2.5.3 - Granulado**

Técnica que consiste en decorar una superficie metálica con pequeñas esferas unidas mediante soldadura.

Por ello, un trozo de metal, cuando se funde acaba convirtiéndose en un gránulo.

### **2.5.4 - Hilo Retorcido**

Técnica decorativa, que consiste en elaborar figuras con hilos de metal grueso.

### **2.5.5 – Satinado**

Son líneas entre cruzadas formando cuadrículas, para formar los fondos de las figuras planas para darles profundidad.

### **2.5.6 – Embutido**

Es dar cavidad o convexidad a una pieza a golpe de martillo y/o punzón, se puede utilizar moldes.

### **2.5.7 – Grabado**

Se plasman los diseños en el metal con un buril.

### **2.5.8 – Filigrana**

Técnica decorativa que consiste en que sus componentes son hechos de hilos de metal.

### **2.5.9 – Calado**

Cortar o recortar lámina de metal de acuerdo a figuras ya diseñadas con cincel en la parte interna del metal.

### **2.5.10 – Incrustación**

El metal ha sido taraceado para embutir otro material.

### **2.5.11 – Aplicada**

Elementos adheridos usando la soldadura.

### **2.5.12 - Móvil**

Decoración constituida por partes o piezas separadas.

### **2.5.13 - Cinabrio**

Es el sulfuro de Mercurio (HgS) de color Bermellón. De dureza 2 – 2,5 (escala de Mohs). Aplicaron sobre los diferentes objetos y figuras suntuarios y de culto. Ejemplo en la aplicación de las mascararas funerarias Sican.

## **2.6 - TECNICAS DE ACABADOS**

### **2.6.1 - Bruñido**

Técnica de acabado. “Suavizar la superficie de un objeto metálico frotándolo y compactándolo con una herramienta pesada, con frecuencia una piedra pulida...” H. Lechtman (1991)

### **2.6.2 - Pulido**

Se puede realizar con cualquier material corrosivo ( hematita?, agatas?) para que la lámina quede lisa y brillante.

## 2.7 - HERRAMIENTAS Y MATERIALES

Algunos fueron utilizados para realizar trabajos en frío; otros, para procedimientos relacionados con el fuego.

Algunas de las materias primas utilizadas para fabricar implementos necesarios en la elaboración de objetos son los siguientes:

3. **Carbón vegetal:** Fue empleada como combustible y mezclado con arcilla refractaria utilizada para hacer crisoles y núcleo, dando porosidad a los moldes.
  4. **Crisoles de arcilla:** Elaborados en arcilla refractaria, junto con el carbón vegetal, eran usados para fundir el metal.
  5. **Hornillas de fundición:** Son de arcilla de forma cónica con la parte superior adecuada para acomodar el crisol, y una prolongación central para insertar los sopladores.
- **Sopladores o toberas:** para avivar la flama mediante la exhalación de aire, elaborados en arcilla refractaria.
  - **Cera:** de abeja, combinado con resina. Se utiliza para cubrir el molde que va a ser reproducido en metal.
  - **Resina:** generalmente utilizada para darle cuerpo a la cera y hacerla más firme.
  - **Arcilla:** Para realizar moldes, crisoles, sopladores, hornillas.

Algunas de las herramientas que pueden mencionarse son las siguientes:

- **Martillos de piedra:** para golpear pepitas y convertirlas en delgadas láminas.
- **Cinceles de piedra:** para cortar imperfecciones y hacer incisiones.
- **Herramientas de hueso:** Confeccionadas de hueso de pescado y otros vertebrados. Utilizados para utilizar repujados, modelar núcleos y modelar cera.
- **Punzones de piedra:** para realizar perforaciones.
- **Cinceles de metales.** Elaborados en tumbaga, se usaron para modelar y cortar.
- **Piedras para pulido:** piedras pulidas por desgaste, utilizadas para remover pequeñas imperfecciones y producir el primer pulido del objeto.

### **3 - HISTORIA DE LA METALURGIA ANDINA**

El presente trabajo trata de enfocar de una manera concisa los diferentes estadios de la evolución de la metalurgia, orfebrería, cultura y sociedad antes de la llegada de los españoles. Debemos precisar que la metalurgia y orfebrería es originaria de ésta parte del mundo: América.

Los países que forman parte de éste estudio son:

- 7- Colombia
- 8- Ecuador
- 9- Perú
- 10- Bolivia
- 11- Argentina
- 12- Chile

Para ser más objetivos y didácticos vamos a dividir el presente trabajo en las siguientes secciones. Se debe aclarar que el estudio de cada etapa no puede ser tratada de manera aislada, ya que el nacimiento de la civilización se encuentra relacionada de forma muy fuerte, y también debemos precisar que las fronteras políticas son creaciones de la edad moderna.

“LOS INICOS DE LA METALURGIA”

#### **3.1 - WAYWACA: 1800 AC**

Es la primera evidencia de trabajo en oro, aparece en forma de 9 pequeñas láminas de metal finamente martilladas. La presencia de estas laminas de oro en los entierros de Muyu Moqo A, en Waywaca, nos indica que trabajaban el oro desde 1800 a.c. El descubrimiento de sus respectivas herramientas en el sitio mismo, nos permite afirmar que las láminas son de manufactura local. Estas son las evidencias metalúrgicas más antiguas de América que proceden de la sierra sur del Perú.

#### **3.2 - KUNTUR HUASI**

Esta ubicado en el cerro La Copa (San Pablo, Cajamarca). Este sitio fue excavado en diferentes periodos (1946, 1947, 1988 – 1990, 1994, 1996, 1997). En el último periodo fue excavado por la universidad de Tokio a cargo de Yoshio Onuki en donde desenterró ocho tumbas encontrando grandes piezas de orfebrería:

Tumba 1: Se ubica en la parte occidental de la plataforma central. Se encontraron una corona de oro (85 % de oro, 15% de plata), 46,5 cm., con 14 laminas del mismo material, cada una representando una cara humana las cuales cuelgan hexágonos recortados por medio de ganchos del mismo material. Además una pequeña lamina de oro (91 % de oro, 9 % de plata) en forma de aro, de 0.7 cm. de diámetro.



Tumba 2: Esta estructura se ubica a 1,3 mts. de la tumba 1 se encontraron una corona de oro (63 % de oro, y 37 % de plata); 2 placas de oro (73 % de oro, 27 % de plata), con diseño simétrico invertido de dos caras de perfil y garras de jaguar; Una nariguera de oro (76 % de oro, y 24 % de plata) en forma de hacha con diseño repujado representando a un jaguar; una nariguera de oro (79 % de oro, 21 % de plata) con un diseño central repujado representando a un rostro de jaguar con cuatro extremidades y dos serpientes.

Estas tumbas pertenecen a la fase Kuntur Huasi desarrollándose entre 800 – 500 a.c. los personajes de las tumbas pueden haber sido de los miembros mas rescatados de la organización socio religiosa del templo.

### **3.3 - TABLADA DE LURIN (950 AC)**

#### **“PRIMER ENCHAPADO DE COBRE CON ORO LAMINADO”**

Para la elaboración de sus objetos de metal utilizaron el cobre y el oro la existencia próxima al lugar de minas de cobre hace pensar una metalurgia básica local. Es así que se obtiene los materiales ya que parte del cobre utilizado en Tablada tiene porcentaje de plata como impureza en el área tres entierro numero seis escavado para el seminario de arqueología de la Católica en 1966. Este entierro es bastante importante solo tenia objetos de metal y parece corresponder al entierro de un metalurgo.

En lo referente a las técnicas de orfebrería utilizada para la obtención de placas, tenemos que la mayoría son de cobre laminado cubiertos por una lámina de oro por ambas caras. La forma mas simple para obtener estas laminas es martillándolas en frío, posiblemente con una piedra plana, sobre una superficie plana y dura. Una vez que tienen las dos planchas de cobre y oro cubren y unen a base de martillado las planchas de oro al cobre y después recién recortan la forma del objeto deseado.

“LA APACION DE LAS GRANDES SOCIEDADES: 1200 A.C. – 100 D.C.”

### **3.4 – CHAVIN**

Muelle considera que “En las postrimerías del periodo Chavin parecen haberse ya vaciado oro fundido” y que “Colombia puede haber sido el foco de difusión ya que en el Perú hay preferencia por el laminado y soldadura” Muelle 1965 Pag. 6.

A su vez T. Galvéz indica que los objetos chapines no han sido unidos por soldadura, sino que han enrollado y los bordes se han doblado con cinta de oro en forma de grapas por la cara interna, teniendo que emplear como base un listón de madera (T. Galvéz: 1956: 180).

### **3.5 – LA TOLITA – TUMACO**

Esta sociedad se desarrolla entre los 500 a.c. y 500 d.c. su área nuclear se encuentra al sur de Colombia y el noroeste del Ecuador, su área cultural involucró asentamientos dispersos a lo largo de 500 km. Del Litoral Pacífico.

La gran especialización en la Isla La Tolita es la metalurgia; sobre todo el oro y el platino. Los objetos de metal se combinaron con las piedras preciosas como las esmeraldas, jade y lapislázuli. Las fuentes de oro se hallaron en los ríos, lavando las arenas de los cauces. El sistema que permitió elaborar el oro y los platinos se conocen como sinterización, que consistía en convertir las diminutas partículas de oro y platino en láminas mediante el sucesivo martillado y recalentamiento, las áreas de cada metal se expanden y se juntan. La Tolita fue un centro ceremonial especializado en la producción de objetos de metal, cerámica y otros.

### **3.6 - VICUS**

La metalurgia Vicús se basó fundamentalmente en el uso del cobre, que sirvió como base en las aleaciones y la obtención de los dorados. Los maestros orfebres recurren a dos técnicas de dorado superficial:

La técnica de enchapado de reposición electroquímica consiste en depositar una capa de oro sobre el cobre, sumergiendo el objeto a dorar en una solución acuosa de minerales corrosivos y el oro disuelto; se calienta hasta los 500 u 800° C por un tiempo determinado. La lámina de cobre servía de ánodo y cátodo. Con este procedimiento se logra una capa fina de oro (0.008mm de espesor).

### **3.7 - QUIMBAYA**

La orfebrería Quimbaya presenta un alto grado de perfección en el desarrollo de técnicas metalúrgicas como la cera perdida, en el realismo y proporción de sus formas, en la sencillez y elegancia de su decoración.

100 D.C. – 600 D.C.

### **3.8 - NAZCA**

Los objetos provienen de las envolturas de las momias; cada una de ellas contiene las pertenencias de un solo individuo y aportan algunas indicaciones sobre el estatus que la persona llevó en vida. La momia 310 del sitio Wari-kayan (Necrópolis Nazca) fue enterrada con dos diademas, diferentes discos en cada orejera, dos brazaletes, tiras de oro laminado en las mejillas, un hemisferio doblado de oro y diversos trozos de metal laminado colocados en la boca. En la momia 253 de dicho lugar había un pequeño bulto de tejido muy cerca del cuerpo que contenía 16 miniaturas de metal laminado: discos, narigueras, diademas y brazaletes. Estos diseños son copiados o están representados en la iconografía de la cerámica.

### **3.9 - MOCHE**

( 200 D.C. Aprox hasta 750 D.C.)

Hubo dos zonas de Moche bajo una sola identidad política como lo demuestran las últimas investigaciones: Moche Sur (desde Huarmey hasta El Valle Chicama), Moche Norte (desde El Valle Chicama hasta Lambayeque y el Alto Piura).

El trabajo de orfebrería estaría ligado a los complejos de los templos, realizado por orfebres especializados, conocedores de todas las técnicas necesarias y posiblemente bajo la supervisión de un sacerdote o shamán para elaborar los objetos, que debían ajustarse a ciertos patrones o temas pre determinados por ser objetos tanto de culto como de estatus.

Los Moche mostró un alto grado de desarrollo, y a su vez experimentaron con nuevas técnicas. Trabajaron el oro, la plata y el cobre y aleaciones de estos tres metales logrando diversos tipos de dorado y plateado con una predilección por los contrastes de color en las superficies, lo que hace suponer que conocían las técnicas utilizadas en Vicús y en Frias. Doraron el cobre por enchape, por baño, y por reducción o enriquecimiento de una aleación binaria o ternaria. La pieza por lo general se formaba mediante láminas trabajadas por separado y luego unidas mediante soldadura, grapas o lengüetas. Soldaron por presión con martillado en caliente; por unión mediante fusión y utilizaron, probablemente por primera vez, una aleación como soldante (unión metalúrgica), disminuyendo así el punto de fusión. Fueron artífices de la unión de dos metales, principalmente oro y plata, en narigueras. Dominaron el vaciado en molde y crearon figuras compuestas con gran detalle.

Utilizaron el trefilado, elaborando hilos de oro y plata de diversos grosores, y filigrana, aunque no en gran escala. Se supone que conocieron el granulado pero no lo utilizaron frecuentemente.

Decoraron narigueras y orejeras con mosaicos y pequeñas figuras tridimensionales de una exquisita ejecución, proporción y detalle, utilizando para esto conchas y minerales de colores contrastantes, siendo un ejemplo las orejeras del Señor de Sipán.

Utilizaron diversas técnicas simultáneamente creando así contrastes de superficie. Es de mencionar orejeras con lentejuelas, narigueras con lentejuelas y aplicaciones de mascaritas y diseños zoomorfos, repujados y calados.

La perfección de facciones en las máscaras es de resaltar, aunque no son retratos específicos de personas, destacándose la función y pudiendo ser repetitivas, apareciendo en diversos tamaños y adosadas a diferentes objetos.

Mediante la utilización de láminas ejecutaron coronas, tocados, narigueras y grandes láminas en forma de media luna, entre otras cosas.

Contaron con una gran variedad de cinceles y herramientas de diversos tamaños de cobre, cobre dorado, cobre o bronce arsenical, piedra, oxido de hierro y minerales, madera y hueso.

### 3.10 - RECUAY

El estilo Recuay tiene un diseño artístico característico por ser vibrante, y es conocido principalmente por colecciones de cerámica de caolín que datan aproximadamente 100 A.C. a 500 D.C.

El área de la cultura Recuay está localizada en el área del callejón de Huaylas y a la cabecera del río Santa. Esta es una reminiscencia de la técnica magistral del estilo Moche que es su iconografía: serpientes, felinos y cóndores son el motivo común. Pequeños trabajos metalúrgicos son conocidos por ejemplo: La corona Recuay es un ejemplo muy fino de trabajo en oro ancestral, esta consistente de una banda de aleación de oro de cerca de 5,5 cm. de alto y casi 0,2 mm. de espesor. El diseño dentro de la corona es más bien similar al patrón textil de la región cultural paracas-nazca. La corona es hecha con una aleación de oro nativo. Esta banda tiene una inusual apariencia mate con algunos gustos que dificultan el ordenamiento para su caracterización. La cabeza, la cual tiene un parecido a una serpiente es en realidad un zorro. La cabeza tiene dos aros elípticamente agrandados para insertar los ojos de turquesa, la boca del animal es unido hacia la cabeza con 4 grapas: 3 sobre una lámina de oro arriba de la boca y una debajo

La boca en si esta completada con cuatro partes de aleación de oro representando dientes arriba y abajo de la mandíbula sostenido en tres pequeñas partes dentro de una lamina de oro formando la base y el paladar de la boca. Los dos colmillos de aleación de cobre están unidas ala mandíbulas adelante y una lengua de oro serpentiforme resaltando entre los colmillos: Todos estos componentes aparecen en forma original a la pieza y no hay evidencia de una reciente unión de cualquier elemento extraño.

Estos componentes de dientes aserrados están plateados y sin análisis serían mal interpretados por plata o aleación de cobre plateado. La micro estructura revela una abundante matriz trabajada en la cual ha ocurrido una disolución distensiva del listón de platino. Resultando una muy buena dispersión de partículas de platino. La exitosa dispersión de los gránulos platinados remanentes y la disolución de algunos platinos dentro de la matriz de oro es el responsable de la coloración plateada del resultado de la aleación. No todos los compuestos de oro platinado producirán una coloración plateada. Hay una fuerte semejanza entre la micro estructura de esta lamina de esta aleación de oro platinado y estos son oriundos de la área cultural La Tolita – Tumaco cruzando la frontera Colombia ecuatoriana el Platino no puede ser moldeado por los indios precolombinos y fue sinterizado con oro produciendo el primer polvo del mundo metalúrgico. El principal sitio La tolita es idea para haber sido largamente abandonado después del 800 D.C. hasta la fecha de este objeto Recuay, desde el I hasta V D.C. representa un periodo cuando la metalurgia del platino fue bien desarrollada en estas áreas de Ecuador y Colombia. Aunque hay a falta de evidencias desde Perú hasta la extensión por lo cual el platino fue utilizado por una cuenta de fuentes colombianas de literatura geológica pueden ser referidas a ( scot bray .....

Estos componentes de aleación de platino representan la extensión mas hacia el sur del uso del platino en la antigua orfebrería sudamericana hasta hora grabada sin embargo el grupo cultural Recuay esta al menos mas allá al norte de la

parte de Perú y es un largo camino de La Tolita y las zona de Esmeralda - Tumaco en la cual la aleación de platino son frecuentemente encontradas.

### **3.11 - CALIMA**

Se encuentra ubicado en la región del alto Río Calima (Colombia). En su orfebrería llama la atención el gran tamaño de los objetos en oro de alto quilataje, decorado con grandes máscarones de narigueras y orejeras colgantes, las diademas y las estilizaciones de animales. Pequeñas y complicadas figuras sirven como remate de los alfileres, que son obras maestras de la fundición a la cera perdida.

### **3.12 - TOLIMA**

El territorio de esta sociedad se ubica en la parte norte del Dpto. de Tolima (Colombia) en los valles regados por los ríos: Saldaña y Coello. Es rico en minas de veta y aluvión. La abundancia del oro de aluvión contribuyó al desarrollo de su orfebrería. Elaboraron sus piezas por fundición a la cera perdida, en oro de buena ley. Son comunes las estilizaciones de aves y murciélagos, como también, la esquematización plana y angular de la figura humana.

### **3.13 - SINU**

La zona arqueológica Sinu corresponde a la región geográfica que comprende las Hoyas de los ríos: Sinu, San Jorge y Henchí. Sus templos fueron adornados con ídolos de oro y las tumbas provistas de rico ajuar funerario. Los trabajos de oro Sinu dan prueba de la pericia de los artífices en la elaboración de orejeras en forma de abanico utilizando la filigrana fundida o falsa filigrana. En la decoración son frecuentes los relieves filiformes, trenzado y continuos, los mismos que las representaciones de saurios y aves.



**Patrimônio cultural em ouro e prata : técnicas de  
fabricação de objetos e origem dos metais**

Dra. Maria Filomena Guerra  
Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France,  
França





# PATRIMÔNIO CULTURAL EM OURO E PRATA : TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO DE OBJETOS E ORIGEM DOS METAIS

Maria Filomena Guerra

Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, UMR 171 CNRS, Palais du Louvre – Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand 75001 Paris, França, [maria.guerra@culture.gouv.fr](mailto:maria.guerra@culture.gouv.fr)

## - **Resumo**

A análise de objetos arqueológicos e museológicos fornece informações preciosas sobre as técnicas de fabricação utilizadas pelos antigos artesãos, sobre os circuitos comerciais explorados pelos nossos antepassados e sobre o estado de conservação dos objetos. Devido à raridade, à fragilidade e ao tamanho reduzido de alguns desses objetos, os problemas ligados ao seu estudo são acentuados pela necessidade de efetuar análises não destrutivas. Nesta situação encontram-se, na grande maioria dos casos, os objetos em ouro e prata, isto é as jóias, as moedas e outras peças de ourivesaria,

As técnicas de análise utilizadas para o estudo da ourivesaria antiga e em numismática são muito variadas e dependem da questão a tratar. Certas técnicas fornecem detalhes dos objetos, como a microscopia óptica e a microscopia eletrônica ou ainda a radiografia, outras fornecem a composição elementar ou isotópica das ligas utilizadas para fabricar esses mesmos objetos. Enfim, outras técnicas permitem o estudo da estrutura da liga e assim das condições metalúrgicas escolhidas pelos artesãos para o seu fabrico.

Neste trabalho são apresentados diversos estudos de objetos, quer em ouro quer em prata. É também dada uma idéia geral sobre as técnicas de análise mais correntes no estudo dos metais do patrimônio assim como a contribuição de cada uma dessas técnicas neste campo.

## - **Abstract**

The analysis of archaeological and museum objects give important information on the manufacture techniques used by ancient craftsmen, on the past commercial routes and on the conservation of the objects. The rarity, fragility and small size of some objects increase the problems connected to their analysis by requiring non-invasive analysis. We can find in this case most of the gold and silver base objects, which means jewelry and coins.

A wide range of analytical techniques is proposed for the study of ancient jewelry and coins. Their choice depends on the question to be considered. Several of these techniques provide details on the objects, such as optical microscopy and scanning electron microscopy or still radiography, while others provide the elemental and/or isotopic composition of the alloys. At last, other techniques allow the study of the



structure of the alloy, which means the metallurgical conditions chase by the craftsman to fabricate the objects.

Several examples concerning the study of gold and silver base objects are considered in this work. After these examples an overview of the main analytical techniques used in this field of research is given as well as an idea about their contribution to the understanding of cultural heritage objects.

**Palavras-chave:** ouro, prata, análise, proveniência.

## **Introdução**

Tal como o cobre, o ouro é um dos primeiros metais trabalhados pelo Homem. Metal nativo, a sua ductilidade e maleabilidade permitem que seja trabalhado por martelagem mesmo antes do aparecimento da metalurgia, isto é da introdução da fusão e de outros tratamentos térmicos aplicados ao metal. Contrariamente ao ouro, a prata ocorre em geral associada a minérios de chumbo, como a galena e a cerussite, ou sob a forma de, por exemplo, cerargirite (AgCl) e argentite (Ag<sub>2</sub>S). A sua exploração necessita assim de conhecimentos específicos sobre a extração e tratamento do minério.

Para fabricar um objeto em liga de prata ou em liga de ouro é necessário passar por diversas etapas: exploração do minério, extração do metal, purificação do metal, mistura do metal com outros metais para obter uma liga e, enfim, manufatura do objeto. Esta última etapa pode ser mais ou menos complexa conforme o objeto que se pretenda realizar. Com efeito, podem ser incluídos manufatura do objeto as fases seguintes: os eventuais tratamentos térmicos (ligados à, por exemplo, martelagem a frio e recozimento); a fusão e moldagem (por exemplo, com cera perdida), a soldadura, a douradura e outros tratamentos de superfície, a decoração (filigrana, granulação,...), etc.

O estudo dos objetos do património cultural deve entrar em linha de conta com todos aspectos citados. No entanto, na grande maioria dos casos, as questões mais correntes estão ligadas à forma como uma jóia foi realizada ou à qualidade de uma moeda. Apenas em alguns casos, sobretudo em numismática, isto é no caso de uma disciplina relacionada com a história econômica, se pretende identificar a origem do metal e assim traçar os antigos circuitos comerciais deste material.

As técnicas de análise disponíveis atualmente no domínio do património são muitas. De uma forma geral, elas dividem-se em técnicas elementares, isotópicas e estruturais (Guerra e Calligaro 2003). No caso dos metais, a estrutura é fornecida pelas técnicas de metalografia.

Algumas das técnicas de análise acessíveis para o estudo dos metais são destrutivas, outras são virtualmente ou totalmente não destrutivas. A seleção de uma técnica de análise ou, como se passa na maioria dos casos, do conjunto de técnicas de análise a utilizar para o estudo de um objeto, passa pelo tipo de questão posta, mas também pela necessidade de realizar ou não uma análise não-destrutiva. Na tabela 1 indicamos, para as três grandes famílias de técnicas de análise dos metais, quais os seus campos de aplicação. Apenas os métodos elementares possibilitam o estudo das técnicas de fabrico do objeto e da proveniência do metal de um modo totalmente não destrutivo.

	elementar	isotopica	metalografica
técnica de fabrico do objeto	x		x
proveniência do metal	x	x	
destrutivo	x	x	x
não-destrutivo	x		

Tabela 1: Tipos de análise dos metais do patrimônio e seu campo de aplicação.

Para cada tipo de análise podemos citar várias técnicas (Guerra e Gondouneau 1998 e Guerra 2005). Essas técnicas devem ser adaptadas ao estudo de objetos preciosos e, por vezes, em mau estado de conservação. No entanto, as técnicas mais utilizadas no campo dos materiais do patrimônio pertencem ao grupo da análise elementar. Com efeito, as análises metalográfica e isotópica, praticadas sobre pequenas amostras, determinam, respectivamente, apenas a técnica de fabrico do objeto ou apenas a proveniência do metal, enquanto as análises elementares podem ser completamente não-destrutivas e providenciar informações quer sobre as técnicas de fabricação dos objetos quer sobre a origem dos metais utilizados.

Nos capítulos seguintes, após a apresentação das técnicas de análise mais utilizadas no caso dos metais antigos, apresentamos alguns exemplos de aplicação dessas técnicas ao estudo de ourivesaria e moeda.

## **Técnicas de análise**

No caso dos metais antigos e, sobretudo, no estudo de objetos de ourivesaria e de moedas, as técnicas mais utilizadas continuam a ser atualmente a fluorescência de raios X (XRF), geralmente com sistemas portáteis equipados de tubos de raios X, e a microscopia eletrônica de varrido equipada com um sistema de detecção de raios X (EDS-SEM), que fornece imagens detalhadas dos objetos e a sua composição elementar. Com efeito, um estudo recente sobre as publicações dos últimos anos nas revistas mais importantes de arqueometria (*Journal of Archaeological Sciences*, *Archaeometry*, *Revue d'Archéométrie*, etc.) e nas atas de colóquios sobre este tema, mostra, por um lado, que um terço da literatura é consagrada às cerâmicas e um quarto aos metais, e, por outro lado, que as técnicas que emergem são o XRF e o SEM com ou sem sistema EDS associado (De La Aleja e Montero 2004).

De um modo geral, podemos dizer que são as técnicas à base de raios X que prevalecem no campo dos materiais do patrimônio. Além das duas já citadas, fazemos referência à técnica PIXE, que utiliza feixes de partículas obtidos em pequenos aceleradores de tipo van de Graaff (Guerra e Calligaro 2004), e à técnica Sy-XRF que utiliza feixes de fótons obtidos em síncrotrons. A primeira conhece já há alguns anos um certo sucesso neste campo graças à sua total não destrutividade, aos seus bons limites de detecção e às possibilidades ligadas à extração de feixe, à cartografia elementar, aos micro-feixes e à associação simultânea de diversas outras técnicas de análise que fornecem informações complementares (por exemplo, PIGE e RBS). Quanto à segunda técnica, ela emerge no campo da arqueometria, graças ao fato de possuir as mesmas possibilidades analíticas da técnica PIXE, mas

atingindo em muitos casos para os metais, limites de detecção superiores de mais de uma ordem de grandeza. A figura 1 mostra, no caso das ligas de ouro, os limites de detecção desta técnica (Guerra e al 2005). Os bons limites de detecção são obtidos, sobretudo, graças à utilização de feixes monocromáticos, por vezes de energias elevadas que podem atingir quase 100 keV como em BESSY II (Berlim, Alemanha).

Além das técnicas já citadas, outras são utilizadas com mais ou menos sucesso nos estudos de ourivesaria e numismática. No caso da determinação dos elementos traço destaca-se a técnica à base de um plasma indutiva (ICP), associada quer à espectrometria de massa (MS) quer à espectrometria de emissão (AES). A primeira necessitando de uma amostra mais reduzida e possuindo melhores limites de detecção (veja-se a figura 1), aliás, inigualáveis por outras técnicas atuais (Gondonneau et al 2001). A técnica ICP-MS permite a associação de uma ablação laser, o que reduz ainda mais a amostra necessária (Gondonneau e Guerra 1999). Atualmente, novos lasers estão disponíveis para esta técnica assim como a associação de multi-colectores que permitem determinar, além das concentrações elementares, as razões isotópicas de certos elementos como o Pb, o Sn e o Os (Clayton et al. 2002, Niederschlag et al 2003, Junk e Pernicka 2003). Esta possibilidade alargará, talvez, a aplicação do ICP-MS aos estudos de proveniência de diversos metais. É assim possível que num futuro próximo, no domínio dos metais do património e no caso da análise isotópica, a técnica ICP-MS seja totalmente substituída pela técnica LA-MC-ICP-MS, que não necessita da morosa separação química do elemento a medir.

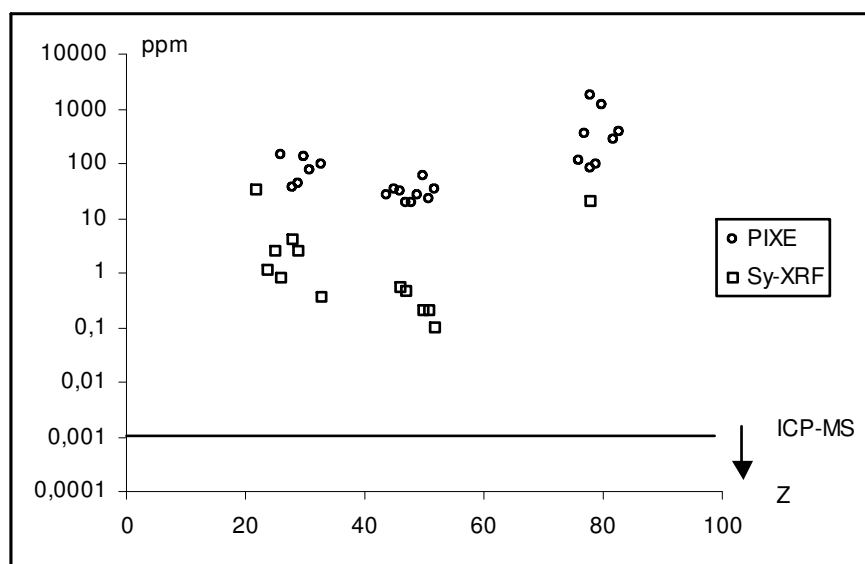


Figura 1: Limites de detecção PIXE e Sy-XRF para os elementos traço de uma liga de ouro. No caso do PIXE um feixe de 3 MeV de prótons e de 30  $\mu\text{m}$  de diâmetro são utilizados, além de dois detectores de Si(Li), um deles com um filtro de 75  $\mu\text{m}$  de cobre. No caso do Sy-XRF um feixe de fótons incidentes de 33 keV e de cerca de 12 keV de energia são utilizados, além de um detector de Si(Li).

Os limites de detecção da técnica ICP-MS correspondem apenas à flutuação do ruído de fundo no plasma.

Deve, no entanto, tomar-se em linha de conta o fato que se as razões isotópicas dos elementos, como o Pb, são aplicáveis ao estudo de objetos em prata, no caso do ouro esta técnica apresenta certas dificuldades. Por exemplo, devido aos baixos teores daquele elemento nas ligas de ouro, a medida do isótopo 204 é problemática. Com efeito, os ouros aluviais, que prevalecem na antiguidade, apresentam teores bastante baixos de Pb, em geral inferiores a 100 ppm e muitas vezes a 50 ppm.e menos (Antweiler e Sutton 1970). Recorde-se que as medidas isotópicas necessitam da destruição de uma amostra e que são assim pouco apropriadas para o estudo de pequenos objetos.

Até agora apenas citamos técnicas que permitem o estudo da liga que compõe a base do objeto. No entanto, outras técnicas fornecem informações sobre, por exemplo, a sua superfície. Destaque-se neste caso a técnica de Rutherford Backscattering (RBS) que fornece a composição elementar das primeiras camadas. Ela utiliza feixes de partículas carregadas obtidas em pequenos aceleradores de partículas para o estudo de pátinas e de certas corrosões. As técnicas estruturais de difração de raios X (XRD) e de micro-espectrometria Raman ( $\mu$ -Raman) fornecem informações complementares sobre os compostos que se encontram ao nível das primeiras camadas dos objetos. Cite-se ainda a técnica SEM-EDS que, como referido, fornece a morfologia do objeto e a composição elementar dos detalhes estudados (ela pode ser substituída pela microscopia eletrônica de transmissão, TEM, para detalhes de menor dimensão)

Refira-se ainda que certas técnicas são portáteis, o que permite o estudo *in situ* dos objetos. Neste caso encontram-se o XRF, o XRD e o  $\mu$ -Raman. Enfim, um pequeno número de publicações utiliza certas técnicas de análise que não foram até agora citadas por serem pouco utilizadas neste domínio de investigação ou então porque tendem a ser substituídas atualmente pelas técnicas emergentes. Neste caso encontram-se, por exemplo, as técnicas de ativação nuclear com nêutrons ou com feixes de partículas carregadas. Citemos assim apenas a técnica de ativação protônica, com feixes de 12 MeV obtido em aceleradores de tipo ciclotron, que é utilizada em alguns dos exemplos referidos nas secções seguintes. Esta técnica determina a concentração dos elementos majoritários e de cerca de 12 elementos traço com limites de detecção da ordem do ppm (Meyers 1969, Guerra e Barrandon 1998, Guerra e Gondonneau 1998). Apesar de para a prata a medida destes elementos requerer cerca de duas semanas e para o ouro cerca de um mês, a análise é totalmente não destrutiva, mas implica a indução de radioatividade no objeto.

#### - **Técnicas de fabricação dos objetos**

Como já referimos, as técnicas de fabricação dos objetos podem referir-se aos metais utilizados ou ao objeto propriamente dito (Armbruster e Guerra 2003). Os estudos são assim diferentes e podem mesmo requerer a execução de experimentações. Por outro lado, a moeda é tratada geralmente à parte. Com efeito, os objetos de ourivesaria são compostos de várias partes e são decorados, o que significa que certas técnicas são inexistentes no caso da moeda. Além disso, a numismática está muito ligada à história econômica e refere-se assim a um domínio histórico bastante específico.

Sem pretender varrer todas as situações possíveis no caso dos objetos do patrimônio, optamos por apresentar um pequeno número de exemplos que ilustram alguns dos diferentes aspectos das investigações praticadas neste campo.

- *A liga*

Para obter a(s) liga(s) necessária(s) ao fabrico de um determinado objeto ou moeda, os metais que a compõem devem ser misturados nas proporções convenientes. Para obter esses metais, é necessário passar por diversas fases de tratamento desde a extração do minério até à purificação do metal. Se as técnicas de extração são conhecidas para os períodos modernos, elas são pouco conhecidas para as épocas antigas. Esta é a mesma situação encontrada para as técnicas de purificação do metal.

No caso do ouro, o tratamento do minério requer, sobretudo, o tratamento do quartzo aurífero ou do metal de aluvião. A partir de vestígios arqueológicos encontrados em certas minas, é possível reconstituir a cadeia de tratamento de certos minérios. Encontram-se neste caso as famosas minas gaulesas da região do Limousin (França) que produziram quartzo aurífero. Foi assim possível identificar as diversas fases da cadeia de tratamento do minério e do metal até à elaboração do lingote (Cauuet 1991).

Por outro lado, devemos entrar em linha de conta com a purificação do metal. No caso do ouro e da prata temos acesso a vários processos metalúrgicos como: cupelação, cementação, amalgamação, etc. (por exemplo, Craddock 2000 e Craddock et al 2005). De um modo geral, para certas épocas é possível encontrar textos que nos indicam de uma forma mais ou menos obscura como se praticavam aquelas técnicas. No entanto, é difícil saber exatamente a que produtos os autores fazem referência e como eram praticados os tratamentos térmicos. Resta então ao investigador a experimentação, isto é, a simulação desses processos com vários produtos, utilizando as várias possibilidades de tratamento, conforme a técnica que se pretende abranger.





Figura 2: Simulação da técnica de cementação para a purificação de ouro e de prata: (1) alguns dos cadinhos com os diferentes cimentos; (2) preparação dos cadinhos para o tratamento térmico; (3) tratamento térmico e abertura de um cadinho após cozimento.

Na figura 2 podemos observar uma tentativa de reconstituição da técnica de purificação da prata e do ouro por cementação, que efetuamos em colaboração com N. Thomas do INRAP (Institut national de recherches archéologiques préventives). Foram experimentados vários cimentos a partir de receitas medievais, sobretudo misturas de tijolo, sal comum, vinagre e urina, entre outros. Os cadinhos foram fabricados para a ocasião. Após serem submetidos a temperaturas que rondam os 900 °C, as lâminas de metal que pretendíamos purificar foram retiradas dos cadinhos e analisadas por intermédio da técnica PIXE e SEM-EDS (Thomas et al 2005). Na figura 3 podemos observar, para uma das lâminas de prata, o sucesso do processo de cementação que permitiu passar de uma quantidade de prata de 78 % a 94 %. Esta purificação é obtida por perda do cobre nas primeiras camadas da lâmina metálica.

	% Ag	%Cu
Antes da cementação	78,1	21,2
Depois a cementação	93,8	5,6

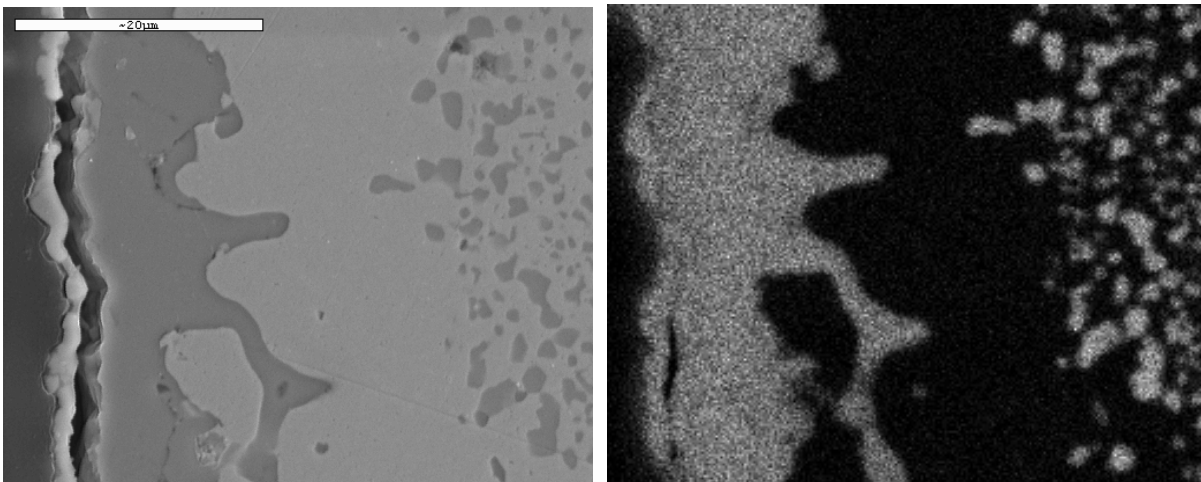


Figura 3: Imagem da secção de uma lâmina em liga de prata refinada pela técnica de cementação representada na figura 2. A cartografia elemental ao SEM-EDS da prata mostra a perda de cobre à superfície. As concentrações medidas por PIXE para a liga antes e após a purificação ilustram neste caso o sucesso da cementação com a passagem de uma concentração de 78.1 % a 93.8%.

Outros estudos por experimentação estão atualmente em curso ao C2RMF sobre as ligas de ouro e prata. Citemos a possível perda de elementos traço quando o metal é re-utilizado e, por vezes, re-purificado, ou ainda a análise de pepitas de ouro aluviais (depósito secundário) e de quartzo aurífero (depósito primário) de uma mesma região mineira que, após fundição, nos permitirão de compreender o mecanismo mina-objeto. A estes estudos junta-se a fabricação de pequenos lingotes por intermédios das cadeias de extração e tratamento reconstituídas a partir de vestígios arqueológicos. Esperamos com estes projetos avançar os conhecimentos sobre o tratamento do metal na antiguidade e na época medieval.

#### - *A moeda*

Como referimos, a moeda é um caso particular dos objetos em metal precioso. Com efeito, é realizada a partir de um disco metálico, ou flan monetário, obtido por fusão e moldagem ou por fusão e laminagem. Esse disco é em seguida cunhado, por estampagem, a quente ou a frio.

A análise em numismática fornece informações que são complementares das obtidas pelos estudos metrológicos e tipológicos de um conjunto de moedas. No entanto, a técnica de micro-medida, que emerge atualmente no campo dos materiais do património, poderá trazer no futuro informações fundamentais neste domínio de investigação. Na figura 4 podemos observar a medida topográfica de um “napoleão”, moeda de ouro francesa, e o perfil de superfície correspondente à região assinalada. Podemos assim identificar a forma das marcas deixadas pela estampagem e as dimensões exatas de cada pormenor observado. Estas dimensões permitirão a comparação de cunhos e de técnicas de cunhagem.

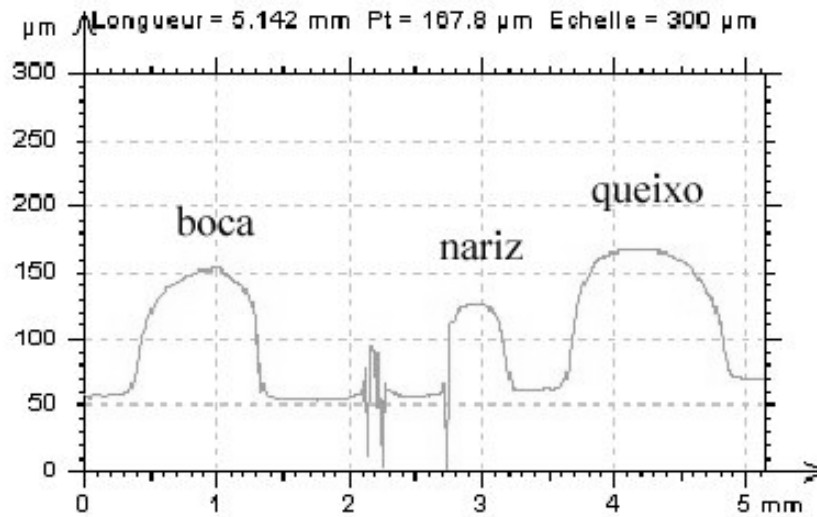
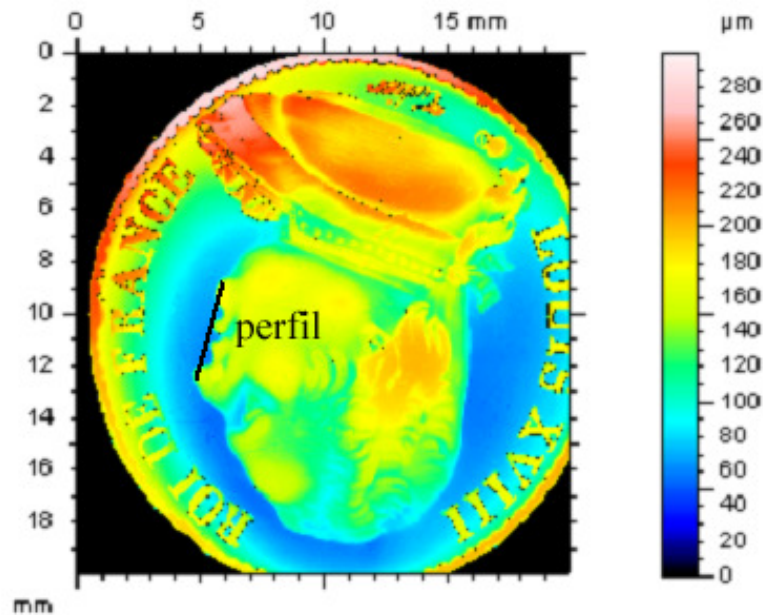
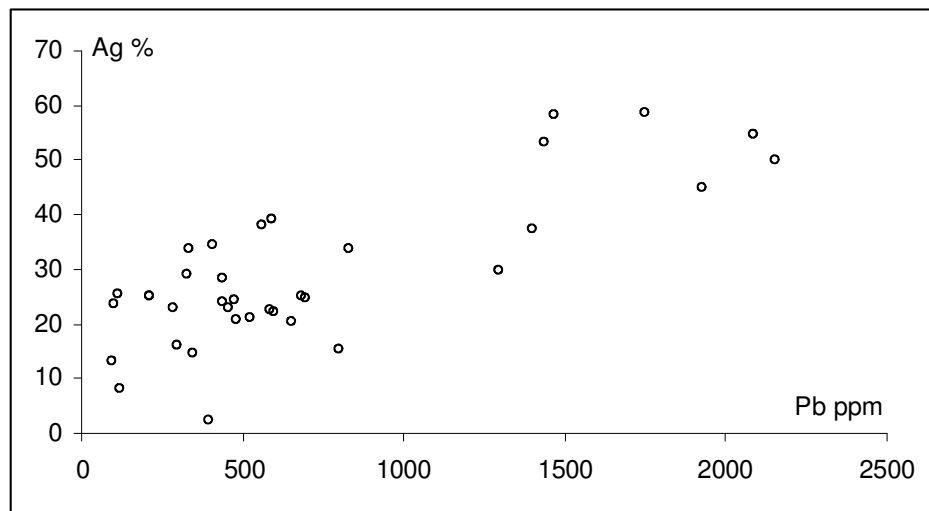
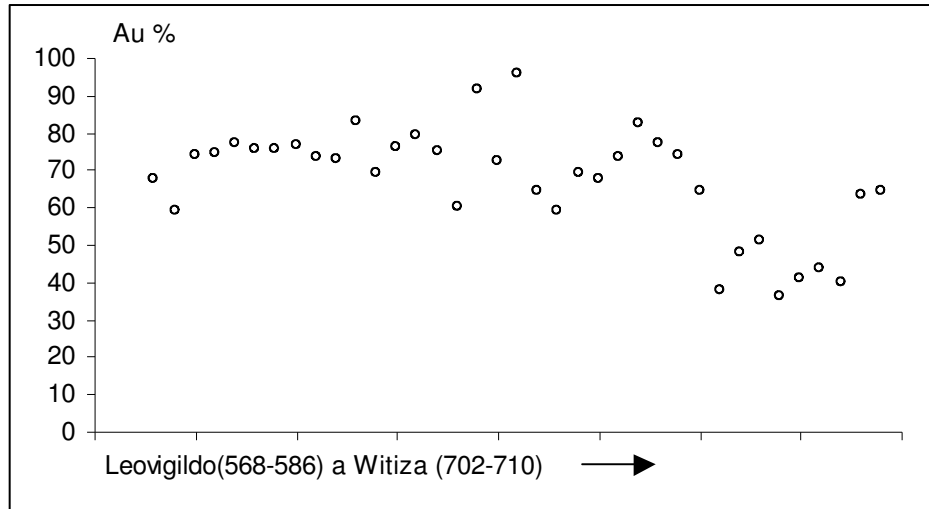


Figura 4: Medida obtida por micro-topografia de um “napoleão” de ouro (moeda de 20 francos emitida em França após a lei do 17 germinal de 1802) e perfil de superfície numa região selecionada entre o nariz e o queixo da esfinge. As dimensões dos relevos correspondentes ao queixo, ao nariz e à boca, variam entre 80 e 120  $\mu\text{m}$  de altura.

Mesmo se as questões mais comuns no campo da numismática tratam a evolução do título da moeda, a sua desvalorização e a identificação da liga utilizada, a origem e proveniência dos metais amoadados são de grande interesse neste campo de investigação, visto tratar-se de um objeto totalmente controlado pelas instâncias do poder. Esta última questão, sendo comum a todo o tipo de objetos, é tratada no capítulo seguinte sobre a proveniência dos metais.





- Figura 5: Representação da concentração de alguns dos elementos medidos por ativação protônica nas moedas de ouro visigóticas cunhadas na Península Ibérica entre 568 e 710: (1) desvalorização da moeda; (2) correlação entre a prata e o chumbo.

Na figura 5 observamos um dos casos mais típicos de evolução do título de moeda de ouro cunhada na Península Ibérica. Trata-se dos tremisses emitidos pelos Visigodos entre 568 e 710. É evidente a desvalorização observada ao longo dos reinados, até que, em 711, os Árabes tomam enfim posseção do território (Guerra 2000). A liga ternária utilizada para cunhar a moeda de ouro visigótica (Au-Ag-Cu) é desvalorizada, sobretudo, por adição de prata. Este elemento pode atingir nos últimos reinados uma concentração de quase 60 %. Nesta mesma figura podemos observar uma correlação que parece desenhar-se entre as concentrações de prata e de chumbo. Este fato tende a mostrar que a prata provém de um minério de tipo galena.

- *A ourivesaria*

Além da determinação das ligas utilizadas no fabrico das diversas partes constituintes das peças de ourivesaria, a observação e identificação das técnicas decorativas e das técnicas de soldadura são fundamentais para o conhecimento dos objetos antigos. Nessas técnicas incluem-se: a gravura, o repuxado, a cinzelagem, a estampagem, a douradura, a granulação, a filigrana, etc. No caso das primeiras, é apenas a observação ao microscópio óptico, por vezes ao microscópio eletrônica, que fornece as informações requeridas. Pensamos que no futuro a medida de perfis de superfície, como ilustrado na figura 4 para uma moeda de ouro, terá um lugar importante no estudo destas técnicas. Quanto às três últimas, os estudos morfológicos fornecem informações complementares à análise elementar dos diversos pormenores.



Figura 6: anel considerado etrusco e realizado a partir de uma placa em repuxado.

Para o estudo das técnicas decorativas em ourivesaria é importante associar as técnicas morfológicas às elementares. Com efeito, fornecendo informações complementares, estas técnicas de análise permitem um estudo completo do objeto. Na figura 6 podemos observar um anel em ouro, dito etrusco, constituído por uma placa em repuxado e de várias decorações em granulação e filigrana. A observação ao SEM das técnicas decorativas ilustra a mistura de técnicas antigas e modernas. Com efeito, é evidente na figura 7 a utilização da técnica de trefilagem do fio de decoração do anel, assim como a adição de placas de ouro previamente decoradas. Estas últimas são certamente aplicadas no anel conforme o motivo desejado, sendo realizadas com fios feitos por trefilagem e granulações de má qualidade.

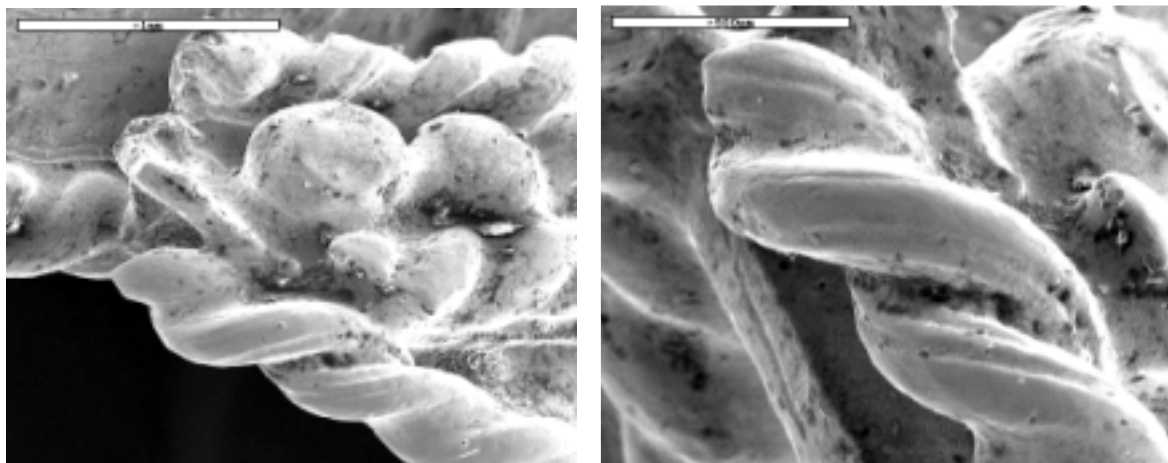


Figura 7: Imagens obtidas por SEM dos fios e granulações que decoram o anel da figura 6. As linhas paralelas sobre a filigrana indicam a utilização da técnica de trefilagem moderna.

A técnica de fabrico do fio por trefilagem era desconhecida dos etruscos, mas bastante utilizada para restauros durante o século XIX. Ela corresponde à passagem do fio de ouro ou prata por orifícios de dimensões cada vez menores até atingir o diâmetro requerido, estes orifícios, realizados em placa metálica, deixam marcas paralelas típicas nos fios.

A suspeita de que o anel da figura 6 seja um pastiche, é confirmada pela análise elementar, realizada por intermédio da técnica PIXE com feixe externo de 30  $\mu\text{m}$  de diâmetro, das diversas partes que o constituem. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 2. Apenas a placa em repuxado e o fio perlado que a contorna são antigos. Todos os outros constituintes do anel possuem uma composição próxima da liga de 18 quilates utilizada em profusão na joalheria do século XIX. Estes elementos são modernos e realizados para reconstituir um anel supostamente etrusco a partir de uma placa e fio antigos.

	Cu %	Ag %	Au %
placa em repuxado	2,6	4,5	92,6
fio da placa em repuxado	3,8	4,7	91,3
aro	2,5	19,4	78,0
fio do aro	3,2	17,9	78,5
série de granulos	1,5	23,1	75,2
fios lisos	3,4	20,9	75,7
suporte de placa	2,5	17,8	79,6

Tabela 2: Resultados obtidos por PIXE para a composição dos diversos constituintes do anel da figura 6. Apenas os dois primeiros resultados correspondem a uma liga antiga.

Todos os constituintes modernos deste anel são soldados através de uma liga de ouro, prata e cobre com um teor de prata superior ao da liga utilizada para o fabrico dos constituintes do anel. E a brasura que é utilizada em vez da esperada soldadura por difusão de cobre considerada típica da época etrusca.

Outro aspecto das técnicas decorativas da ourivesaria é a douradura que, na maioria dos casos se faz sobre ligas prata ou sobre bronze. Durante a época antiga e medieval, a técnica mais utilizada para dourar para dourar placas daquelas ligas era a amalgama de mercúrio, quer em folha quer em pó. No primeiro caso o mercúrio é aplicado sobre a superfície a dourar seguido da aplicação de uma folha de ouro de boa qualidade sobre o mercúrio, enquanto no segundo caso é uma mistura de pó de ouro com mercúrio que é aplicada diretamente sobre a superfície a dourar. Quando o objeto é aquecido o mercúrio evapora-se deixando uma camada de ouro.

A identificação deste tipo de douradura pode ser feita por todas as técnicas elementares, pois basta identificar a presença de mercúrio. A quantificação do teor de mercúrio presente no objeto sendo desnecessária, pois ele depende apenas da temperatura a que se submete o objeto após a aplicação do pó ou da folha. No entanto, a técnica SEM-EDS permite esta medida em regiões bem definidas, além de diferenciar, como o mostra a figura 8, os dois tipos de técnica de douradura (Stutz e Guerra 2005).

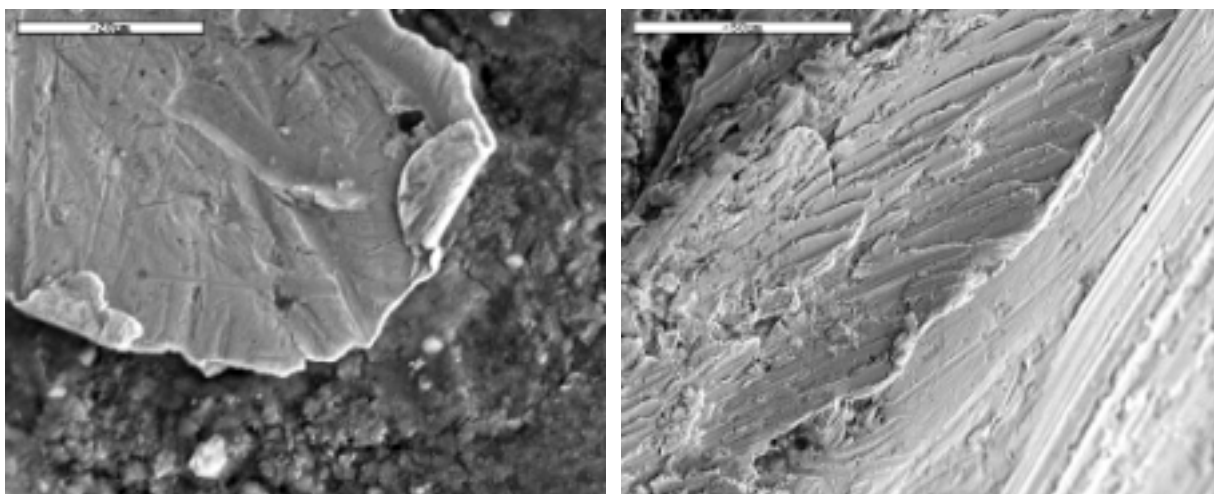


Figura 8: Imagens SEM de douraduras por amálgama de mercúrio de fíbulas merovíngicas do século VII: (1) técnica da folha; (2) técnica do pó.

#### - Proveniência dos metais

Como já referimos nos parágrafos anteriores, a determinação da proveniência do metal é efetuada, no caso das ligas de ouro e prata, em geral por determinação da concentração elementar dos elementos traço característicos dos metais (Guerra 2004a, Guerra 2005). A perda de certos elementos durante a cadeia de tratamento do minério e do metal complica este tipo de estudo. No entanto, certos elementos, como alguns dos pertencentes ao grupo da platina (PGE), com pontos de fusão que

rondam os 1800°C, podem ser utilizados com mais segurança para este tipo de estudo (apesar dos problemas de insolubilidade de certos elementos, ver Craddock 2000).

Aos problemas já referidos vêm adicionar-se ainda os seguintes: o desconhecimento da localização das minas antigas, a ausência de dados geoquímicos sobre os depósitos explorados no passado, a reciclagem dos metais. Com efeito, existem apenas algumas informações sobre os ouros e pratas explorados nos períodos modernos. Por exemplo, conhecem-se as datas de descoberta e exploração dos depósitos de ouro de Minas Gerais e da chegada do ouro à Corte de Lisboa, mas desconhece-se a localização das minas exploradas, por exemplo, por Alexandre Magno (356-323 a.C.) na Grécia ou na Ásia Menor no século IV a.C. (Gondonneau et al 2002).

A identificação da proveniência de um metal passa pela análise de um conjunto de objetos ou moedas, tomados como referência dos metais, encontrados em contextos arqueológicos bem definidos e com uma cronologia bem estabelecida. Esta análise permite estabelecer os elementos característicos dos objetos e assim os grupos químicos correspondentes aos diversos metais possíveis, logo às diversas proveniências possíveis dos metais (Gondonneau e Guerra 2002). Os objetos analisados posteriormente que correspondam a um desses grupos (definidos por valores precisos de concentrações dos elementos característicos) são ditos fabricados com o metal correspondente.

Quanto mais um metal é comum, mais difícil é a determinação da sua proveniência. No entanto, é possível, por vezes, identificar a mudança de aprovisionamentos sem que se possa determinar de onde vêm os metais. É ainda possível, no caso do ouro, poder identificar a exploração de um depósito aluvial sem que por isso, como no caso precedente, seja identificada a sua localização. Enfim, os estudos de proveniência são realizados para períodos de abundância de metal (e evitados durante os períodos de escassez) e de preferência em regiões próximas dos depósitos explorados. Para os períodos mais recentes, as fontes documentais fornecem informações fundamentais sobre a exploração e circuitos dos metais, o que muito ajuda à escolha dos objetos a analisar e à interpretação dos resultados obtidos.

Neste capítulo optamos por apresentar dois exemplos de estudos de proveniência que cobrem a moeda e a ourivesaria, de forma a dar uma idéia sobre as possibilidades das técnicas elementares nesse domínio de investigação.

#### - *Os metais brasileiros: moedas e lingotes*

Pouco se sabe sobre os metais brasileiros utilizados para o fabrico da moeda antes da descoberta do famoso ouro do Brasil (Guerra 2004b). Segundo Noya Pinto 1979, a exploração de ouro começa já no século XVI, nos arredores de São Paulo. Para melhorar o estado da economia do Reino, a pedido de D. Pedro II, os “homens bons” de São Paulo procuram desde 1674 metais preciosos nas terras brasileiras. Em 1680 são descobertas as jazidas de Curitiba e de Paranaguá e em Junho de 1695 chega à Corte de Lisboa notícia da primeira descoberta de ouro em Minas Gerais.

A primeira notícia da chegada de ouro a Lisboa, por frota, data de 1697, último ano de funcionamento da primeira casa da moeda do Brasil, situada na Bahia. O embaixador Rouillé identificaria este ouro como “peruano”, mas Noya Pinto 1979 acredita que ele provém já dos primeiros depósitos descobertos em Minas Gerais.

Quanto à prata, os diversos autores se acordam a dizer que o metal provém do antigo Perú, mais precisamente de Potosi, através do Rio da Prata, mas também do México. A descoberta das minas de Potosi remonta a 1545 e os filões superficiais são explorados até 1564. Se entre 1560 e 1570 o esgotamento desses filões implica um enorme decréscimo da quantidade de prata explorada, a introdução em 1570-1572 da técnica de extração por amálgama de mercúrio relança as minas. No primeiro quartel do século XVII estas minas produzem quantidades imensas de prata, que só vão ser ultrapassados pelas quantidades produzidas mais tarde pelas minas do México. Com efeito, as minas do México atingem no final do século XVIII uma produção que é cerca de 3 vezes superior ao pico de produção de Potosi (Braudel 1966).

Os metais sul-americanos encontram-se num caso particularmente favorável do ponto de vista analítico em relação aos metais europeus (Guerra et al 1998). Os minérios de ouro e de prata explorados nos dois continentes, sendo de origem geológica bastante diferente, possuem elementos característicos distintos. Assim, a caracterização dos metais sul-americanos e o estudo da sua chegada e difusão na Europa são facilitados por este fato, mas também por certas publicações existentes que fornecem informações sobre os metais e minérios daquelas regiões (De Launay 1913, Turneure 1971).

A caracterização e o estudo da difusão da prata de Potosi na Europa, através da medida de baixos teores de índio, e a comparação com a prata do México foram realizados por Guerra 1990 e Guerra 2000. Desde o final do século XIX, que as pepitas brasileiras de várias regiões mineiras são analisadas e caracterizadas pela sua quantidade elevada de paládio (De Launay 1913). Por outro lado, o estudo do ouro de Las Tolitas e da região de Esmeraldas, perto do Equador, por Scott e Bray 1994 e por Romero 1998 mostram que a platina é um dos elementos característicos daquelas regiões mineiras.

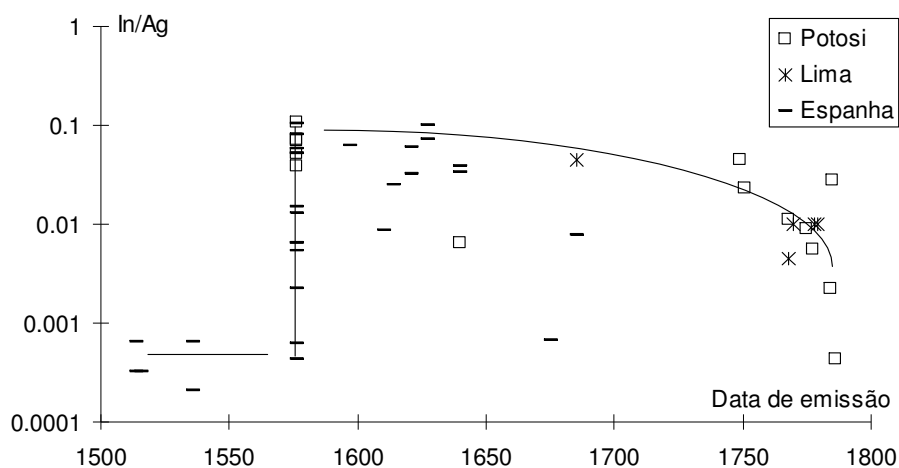


Figura 9: Evolução da concentração de índio com a data de emissão das moedas de prata cunhadas em Potosi, Lima e Espanha.

Antes da descoberta de ouro no Brasil, as fontes deste metal utilizadas para a cunhagem da moeda brasileira podem ter tido diversas origens. A situação é idêntica para a prata. A abertura das oficinas fixas de cunhagem acontece apenas após a descoberta de ouro em Minas Gerais. A identificação dos metais utilizados nas casas da moeda itinerantes, como é o caso da Bahia, que cunha moeda entre 1694 e 1698, é um dos casos mais difíceis no campo da proveniência. No entanto, é possível através da análise de moedas sul-americanas e europeias avançar um certo número de hipóteses (Guerra 2004).

Uma das proveniências mais prováveis para a prata cunhada na Bahia no final do século XVII é a prata de Potosi. As concentrações de ouro e de índio nas moedas de prata, medidas por intermédio de uma técnica de análise desenvolvida para esse fim (Guerra e Barrandon 1988), diferenciam claramente a prata peruana (antigo Peru e atual Bolívia) da prata espanhola, como o mostra a figura 9.

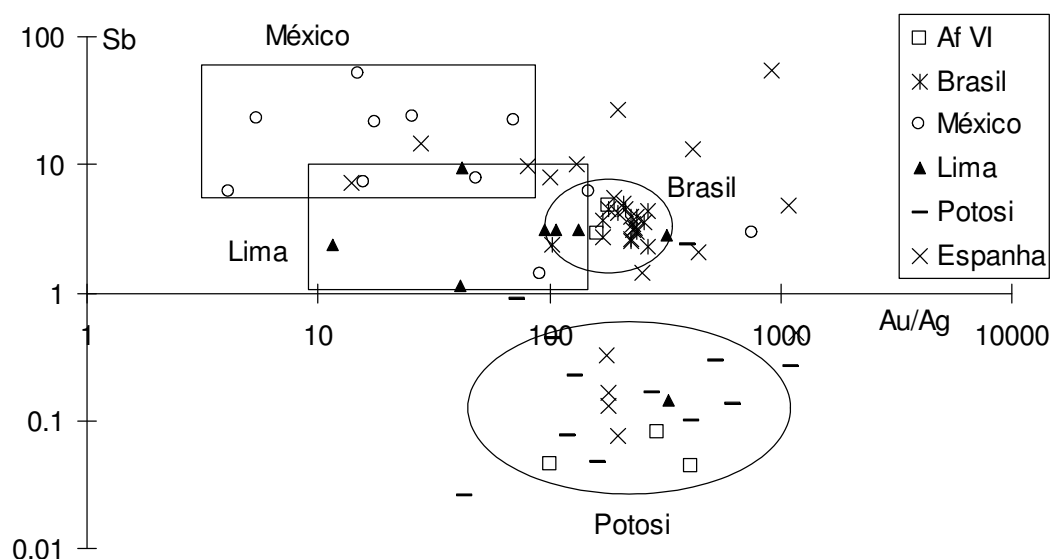


Figura 10: Representação das concentrações de antimônio e de ouro determinadas por ativação protônica e neutrônica, presentes nas moedas de prata emitidas pela primeira casa de moeda da Baía assim como noutras moedas sul-americanas, espanholas e portuguesas.

No entanto, para considerar a prata de Potosi juntamente com a prata do México, o índio não é suficiente. Assim, se considerarmos as concentrações de ouro em função dos teores de antimônio presentes nas moedas de prata, podemos observar na figura 10 que a prata de Potosi se encontra sempre num grupo à parte. Algumas das moedas espanholas analisadas entram, como era de esperar, no mesmo grupo com algumas moedas portuguesas cunhadas por Afonso VI. As moedas mexicanas, caracterizadas por fortes teores de antimônio, formam também um grupo à parte, que contém de forma idêntica, algumas moedas espanholas. Quanto às moedas brasileiras, cunhadas pela casa da moeda da Bahia, elas aparecem num grupo bem homogêneo, situado entre os dois grupos citados. Juntamente com as moedas da Bahia aparecem algumas moedas cunhadas em Lima, em Espanha assim como por Afonso VI em Portugal.

Deste modo, as moedas cunhadas pela casa da moeda da Bahia (tal como as moedas cunhadas em Lima e em Espanha) parecem ter sido fabricadas com uma prata idêntica à utilizada em Portugal durante um período em que a prata de Potosi parece já não chegar às oficinas monetárias. Podemos assim avançar a hipótese de que a prata de Potosi é progressivamente substituída pela prata mexicana a partir de 1650 e que é a prata que resulta desta mistura que vai invadir as casas da moeda dos dois lados do Atlântico.

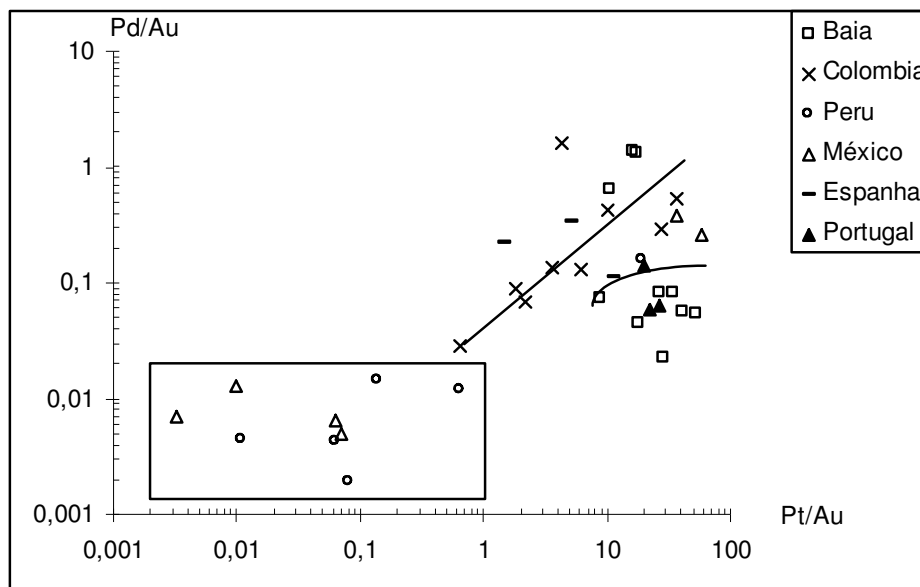


Figura 11: Representação das concentrações de paládio e de platina determinadas por ativação protônica, presentes nas moedas de ouro emitidas pela primeira casa de moeda da Baía assim como em Portugal, Espanha, México, Peru e Colômbia.

Quanto às moedas de ouro cunhadas no Brasil antes da descoberta daquele metal em Minas Gerais, para o seu estudo não foi possível analisar moedas sul americanas cunhadas no final do século XVII (Guerra 2004). Todas as moedas analisadas para ser utilizadas como referências (peruanas, mexicanas e colombianas) foram emitidas durante o primeiro quartel do século XVIII. Também as barras de ouro brasileiras analisadas são tardias, fabricadas no primeiro quartel do século XIX. No entanto, a determinação das concentrações de platina e paládio presentes nas diferentes moedas mostra de uma forma clara a circulação dos diversos ouros. Podemos observar na figura 11 a quantidade elevada de platina das primeiras emissões da casa da moeda da Bahia. Apenas o ouro colombiano pode corresponder a este ouro brasileiro. É este mesmo ouro que é cunhado em Portugal. Ao contrário do que era esperado, nem o ouro mexicano nem o ouro peruano parecem ser utilizados para a emissão de moeda portuguesa. Com efeito, num período onde, segundo Magalhães Godinho 1991, se espera que os ouros mexicano e peruano afluam à Corte de Lisboa, juntamente com o ouro recebido pela Casa da Índia, parece que a maior quantidade recebida provém da Colômbia. Este fato pode dever-se à chegada, através da Espanha, deste metal. A composição elementar em elementos traço das emissões deste país aproximando-se claramente da composição das emissões colombianas.



No entanto, o ouro cunhado em Portugal e no Brasil não é puramente colombiano. É possível que ele corresponda a uma mistura deste com ouro da Índia, de São Jorge da Mina e outros que aí afluíam durante o longo período de escassez nas terras lusas (Guerra e Magro 2000).

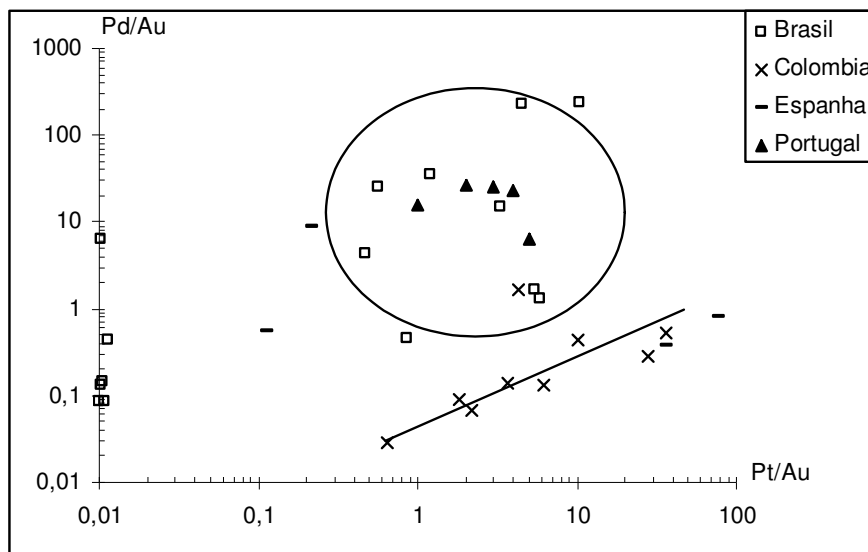


Figura 12: Representação das concentrações de paládio e de platina determinadas por ativação protônica, presentes nos lingotes fabricados no Brasil e nas moedas de ouro emitidas em Portugal, Espanha e Colômbia.

Na figura 12 podemos observar como a situação se modifica após a descoberta do ouro em Minas Gerais no final do século XVII. A Colômbia continua a cunhar um ouro que se distingue dos outros pelas fortes quantidades de platina e que chega a Espanha. Em Portugal, a moeda é cunhada com um ouro que corresponde ao utilizado na fabricação dos famosos lingotes brasileiros que, como esperado, possuem quantidades elevadas de paládio. Quanto ao pequeno grupo destes lingotes que se destacam num grupo caracterizado por valores quase nulos de platina, relembre-se o trabalho de Jedwab e Cassedane 1998 sobre os compostos de Pt-Pd-Fe de Ouro Preto e as variações encontradas para as concentrações daqueles elementos.

- *O ouro visigodo na Península Ibérica*

Um dos tesouros mais importantes encontrados na Europa, pertencentes ao período das grandes invasões, é o tesouro de Guarrazar descoberto perto de Toledo em 1858 (Perea 2001). Este tesouro, constituído por coroas e cruzeiros votivas feitas em placa de ouro e pedras preciosas, pensa-se ter estado exposto até ao princípio do século VIII numa igreja de Toledo, capital do reino visigótico. Certamente enterrado em 711, quando os Árabes invadem a Península Ibérica, este tesouro incluía coroas oferecidas por nobres e reis, entre os quais Reccesvinto que reinou entre 649 e 672.

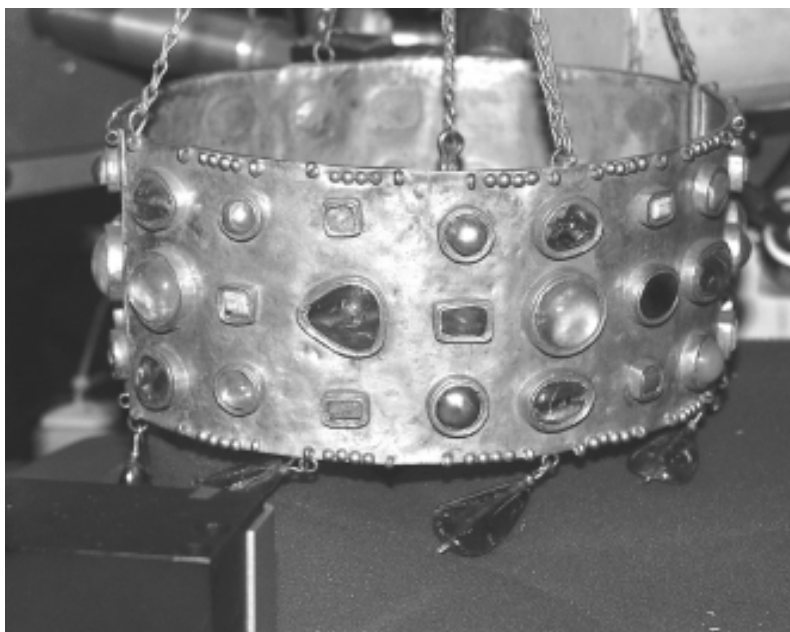


Figura 13: uma das coroas do tesouro de Guarrazar constituída de uma placa de ouro decorada com pedras preciosas (safiras, esmeraldas, etc.).

Colocou-se a questão da proveniência do ouro utilizado para a fabricação dos objetos pertencentes a este tesouro que, do ponto de vista tipológico, são de influência bizantina. Para este estudo tivemos acesso a amostras, de diâmetro variável entre 50 e 200  $\mu\text{m}$ , retiradas de cinco das coroas e de cinco das cruzes conservadas no museu arqueológico nacional de Madrid (Guerra et al 2004).

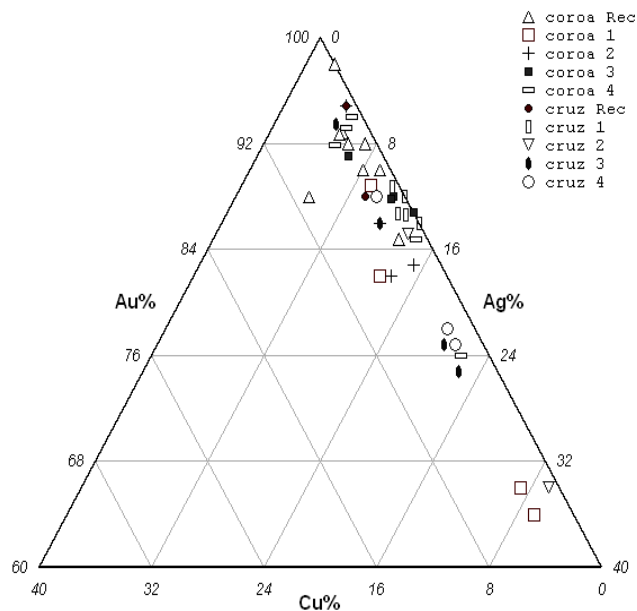


Figura 13: Representação das concentrações de prata, ouro e cobre determinadas por PIXE para as amostras de Guarrazar.

As diferentes ligas utilizadas no fabrico das diferentes partes dos objetos encontram-se representadas no gráfico ternário da figura 13. De modo a conservar estas amostras para estudos posteriores, escolhemos a análise por PIXE com um filtro de 75  $\mu\text{m}$  de cobre e a configuração em micro-feixe externo.

Para poder reconhecer a proveniência do ouro de Guarrazar, utilizamos como referência os resultados obtidos para a moeda visigótica cunhada na Península Ibérica e analisada para um estudo anterior. Este estudo, que nos permitiu mostrar a reciclagem do ouro visigótico pela primeira dinastia muçulmana da Península Ibérica assim como a chegada de um novo aprovisionamento de ouro proveniente das famosas minas da África do Oeste a partir de 750 a.D., mostra claramente a existência de duas fontes de aprovisionamento peninsulares sob os Visigodos (Guerra 2000 e Guerra e Roux 2002). A figura 14 representa a separação em dois grupos dos tremisses visigóticos ibéricos segundo a localização das oficinas monetárias.

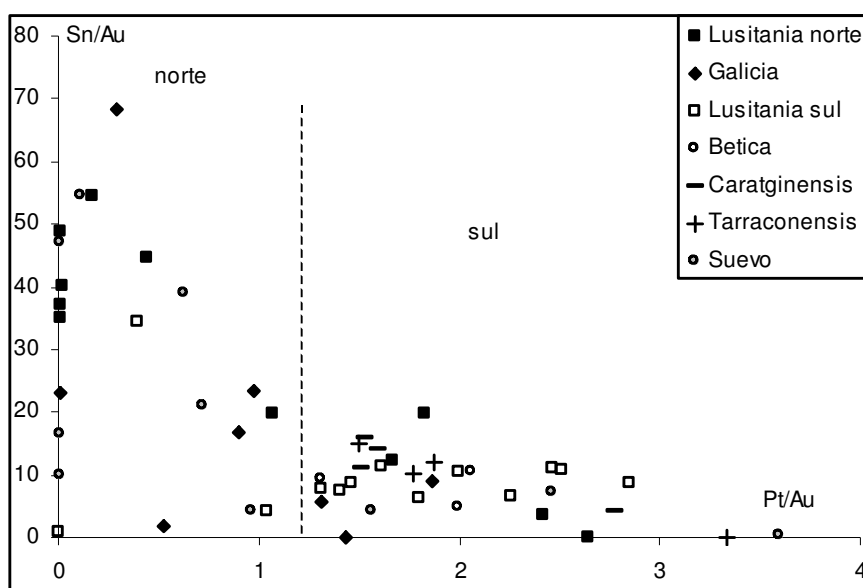


Figura 14: Representação das concentrações de estanho e de platina determinadas por ativação protônica, presentes nos tremisses visigóticos cunhados na Península Ibérica entre 568 e 710.

A exploração sob os Romanos dos depósitos de ouro aluviais do rio Tejo e das minas e depósitos aluviais da Galícia e das Astúrias é citada por Plínio na sua “História Natural” (Pline l’Ancien 1983). Curiosamente, e contrariamente ao que era esperado, esses depósitos não se encontram totalmente exaustos sob os Visigodos, mesmo se o ouro explorado na região do noroeste peninsular é suposto chegar apenas para cobrir cerca de 10% das necessidades das oficinas monetárias. Assim, se os objetos do tesouro de Guarrazar são fabricados com ouro local, então ele deverá corresponder ao ouro explorado no sul da Península Ibérica.

Infelizmente, a técnica PIXE tem limites de detecção demasiadamente elevados para poder determinar as concentrações de certos elementos presentes nas amostras das coroas de Guarrazar, como a platina. Deste modo, utilizamos para caracterizar este ouro os resultados obtidos para as concentrações de estanho e de paládio. Este último elemento, pertencente igualmente ao grupo dos PGE, fornece

geralmente informações importantes sobre a origem e proveniência dos ouros. Na figura 15 podemos observar as concentrações obtidas para estes dois elementos nas amostras de Guarrazar e nos tremisses visigóticos. Os tremisses emitidos pelas oficinas monetárias da região do noroeste não se encontram representados neste gráfico, pois formam um grupo químico que se destaca claramente dos outros.

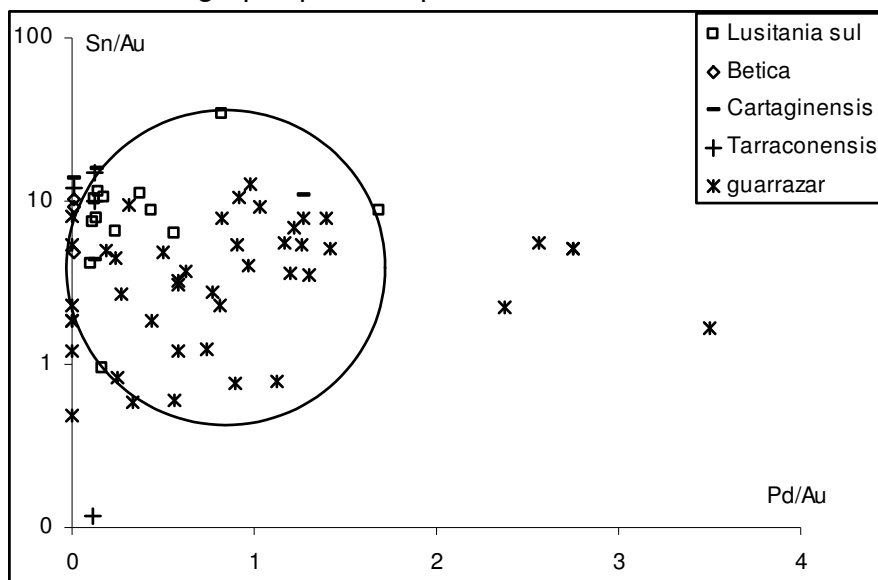


Figura 15: Representação das concentrações de estanho e de paládio determinadas por ativação protônica e por PIXE, presentes nos tremisses visigóticos cunhados na Península Ibérica entre 568 e 710 e nas amostras das coroas de Guarrazar.

Como era de esperar no caso do ouro ter uma proveniência local, as amostras de Guarrazar e os tremisses encontram-se num mesmo grupo caracterizado estatisticamente pelas mesmas concentrações de estanho e de paládio. No entanto, quatro amostras se destacam pelos valores elevados de paládio. Estas amostras correspondem a duas coroas tipologicamente muito semelhantes e de influência bizantina. Para determinar se estas coroas são importadas de Bizâncio ou se há mistura de ouro local com ouro bizantino, é necessário determinar as concentrações de platina. Com efeito, são os elevados teores deste elemento que caracterizam o ouro bizantino (Morrisson et al 1985). Para este fim, uma nova experiência foi montada no síncrotron BESSY II de Berlim de forma a determinar a platina. Esta técnica tem a vantagem de determinar traços de platina no ouro de um modo totalmente não destrutivo e sem qualquer indução de radiatividade. Atualmente, conseguimos obter um limite de detecção de cerca de 14 ppm (Guerra et al 2005). Esta medida, efetuada a partir de um feixe de energia próxima da energia das linhas L da platina, está em desenvolvimento para as linhas K daquele elemento, de modo a otimizar o limite de detecção e a permitir medir as amostras de Guarrazar brevemente.

#### - Conclusão

As técnicas de análise disponíveis atualmente para o estudo de metais são fundamentais para a compreensão dos materiais do património cultural. A partir

dessas técnicas é possível estudar a fabricação das moedas e objetos de ourivesaria e joalheria realizados pelos antigos artesãos, assim como identificar os circuitos comerciais dos metais em épocas passadas.

No caso dos objetos de ouro e prata, a medida da concentração dos elementos majoritários, por vezes em pequenos detalhes devidos às técnicas decorativas utilizadas, e as suas cartografias de distribuição na superfície e em profundidade são suficientes para o estudo das técnicas de fabricação dos objetos. Além das técnicas de análise elementar, deve entrar-se ainda em linha de conta para estes estudos com as técnicas que fornecem pormenores sobre a morfologia do objeto. Neste caso se encontra o SEM, mas também outras técnicas como a micro-topografia. A estes resultados vêm adicionar-se as técnicas de exame, tais como a macro-fotografia e a radiografia, que fornecem informações sobre a técnica de junção das diferentes partes dos objetos assim como outros pormenores.

Quanto à determinação da proveniência dos metais, é necessário utilizar técnicas mais finas que fornecem quer a composição isotópica quer em elementos traço das ligas utilizadas. Apenas os objetos bem estudados com uma atribuição tipológica e cronológica bem definida, como as amoedações, podem servir de referência a estes estudos quando não existem quaisquer fontes literárias para nos guiar. Note-se ainda a dificuldade dos estudos de proveniência quando nos encontramos em períodos históricos de escassez de metal, isto é de reciclagem.

Enfim, a escolha das técnicas de análise para o estudo de uma certa questão histórica que envolva a análise de objetos de grande valor depende da questão posta (técnica de fabrico do objeto ou proveniência do metal), mas também da possibilidade, ou impossibilidade, de obter uma amostra. Por vezes, a obrigação de total não destrutividade do objeto impede de responder claramente a essa questão.

#### - **Agradecimentos**

A autor agradece a Carlos M. Costa da Associação Numismática Portuguesa o acesso à sua coleção numismática, a Francisco C. Magro da Academia de História Portuguesa o apoio histórico necessário aos trabalhos em numismática, a Alexandra Gondonneau do C2RMF a ajuda nas análises das moedas, a Michel Dhénim e Michel Amandry da Biblioteca Nacional de França o acesso à coleção do Cabinet des Médailles, a Nicolas Thomas do Instituto nacional de investigações arqueológicas e preventivas e a Vania Virgili do C2RMF pelos estudos de cementação dos metais, a Cécile Esques do C2RMF pela ajuda nas medidas de micro-topografia, a Alicia Perea do Instituto de história de Madrid pelas amostras de Guarrazar, a Françoise Stutz do Laboratório de arqueologia medieval mediterrânica pelo trabalho sobre a ourivesaria merovíngia, às equipas de AGLAE do C2RMF e da BAM de BESSY II, aos CERI e IRAMAT.

#### - **Bibliografia**

- Antweiler J.C. e Sutton A.L. 1970. Spectrochemical analyses of native gold samples, U.S.G.S. Report GD-70-00.3, 1-28.
- Armbruster B. e Guerra M.F. 2003. L'or archéologique, une approche interdisciplinaire, *Techne* 18, 57-62
- Braudel F. 1966. *La Méditerranée et le monde méditerranéen à l'époque de Philippe II*, A. Colin ed., Paris.

- Cauuet B. 1991. L'exploitation de l'or en Limousin, des Gaulois aux Gallo-romains. *Annales du Midi*, Privat éd., Toulouse, t 103, n° 194, 149-181.
- Clayton R., Andersson, P. Gale N.H., Gillis C. e Whitehouse M.J. 2002. *Precise determination of the isotopic composition of Sn using MC-ICP-MS. J. Anal. At. Spectrom.* 17, 1248-1256.
- Craddock P., Cowell M.R. e Guerra M.F. 2005. Controlling the Composition of Gold and the Invention of Gold Refining in Lydian Anatolia. *Anatolian Metal III: Der Anschnit Germany* 18, 67-77.
- Craddock P. 2000. Historical survey of gold refinig. Parts 1 and 2. In A. Ramge e P. Craddock eds. *Kings Croesus' Gold*, The trustees of the British Museum, 27-71.
- De La Aleja E. e Montero I. 2004, *Archaeometry and the international evolution of the studies in metallurgy : a bibliometrical perspective*, 34th ISA Saragosse
- De Launay L. 1913. *Traité des Gîtes Minéraux et Métallifères*, Librairie Polytechnique Ch. Beranger ed., Paris et Liège
- Gondonneau A. e Guerra M.F. 1999. The analysis of gold by ICP-MS with an UV laser. Application to the study of the gold currency of the Muslim West Africa. In *Metals in Antiquity*, S. Young, A. Pollard, P. Budd e R.A. Ixer eds. *BAR Intern. Series* 792, 262-270.
- Gondonneau A., Guerra M.F. e Cowell M.R. 2001. Searching for the provenance of gold. The methodology of gold analysis by ICP-MS: first developments. In *Archaeometry'2000*, University of Mexico.
- Gondonneau A., Nicolet-Pierre H. e Guerra M.F. 2002. The Persian and Macedonian gold from Darius to Alexander the Great. *BAR International Series* 1043(II), 369-374.
- Gondonneau A. e Guerra M.F. 2002. The circulation of precious metals in the Arabic Empire: the case of the Near and the Middle East. *Archaeometry* 44(4), 473-599.
- Guerra M.F. e Barrandon J.N. 1988. Thermal neutron activation analysis of archaeological artifacts using a cyclotron, In *Archaeometry* 88, Univ. of Toronto ed., 262-268.
- Guerra M. F. 1990. *Da caracterização dos arqueometais. Análise quantitativa por métodos nucleares e perinucleares*, Tese de doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Guerra M.F. e Gondonneau A. 1998. As tecnologias de fabrico das ligas amoeáveis e a proveniência dos metais utilizados : perspectivas abertas pelas novas técnicas de análise elementar, *Actas do IV Congresso Nacional de Numismática*, F. A. Magro ed., Associação Numismática de Portugal, Lisboa, 369-402.
- Guerra M.F., Gondonneau A. e Barrandon J.N. 1998. South American precious metals and the European economy. A scientific adventure in the Discoveries time. *Nucl. Inst. Meth.* B136-138, 875-879.
- Guerra M. F. e Barrandon J-N 1998. Ion beam activation analysis with a cyclotron. In *Metallurgy in Numismatics* 4, W. A. Oddy e M. R. Cowell eds., The Royal Numismatic Society, Special Publication 30, 15-34.
- Guerra M. F., 2000. Em busca da origem do ouro dos Visigodos através dos seus elementos traço. In *Homenagem a Mário Gomes Marques*, M. C. Hipólito, D. M. Metcalf, J. M. P. Cabral e M. Crusafont i Sabater eds., Instituto de Sintra, Sintra, 223-251.
- Guerra M.F. 2000. The mines of Potosi: a silver Eldorado for the European economy, in *Ion beam study of art and archaeological objects*, G. Demortier e A. Adriens eds., *European Communities*, 88-94.
- Guerra M.F. e Magro F.C. 2000. O ouro da India colonial: uma primeira tentativa de caracterização, *Actas do I Congresso Luso-Brasileiro*, Associação Numismática de Portugal, F. C. Magro ed., Lisboa, 89-108.
- Guerra M.F. e Roux C. 2002, L'or de la Péninsule Ibérique de l'Invasion à la Reconquista, *Revue d'Archéométrie* 22, 219-232.

- Guerra M.F. e Calligaro T. 2003, Gold objects from the cultural heritage: a review of studies on manufacturing technologies and provenancing, *Meas. Sci. Technol.* 14, 1527-1537.
- Guerra M. F., Perea A. e Calligaro T., 2004, Coins and crowns. A first approach to the gold characterisation of the treasure of Guarrazar, In *Ancient gold technology: America and Europe*, A. Perea, I. Montero e O. Garcia-Vuelta eds. *Anejos de AespA XXXII*, CSIC, Madrid, 417-422.
- Guerra M.F. 2004a, Fingerprinting ancient gold with proton beams of different energies, *Nucl. Instrum. Meth. B* 226 (1-2), 185-198.
- Guerra M.F. 2004. The circulation of South American precious metals in Brazil in the end of the 17<sup>th</sup> century, *J. Archaeol. Scienc.* 31, 1225-1236.
- Guerra, M.F. e Calligaro T. 2004, Gold traces to trace gold, *J. Archaeol. Scienc.* 31, 1199-1208.
- Guerra M.F. 2005, Trace elements fingerprinting using accelerators and ICP-MS : circulation of gold from the 6th c. BC to the 12th c. AD, In *Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-Analysis*,. R.Van Grieken e K. Janssen eds., Balkema, Taylor and Francis group, London, 223-244.
- Guerra M.F., Calligaro T., Radtke M., Reiche I., Riesemeier H. 2005 sous presse, Fingerprinting ancient gold by measuring Pt with spatially resolved high energy Sy-XRF, *Nucl. Inst. Meth. B*
- Jedwab J. e Cassedane J. 1998. Historical observations on oxygen-bearing compounds of platinum and palladium in Minas Gerais, Brazil, *The Canadian Mineralogist* 36, 887-893.
- Junk S.A. e Pernicka E. 2003: An assessment of osmium isotope ratios as a new tool to determine the provenance of gold with platinum group metal inclusions. *Archaeometry* 45, 313-331.
- Magalhães Godinho V. 1991. Os descobrimentos e a economia mundial, editorial Presença, Lisboa, 2a. edição.
- Meyers P. 1969. Non-destructive activation analysis of ancient coins using charged particles and fast neutrons. *Archaeometry* 11, 67-84.
- Morrisson C., Brenot B., Callu J. P., Barrandon J.N., Poirier J. e Halleux R. 1985, *L'or monnayé I : Purification et altérations de Rome à Byzance*, CNRS ed., Cahiers Ernest-Babelon 2.
- Niederschlag E., Pernicka E., Seifert Th. e Bartelheim M. 2003. Determination of Lead Isotope Ratios by Multiple Collector ICP-MS: A case study of Early Bronze Age Artefacts and their possible relation with ore deposits of the Erzgebirge. *Archaeometry* 45, 61-100.
- Noya Pinto V. 1979. O ouro brasileiro e o comércio anglo-português, *Brasiliana Vol. 371*, ed. Nacional, São Paulo, 2a. edição.
- Perea A. (ed.) 2001. *El tesoro visigodo de Guarrazar*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 402 p.
- Pline l'Ancien 1983, *Histoire Naturelle, Livre XXXIII*, tradução H. Zehnacker, ed. Les Belles Lettres, Paris.
- Romero P. E. 1998. Platino en el Ecuador precolombino, *Boletín Museo del Oro* 44-45, Colombia, 159-180.
- Scott D. A. e Bray W. 1994. Pre-Hispanic Platinum Alloys: Their Composition and Use in Ecuador and Colombia, In *Archaeometry of Pre-Columbian Sites and Artifacts*, D. A. Scott e P. Meyers eds., The J. Paul Getty Trust, 285-322.
- Stutz F. e Guerra M.F. 2005. Analyses élémentaires et morphologiques de quatre parures féminines d'époque mérovingienne, trouvées au sud de la Loire, *Archéométrie* 2005, Saclay.
- Thomas N., Guerra M.F. e Virgili V. 2005. L'épreuve du feu : l'affinage des métaux précieux par cémentation de l'Antiquité au Moyen Âge, *Archéométrie* 2005, Saclay.
- Turneure F.S. 1971. The Bolivian Tin-Silver Province, *Economic Geology* 66, n°2, 215-225,.



## SESSÕES TÉCNICAS



### SESSÃO TÉCNICA I

*Tema: Estudos sobre objetos ao relento (outdoor)*







**Os mercados de Belém:  
um estudo sobre a preservação da arquitetura do ferro**

Débora F. L. Veiga - Brasil



## **OS MERCADOS DE BELÉM: UM ESTUDO SOBRE A PRESERVAÇÃO DA ARQUITETURA DO FERRO**

Débora de Fátima Lima Veiga  
Faculdade de Arquitetura e Urbanismo da Universidade de São Paulo  
R. Constantino da Silva, 59 – casa 1. CEP: 02651-070. São Paulo - SP  
dlimaveiga@picture.com.br

### **RESUMO:**

A pesquisa trata da preservação da arquitetura do ferro através do estudo de dois mercados de Belém (Pará) extremamente representativos: o Mercado de Ferro e o Mercado Bolonha, edificações construídas entre final do século XIX e início do século XX. Para evidenciar a relevância desses objetos de estudo, serão estudadas as manifestações da arquitetura do ferro, desde fins do século XVIII até o início do século XX – examinando tanto as construções em ferro propriamente dito quanto as que contam com elementos metálicos cuja presença repercute de maneira relevante nas conformações de seus exemplares – com o intuito de mostrar o interesse e a importância desse tipo de construção em Belém e a significância, no contexto de grandes transformações por que passou a cidade no chamado "ciclo da borracha", dos objetos de estudo. Os mercados serão então analisados em suas características arquitetônicas, tipológicas e técnico-construtivas, examinando também as transformações e intervenções pelas quais passaram ao longo do tempo. Especial interesse será dado ao estudo de seu atual estado de conservação e da relação entre edifícios e usuários. O intuito é, através desses estudos, analisar os aspectos materiais e técnico-construtivos, contemporizando-os com os aspectos estéticos, históricos e simbólicos das edificações, circunscrevendo a discussão com auxílio das contribuições conceituais oferecidas pelas atuais vertentes teóricas da restauração, para estabelecer parâmetros a serem observados no que tange à sua preservação.

### **ABSTRACT:**

The research is about the preservation of the iron architecture through the study of two markets of Belém (Pará) extremely representative: the Market of Iron and the Bolonha Market, constructions built among the end of the century XIX and beginning of the century XX. To evidence the relevance of those study objects, they will be studied the manifestations of the architecture of the iron, since ends of the century XVIII to the beginning of the century XX - examining the constructions so much properly in iron said as the ones that count with metallic elements whose presence rebounds in an important way in the conformation of its exemplaries - with the intention of showing the interest and the importance of that construction type in Belém and the meaning, in the context of great transformations who passed the city in the called "rubber cycle", of the study objects. The markets will be analyzed in its architectural characteristics, typology and technician-constructive, also examining the transformations and interventions for the which they passed along the time. Special interest will be given to the study of its current conservation state and of the relationship between buildings and users. The aim is, through of those studies, to

analyze the material and technician-constructive aspects, temporizing them with the aesthetic, historical and symbolic aspects of the constructions, bounding the discussion with aid of the conceptual contributions offered by the current theoretical slopes of the restoration, to establish parameters be she observed in what it plays to its preservation.

**PALAVRAS-CHAVE:** Arquitetura do ferro, patrimônio cultural, patrimônio industrial, restauração.

## 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho faz parte de uma pesquisa que se propõe a contribuir na ampliação das discussões sobre a preservação da arquitetura do ferro através do estudo de dois mercados de Belém (Pará) muito representativos desta produção: o Mercado de Ferro (ou Mercado de Peixe) e o Mercado Bolonha (também chamado de Mercado Municipal ou de Carne). Estes mercados foram construídos pela Intendência Municipal entre o final do século XIX e o início do século XX, durante o período áureo da borracha na Amazônia, caracterizado – entre outras coisas – pelo intenso desejo de “modernização” da cidade por parte dos governantes locais e das classes mais abastadas, e pelo emprego em grande quantidade da arquitetura do ferro importada da Europa. Assim, os dois mercados logo se tornaram extremamente emblemáticos deste período, assumindo importante papel na paisagem urbana da cidade. Ademais, o Complexo do Ver-o-Peso (tradicional entreposto comercial da cidade e do Estado, do qual os mercados fazem parte) está intimamente ligado à imagem da cidade e à memória coletiva paraense, sendo tombado pelo Departamento de Patrimônio Histórico do Município, pelo Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional e candidato à Patrimônio da Humanidade pela UNESCO.

A finalidade deste artigo é apresentar as linhas gerais e os primeiros resultados da pesquisa, atualmente em andamento, intitulada “Os Mercados de Belém: um Estudo sobre a Preservação da Arquitetura do Ferro”, desenvolvido por mim como dissertação de mestrado, sob orientação da Profa. Dra. Beatriz Mugayar Kühl, junto à Faculdade de Arquitetura e Urbanismo da Universidade de São Paulo e contando com bolsa da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). O objetivo da pesquisa é, através do estudo das características arquitetônicas, tipológicas, técnico-constructivas, do exame das transformações (manutenções, possíveis intervenções ou mesmo restaurações) pelas quais passaram os mercados ao longo do tempo e de sua configuração atual, contemporizando-o com os aspectos estéticos, históricos e simbólicos das edificações e de sua forma de inserção na cidade (e na vida da cidade e de sua população), estabelecer parâmetros a serem observados no que tange à sua preservação, circunscrevendo a discussão com auxílio das contribuições conceituais oferecidas pelas atuais vertentes teóricas da restauração. Desta forma espera-se que, através da exposição das linhas gerais que orientam a presente pesquisa, possa ser feita uma contribuição na ampliação da discussão sobre a Restauração de Metais, sobretudo no restauro arquitetônico.

## **2 - OS MERCADOS DE BELÉM: UM ESTUDO SOBRE A PRESERVAÇÃO DA ARQUITETURA DO FERRO**

### **2.1 - O ESTUDO DOS MERCADOS DE BELÉM E A DISCUSSÃO SOBRE A PRESERVAÇÃO DA ARQUITETURA DO FERRO**

A preocupação com as questões referentes à preservação do patrimônio histórico tem crescido em nosso país, evidenciando-se o papel da memória na consolidação da identidade coletiva. De igual modo, a preocupação com a preservação da arquitetura relacionada ao patrimônio industrial – e entenda-se aqui como patrimônio industrial não apenas os edifícios destinados à indústria, mas também a arquitetura produzida com materiais industrializados<sup>1</sup> – tem aumentado.

No quadro das questões referentes à preservação do patrimônio industrial, a preocupação com a preservação da arquitetura do ferro no Brasil tem começado paulatinamente a surgir, dada a sua importância por estar intimamente ligada a significativos períodos econômicos e sociais em muitas cidades importantes do país, o que resultou na instauração de debates e na produção de alguns estudos específicos sobre o tema.

Nesse sentido, os estudos realizados por Geraldo Gomes da Silva (1985) e Cacilda Teixeira da Costa (1994) foram extremamente relevantes para um estudo mais aprofundado acerca da arquitetura do ferro no país e, de uma maneira geral, também em outros países. Foi ainda de grande contribuição a publicação dos Anais do Seminário “Arquitetura do Ferro: Memória e Questionamento”, sob organização de Jussara da Silveira Derenji (1992), que possibilitou a ampliação dos debates sobre as questões teóricas e práticas desta preservação através de artigos de diversos autores latinoamericanos. Finalmente, as pesquisas sobre a arquitetura do ferro e arquitetura ferroviária no país feitas por Beatriz Mugayar Kühl para sua tese de doutorado, também pela Universidade de São Paulo, e que culminaram, em 1998, com a publicação de seus estudos não apenas ampliaram o debate sobre a importância da preservação dessa arquitetura, mas também inovaram ao tratar de forma específica sobre muitas questões práticas da mesma.

Desta forma, pode-se observar que o interesse pela arquitetura do ferro e sua preservação ainda são recentes e seus estudos incipientes, fazendo parte do alargamento do que passou a ser considerado bem cultural. Portanto, exigem uma reflexão mais ampla e aprofundada sobre a forma de tratá-los tendo como referência as vertentes teóricas da Restauração. No caso específico de Belém, não há um inventário completo das edificações e nem tampouco estudos aprofundados específicos sobre os mercados, que são os bens mais representativos desse período na cidade. Além disso, observa-se que as iniciativas no sentido de uma real política de preservação da arquitetura do ferro<sup>2</sup> são pontuais na cidade (à semelhança do que acontece com as demais obras relacionadas a essa arquitetura no país), a despeito do interesse pela sua preservação e do crescimento dos debates em torno da mesma.

Assim, podemos observar que muito ainda se tem a debater sobre os aspectos teóricos da preservação da produção em ferro no Brasil e o debate acerca

dos aspectos práticos apenas começou. Através da pesquisa pretende-se, pois, fornecer algumas contribuições para o alargamento desses debates. Busca-se – através do estudo dos mercados de Belém, exemplares representativos da arquitetura do ferro na cidade e da memória local e nacional – contribuir para um maior e necessário aprofundamento das questões teóricas e práticas relativas à preservação da produção arquitetônica do ferro no país, incluindo-a no quadro atual de discussões sobre preservação.

## **2.2 - METODOLOGIA E LINHAS GERAIS DA PESQUISA:**

A pesquisa constará inicialmente de levantamento bibliográfico e estudo da bibliografia referente aos mercados (inserindo aqui também um breve estudo do processo de urbanização de Belém e da arquitetura do ferro na cidade) e das diretrizes teóricas e práticas (que incluem o estudo de casos semelhantes) no que tange à preservação de edificações e elementos da arquitetura do ferro.

Paralelamente, serão feitos levantamentos documentais e iconográficos referentes aos mercados, procurando – em ambos os levantamentos – as informações ligadas a construção destas edificações e visando identificar as transformações por que passaram ao longo do tempo, a fim de uma melhor compreensão de sua configuração atual.

Finalmente, a pesquisa de campo será composta por duas etapas: um detalhado levantamento fotográfico dos mercados, visando auxiliar na compreensão de suas características e da forma como eles se inserem no espaço da cidade; e a realização de entrevistas – através da aplicação de formulários de pesquisa e vídeos – com comerciantes dos mercados e com os órgãos responsáveis pela administração e manutenção dos mesmos. Na primeira, o objetivo é a apreensão tanto da relação que os comerciantes estabelecem com os edifícios quanto a forma com que estes últimos se relacionam com o contexto urbano no qual estão inseridos; já na segunda o objetivo é a identificação de quais as medidas e políticas que são tomadas por parte dos órgãos responsáveis para a manutenção dos mercados.

A partir de todo esse material levantado, a síntese será feita seguindo algumas objetivos específicos propostos na pesquisa. O primeiro seria proceder a uma análise pormenorizada sobre os mercados em estudo, procurando compreender suas características arquitetônicas, tipológicas e técnico-construtivas, e as transformações pelas quais passaram ao longo do tempo. Desse modo, pretende-se oferecer contribuições monográficas para o conhecimento dessas edificações e de sua importância como exemplares representativos da arquitetura do ferro e da memória local e nacional.

O segundo seria estudar a inserção desses edifícios no contexto urbano em que foram construídos e no contexto atual, oferecendo, desse modo, contribuições para o entendimento e relevância do papel dos mesmos na cidade.

Outro importante objetivo visa a contribuição para os estudos acerca da preservação da arquitetura do ferro através da análise dos casos de estudo sob a óptica das atuais vertentes teóricas da restauração, estabelecendo alguns parâmetros para a preservação desses edifícios.

E, finalmente, discutir, dentro das vertentes teóricas e práticas de restauração de bens culturais, as questões referentes à unidade de método, procurando verificar (e comprovar) sua aplicabilidade no que respeita à arquitetura do ferro através dos casos de estudo.

### 2.3 – RESULTADOS:

Por se tratar de pesquisa em andamento, vamos procurar apresentar aqui os resultados obtidos até então nos levantamentos iniciados a partir do segundo semestre de 2004.

Em primeiro lugar temos a pesquisa bibliográfica, que ainda se encontra em andamento em virtude de sua grande extensão. No entanto, já foram concluídos os estudos referentes ao ciclo da borracha e ao aceleração do processo de urbanização de Belém, fundamentais para a compreensão e caracterização do contexto no qual os mercados foram produzidos. Também foram feitas algumas das leituras acerca das vertentes teóricas da restauração e sobre a arquitetura do ferro em Belém.

No que se refere à pesquisa documental, grande parte do material já foi reunido e compilado na primeira viagem de estudo (realizada em janeiro de 2005), sobretudo os relatórios da Intendência Municipal no período de 1897 a 1908, no qual podemos acompanhar desde a publicação das leis que permitiram a construção dos mercados até a inauguração e os primeiros anos do funcionamento dos mesmos. Também foi obtida alguma documentação (processos, relatórios, pareceres) junto aos órgãos (municipal e federal) nos quais os edifícios em estudo são tombados, além de diversos recortes de jornais no período entre a década de 60 até os dias de hoje. Todo este material se encontra atualmente em processo de análise.

Finalmente, a pesquisa iconográfica se encontra bastante avançada, também graças a esta primeira viagem de estudo. Foram obtidas todas as plantas da primeira grande intervenção realizada nos mercados no início dos anos 80 e as plantas dos levantamentos do estado dos edifícios durante a primeira metade dos anos 90. Há ainda uma série de fotos de época que retratam a cidade e suas transformações durante o contexto de construção dos mercados e destes nos primeiros anos logo após sua construção, além de diversas fotos dos mercados tiradas a partir dos anos 60, sendo este último material obtido junto ao IPHAN-PA/AP.

No que se refere aos levantamentos de campo, eles serão realizados numa próxima viagem de estudo, sobretudo em virtude da necessidade da pesquisa bibliográfica estar mais avançada e boa parte das sínteses concluídas para um melhor desenvolvendo desta etapa da pesquisa.

Assim, dentro daquilo que foi obtido nestes levantamentos iniciais, podem ser feitas algumas sínteses. Em primeiro lugar, notamos que durante o período chamado de *Belle Époque Amazônica*<sup>3</sup>, Belém passou por um aceleração das transformações que vinham ocorrendo desde a *Época Pombalina*, sobretudo em virtude do acúmulo de capital proporcionado pela economia gomífera – já que a cidade era o principal porto de escoamento da produção amazônica – e por um discurso de poder da *modernidade*<sup>4</sup>, que manifesta o desejo das sociedades locais de tornar a região amazônica próspera e importante não apenas no quadro nacional,



mas também internacional. Este discurso configurou-se como a base ideológica das reformulações urbanas, sociais, políticas e intelectuais ocorridas durante a *Belle Époque*. A cidade começa cada vez mais a “europeizar-se”, sobretudo com a intensificação da chegada de mão-de-obra e materiais estrangeiros, principalmente europeus. Aqui, o emprego da arquitetura do ferro vem ao encontro desse discurso de modernidade, representando o que de mais novo e moderno havia na construção civil, passando a ser consideravelmente empregada não apenas em construções públicas (equipamentos de infra-estrutura e mobiliário urbano, principalmente) como também em edifícios particulares (desde edifícios comerciais até algumas residências).

Neste contexto, a construção dos mercados se deu não apenas em virtude da necessidade de ampliação da infra-estrutura do sistema de abastecimento, visto que com o crescimento cada vez maior da cidade, o antigo – e único – mercado municipal já não dava conta desta tarefa (além de não oferecer as necessárias condições de higiene), mas também é notório o desejo de fazer dos mercados verdadeiros marcos da modernidade em Belém<sup>5</sup>, igualando-a as grandes capitais da Europa. Desta forma, logo tornaram-se importantes marcos dentro da cidade, imagem esta que com o decorrer dos anos fez dos mesmos – de certa forma – símbolos de toda uma época áurea da história de Belém, do Pará e do Brasil.

No entanto, com o declínio da economia gomífera já na segunda década do século XX e com as sucessivas crises econômicas, políticas e sociais enfrentadas pela cidade desde os anos 40, os mercados passaram a sofrer um crescente abandono por parte das autoridades municipais, o que contribuiu para o início de um processo de degradação não só dos mercados, mas de todo o Complexo do Ver-o-Peso – a despeito de sua importância econômica e cultural para a cidade e para o Estado. Assim, apenas no início dos anos 80 o Complexo – e conseqüentemente os mercados – vai sofrer sua primeira grande intervenção. O objetivo é principalmente revitalizar a área, já bastante degradada. Contudo, em virtude sobretudo da ausência de uma política de manutenção – entre outros fatores – outra intervenção nos mercados se faz necessária já na segunda metade dos anos 90, objetivando novamente a revitalização da área, além de uma proposta de resgatar a diversidade cultural do local e assumir o Complexo do Ver-o-Peso como cartão postal oficial da cidade. Desta intervenção foram concluídos os trabalhos apenas no Mercado de Ferro (ou de Peixe), o que ocorreu em 2002. No entanto, permanecem problemas como o de recalque das fundações, o que ocasionou uma inclinação em uma das torres do mercado desde os anos 80. Quanto ao Mercado Bolonha, as obras aguardam recursos federais – vindos do Programa Monumenta – para serem iniciadas. No entanto, pode-se observar que o mercado se encontra bastante degradado, pela quase ausência de serviços de manutenção periódica e conservação do mesmo. Há ainda o problema das cheias periódicas na área, visto que os mercados se encontram situados numa das faixas da orla da cidade, o que os torna alvos fáceis das cheias nos períodos de chuva intensa, contribuindo para a degradação.

### 3 - CONSIDERAÇÕES FINAIS:

Apesar da presente pesquisa permanecer em andamento, creio ser possível tecer algumas breves – porém relevantes – considerações para as discussões acerca da preservação a partir daquilo que foi constatado nestes estudos iniciais sobre os mercados.

Em primeiro lugar, temos o grande problema *político* da preservação. Isto ocorre porque os bens públicos tombados pelo Patrimônio – seja ele em qualquer das esferas – sofrem terrivelmente com a política e a burocracia no Brasil, que costuma “eleger prioridades” a serem trabalhadas de acordo com os anseios políticos daqueles que governam. Assim, o patrimônio público em geral sofre um contínuo processo de degradação. Isto ocorre porque se um determinado bem “não é prioridade” no momento, muito provavelmente não disporá de recursos para sua preservação. Além do mais, numa visão “política”, é muito mais “interessante” para um determinado governo um “grande projeto de restauração”, ao invés de simples manutenções ou pequenos trabalhos de conservação.

Finalmente, outro ponto importante a ser observado a partir destes estudos iniciais é a ausência de uma política de manutenções periódicas e de um projeto de restauro que não contemple apenas a restauração em si, mas também os conseqüentes, constantes e fundamentais trabalhos de conservação, garantindo e assegurando uma eficácia na preservação dos mesmos. Isto é reflexo da ausência de uma *metodologia* de projeto de restauração, que freqüentemente não é entendido e pensado em sua plenitude.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- DAOU, Ana Maria. *A Belle Époque amazônica*. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Ed., 2000, p. 16 - 32.
- GOVERNO DO PARÁ. *Belém da Saudade*. Belém: Secult, 1995, p. 9 – 12.
- KÜHL, Beatriz Mugayar. *Arquitetura do Ferro e Arquitetura Ferroviária em São Paulo: Reflexões sobre a sua Preservação*. São Paulo, Ateliê/FAPESP/SEC, 1998, p. 230.
- LEMOS, Senador Antônio José. *O Município de Belém*. Belém: Arquivo da Intendência Municipal, 7 volumes, 1897- 1908.
- ROQUE, Carlos. *Antônio Lemos e sua época*. Belém, Amazônia Edições Culturais, 1973.
- SARGES, Maria de Nazaré. *Belém: Riquezas Produzindo a Belle-Époque*. Belém: Paka-Tatu, 2000.
- TOCANTINS, Leandro. *Santa Maria de Belém do Grão Pará*. Belo Horizonte, Editora Itatiaia Limitada, 1987, 3. ed.

**Notas:**

1. KÜHL, Beatriz Mugayar. *Arquitetura do Ferro e Arquitetura Ferroviária em São Paulo: Reflexões sobre a sua Preservação*. São Paulo, Ateliê/FAPESP/SEC, 1998, p. 230.
2. Ao se falar na ausência de uma real política de preservação da arquitetura do ferro, o que se pretende dizer é que não existe uma política de *práticas* de preservação e manutenção dessa arquitetura.
3. DAOU, Ana Maria. *A Belle Époque amazônica*. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Ed., 2000, p. 16 – 32.
4. GOVERNO DO PARÁ. *Belém da Saudade*. Belém: Secult, 1995, p. 9 – 12.
5. LEMOS, Senador Antônio José. *O Município de Belém*. Belém: Arquivo da Intendência Municipal, 7 volumes, 1897- 1908.



**La restauración física de campanas. Anteproyecto para  
discusión sobre la recuperación del arte perdido del  
campanero en México y Costa Rica.**

Jose S. Garita - Costa Rica



**LA RESTAURACIÓN FÍSICA DE CAMPANAS**  
**Anteproyecto para discusión sobre la recuperación del arte perdido del**  
**campanero en México y Costa Rica.**

Ing. José Segura Garita M.Sc., Restaurador de objetos metálicos.  
Asociación Restauradores sin Fronteras A-RSF. [jose@crtotal.com](mailto:jose@crtotal.com);  
[costarica@restauradores-sinfronteras.org](mailto:costarica@restauradores-sinfronteras.org)

M.Sc Francisca Franco, Universidad Metropolitana Mexico

### **Resumen**

Se pretende determinar el sonido, la forma y las propiedades originales de campanas de principios del siglo XX y anteriores, con la finalidad de estabilizar, soldar y devolverles la sonoridad y la integridad física, la misma que se pueda sostener en el tiempo mediante un programa de mantenimiento y conservación.

El proyecto consiste en la restauración integral de campanas de alto valor histórico cultural y que son patrimonio de la comunidad. La restauración comprende devolver la capacidad funcional de la campana, permitiendo que estas puedan seguir siendo Tocadas, con el mismo sonido original, sin alteraciones visibles en la forma o la composición química y restaurando las inscripciones que están en la superficie. Adicionalmente se establecerá un programa de mantenimiento y control preventivo para mantener la estética y funcionalidad.

La tecnología a usar es la más innovadora posible e involucra la participación de expertos en acústica, ingenieros metalúrgicos y de materiales, fundidores, centros de investigación y la participación de la experiencia acumulada de restauradores de dos países: México y Costa Rica. La principal ventaja de este proyecto es que permitirá desarrollar y transmitir un arte perdido, el del campanero, que fabricaba, reparaba y le daba el tono a la campana según la necesidad u orientación.

**Palabras clave:** campanas, restauración





**Estudo de revestimentos para monumentos de bronze  
expostos à atmosfera da cidade do Rio de Janeiro.**

Dalva C.B. do Lago, Luiz R.M. de Miranda, Michelle S.V. Chã,  
Leonardo S. Viana - Brasil





## ESTUDO DE REVESTIMENTOS PARA MONUMENTOS DE BRONZE EXPOSTOS À ATMOSFERA DA CIDADE DO RIO DE JANEIRO

LAGO <sup>(\*)</sup>, Dalva C.B.do, MIRANDA <sup>(\*\*)</sup>, Luiz R.M. de, CHÃ, Michelle S.V. <sup>(\*)</sup>, VIANA, Leonardo S. <sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Rua São Francisco Xavier 524, Maracanã, Tel: (21) 2587-7322 Ramal 23 ou 46, Fax: (21) 2254-3687, e-mail: dalvalago@yahoo.com.br

<sup>(\*\*)</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Laboratório de Corrosão Prof. Manoel de Castro – Bloco I, Av. Brigadeiro Trompovsky S/N, Ilha do Fundão, Tel: (21) 2290 1544, Fax: (21) 2290 6626, e-mail: [miranda@metalmat.ufrj.br](mailto:miranda@metalmat.ufrj.br)

### RESUMO

Resultados anteriores mostraram que amostras de bronze revestidas com Paraloid B-72 e pátinas artificiais apresentaram um bom desempenho em estudos de laboratório. O presente trabalho tem como objetivos avaliar o desempenho de tais revestimentos em diferentes atmosferas da cidade do Rio de Janeiro, e o efeito da adição de um polímero condutor (PANI). Amostras de bronze com e sem revestimentos estão sendo expostas na Tijuca e em Copacabana desde agosto de 2003, e medidas de potencial são realizadas periodicamente. Após 265 dias de exposição, o revestimento de 10 amostras foi retirado e o produto de corrosão foi identificado por DRX. Os revestimentos encontram-se sem alterações, exceto nas amostras com risco, onde nesta região há a formação de um produto de corrosão escuro. A adição de PANI ou brocantita ao Paraloid B-72 não modificou significativamente a superfície do bronze, nem os potenciais medidos. Revestimentos com atacamita e Paraloid B-72 levaram à formação de produto de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , e potenciais ligeiramente superiores em relação às amostras revestidas somente com Paraloid B-72. A adição de PANI aos revestimentos Paraloid-B 72 + Brocantita ou Atacamita, ocasionou também a formação de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , e potenciais ligeiramente menores em relação às amostras sem PANI.

**Palavras-chave:** BRONZE, PÁTINA, MONUMENTOS, REVESTIMENTOS

### ABSTRACT

Earlier results showed that bronze samples coated with Paraloid B-72 plus artificial patina have presented a good performance in laboratory studies. This work aims to evaluate the performance of such coatings at different environments in Rio de Janeiro city, as well as the effect of a conductor polymer (PANI) added to those layers. Bronze bare and coated samples are being exposed at Tijuca and Copacabana since August 2003, and the corrosion potential is periodically measured. After 265 days of exposition, ten samples had their coating scrapped and their corrosion products were identified by XRD. No changes in the coatings can be observed until now, except in

those presenting a risk, in where a brown corrosion product was formed. The addition of PANI or brochantite to Paraloid B-72 has not significantly altered the bronze surface or the potential values. Coatings containing atacamite and Paraloid B-72 produced  $\text{Cu}_2\text{O}$ , and the potential values were quickly higher than those measured in samples covered with Paraloid B-72 only. The addition of PANI to layers containing Paraloid B-72 plus brochantite or plus atacamite also produced  $\text{Cu}_2\text{O}$ , although the potential values were smaller than those measured in samples without this polymer.

**Key-words:** BRONZE, PATINA, MONUMENTS, COATINGS

## INTRODUÇÃO

A exposição de metais e suas ligas, tal como o bronze, a diferentes atmosferas ocasiona um processo de corrosão atmosférica. Define-se corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos [1]. O custo da corrosão, isto é, gastos com a reposição de materiais e prevenção, é elevado, correspondendo a 3,5 % do PIB, que no ano de 2000 atingiu valores da ordem de 20 bilhões de dólares no Brasil [1]. Assim sendo, torna-se importante a prevenção e o desenvolvimento de novos materiais, revestimentos ou tecnologias anticorrosivas a fim de minimizar ou eliminar os processos de corrosão.

A ação corrosiva da atmosfera depende fundamentalmente dos seguintes fatores:

- umidade relativa;
- substâncias poluentes – particulados e gases;
- temperatura;
- tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica.

Além desses fatores devem ser considerados os fatores climáticos, como intensidade e direção dos ventos, variações cíclicas de temperatura e umidade, chuvas e insolação (radiações ultravioleta).

No caso do cobre e suas ligas (bronze, latão), quando expostos à atmosfera, formam produtos de corrosão protetores sobre a sua superfície, denominados de pátinas. As pátinas apresentam estruturas complexas que se modificam com o tempo, e composições diferentes em função da localização geográfica e das condições atmosféricas [3]. Produtos de corrosão, tais como: cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), tenorita ( $\text{CuO}$ ), calcantita ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), brochantita ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ), antlerita ( $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ), posnjaquita ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Cu}_{2,5}(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , atacamita e paratacamita (=clinoatacamita) ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ), nantoquita ( $\text{CuCl}$ ), azurita ( $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), romarquita ( $\text{SnO}$ ), cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ), entre outros, já foram identificados em pátinas de cobre e bronze. Uma predominância de atacamita e paratacamita é observada em pátinas formadas em regiões marinhas, enquanto que em regiões urbanas brochantita é predominante.

O tempo necessário para a formação de uma pátina verde, em 1920, era de pelo menos 10 anos. Entretanto, FREEMAN e KIRBY verificaram que, no período de 1900 a 1930, o tempo de formação da pátina, no norte dos Estados Unidos, era de 10-14 anos. Estudos realizados por MATTSON e HOLM mostraram que a fase inicial de formação da pátina leva de 6 a 7 anos, enquanto que a fase final não ultrapassa 20 anos [4-7]. O período em que a pátina está sendo formada é o período em que há

uma maior taxa de corrosão. Os meios industrial e marinho podem causar um aumento quatro vezes maior na taxa de corrosão durante um ano do que durante dez anos de exposição, em relação aos meios não poluídos. Após dez anos, a taxa de corrosão se estabiliza e a formação da pátina não causa mudanças na taxa de corrosão do cobre. O sistema dinâmico cobre/pátina é o resultado da interação do metal com o meio, sua espessura, composição e aparência dependem da composição do metal, das suas características físicas e da natureza do ambiente [8].

Em decorrência do custo elevado das perdas por corrosão atmosférica, estimado em cerca da metade do custo total, foi desenvolvido um projeto “Mapa Ibero-Americano de Corrosividade Atmosférica”, com o objetivo de classificar a corrosividade atmosférica de diversas estações de ensaio distribuídas pelos países da comunidade ibero-americana [2]. No Brasil foram expostas amostras de cobre em diferentes atmosferas contaminadas principalmente por cloreto de dióxido de enxofre, durante quatro anos e em diversos estados do país, a fim de se obter informações sobre a taxa de corrosão do cobre [2].

O nível de poluentes atmosféricos exerce um papel importante no processo de formação de pátinas em bronzes “outdoor”. Pode-se dizer que a composição dos produtos de corrosão em pátinas, ao longo de várias décadas, reflete a evolução do teor de poluentes na atmosfera. Os principais poluentes atmosféricos que interagem com o bronze ou com a pátina já formada são:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ , partículas inaláveis e partículas totais em suspensão.

A conservação e a preservação de objetos de bronze requerem primeiramente que se minimize ou se elimine, quando possível, os agentes causadores de danos nos referidos objetos [9]. No que se refere a bronzes “outdoor”, minimizar o efeito de tais agentes, corresponderia a um controle mais eficaz do nível de poluentes atmosféricos, o que nem sempre é viável. Por outro lado, várias normas para a conservação de esculturas de bronze expostas à atmosfera foram publicadas, não havendo um consenso entre os especialistas de diversos países quanto a limpeza ou técnicas de pré-tratamento e métodos de preservação.

Quanto aos revestimentos empregados na conservação de bronzes alguns requisitos são necessários para que novos materiais sejam utilizados, tais como proteção efetiva do substrato (barreira), alcançada por uma boa adesão do revestimento à superfície, e uma boa penetração nos poros do metal ou da pátina. Estes revestimentos apresentam boas propriedades de barreira em relação ao vapor d'água e a poluentes atmosféricos [10]. Do ponto de vista dos conservadores, a reversibilidade do tratamento é um fator importante, camadas de revestimentos em esculturas metálicas nuas ou finamente patinadas podem ser removidas usando-se solventes orgânicos, enquanto que revestimentos em esculturas com pátinas mais espessas implicarão no risco de remoção também da pátina. INCRALAC, um verniz acrílico contendo benzotriazol como inibidor de corrosão foi largamente utilizado nos Estados Unidos para a proteção de bronzes. Porém, alguns autores criticam o seu uso devido a sua limitada durabilidade (3-5 anos) e a perda de reversibilidade após um certo tempo [10].

Estudos envolvendo a participação de seis países foram realizados para o desenvolvimento de um novo tipo de revestimento para a proteção contra a corrosão e a deterioração de bronzes “outdoor”, denominado ORMOCER (“ORganically MODified CERamics”), constituído de co-polímeros orgânicos e inorgânicos,

quimicamente modificados a fim de satisfazer as exigências dos conservadores [10]. Tais revestimentos foram aplicados em amostras de bronze nuas com pátina natural e artificial, e a resistência dos mesmos foi avaliada por exposição em câmaras climáticas com mudanças de temperatura e umidade e alta concentração de poluentes gasosos. Observou-se que o ORMOCER reduz a molhabilidade da superfície pela água, diminuindo assim, o ataque da água na superfície. No caso dos revestimentos de bronzes não patinados, os com bicamadas apresentaram uma melhor proteção do que os com monocamadas. Entretanto, para superfícies patinadas, revestimentos ORMOCER com monocamadas são mais apropriados. Já o efeito protetor do ORMOCER em amostras de telhados de cobre com pátina natural foi difícil de avaliar, pois exigiria um período longo de exposição.

Trabalhos realizados por D. Lago [11] mostraram que amostras revestidas com resina paraloid B-72 e pigmentadas com atacamita ou brocantita apresentaram um melhor desempenho nos ensaios em laboratório, sendo o emprego destes revestimentos indicado como uma metodologia de restauração de monumentos de bronze ao relento. A fim de dar continuidade a esse estudo, o presente trabalho apresenta como objetivos avaliar o desempenho de tais revestimentos em diferentes atmosferas da cidade do Rio de Janeiro, e o efeito da adição de um polímero condutor (PANI).

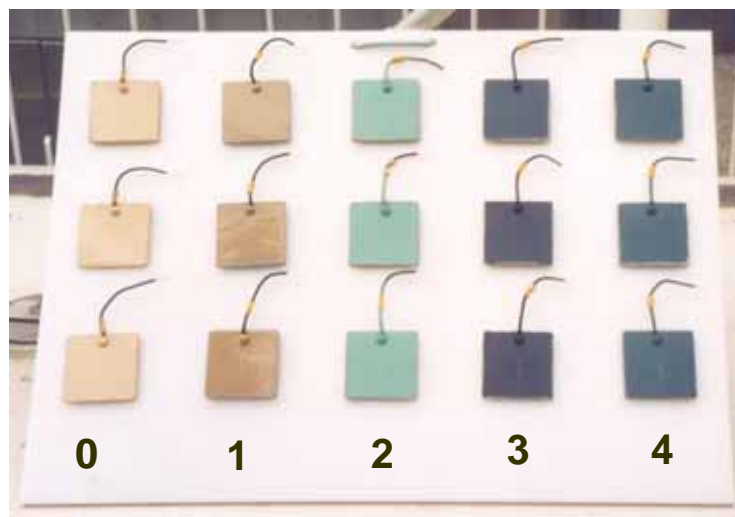
## METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida no presente trabalho consiste na exposição de amostras de bronze, em triplicata, com e sem revestimento (Tabelas 1 e 2) nas estações de monitoramento da qualidade do ar atmosférico das Praças Sãos Pena (Tijuca) e Cardeal Arcoverde (Copacabana), as quais correspondem a uma atmosfera urbana e marinha, respectivamente. As amostras encontram-se em exposição à atmosfera desde agosto de 2003, sendo periodicamente realizadas medidas de potencial de corrosão. A Tabela 1 apresenta a composição dos revestimentos empregados para atmosfera marinha e urbana. A síntese dos pigmentos atacamita, brocantita e polianilina foi realizada em laboratório, e apresentada em trabalhos anteriores [14-16].

**TABELA 1 – Composição dos revestimentos empregados**

REVESTIMENTO	RESINA	PIGMENTO PARA ATMOSFERA MARINHA	PIGMENTO PARA ATMOSFERA URBANA
1	Paraloid B-72	-----	-----
2	Paraloid B-72	Atacamita	Brocantita
3	Paraloid B-72	Polianilina	Polianilina
4	Paraloid B-72	Atacamita + polianilina	Brocantita + polianilina

A **Figura 1** mostra o esquema montado na estação de monitoramento da qualidade do ar da Praça Cardeal Arcoverde. Semelhante esquema ao da Figura 1 foi fixado na estação de monitoramento da qualidade do ar da Praça Sãos Pena.

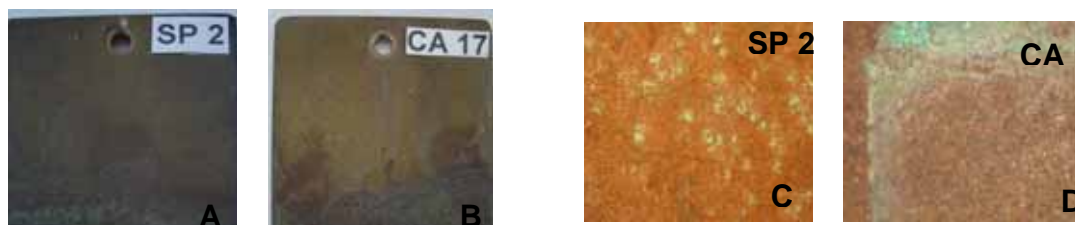


**FIGURA 1** – Amostras de bronze com (1 a 4 – Revestimentos da Tabela 1) e sem revestimento (0), no início da exposição, expostas na Praça Cardeal Arcoverde.

Ao final de 265 dias de exposição, uma das amostras de cada triplicata foi retirada, e o revestimento das mesmas foi removido com xilol, enquanto que as demais foram mantidas em exposição. Após, foi realizada análise de difração de raios-X (DRX), a fim de caracterizar a composição química do produto de corrosão formado nesse período de exposição.

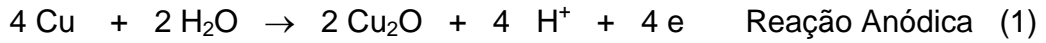
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após uma semana de exposição já se observava manchas marrons escuras e pontos verdes nas amostras de bronze sem revestimento, sendo mais intensas naquelas expostas à atmosfera marinha. Ao longo do tempo essas colorações se intensificaram. A Figura 2 mostra o aspecto das amostras de bronze sem revestimento após 265 dias de exposição em ambas as atmosferas. As Figuras 2C e 2D correspondem a imagens obtidas no estereoscópio.

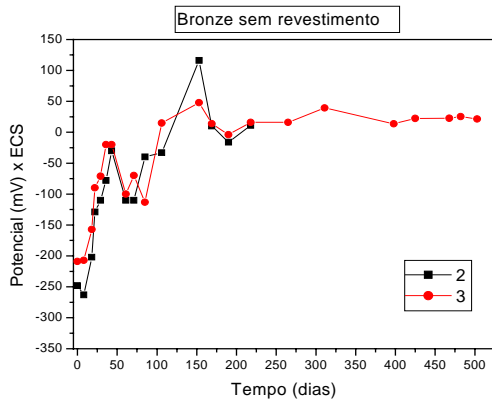


**FIGURA 2** – Superfície das amostras de bronze sem revestimento: (A) e (C) - atmosfera urbana, (B) e (D) – atmosfera marinha.

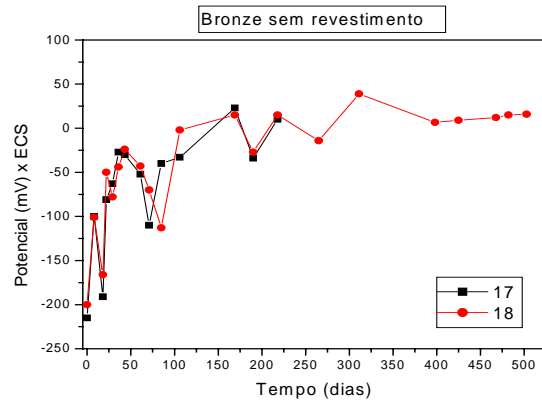
Na análise por difração de raios-X das amostras SP 2 e CA 17 foram detectados Cu, Sn e Cu<sub>2</sub>O, sendo este último correspondente à coloração marrom-avermelhada observada. A formação de Cu<sub>2</sub>O (cuprita) se dá segundo as reações:



As Figuras 3 e 4 mostram a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze sem revestimento, expostas nas Praças Sãens Pena (amostras 2 e 3) e Cardeal Arcoverde (amostras 17 e 18), respectivamente, até 503 dias de exposição.



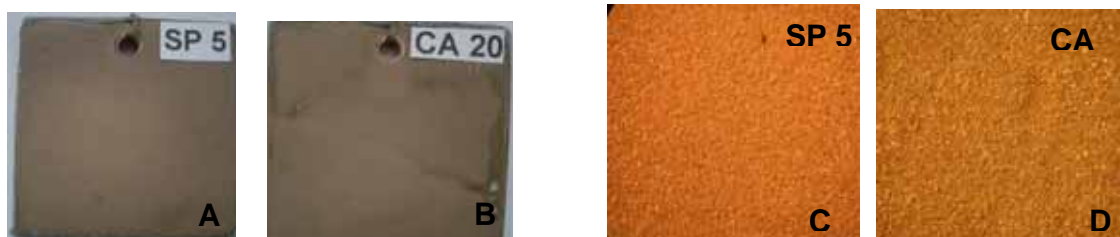
**FIGURA 3** – Amostras de bronze sem revestimento (atmosfera urbana).



**FIGURA 4** – Amostras de bronze sem revestimento (atmosfera marinha).

Na Figura 3 observa-se que as amostras sem revestimento (2 e 3) apresentaram, no início do ensaio, potenciais de corrosão entre aproximadamente - 250 mV<sub>ECS</sub> e - 200 mV<sub>ECS</sub>, respectivamente. Ao longo de 503 dias de exposição houve uma tendência no aumento do potencial, devido à formação de produtos de corrosão na superfície do bronze (Cu<sub>2</sub>O).

A Figura 5 mostra o aspecto das amostras de bronze após a retirada do revestimento Paraloid B-72, com 265 dias de exposição, em ambas as atmosferas. As Figuras 5C e 5D correspondem a imagens obtidas no estereoscópio.

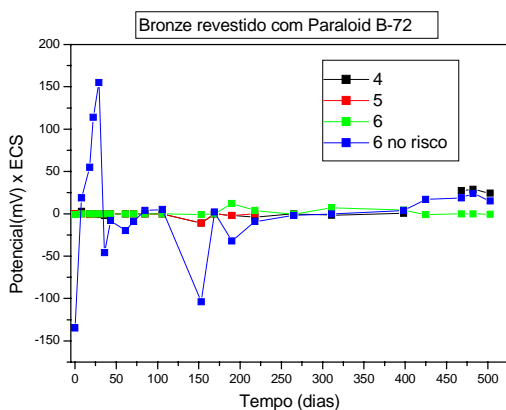


**FIGURA 5** – Superfície das amostras de bronze após a retirada do revestimento Paraloid B-72: (A) e (C) em atmosfera urbana, (B) e (D) em atmosfera marinha.

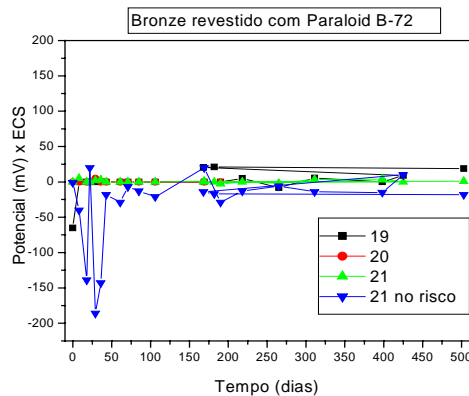
Após a retirada dos revestimentos Paraloid B-72 (amostras SP 5 e CA 20), observou-se uma superfície marrom clara para ambas as atmosferas. Em relação às amostras sem revestimento, houve um menor escurecimento da superfície do bronze quando da aplicação de Paraloid B-72. Na amostra com risco (amostra 6) verifica-se a formação de produto de corrosão escuro.

Na análise por difração de raios-X das amostras SP 5 e CA 20 foram detectados Cu e Sn. Embora tenha sido observada uma superfície do bronze marrom clara, não foi possível detectar a presença de cuprita devido à pequena quantidade formada e por limitação da técnica.

Nas Figuras 6 e 7 observa-se a variação do potencial com o tempo das amostras revestidas com Paraloid B-72, expostas nas Praças Sãens Pena (amostras 4 a 6) e Cardeal Arcoverde (amostras 19 a 21), respectivamente, até 503 dias de exposição.



**FIGURA 6** – Amostras de bronze revestidas com Paraloid B-72 (atmosfera urbana).

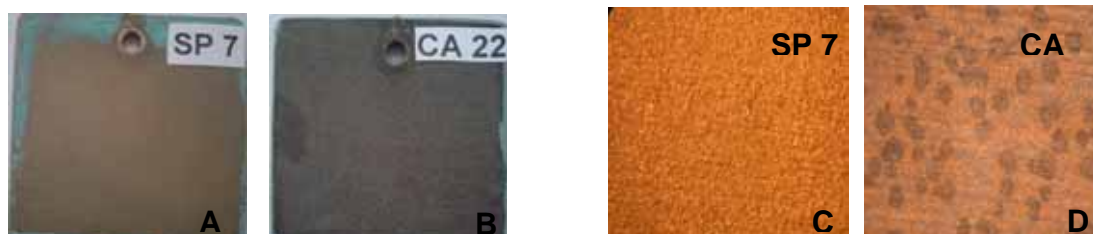


**FIGURA 7** – Amostras de bronze revestidas com Paraloid B-72 (atmosfera marinha).

As amostras revestidas com Paraloid B-72 (Figuras 6 e 7) apresentaram potenciais praticamente constantes, em torno de 0 mV<sub>ECS</sub>, ao longo de todo o período. Observou-se para a amostra com risco (6) exposta a uma atmosfera urbana potenciais de corrosão (região do risco) da ordem de - 130 mV<sub>ECS</sub>, no início do ensaio, e +24 mV<sub>ECS</sub>, ao final de 503 dias. Para a amostra com risco (21) exposta a uma atmosfera marinha, o potencial de corrosão nesta região apresentou valores em torno de 0 mV<sub>ECS</sub> (início) e -18 mV<sub>ECS</sub> (503 dias).



Na Figura 8 é apresentado o aspecto das amostras de bronze após a retirada dos revestimentos Paraloid B-72 + Brocantita e Paraloid B-72 + Atacamita, com 265 dias de exposição, em ambas as atmosferas. As Figuras 8C e 8D correspondem a imagens obtidas no estereoscópio.

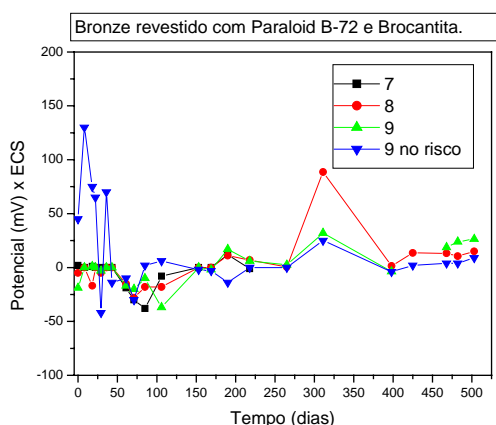


**FIGURA 8** – Superfície das amostras de bronze após a retirada do revestimento Paraloid B-72 + Brocantita: (A) e (C) em atmosfera urbana, e do revestimento Paraloid B-72 + Atacamita: (B) e (D) em atmosfera marinha.

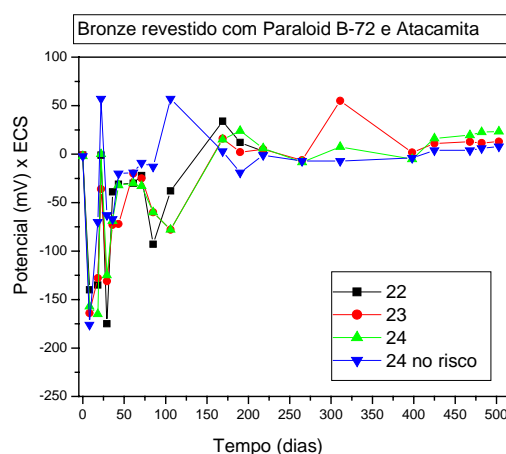
Observa-se que a superfície do bronze após a retirada do revestimento Paraloid B-72 + Brocantita (Figura 8A) apresenta aspecto semelhante ao observado para o revestimento Paraloid B-72 (Figura 5A), isto é, com coloração marrom clara. Já as amostras revestidas com Paraloid B-72 + Atacamita (Figura 8B) apresentaram, após a retirada do revestimento, uma superfície diferente daquela observada para o bronze revestido somente com Paraloid B-72 (Figura 5B). A adição de atacamita ao Paraloid B-72 favoreceu a formação de produto de corrosão marrom escuro em toda a extensão da superfície e manchas marrons escuras sobre este produto.

*Na análise por difração de raios-X das amostras SP 7 e CA 22 foram detectados Cu, Sn e  $Cu_2O$ , sendo este último correspondente à coloração marrom observada.*

As Figuras 9 e 10 mostram a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze com Paraloid B-72 + Brocantita e Paraloid B-72 + Atacamita, expostas nas Praças Sãens Pena (amostras 7 a 9) e Cardeal Arcoverde (amostras 22 a 24), respectivamente, até 503 dias de exposição.



**FIGURA 9** – Amostras de bronze revestidas com Paraloid B-72 + Brocantita.

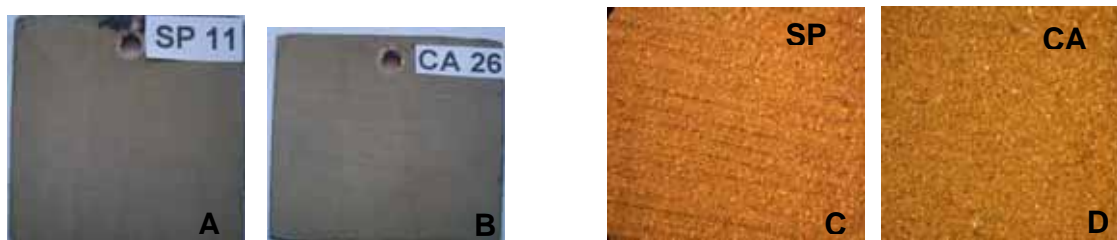


**FIGURA 10**– Amostras de bronze revestidas com Paraloid B-72 + Atacamita.

Na Figura 9 observa-se que as amostras sem risco (7 e 8) e a região revestida da amostra 9 apresentaram, inicialmente, potenciais de corrosão menores do que os da região do risco desta última amostra. No início do ensaio os potenciais variaram, aproximadamente, de  $-20$  a  $0$  mV<sub>ECS</sub> (amostras 7 e 8), atingindo, ao final de 503 dias  $+15$  mV<sub>ECS</sub> (amostra 8),  $+26,5$  mV<sub>ECS</sub> (amostra 9 – área revestida) e  $+9$  mV<sub>ECS</sub> (amostra 9 – área do risco). Comparando-se com a Figura 6 (Bronze + Paraloid B-72 – atmosfera urbana), observa-se que a adição de Brocantita ao Paraloid B-72 não causou mudanças significativas nos potenciais medidos, estando de acordo com o aspecto observado da superfície do bronze após a retirada dos respectivos revestimentos.

Na Figura 10 observa-se que as amostras apresentaram no início da exposição potenciais iguais, em torno de  $-1$  mV<sub>ECS</sub>, e ao final de 503 dias, valores da ordem de  $+13$  mV<sub>ECS</sub> (amostra 23),  $+23$  mV<sub>ECS</sub> (amostra 24 - área revestida) e  $+18$  mV<sub>ECS</sub> (amostra 24 – área do risco). A adição de atacamita ao Paraloid B-72 conduziu a potenciais ligeiramente superiores àqueles observados para as amostras revestidas somente com Paraloid B-72 em atmosfera marinha (Figura 7).

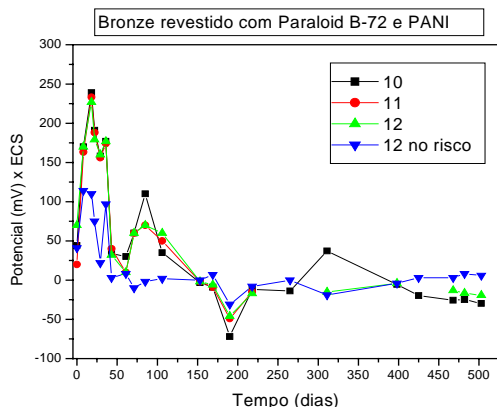
Na Figura 11 pode ser observado o aspecto das amostras de bronze após a retirada dos revestimentos Paraloid B-72 + PANI, em ambas as atmosferas. As Figuras 11C e 11D correspondem a imagens obtidas no estereoscópio.



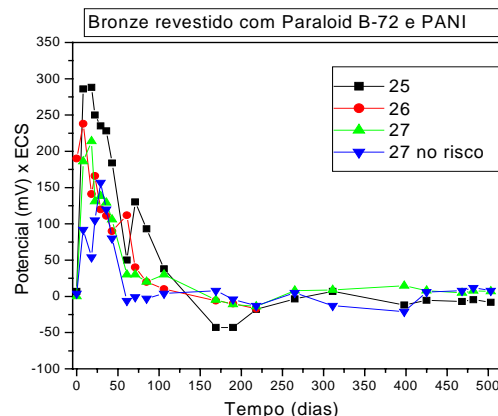
**FIGURA 11**– Superfície das amostras de bronze após a retirada do revestimento Paraloid B-72 + PANI: (A) e (C) em atmosfera urbana, (B) e (D) em atmosfera marinha.

Em ambas as atmosferas (Figuras 11A e 11B) observou-se que após a retirada dos revestimentos das amostras, havia uma quantidade de produto de corrosão pequena, apresentado a superfície uma coloração bem próxima à do bronze, indicando que provavelmente a adição de PANI ao Paraloid B-72 diminuiu o processo de corrosão do bronze. Na análise por difração de raios-X das amostras SP 11 e CA 26 detectou-se a presença de Cu, Sn e Cu<sub>2</sub>O.

A variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze revestidas com Paraloid B-72 + PANI pode ser observada nas Figuras 12 e 13. As amostras revestidas com Paraloid B-72 + PANI (Figuras 12 e 13) apresentaram inicialmente um potencial de corrosão maior do que àquelas sem PANI (Figuras 6 e 7) em ambas as atmosferas. Ao final de 503 dias de exposição observa-se que a adição de PANI ao Paraloid B-72 não modificou significativamente os potenciais das amostras, onde os mesmos atingiram valores entre  $-19$  e  $-29$  mV<sub>ECS</sub> (atmosfera urbana) e  $-8$  e  $+7$  mV<sub>ECS</sub> (atmosfera marinha) ao final deste período.

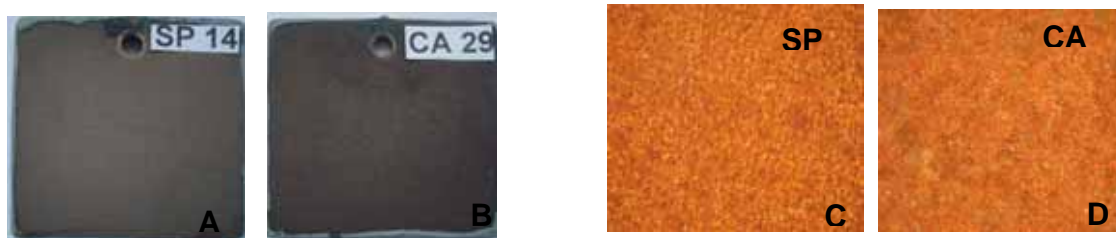


**FIGURA 12** – Amostras de bronze revestidas com Paraloid B-72 + PANI (atmosfera urbana).



**FIGURA 13**– Amostras de bronze revestidas com Paraloid B-72 + PANI (atmosfera marinha).

A Figura 14 mostra o aspecto das amostras de bronze revestidas com Paraloid B-72 + Brocantita + PANI (atmosfera urbana) e Paraloid B-72 + Atacamita + PANI (atmosfera marinha) após a retirada dos revestimentos.

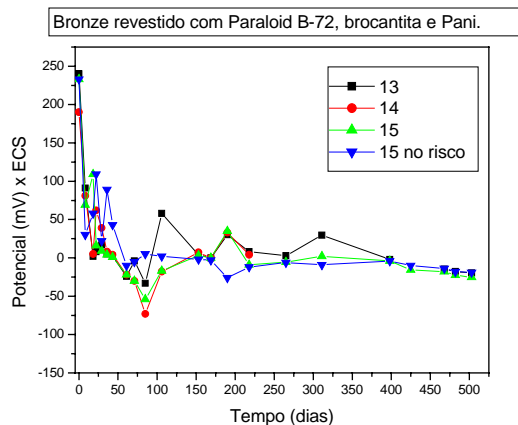


**FIGURA 14** – Superfície das amostras de bronze após a retirada dos revestimentos Paraloid B-72 + Brocantita + PANI: (A) e (C) em atmosfera urbana, e Paraloid B-72 + Atacamita + PANI: (B) e (D) em atmosfera marinha.

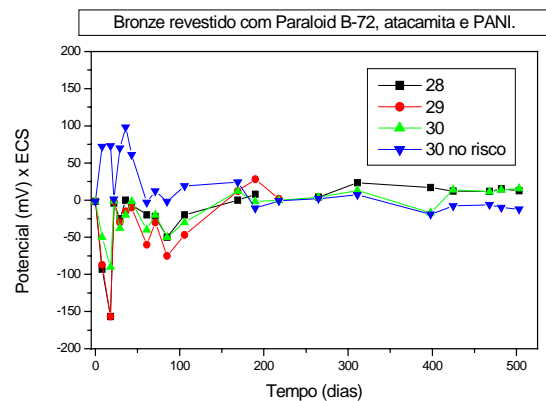
Após a retirada do revestimento Paraloid B-72 + Brocantita (Figura 14A – amostra SP 14) observou-se uma superfície marrom escura, bastante semelhante àquela do bronze sem revestimento exposto à atmosfera urbana (Figura 2 A). Neste caso, a adição de PANI ao revestimento Paraloid B-72 + Brocantita provavelmente acelerou o processo de corrosão do bronze. Comportamento semelhante foi verificado para as amostras revestidas com Paraloid B-72 + Atacamita + PANI (Figura 14B- amostra CA 29). Comparando-se a superfície das amostras SP 14 e CA 29, observou-se que esta última apresentava uma coloração marrom mais escura.

Na análise por difração de raios-X das amostras SP 14 e CA 29 detectou-se a presença de Cu, Sn e  $Cu_2O$ .

As Figuras 15 e 16 mostram a variação do potencial de corrosão com o tempo das amostras de bronze com Paraloid B-72 + Brocantita + PANI e Paraloid B-72 + PANI + Atacamita, expostas nas Praças Sãens Pena (amostras 13 a 15) e Cardeal Arcoverde (amostras 28 a 30), respectivamente, até 503 dias de exposição.



**FIGURA 15** – Amostras de bronze revestidas com Paraloid B-72 + Brocantita + PANI (atmosfera urbana).



**FIGURA 16**– Amostras de bronze revestidas com Paraloid B-72 + Atacamita + PANI (atmosfera marinha).

Observa-se na Figura 15 que as amostras revestidas com Paraloid B-72, Brocantita + PANI apresentaram, inicialmente, potenciais de corrosão superiores àqueles das amostras sem PANI (Figura 9). Ao final de 503 dias de exposição, as amostras 13 e 15 (área revestida) atingiram potenciais da ordem de  $-20 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $-25 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , respectivamente, e  $-19 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  na região do risco da amostra 15. Para as amostras 28 e 30 (Figura 16), valores de potencial em torno de  $+13 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $+16 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , respectivamente, foram obtidos após 503 dias de exposição. Na região do risco (amostra 30) observou-se um potencial em torno de  $-12 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . A adição de PANI aos revestimentos contendo Paraloid-B 72 + Brocantita ou Paraloid-B 72 + Atacamita conduziu a potenciais ligeiramente menores em relação às amostras sem PANI (Figuras 9 e 10).

## CONCLUSÕES

Os ensaios de exposição (503 dias) às atmosferas urbana e marinha permitiram as seguintes conclusões:

- a) Os revestimentos não apresentam empolamento até o momento;
- b) Nas amostras sem revestimento observa-se um produto de corrosão marrom ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) com pontos verdes e;
- c) Após a retirada dos revestimentos (265 dias), observou-se que:
  - A adição de PANI ou brocantita ao Paraloid B-72 não modificou significativamente a superfície do bronze, nem os potenciais medidos;
  - A adição de atacamita ao Paraloid B-72 levou à formação de produto de corrosão escuro ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) na superfície do bronze, e potenciais ligeiramente superiores em relação às amostras revestidas somente com Paraloid B-72;
  - A adição de PANI aos revestimentos contendo Paraloid-B 72 + Brocantita ou Paraloid-B 72 + Atacamita, ocasionou a formação produto de corrosão escuro ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) na superfície do bronze, e potenciais ligeiramente menores em relação às amostras sem PANI.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à UERJ pelo suporte financeiro, e à Secretaria Municipal do Meio Ambiente, através da Coordenação de Despoluição dos Recursos Ambientais pela disponibilização do espaço e dos dados das estações de monitoramento da qualidade do ar.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GENTIL, Vicente, Corrosão, 4ª Edição, Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A., Rio de Janeiro, 2003.
- [2] MORCILLO, M., ALMEIDA, M.E., et al, "Corrosion y Protección de Metales en Las Atmosfera de IberoAmerica – Parte I – Mapas de Iberoamerica de Corrosividad Atmosferica (Proyecto MICAT, X.V.1/CYTED)", Gráficas Salué, S.A., Madrid, España, 1999.
- [3] FITZGERALD, K.P., NAIRN, J., ATRENS, A., "The chemistry of copper patination", Corrosion Science, Vol.40, N° 12, pp.2029-2050, 1998.
- [4] VERNON, W.H.J., J. Inst. Metals 49, 153, 1932, citado por GRAEDEL, "Copper Patinas formed in the Atmosphere – I. Introduction".
- [5] CATHCART, A.N., J. Inst. Metals 49, 161, 1932, citado por GRAEDEL, "Copper Patinas formed in the Atmosphere – I. Introduction".
- [6] FREEMAN, J.R., KIRBY, P.H., Metals and Alloys 3, 190, 1932, citado por GRAEDEL, "Copper Patinas formed in the Atmosphere – I. Introduction"
- [7] MATTSSON, E., HOLM, R., ASTM STP435, pp. 187 – 210. Am. Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, 1968.
- [8] CLIVER, E. Elaine, "The Statue of Liberty: A Monument of Metal", Symposium of Conservation of Metal Statuary and Architectural decoration in Open-air Exposure, Paris, July 1986.
- [9] The care and preservation of historical brass and bronze, Henry Ford Museum Greenfield Village, <http://www.hfmq.org/research/cis/brass.html>.
- [10] New conservation methods for outdoor bronze sculptures – Protection and conservation of European cultural heritage – Final report, ECSC-EC-EAEC, Brussels, Luxembourg, 1996.
- [11] LAGO, D.C.B. do, Estudo da formação de produtos de corrosão em monumentos de bronze da cidade do Rio de Janeiro. Aplicação de pátinas artificiais em restauração. Tese de doutorado. Rio de Janeiro: dezembro de 2001. 335 p.
- [12] STRANDBERG, H., "Reactions of copper patina compounds – I. Influence of some air pollutants", Atmospheric Environment, Vol. 32 (20), pp. 3511-3520, 1998.
- [13] STRANDBERG, H., "Reactions of copper patina compounds – I. Influence of sodium chloride in the presence of some air pollutants", Atmospheric Environment, Vol. 32, (20), pp. 3521-3526, 1998.
- [14] LAGO, D, MIRANDA, L. de, SATHLER, L., Artificial patina process patina applied to bronze structures under climates conditions of Rio de Janeiro City. In: ICC , Granada, 2002.
- [15] LAGO, D. , MIRANDA, L. de, SATHLER, L., Aplicação de pátinas artificiais na restauração de monumentos de bronze da cidade do Rio de Janeiro. In: Santiago, 2003
- [16] LAGO, D. , MIRANDA, L. de, OLIVEIRA, F. J. R. de, D'Elia, E., Estudos preliminares da formação da pátina em bronzes expostos à atmosfera marinha. In: 58<sup>o</sup> Congresso da Associação Brasileira de Corrosão, 2003, Florianópolis.



**Intervención de broncec exteriores: aplicación de  
pátinas usando agentes orgánicos naturales a  
temperatura ambiente, de larga vida, bajo  
mantenimiento y bajo costo.**

José S. Garita - Costa Rica



## **INTERVENCIÓN DE BRONCES EXTERIORES: APLICACIÓN DE PÁTINAS USANDO AGENTES ORGÁNICOS NATURALES A TEMPERATURA AMBIENTE, DE LARGA VIDA, BAJO MANTENIMIENTO Y BAJO COSTO.**

Ing. José Segura Garita M.Sc., Restaurador de objetos metálicos. Asociación Restauradores sin Fronteras A-RSF. [jose@crtotal.com](mailto:jose@crtotal.com); [costarica@restauradores-sinfronteras.org](mailto:costarica@restauradores-sinfronteras.org)

### **Resumen**

La protección de bronce exterior, ya sean estos monumentos oficiales o privados se convierte en un gran reto, pues estos objetos son fabricados de muy diversas aleaciones de base cobre, desde los clásicos bronce eutécticos Victorianos, hasta latones rojos o eutécticos amarillos usados en la década del 60; Adicionalmente estos están colocados en ambientes muy complejos, desde Rurales hasta Urbanos contaminado y en algunos casos Marinos.

Los recursos tanto públicos o privados que están disponibles para realizar intervenciones son muy limitados, obligando a que las restauraciones que se realicen sean económicamente baratas, duraderas y estéticas. Es deseable que se mantengan libres de mantenimiento.

Desde 1998 se ha aplicado en Costa Rica, 7 monumentos, una metodología que previene la fatiga del material, estabiliza la patina y protege, por largo tiempo y libre de mantenimiento, en ambientes urbanos, este tipo de bronce. La metodología utiliza polifenoles naturales en base de ácido orgánico y en solución alcohólica, generando una patina color marrón o verde marino, la misma se aplica a temperatura ambiente.

La protección ha demostrado ser segura, ayudar a la conversión del óxido y ofrecer buena apariencia por 5 años. El trabajo describe metodología de aplicación, materiales y su fabricación, útiles tanto para el investigador como para el restaurador.

**Palabras clave:** Bronces Exteriores, Pátinas Orgánicas, Restauración







**Avaliação da resistência à corrosão atmosférica de aços  
inoxidáveis coloridos por interferência.**

Rosa M. R. Junqueira e Célia R. de O. Loureiro - Brasil



## AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO ATMOSFÉRICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS COLORIDOS POR INTERFERÊNCIA (\*)

Rosa Maria Rabelo Junqueira, Pesquisador Doutor da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC rosa.junqueira@cetec.br  
Célia Regina de Oliveira Loureiro, Pesquisador MSc da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC

### Resumo

A arte urbana em aço inoxidável tem tido uma expressão cada vez maior nos espaços públicos, conferindo aos mesmos uma atmosfera moderna e sofisticada. As alternativas variadas de acabamento superficial dos aços inoxidáveis entre elas a de coloração por cores de interferência, disponibilizadas para os artistas e arquitetos, permitem que os mesmos expressem seus conceitos e sentimentos no contexto do mundo contemporâneo. Apesar de sua alta resistência à corrosão em relação a outros metais arquitetônicos, para garantir a conservação e subsidiar procedimentos de restauração é importante que uma manutenção eficiente e criteriosa seja realizada o que pressupõe um embasamento teórico e conhecimento técnico deste material. Assim a avaliação do desempenho destes materiais quando expostos na atmosfera é de grande importância para apoio a projetos arquitetônicos e artísticos. Na especificação do tipo de aço, considerando a composição química e acabamento mecânico, o conhecimento da resistência do produto à corrosão atmosférica é um fator preponderante.

Aços inoxidáveis ABNT 304 antes e após coloração por interferência foram expostos em atmosferas marinha e urbana. Foram testados os acabamentos brilhante e escovado sem coloração e nas cores bronze e verde. Os parâmetros avaliados foram presença de manchas e pites e alterações de cor. Não foram observadas alterações da aparência das amostras expostas no ambiente urbano. Já na atmosfera marinha foi constatada a presença de manchas e pites superficiais após seis meses de exposição nas amostras sem coloração, que se intensificaram com o tempo. Nas coloridas o aparecimento de pites e manchas ocorreu após um ano de exposição e em proporção bem menor que nas amostras sem coloração. Os resultados obtidos indicam que o filme de coloração crescido na superfície do aço inoxidável aumenta a proteção do aço inoxidável frente à corrosão dos agentes atmosféricos.

**Palavras – chave:** aços inoxidáveis, corrosão atmosférica e coloração por interferência.





## **SESSÕES TÉCNICAS**



### **SESSÃO TÉCNICA II**

*Tema: Procedimentos para Caracterização*





**Caracterização espectroscópica das ligas e dos produtos  
de corrosão de peças metálicas do  
Museu de Arqueologia e Etnologia da USP.**

Augusto C. Neiva, Hercílio G. de Melo, Rocio P. Bendezú H, Márcia A.  
Rizzutto, Manfredo H. Tabacniks, Nemitala Added, Carlos R. Appoloni,  
Paulo S. Parreira, Silvia Cunha Lima - Brasil



## CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DAS LIGAS E DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DE PEÇAS METÁLICAS DO MUSEU DE ARQUEOLOGIA E ETNOLOGIA DA USP

**Augusto Camara Neiva, Hercílio G. de Melo, Rocio P. Bendezú H.,**

*Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), Av. Luciano Gualberto, trav. 3, n. 380, Brasil, CEP 05508-900, e-mail [acneiva@usp.br](mailto:acneiva@usp.br).*

**Márcia A. Rizzutto, Manfredo H. Tabacniks, Nemitala Added,**

*Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos, Instituto de Física, USP, Brasil*

**Carlos R. Appoloni, Paulo S. Parreira,**

*Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina., Brasil*

**Silvia Cunha Lima**

*Laboratório de Conservação e Restauro, Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, Brasil*

### Resumo

Para estabelecer novos padrões para a conservação das coleções metálicas do MAE-USP, iniciou-se um trabalho sistemático de caracterização das peças. O presente texto concentra-se em espectroscopia de fluorescência de raios X, PIXE com feixe externo, e análise por energia dispersiva de raios X em microscópio eletrônico de varredura. O trabalho foi iniciado com *edans* africanos do grupo étnico Ilobu-lorubá e com peças da coleção pré-hispânica. Os constituintes principais do primeiro *edan* são Cu e Zn, mas diversos de seus produtos de corrosão apresentam compostos apenas de Zn, evidenciando corrosão seletiva. Os constituintes principais de outro *edan* são Cu, Pb e Zn, e seus produtos de corrosão apresentam majoritariamente compostos de Pb, também evidenciando corrosão seletiva. Observou-se também a presença de compostos de Al, Na, Si e As, provavelmente provenientes de contaminações externas. Uma das peças pré-hispânicas estudadas têm Cu e Au como constituintes metálicos principais, e um pequeno teor de Fe. A outra é composta essencialmente por cobre.

### Abstract

In order to establish new standards for the conservation of the metallic collections of MAE-USP, a systematic work of characterization of the pieces was initiated. The present paper concentrates on x-ray fluorescence spectroscopy, PIXE, and EDXA at the scanning electronic microscope. The work started with African *edans* of the Ilobu-loruba ethnical group and with pre-hispanic pieces. The main constituents of the first *edan* are Cu and Zn, but several of its corrosion products present only Zn, what is an evidence of selective corrosion. The main constituents of the other *edan* are Cu, Pb and Zn, and its corrosion products present mainly Pb compounds, what is also an evidence of selective corrosion. The presence of Al, Na, Si and As, probably originated from external contamination, was also observed. One of the pre-hispanic pieces presented Cu and Au as the main metallic constituents, and a low Fe content. The other is mainly composed by Cu.

**Palavras-chave:** produtos de corrosão, espectroscopia.

## 1. INTRODUÇÃO

Este trabalho concentra-se nas técnicas espectroscópicas de raios X voltadas à caracterização metalúrgica de ligas e à identificação dos produtos de corrosão, e envolve especialistas em conservação do Museu de Arqueologia e Espectroscopia da USP (MAE-USP), especialistas em corrosão e caracterização microestrutural, da Escola Politécnica da USP, especialistas em espectroscopia de fluorescência de raios X por feixes iônicos, do Instituto de Física da USP, e especialistas em espectroscopia por fluorescência de raios X, da Universidade Estadual de Londrina. Estas técnicas foram complementadas por observação microscópica, difração de raios X e espectroscopia Raman. O objetivo final é a identificação das ligas e dos agentes e mecanismos envolvidos no processo de corrosão de peças metálicas do acervo do MAE, para que se possam definir as condições mais adequadas de recuperação e preservação de cada peça.

Esta linha de trabalho se iniciou com a aquisição pelo MAE-USP de uma câmara selada com controle de umidade, que ampliou a viabilidade de tratamento de objetos metálicos antes de seu armazenamento. Assim, com o objetivo geral de estabelecer novos padrões para a restauração e conservação das coleções metálicas do museu, surgiu a necessidade de um trabalho sistemático de caracterização das peças e seu estado de conservação. Este trabalho envolve uma detalhada avaliação da obra, contendo um exame do objeto (descrição geral dos objetos, natureza dos materiais presentes, das alterações mecânicas, dos depósitos e da corrosão), um estudo documentário (natureza e função do objeto, história da arte, das técnicas) e uma avaliação do ambiente de conservação do objeto.

Os estudos se iniciaram pela coleção africana [1], com *edans* da sociedade secreta Ogoni, do grupo étnico Ilobu-lorubá, e está prosseguindo com peças da coleção pré-hispânica. Os resultados aqui apresentados referem-se a dois *edans* da Coleção Ogoni, que denominaremos Peças A e B, produzidos pela técnica de cera perdida, e duas peças da coleção pré-hispânica, que denominaremos Peças C e D.

## 2. METODOLOGIA

As peças foram inicialmente analisadas por meio de métodos não-destrutivos como observação visual por lupa binocular (lupa estereoscópica Zeiss, com aumento de até 48X), espectroscopia de fluorescência de raios X (EDXRF – *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) e PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*). Em alguns casos, utilizamos também Espectroscopia Raman. Em seguida, amostras muito pequenas dos produtos de corrosão foram retiradas e analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), com análise por energia dispersiva de raios X (EDXA, *Energy Dispersive X-Ray Analysis*), e também por difração de raios X (DRX).

As três técnicas espectroscópicas de raios X utilizadas fornecem o mesmo tipo de informação — emissões de raios X característicos dos elementos presentes na amostra —, mas apresentam diferentes características. Por exemplo, as técnicas de EDXRF e PIXE podem ser realizadas ao ar, enquanto o EDXA precisa ser realizado em vácuo. O EDXRF pode ser realizado com equipamento portátil, o que não ocorre com as duas outras técnicas. As três

técnicas são usualmente capazes de detectar pequenos teores (ou seja, apresentam baixos limites mínimos de detecção<sup>1</sup>), mas esta característica é especialmente destacada no PIXE para elementos leves como, por exemplo, o alumínio. A técnica de EDXRF, por outro lado, pode mostrar limites de detecção baixos para elementos mais pesados. O EDXA em MEV, por sua vez, embora apresente tipicamente limites mínimos de detecção um pouco maiores, consegue detectar elementos mais leves, como por exemplo C. O EDXA-MEV pode ser realizado em região extremamente pequena e localizada (diâmetros da ordem de 1 a 2 $\mu$ m), enquanto as outras duas técnicas cobrem áreas com diâmetros tipicamente da ordem de 1 a 5mm.

Estas três técnicas fornecem composições elementares. As duas outras técnicas utilizadas — espectroscopia Raman e difração de raios X — fornecem informações sobre compostos. A primeira baseia-se em energias características, e a segunda em estrutura cristalina.

### PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*)

A técnica PIXE permite analisar os elementos presentes nas amostras através de seus raios X característicos. A excitação é feita por um feixe de prótons produzido no acelerador do Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), no Instituto de Física da USP. Recentemente foi instalado no LAMFI uma linha de feixe externo onde o feixe de próton de 2.4 MeV, após passar por uma janela de Kapton de 50 $\mu$ m, atinge as amostras no ar com energia de aproximadamente 1.0 MeV<sup>2</sup>.

A Figura 1 mostra um esquema do arranjo experimental, e a Figura 2 mostra fotos do equipamento. Um exemplo de espectro é mostrado na Figura 3. São observados picos a partir do alumínio (não indicado, pois o teor deste elemento era muito pequeno neste ponto da peça). Observa-se também um pico intenso de argônio, sempre observado em análises PIXE feitas ao ar. O uso de um feixe externo de prótons permite a análise de diferentes materiais e peças incompatíveis com as câmaras de vácuo. Uma aplicação imediata desta nova facilidade foi a análise de materiais de corrosão de peças metálica do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP (MAE), cujos objetos arqueológicos são grandes e difíceis de serem analisados em câmaras de vácuo.



Figura 1 – Esquema do arranjo experimental de PIXE externo



Figura 2 - PIXE externo (à direita, medida na base da Peça A)

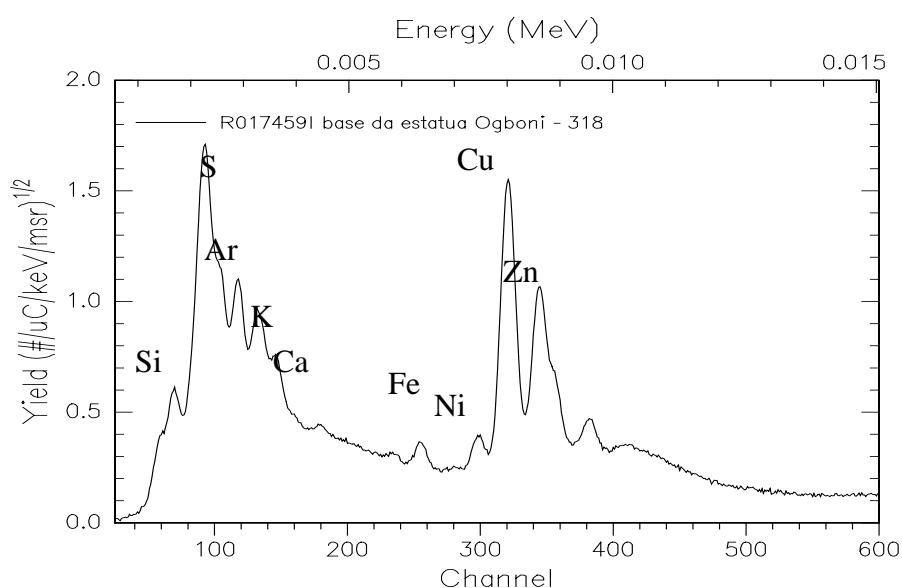


Figura 3 - Espectro de PIXE da base da Peça A

### EDXRF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*)

A espectroscopia de fluorescência de raios X baseia-se na emissão de raios X característicos dos elementos da amostra, a partir de excitação por meio de um feixe de raios X. O termo “energia dispersiva” refere-se à técnica de detecção dos raios X emitidos, que é efetuada por um detector de Si que gera um espectro de intensidade em função da energia. A técnica pode ser utilizada ao ar, utilizando equipamento de pequeno porte, o que permite seu uso em campo, em museus, etc.

Foi utilizado um sistema EDXRF portátil do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina. Para estas medidas, foi utilizada uma fonte de  $^{238}\text{Pu}$  (13,6 e 17,2 keV; 95 mCi)<sup>2</sup> e um detector Si-PIN (FWHM 265 eV para a linha de 6,4 keV do Fe) acoplado a um analisador multicanal de 8k. Os resultados foram coletados por um computador do tipo “palmtop” e posteriormente tratados em um PC, através do programa AXIL-QXAS [2], fornecendo os resultados quantitativos. Fotos do arranjo experimental são mostradas na Figura 4. Um exemplo de espectro é mostrado na Figura 5. Resultados para dois padrões de aço de referência são mostrados na Tabela I.

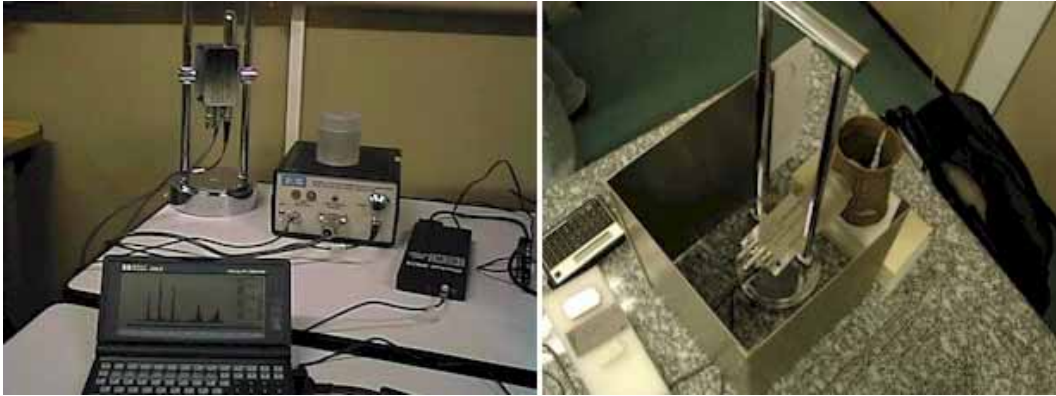


Figura 4 - Arranjo experimental de análise com EDXRF portátil

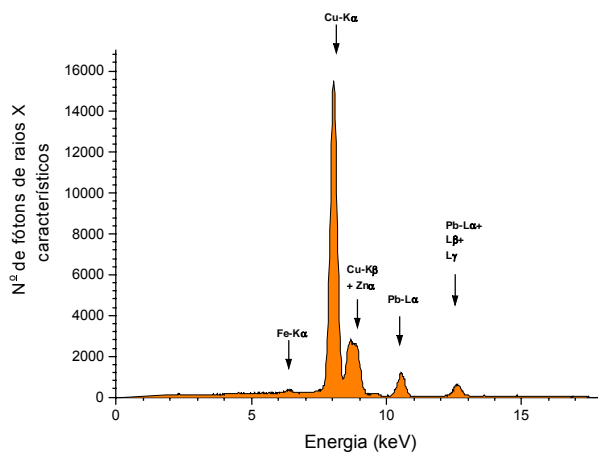


Figura 5 – Espectro de EDXRF portátil obtido na região da testa da Peça A

Tabela I - Resultados para padrões de referência de aço com EDXRF portátil

ELEMENTO	PADRÃO 1			PADRÃO 2		
	valores certificados (%)		determinado EDXRF (%)	valores certificados (%)		determinado EDXRF (%)
	CD <sup>[1]</sup>	ED <sup>[2]</sup>		CD <sup>[1]</sup>	ED <sup>[2]</sup>	
Fe	84,33	83,47	84,77	78,80	79,92	80,06
Mo	4,65	4,68	5,14	0,26	0,34	0,23
W	6,33	5,77	6,12	18,34	14,27	16,17
V	2,11	2,00	1,57	1,15	0,99	1,23
Cr	4,10	4,08	3,51	4,51	4,50	3,32

[1] CD – dissolução convencional

[2] ED – dissolução eletrolítica

### EDXA-MEV (*Energy Dispersive X-ray Analysis no Microscópio Eletrônico de Varredura*)

A análise por raios X por energia dispersiva realizada no microscópio eletrônico de varredura também permite a identificação de elementos através de suas linhas características de raios X. A excitação é efetuada pelo feixe de elétrons que incide sobre a amostra, com energias típicas da ordem de 20keV.

A análise pode ser feita sobre toda a região da imagem, ou sobre um ponto determinado da amostra. Neste caso, a região analisada tem diâmetros da ordem de 1 a 2 $\mu$ m. É possível ainda traçar perfis do teor de um dado elemento ao longo de uma linha, obter mapas, etc.

A amostra a ser observada deve ficar dentro da câmara do microscópio, sob vácuo. Podem ser detectados elementos leves, tipicamente a partir do C. A técnica não é destrutiva (a menos que a amostra possa sofrer com o vácuo). Entretanto, se as peças a serem analisadas forem grandes, é possível que não possam ser colocadas na câmara do microscópio. Neste caso, é necessário retirar uma amostra. Em nosso caso, as peças poderiam ter sido colocadas na câmara do microscópio. Nosso interesse, contudo, voltava-se mais aos produtos de corrosão, de forma que optamos por analisar apenas pequenas amostras dos mesmos. Usualmente se utilizam dois tipos de imagem. Com elétrons secundários, obtêm-se imagens de relevo com grande definição. Com elétrons retroespalhados, obtêm-se contraste por composição química, com menor definição. Para o presente trabalho, utilizou-se o microscópio Philips do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, com imagens por elétrons secundários e feixe de 20keV. Um exemplo de imagem e de espectro é mostrado na Figura 6.

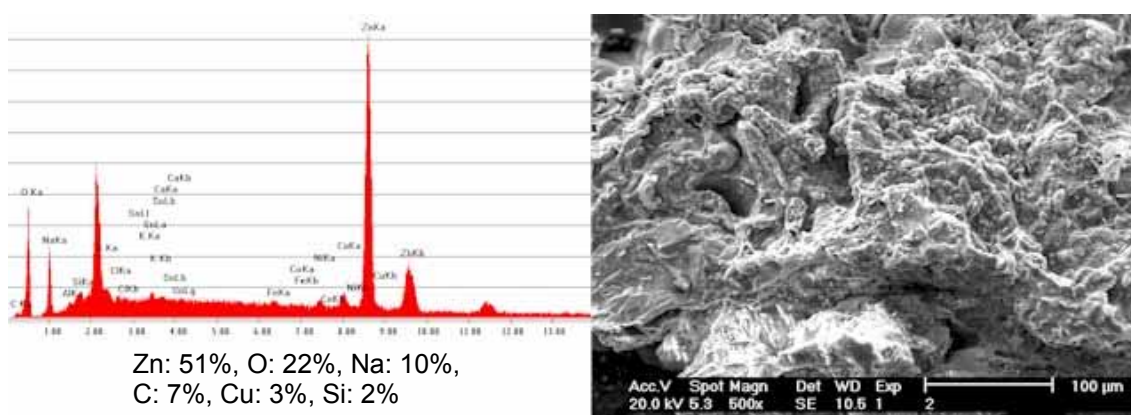


Figura 6 – Imagem de produto de corrosão da Peça A em MEV (elétrons secundários) e espectro EDXA de um ponto da amostra

### Técnicas adicionais

As três técnicas espectroscópicas acima mencionadas trazem informações sobre as camadas eletrônicas mais internas dos átomos, não afetadas por suas ligações químicas. Assim, elas permitem a identificação de *elementos* presentes nas ligas e nos produtos de corrosão. Duas outras técnicas utilizadas, a difração de raios X (no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP) e a espectroscopia Raman (no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP), fornecem informações sobre os *compostos*. A difração de raios X (DRX) permite a identificação de compostos através de sua estrutura cristalina. A espectroscopia Raman permite a identificação de compostos através de diferenças entre níveis energéticos vibracionais destes compostos.

Antes de qualquer destas análises, as peças foram observadas em uma lupa estereoscópica de alta qualidade, no Laboratório de Conservação e Restauro do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Peça A

A Figura 7 mostra uma foto geral da Peça A e quatro fotos localizadas, obtidas através da lupa estereoscópica. A observação através da lupa revelou que a peça estava parcialmente coberta por produtos de corrosão com diferentes morfologias e colorações.

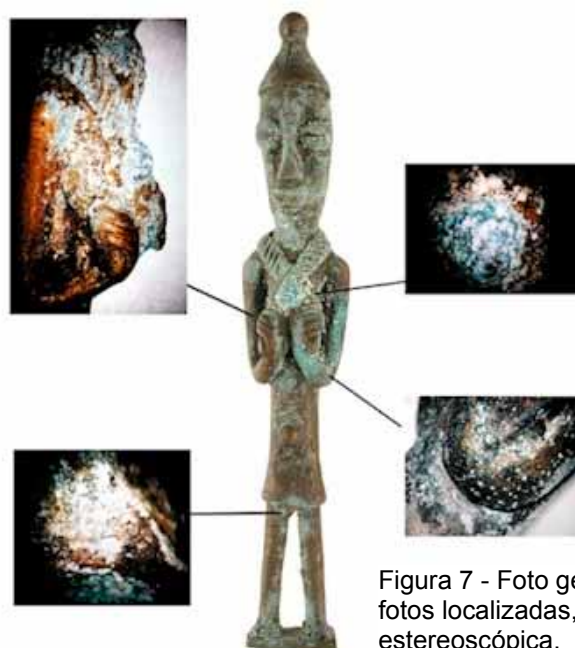


Figura 7 - Foto geral da Peça A e quatro fotos localizadas, obtidas através da lupa estereoscópica.

Resultados de PIXE em quatro pontos são comparados graficamente na Figura 8. Resultados de EDXRF são mostrados nas Tabelas II (elementos principais) e III (elementos minoritários).

Os espectros EDXRF em regiões onde a peça não estava recoberta por produtos de corrosão visíveis (costas) indicam Cu e Zn como componentes principais da liga, com teores de 55,7% e 41,9%, respectivamente. Observam-se também teores menores de Fe (0,3%), Co (0,3%) e Ni (1,8%). É interessante assinalar que a presença deste teor de Zn permite que a liga seja fundida em temperaturas sensivelmente mais baixas que as necessárias para cobre puro, cujo ponto de fusão é 1083 °C. Com 40% Zn, por exemplo, a temperatura de fusão da liga é cerca de 900°C, de acordo com o diagrama de fases Cu-Zn [3]. Assim, torna-se possível fundir esta liga em fornos menores e mais simples. Ainda de acordo com o diagrama de fases, se aquela composição for representativa da liga, o limite de solubilidade do Zn na fase terminal de cobre foi ultrapassado. Pode-se ter, assim, um bronze bifásico, com uma fase terminal (Cu cúbico de face centrada com Zn dissolvido) e um intermetálico Cu-Zn (cúbico de corpo centrado).

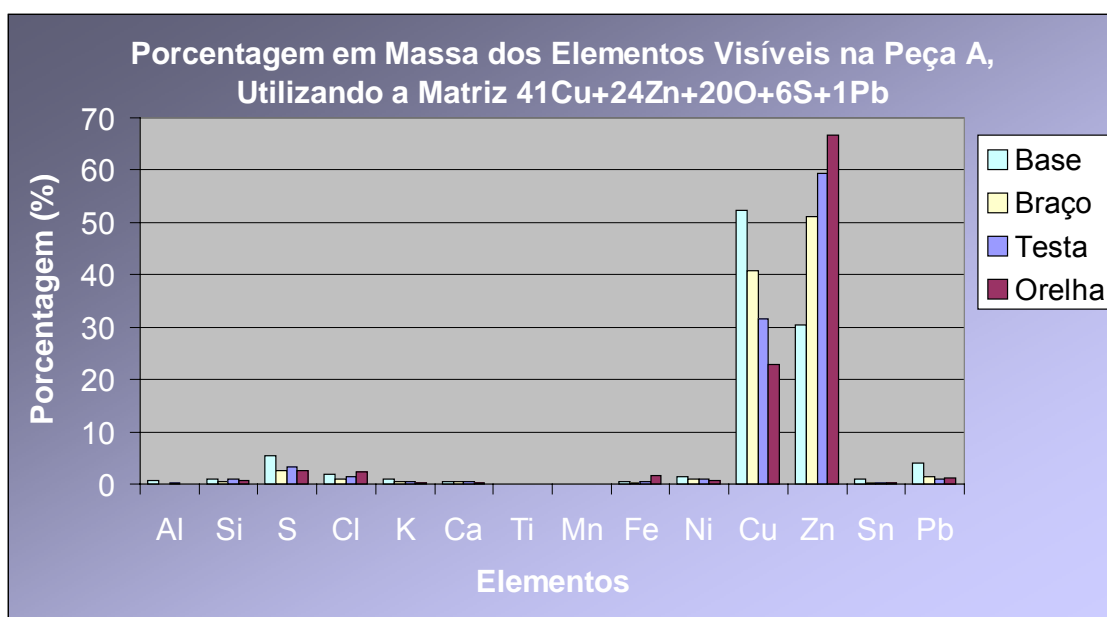


Figura 8 – Teores de elementos em quatro pontos da Peça A, por PIXE externo

Tabela II - Resultados de EDXRF em 4 pontos da Peça A (elementos principais)

ÁREA INVESTIGADA	Cu %	Zn %	Mn %	Fe %	Co %	Ni %
costas (normal)	55,72	41,89	0	0,26	0,28	1,84
costas (normal)	53,78	43,72	0	0,21	0,32	1,97
testa (verde)	43,93	54,50	0	0,78	0	0,80
braço (verde)	51,49	46,81	0	0,61	0,08	1,01

Tabela III - Resultados de EDXRF em 4 pontos da Peça A (elementos minoritários).

ÁREA INVESTIGADA	Pb	S	Cl	Ti	Mn	Fe	Ni	Co
costas (normal)	1	0	0	0	0	1	1	1
costas (normal)	0,4	0	0	0	0	0,8	1	1
testa (verde)	0,8	0	0	0	0	2,4	0,3	0
braço (verde)	0,7	0	0	0	0	1,6	0,4	0,1

Nas regiões cobertas com produto de corrosão, os resultados quantitativos das análises *in-situ* têm significado apenas comparativo, pois podem incluir uma parcela indeterminada de informação da liga-base.

Os espectros de EDXRF nas regiões do braço direito e da testa, com produtos de corrosão de cor verde, indicaram teores de Zn superiores aos de Cu, ao contrário do que ocorre na liga-base. Isto mostra que a relação Zn:Cu nestes produtos é superior ao da liga-base, o que indica a ocorrência de corrosão preferencial do Zn. Os espectros de PIXE destas regiões mostram também linhas de S, o que sugere a presença de sulfetos ou sulfatos de zinco e de cobre. Lembramos que a eventual presença de elementos não-metálicos mais leves, como C, N ou O, não é detectada por EDXRF ou PIXE externo.



A análise por EDXA de pequenas amostras de outro produto de corrosão verde, no braço esquerdo, indicou teores semelhantes de Zn e de Cu (20% e 22%, respectivamente), confirmando a corrosão preferencial do Zn. Dentre os não-metálicos, não se observou S, mas sim O (30%) e C (14%), o que sugere presença de carbonatos e óxidos (ou hidróxidos) de zinco e cobre.

Os espectros de PIXE na base da peça mostram teores elevados de Cu e S, o que sugere a presença de sulfeto ou sulfato de cobre. Esta região não apresentava aspecto ou coloração muito diferenciados dos da liga em regiões supostamente não-recobertas com produtos de corrosão (como as costas), o que sugere que esta camada seja fina. Assim, parte dos sinais detectados pode ter provido da liga-base. É o caso do Sn e do Pb, que apresentam teores mais altos nesta região que nas regiões cobertas com produtos de corrosão verdes ou brancos.

Nos demais tipos de produtos de corrosão da peça A, o efeito da corrosão seletiva é muito mais intenso. O espectro de PIXE na região da orelha direita, por exemplo, com um produto de corrosão branco, mostrou uma linha de zinco muito mais intensa que a de cobre, podendo-se inclusive supor, em princípio, que este produto não contenha Cu (cujo sinal seria proveniente da liga-base). Outros tipos de produtos cobriam regiões muito pequenas para serem analisados por EDXRF ou PIXE in-situ, mas foram analisados por EDXA e DRX, e confirmaram a ausência de Cu. Nos produtos de corrosão de cor branca, a análise por EDXA indicou principalmente a presença de Zn (51%), O (22%), Na (10%) e C (7%). Coerentemente, o difratograma de DRX mostrou claramente a presença de ZnO e, possivelmente, de Zn(CO)<sub>3</sub>. Nos produtos de corrosão de cor negra, observou-se principalmente a presença de Fe (20%), Zn (14%), Si (14%), Al (7%), C (5%) e O (36%). Além disso, observou-se presença de S (2%), Na (2%) e As (2%). O difratograma indica a presença majoritária de Zn(CO)<sub>3</sub> e possivelmente a presença minoritária de ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## **Peça B**

Através da lupa estereoscópica, observaram-se, na Peça B, produtos de corrosão de cor cinza recobertos por uma fina camada branca, e também, em alguns poucos locais, produtos de cor marrom-avermelhada (Figura 9).

Nesta peça, os espectros de EDXRF e PIXE em regiões não-recobertas por produtos visíveis de corrosão mostraram Cu, Pb e Zn como componentes principais, e presença adicional de Fe, Co e Ni (EDXRF), S e Cl (EDXRF e PIXE) e Si, K, Ca e Sn (PIXE).

A análise das regiões cobertas com produto de corrosão cinza (recoberto, como mencionado, por uma fina camada branca) mostrou por EDXRF um teor de Pb 3,7 vezes superior ao da liga-base, bem como a presença de S, resultados coerentes com o que foi observado por PIXE. Em vista da cor cinza encontrada nestes produtos de corrosão, é razoável supor que o Pb se encontre em grande parte na forma de PbO e PbSO<sub>4</sub>. Os espectros deste produto de corrosão por Espectroscopia Raman evidenciaram um pico correspondente a PbCO<sub>3</sub> (de acordo com espectro publicado por McCann et al. [4], a partir de uma amostra-padrão PbCO<sub>3</sub> + 2 PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>), que seria responsável pela camada superficial branca.

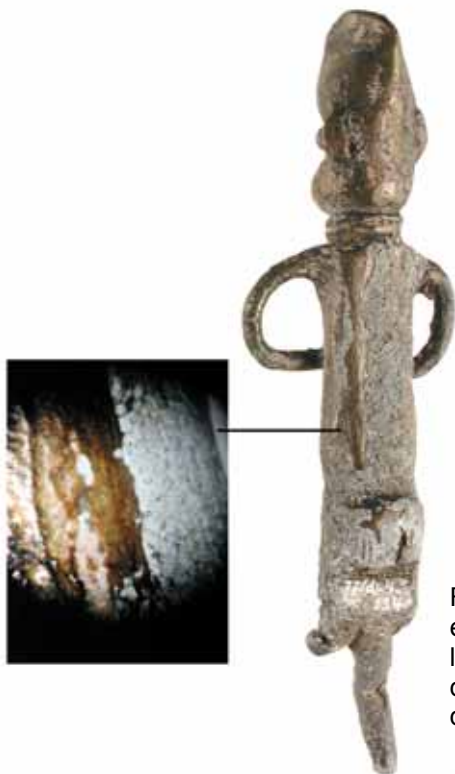


Figura 9 – Foto geral da peça B e foto localizada, obtida com a lupa estereoscópica, com diversos dos tipos de produtos de corrosão observados.

A presença de carbonato e sulfato é coerente com a análise por EDXA, que indicou 8% C, 15% S e 38% O. Dentre os elementos metálicos, esta análise confirmou a presença de Pb (27%) no produto de corrosão, mas não indicou a presença de Cu, Fe, Ni, Co e Mn, que haviam sido observados por EDXRF. Podemos concluir que, naquela análise, estes elementos pertenciam à liga-base e não aos produtos de corrosão. No produto de corrosão encontrado nas costas da peça, observou-se por PIXE uma relação Cl:S muito mais elevada que na região das pernas, o que sugere maior presença de cloreto do que de sulfato de chumbo. Observou-se também um teor mais elevado de Sn do que na liga-base, possivelmente presente em sulfato ou cloreto de estanho.

O outro produto de corrosão da peça B, de cor marrom-avermelhada, foi analisado por EDXA e DRX. Os elementos identificados foram Pb (32%), O (31%), S (18%), C (6%) e Si (5%). O difratograma obtido é consistente com a presença de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  e Pb metálico.

### Peças C e D

As peças C e D são mostradas na Figura 11. Alguns dos espectros obtidos são mostrados nas Figuras 12 e 13, respectivamente. Em ambos os espectros, tal como no espectro apresentado na Figura 3, observa-se um pico intenso de argônio, presente na atmosfera.

Para a Peça C, os picos intensos de cobre e ouro indicam serem estes os constituintes metálicos principais da liga, seguidos por um pequeno teor de ferro. O

enxofre e o fósforo podem ser componentes originais da liga, e podem, também, ser elementos exógenos, pertencentes a produtos de corrosão ou a contaminações. O cloro provavelmente provém de algum produto de corrosão.

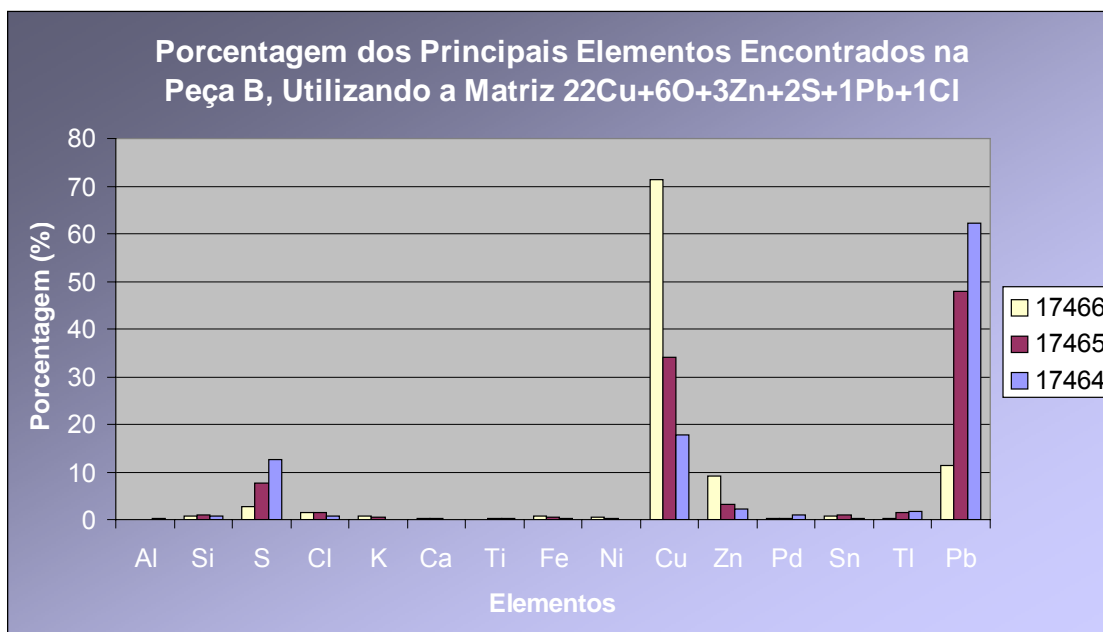


Figura 10 – Teores de elementos em três pontos da Peça B, por PIXE externo

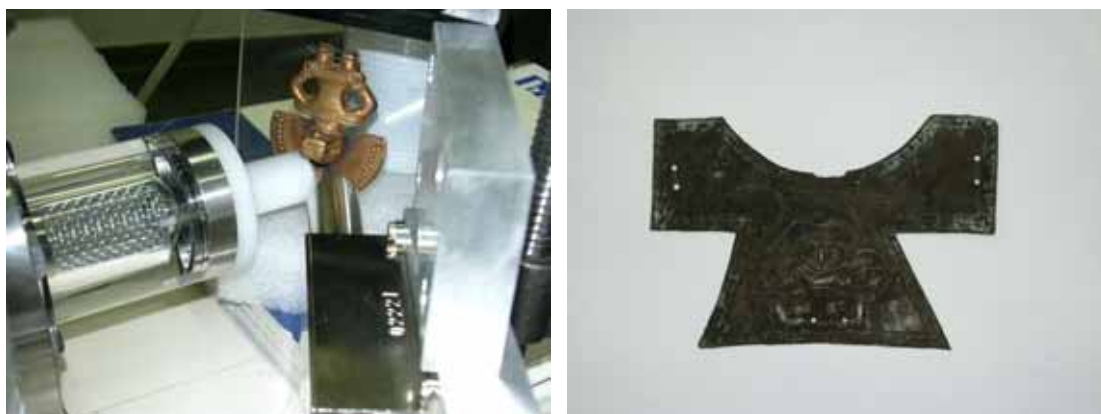


Figura 11 – À esquerda, Peça C, durante a análise por PIXE. À direita, Peça D.

A Peça D, por sua vez, contém apenas um constituinte metálico principal, o cobre, e um pequeno teor de ferro. O arsênio, o enxofre e o silício podem tanto pertencer originalmente à liga como ser exógenos. O cloro provavelmente é exógeno, pertencendo a algum produto de corrosão. As diferenças de intensidade relativa entre cloro e cobre sugerem que a região analisada na parte posterior da peça (espectro 174731) contém menor quantidade de cloretos que a região analisada na parte frontal da peça (espectro 174691).

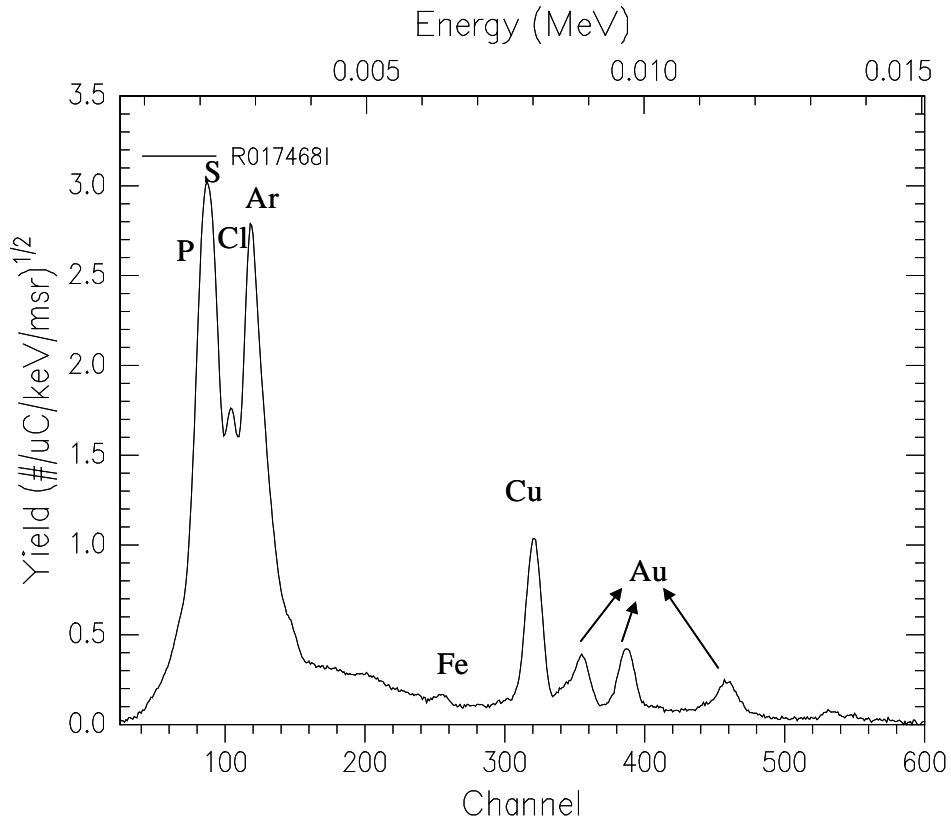


Figura 12 – Espectro PIXE de dois pontos da Peça C

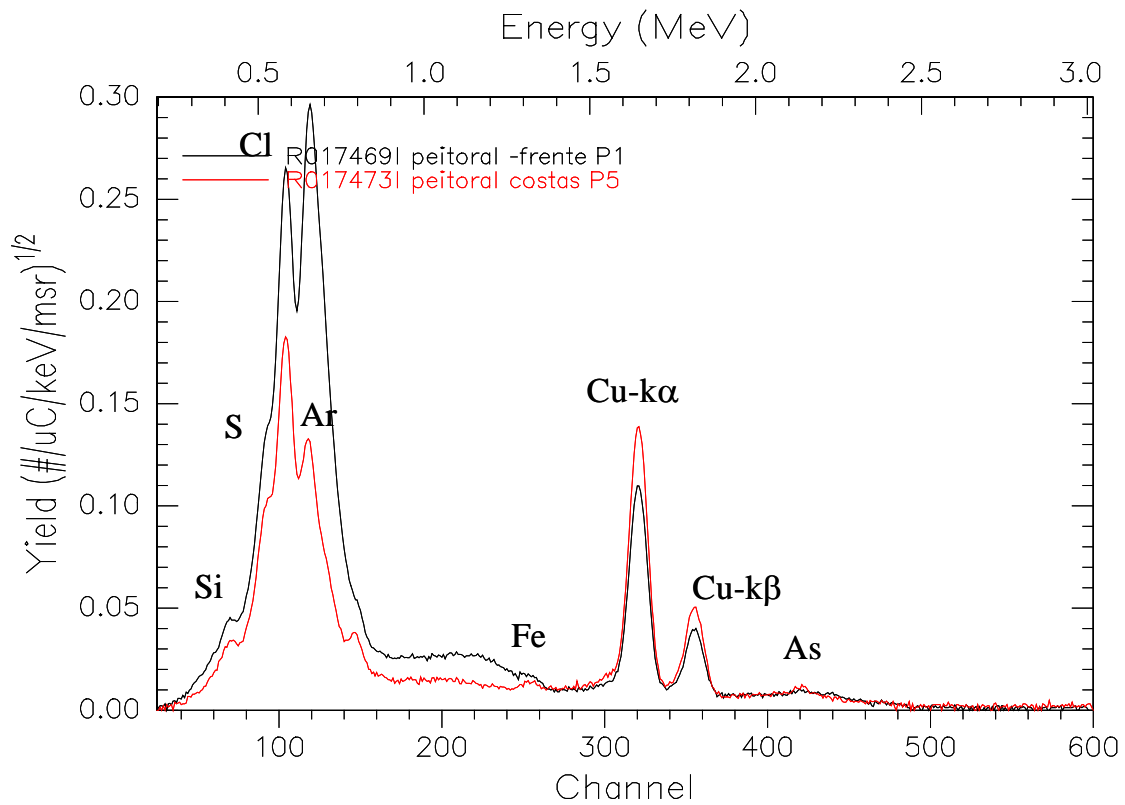


Figura 13 – Espectro PIXE de dois pontos da Peça D

#### 4. CONCLUSÕES

- As análises realizadas por EDXRF e por PIXE no ar permitiram identificar os componentes principais e secundários das ligas-base e dos diferentes produtos de corrosão, de modo não-destrutivo.
- No caso dos elementos com pequenos teores, confirmou-se a maior sensibilidade do EDXRF (com a fonte de  $^{238}\text{Pu}$ ) para elementos mais pesados, como Mn, Fe, Ni e Co, e do PIXE para elementos mais leves, como Si, S, Cl, K e Ca.
- Para análise mais localizada ou de pequenas quantidades de amostra, o EDXA mostrou-se uma ferramenta valiosa. Ela permitiu também a determinação de elementos ainda mais leves, como O e C. Por ter sido efetuada apenas nos produtos de corrosão, ela evitou o efeito da liga-base sobre os resultados obtidos.
- Os constituintes principais da Peça A são Cu e Zn. A presença do Zn permite que a liga seja fundida em temperatura cerca de  $180^{\circ}\text{C}$  menor que a necessária para cobre puro, permitindo assim a utilização de fornos menores e mais simples.
- Diversos tipos de produtos de corrosão da Peça A não apresentam compostos de Cu, mas apenas de Zn, ou então uma relação Zn:Cu superior à da liga base, evidenciando corrosão seletiva.
- Os constituintes principais da Peça B são Cu, Pb e Zn. Os produtos de corrosão da Peça B apresentam majoritariamente compostos de Pb, evidenciando corrosão seletiva.
- Além dos compostos de Zn e de Pb e, minoritariamente, de Cu e de Fe, que são produtos de corrosão das ligas, observou-se a presença de compostos de Al, Na, Si e As, que devem ser provenientes de contaminações externas.
- Os constituintes metálicos principais da Peça C são Cu e Au, com um pequeno teor de Fe. Observou-se também a presença de S, P e Cl.
- A Peça D contém apenas um constituinte metálico principal, o Cu, e um pequeno teor de Fe. Observa-se ainda a presença de As, S e Si. A região analisada na parte posterior da peça apresenta menor quantidade de cloretos que a região analisada na parte frontal da peça.
- A presença de sulfatos e sulfetos nos produtos de corrosão das peças estudadas é coerente com a avaliação da trajetória das peças da coleta à condição atual de conservação. Na literatura (por exemplo [5]), são enumeradas algumas possíveis fontes de ácido sulfídrico no ar, tais como poluição atmosférica, materiais inadequados utilizados na confecção de vitrinas expositivas e a decomposição microbiológica de materiais orgânicos.
- A caracterização das ligas metálicas e dos diferentes produtos de corrosão por técnicas analíticas possibilitará a investigação de tratamentos curativos e/ou preventivos das peças.
- Através da caracterização dos componentes primários e secundários das ligas será possível ampliar o estudo sobre a procedência e as técnicas envolvidas no processo de manufatura dos objetos.

## REFERÊNCIAS

1. Salum, M.H.L e Ceravollo, S. M., “Considerações sobre o perfil da coleção africana e afro-brasileira no MAE-USP”, Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia, São Paulo, 167-185, 1993.
2. Espen, P. Van, Nullens, H. e Adams, F., “A computer analysis of X-ray fluorescence spectra”, Nuclear Instruments and Methods, v. 142, p. 243-250, 1977.
3. “Binary Alloy Phase Diagrams”, Massalski, T. B., MURRAY, T. H., BENNETT, L. H. e BAKER, H. (editores), American Society for Metals, Metal Park, Ohio, EUA, 1986.
4. McCann, L. I., Trentelman, K., Possley, T., and Golding, B., “Corrosion of Ancient Chinese Bronze Money Trees Studied by Raman Microscopy”, Journal of Raman Spectroscopy, 30, 121-132, 1999.
5. MARABELLI, M. Conservazione e Restauro dei Metalli d'Arte, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma, 1995.

## Notas:

1. Os limites mínimos de detecção destas técnicas dependem de muitas variáveis da amostra e de cada equipamento específico, como a energia de excitação, o tipo de matriz, o número atômico do elemento analisado, o espectro de fundo, a espessura da amostra, etc. Assim, não é razoável atribuir uma faixa estreita de valores a um dado tipo de técnica, nem compará-las de maneira absoluta. De qualquer forma, estamos lidando com valores da ordem desde um ppm até dezenas de ppm.
2. Face às energias da fonte utilizada nestas medidas, o sistema será mais sensível para elementos na faixa do Fe ao Sr. Se fosse utilizada uma fonte de  $^{55}\text{Fe}$  (6 keV) seria possível excitar com grande sensibilidade elementos leves na faixa do S ao V.

## Agradecimentos

- a C. T. Kunioshi e ao Dr. A. P. Tschiptschin, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, pelos ensaios em MEV-AED.
- a V. F. L. Kozievitch, e Dr. A. C. V. Coelho, pelos ensaios de DRX. no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP,
- a F. N. Lopes e à Dra. D. L. A. de Faria, do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP, pelos ensaios de espectroscopia Raman.
- a Dra. Carmem C. Bueno do IPEN-SP pelo uso do detector de raios-X no sistema PIXE
- ao LIN / CENA / USP, Piracicaba, SP, pela cessão da fonte de Pu e os padrões de aço empregados no sistema EDXRF portátil
- à CAPES, ao CNPq e à FAPESP





**Conservación & restauración del patrimonio  
arqueológico e innovación tecnológica:  
los metales arqueológicos sobredorados de  
la Edad Media en España.**

Joaquín Barrio, Marco Ferreti, Ana I. Pardo - Espanha





## CONSERVACIÓN & RESTAURACIÓN DEL PATRIMONIO ARQUEOLÓGICO E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA: LOS METALES ARQUEOLÓGICOS SOBREDORADOS DE LA EDAD MEDIA EN ESPAÑA.

Joaquín Barrio\*, Marco Ferretti\*\*, Ana Isabel Pardo\* y Margarita Arroyo\*.

\*Dpto. Ph<sup>a</sup> y Arqueología. Universidad Autónoma de Madrid. *joaquin.barrio@uam.es*

\*\*CNR - Istituto per le Tecnologie Applicate ai Beni Culturali. Roma. Italia

### Resumen

Los talleres de metalistería de la España Medieval produjeron piezas doradas de una calidad excepcional, escasamente conocidas y conservadas, que conforman un legado imprescindible para el conocimiento del desarrollo tecnológico de una de las etapas más sobresalientes de la metalurgia en la Península Ibérica, implantado a partir de la conquista de América en las colonias americanas. Estos proyectos (2004-2007) tienen como objetivo principal abordar los problemas que afectan a la conservación y restauración de estos objetos antiguos de metal dorado, habitualmente recuperados en los yacimientos en un estado deficiente para su pervivencia en el futuro. Investigamos con detalle las causas que determinan la singularidad de su proceso de deterioro, contando con las técnicas de análisis más adecuadas que pone a nuestro alcance la tecnología científico-técnica más actualizada: MEB con EDAX, RX, MicroDRX, FRX, PIXE y RBS. Queremos valorar con estos mismos procedimientos analíticos el poco conocido proceso tecnológico del dorado de la España Medieval Islámica. Con todo ello podremos realizar el objetivo final del proyecto: experimentar y aplicar las técnicas y procedimientos innovadores de restauración más adecuados y eficaces que garanticen la buena conservación de este Patrimonio Arqueológico Metálico.

### Abstract:

The metalwork ateliers in the medieval Spain produced golden objects of an exceptional quality, poorly known and conserved, though they are part of an essential legacy for the knowledge of the technological development of one of the most outstanding periods of the metallurgy in the Iberian Peninsula, a knowing which was introduced in the Spanish colonies after the Conquest. This project has as its main objective to approach to the problems related to the conservation and restoration of these ancient objects made of golden metal, which are usually recovered from the archaeological sites in a poor state that threatens their future survival. To achieve these aims we are proposing a detailed research, with a multidisciplinary collaboration and contribution, to the causes which determine the singularity of its deterioration process, counting on the most accurate analysis techniques given by the most actual scientific technology: SEM with EDXA, XRD, XRF, PIXE and RBS. We also want to value with this same analytical procedures the technological process of the gilding during Medieval Islamic Spain, which have been scarcely investigated until today. With all these things we will be able to achieve the final objective of this project: to test and apply the most accurate and effective restoration techniques and procedures which can guarantee a good conservation of this Metallic Archaeological Heritage

**Palabras clave:** metals, conservation, restoration, news technology, Medieval gildings.

### **Introducción y objetivos:**

El trabajo que presentamos, conjunción de dos proyectos de investigación (1), se encuentra en los primeros meses de su ejecución, y propone abrir una nueva línea en un tipo de metales, los dorados, que ofrecen una singularidad excepcional tanto por su tecnología metalúrgica como por los problemas complejos que presenta su conservación y restauración, especialmente cuando se recuperan en contextos arqueológicos. La experiencia adquirida en la conservación de los metales antiguos de procedencia arqueológica nos permite enfrentarnos con las mejores garantías a este nuevo proyecto. Es el binomio *conservación/restauración & arqueometría*, que está adquiriendo una relevancia extraordinaria en estos primeros años del siglo XXI. En esta contribución técnica queremos presentar a los especialistas estos proyectos (2004-2007).

Así pues, nuestro trabajo se está desarrollando con la **triple finalidad**:

- 1) investigar la tecnología del dorado,
- 2) diagnosticar los procesos de corrosión con pérdida de la capa de oro en estas piezas,
- 3) aplicar los sistemas más adecuados de limpieza y los tratamientos de restauración/ conservación de mejor eficacia para la recuperación de los dorados originales. Especialmente **técnicas de innovación** que están en este momento en la vanguardia de los sistemas de intervención en el Patrimonio Arqueológico Metálico.

La combinación del estudio conjunto de todos estos aspectos se enmarca en la línea más actual de la *conservación y restauración científica*, pues se debe abordar desde una perspectiva multidisciplinar

Por otra parte, la intervención se va a realizar preferentemente sobre los objetos dorados de época andalusí en España, que no han sido estudiados hasta hoy en sus pormenores técnicos, salvo algunas monedas (Paredes 1998), por lo cual carecemos hasta el momento de estudios de relación en nuestro país. Nuestros proyectos son, pues, una primicia en este sentido dentro de los estudios sobre el Patrimonio Arqueológico en España; por ello pensamos que se puede avanzar no sólo en el conocimiento de su tecnología del dorado sino también en los complejos procedimientos de conservación y restauración que necesitan estas piezas para recobrar su esplendor original, fruto de la maestría de los talleres de metalistería y orfebres medievales. Por ello las nuevas técnicas innovadoras de intervención son una opción importante a considerar.

Sin embargo, la propuesta definida en estos proyectos no parte de cero. Durante los años 2001 a 2004 ya llevamos a cabo trabajos de restauración y estudios de la tecnología de piezas doradas islámicas y cristianas de los siglos XI y XII procedentes de las excavaciones de Calatrava la Vieja, la antigua ciudad islámica de Qalat Rabah (fig.1-2), pudiendo conocer ya determinados detalles del proceso corrosivo de los dorados, si bien otros muchos están pendientes de investigar. Los resultados iniciales dieron a conocer en la *Conference Int.Archaeometallurgy in Europa* (Barrio y Ferretti 2003) y *Metal 2004* (Barrio et al.2004).

Por todo esto, ahora perseguimos llevar a efecto **una investigación aplicada**, con resultados directos para el Patrimonio Arqueológico Metálico. Así pues, la intervención directa y efectiva de conservación y restauración se desarrollará sobre

una muestra amplia de piezas de metal dorado, donde hay que incluir monedas, piezas de atalaje de caballos, hebillas de cinturón, apliques de muebles, botones y otros adornos de vestido; todas ellas de tamaño medio o pequeño. Por tanto toda la investigación realizada se pretende aplicar sobre una muestra real, no sobre probetas preparadas al efecto, y con amplitud suficiente para que los resultados sean extrapolables a posteriores proyectos, a fin de propiciar una mejor intervención restauradora en los metales sobredorados. Por eso en estas investigaciones aspiramos a realizar el **desarrollo de una metodología de trabajo** adecuada a las necesidades de los metales dorados, que ofrecen una gran singularidad para los tratamientos si los comparamos con lo que presentan otros metales dentro del Patrimonio Metálico de procedencia arqueológica. En este sentido, se plantea arbitrar la combinación más adecuada de tratamientos e intervenciones tradicionales con otras que son innovadoras en la conservación de los objetos metálicos arqueológicos. Y todo ello tendente a recuperar y preservar las delicadas superficies doradas.



Fig.1. Vista General de Calatrava la Vieja



Fig. 2. Interior de la fortaleza.

Para hacer posible el mejor conocimiento de los problemas de deterioro de estos objetos dorados y su diagnóstico, hemos planteado la utilización y combinación de diversas técnicas de análisis dentro del grupo de ensayos no destructivos (NDT), apropiados para el estudio de los metales dorados. Y por eso, para hacer **realidad la interdisciplinaridad** del proyecto solicitado, se han integrado profesionales de formaciones distintas (restauradores de Patrimonio Arqueológico, físicos, ingenieros, arqueólogos, técnicos de Laboratorio), cuyas aportaciones desde ópticas convergentes hagan posible una mejor conservación y protección de nuestro Patrimonio Metálico.

#### **Objetivos a desarrollar:**

**1. El objetivo principal de investigación es la aplicación de sistemas de innovación tecnológica para tratamiento y restauración de metales arqueológicos, en especial de los dorados de época medieval**, que sean mucho más efectivos que los tradicionales para la recuperación y supervivencia de las capas de dorado y del metal sobre el que está superpuesto. Partimos de una realidad de deterioro muy seria, pues buena parte del conjunto de objetos dorados manufacturados en la España Medieval suelen presentar un estado de conservación deficiente.

El trabajo concreto se realizará sobre **una muestra de 50 piezas** de diferente tipología: apliques, botones, broches de cinturón, atalajes de caballos, monedas..., procedentes de Calatrava la Vieja, del Castillo de Alarcos y de la Córdoba califal. Al día de hoy ya contamos con más de tercio de estas piezas. Deseamos completar la muestra con algunas piezas procedentes de Museos, especialmente de los andaluces y manchegos.

**2. El objetivo arqueométrico** consistirá en realizar análisis no destructivos de todas las piezas de la muestra o de los residuos de su deterioro, con la finalidad de conocer la tecnología del dorado y diagnosticar el deterioro, pues el conocimiento de los productos de alteración. Desde esta perspectiva el proyecto se desarrollará como un trabajo interdisciplinar con la seguridad de poder aplicar las siguientes técnicas analíticas: RX, SEM con EDX, FRX, MicroDRX y Haces de Iones, pues en el proyecto participan técnicos expertos en estos procedimientos analíticos.

De este modo hacemos en nuestro trabajo una propuesta clara de **intedisplinaridad** haciendo realidad la mejor conjunción en una misma tarea de personas de formación humanística y de formación científico-técnica, con participación internacional de un significado experto de un Instituto Científico de reconocida solvencia, haciendo desde nuestra institución una labor de coordinación para obtener los mejores resultados para la conservación de nuestro Patrimonio Arqueológico Metálico. De este modo se puede optimizar la experiencia adquirida en los últimos años por la mayoría de los miembros integrados en el proyecto en los estudios analíticos encaminados a la conservación del Patrimonio Arqueológico.

**3. El objetivo histórico-arqueológico** será abordar por primera vez en España el estudio de los metales dorados medievales, Los talleres de metalistería de la España Medieval Islámica produjeron piezas doradas de una calidad excepcional, escasamente conocidas y conservadas, que conforman un legado imprescindible para el conocimiento del desarrollo tecnológico de una de las etapas más sobresalientes de la metalurgia en la Península Ibérica, implantada a partir de la conquista de América en las colonias americanas. Este objetivo se desarrollará estudiando las condiciones formales de las piezas, su datación precisa en la secuencia estratigráfica, su comparación los paralelos europeos y mediterráneos de la misma época, la funcionalidad concreta de los objetos dorados y el desarrollo histórico de este tipo de tecnología metalúrgica.

**4. El objetivo de gestión de recursos científicos**, consistirá en optimizar toda la infraestructura y equipos de nuestro Laboratorio de la UAM, rentabilizando los equipamientos comprados con cargo a diversas convocatorias de Proyectos de Infraestructuras, así como aprovechar para estudios concretos sobre Patrimonio otros recursos científicos de alto nivel que nos brinda el Campus de la UAM, tanto la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM con EDX) como el Acelerador de Iones del CMAM del Parque Científico de la UAM, el IPHE, y el Instituto de Tecnología Aplicada a los Bienes Culturales del CNR en Roma. Queremos destacar la importancia de esta vertiente internacional del proyecto, pues el Instituto del CNR sin duda figura en el sector de cabeza de los centros que hoy investigan el Patrimonio Cultural Europeo. La experiencia de trabajo de los técnicos en analítica y de los

Laboratorios comprometidos permite ser realista en la consecución de los objetivos científicos concretos.

**5. El objetivo de transferencia de recursos científicos y desarrollos aplicados,** se conseguirá al poner al disposición de muchos de los Museos o Colecciones, y por tanto, de los profesionales de la conservación y restauración que trabajan en sus Laboratorios, una metodología de trabajo para la conservación de objetos dorados, que tienen una problemática de intervención y conservación muy complicada. De este modo, corregir los actuales hábitos a la hora de intervenir en piezas tan delicadas.

**6. El objeto de desarrollo de nuevos equipamientos,** la finalidad última del presente proyecto es hacer los estudios preliminares para montar a partir del 2005 un Horno de Plasma de Hidrógeno de Baja Temperatura en el Campus de la UAM poniendo a disposición de muchos de los Museos o Colecciones una infraestructura de vanguardia.

Será el primer equipamiento de este tipo en la Comunidad de Madrid, único junto al del Instituto Químico Sarriá. De este modo se puede ofrecer a los numerosos profesionales de la conservación y restauración que trabajan en Madrid, y que no pueden contar con unos equipos de coste elevado, una metodología de trabajo para la conservación de sus colecciones de metales antiguos, tan abundantes en el Patrimonio Arqueológico de nuestro país, que aborde sus problemas más complicados de pervivencia como son la estabilización de los cloruros. En definitiva, poder ofrecer un servicio de referencia y de calidad que hoy tiene una notable aceptación social debido al notable interés por la conservación y restauración de nuestro Patrimonio Histórico.

### **Metodología y desarrollo analíticos: Técnicas usadas.**

#### Análisis previos a la intervención:

- *Análisis óptico estereoscópico.* Siempre se impone una minuciosa auscultación visual a varios aumentos. Es preciso rastrear las posibilidades de localizar dorados y el estado de adherencia o conservación de éstos. De todos modos, para poder ser más preciso en la valoración puede realizarse una pequeña cata de comprobación. Con estos sistemas ópticos se pueden obtener imágenes de gran calidad, indispensables en la documentación necesaria para todo proyecto de restauración.

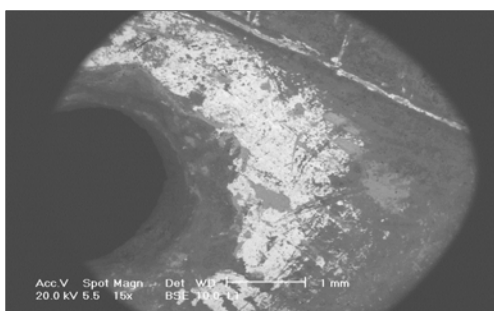


Fig. 3. Macrofotografía de SEM. Capa de dorado

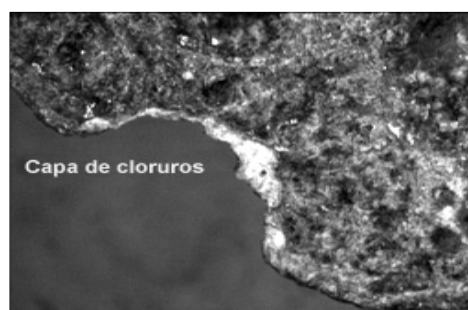


Fig. 4. Detalle de la corrosión interna.

- *Análisis de SEM con EDAX.* Por el momento es la técnica más útil y accesible. Sólo es posible realizarla adecuadamente en piezas de reducido tamaño o de fragmentos desprendidos con secciones preparadas para ver la corrosión. Son análisis complementarios de los que se pueden hacer una vez restauradas las piezas; pero entonces no es muy fácil detectar al completo los productos de corrosión cubrientes. Las imágenes de electrones secundarios o retrodispersados han resultado muy útiles para descubrir con detalle la microestructura de estos elementos de corrosión, el espesor y el grado de adherencia de la película dorada y la homogeneidad/irregularidad en la ubicación de los productos resultantes de la corrosión en el interior de la tierra (figs. 3-4).

La aplicación de técnica EDAX detecta los elementos químicos principales que forman los productos de la corrosión de estos cobres dorados andalusíes y así mismo los elementos intervinientes en la tecnología del dorado.

- *Análisis de MicroDRX.* Es una técnica útil para reconocer los distintos compuestos que ocultan las capas de deterioro. Por norma general son compuestos de Cobre emergentes del metal base de las piezas. Para ello se han utilizado muestras, siempre muy pequeñas, de los productos de corrosión superficiales, por lo cual el funcionamiento de la técnica es NDT, puesto que en ningún momento ha supuesto la más mínima alteración del objeto original.

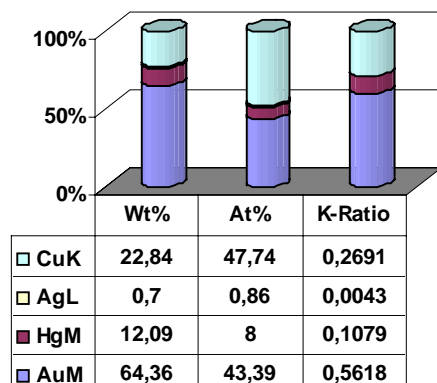
- *Análisis de Radiografía RX.* En el momento de su descubrimiento, en ninguna de las piezas disponibles se puede reconocer el dorado, siempre cubierto por los productos de la corrosión del Cobre. Por ello se hace imprescindible realizar una inspección con RX para evidenciar la presencia de la capa de dorado y la situación de integridad en que ésta se encuentra. Las placas de RX permiten iniciar el trabajo de limpieza con pleno conocimiento del grado de conservación de los dorados, así como descartar aquellas que no lleven película de dorado.

#### Análisis posteriores a la intervención:

Han estado encaminados fundamentalmente a realizar el estudio arqueométrico de la tecnología de dorado de las piezas restauradas, pues ya hemos comentado que en ninguna de las piezas intervenidas hasta el momento el dorado se apreciaba a simple vista.

- *Análisis de SEM con EDAX.* Para ello se han estudiado las piezas al completo si el tamaño lo permitía, o bien muestras desprendidas de tamaño pequeño. En algún caso ha sido posible realizar un pulido puntual de la zona de mayor interés. Nunca se han seccionado las piezas; sería un contrasentido tratándose de un proyecto de conservación (Gráfico anexo).

#### Cuantificación análisis EDAX ZAF de placa sobredorada



La SEM ha estado especialmente dedicada a estudiar la capa de oro y los elementos inmersos en ella. Siempre se ha conseguido rastrear el Hg como elemento implicado en la técnica de dorado. Una vez limpias las piezas, se determinaron con mayor claridad la cohesión de las capas doradas, su microestructura y el desarrollo de la corrosión subyacente, detectando los elementos implicados. Incluso es posible prever la evolución de la corrosión si ésta se activa de manera irremediable.

- *Análisis de XRF.* Es una técnica NDT complementaria y muy valiosa a la hora de obtener datos analíticos de la composición superficial de las piezas. La composición de la película de Au y la presencia conjunta de Hg no han ofrecido dudas con esta analítica. Hace posible, pues, contrastar sus datos con la SEM. Los estudios arqueométricos de metales hacen uso habitual de esta técnica con unos buenos resultados.

- *Análisis de Haces de Iones (PIXE).*

La creación dentro Parque Científico del CMAM (Centro de Microanálisis de Materiales) nos ha brindado la posibilidad de hacer uso de unas técnicas NDT punteras para investigar los problemas compositivos, la tecnología de fabricación del dorado y caracterizar los problemas de alteración de las piezas que integran la muestra.

Está equipado con un acelerador de iones tipo tandem cuyo terminal puede analizar materiales utilizando distintas técnicas de haces de iones (PIXE, RBS, ERDA, NRA, etc.). En una de las líneas de extensión del acelerador, la línea del microhaz, el haz se puede focalizar hasta alcanzar dimensiones laterales de algunas micras y se puede extraer al aire. Esto permite efectuar análisis en objetos que por sus dimensiones o composición no podrían analizarse en las cámaras convencionales de análisis donde se precisa vacío, como sucedía con nuestras piezas doradas de mayores dimensiones. Hasta el momento, en la línea del microhaz se ha aplicado la técnica PIXE (Particle Induced X-Ray Emisión) con un haz de protones de 3 MeV.



### **Procesos de intervención: Técnicas de limpieza a aplicar:**

Aunque en cualquier caso hay que recuperar las superficies originales doradas, es indudable que se debe de plantear el criterio general de *mínima intervención* que prima en la conservación moderna (Barrio 2002). Sin embargo, éste principio debe de acomodarse al de *recuperación de la legibilidad*, esto es, la recuperación de la entidad de las piezas mediante el descubrimiento de sus superficies originales, es decir, de las capas de dorado que tuvieron. No es de recibo que privilegiando el criterio inicial se mantengan las capas de corrosión cubrientes, aunque el aspecto de éstas puede ser de cierta homogeneidad, incluso de apariencia aceptable.

Es así mismo importante considerar el impacto que pueden tener sobre la película de dorado las técnicas elegidas para la limpieza (Edwards 2001:11), con el objetivo no sólo de evitar la pérdida de dicha película sino también de producir rayados o marcas de limpieza que puedan interferir en posteriores análisis tecnológicos. Por eso, huelga decir que resulta imprescindible que se realice una *documentación exhaustiva* de todo el proceso de intervención. Como principio operativo, ha de tenerse en cuenta la *casuística de cada pieza*, pues en todas no es similar el estado de conservación ni la acumulación de productos de deterioro.

Por tanto, en los necesarios procedimientos de limpieza y conservación el criterio de restauración ha tenido dos objetivos claros; primero, hacer posible una legibilidad adecuada de la superficie original recuperando las áreas de dorados intactas, y segundo, conseguir una buena estabilidad del metal para su conservación futura, sabiendo de la gran inestabilidad del metal Cu. La situación de deterioro inicial de cada una de las piezas obligaba a una intervención particular, aunque sobre un patrón general común.

También queremos probar técnicas alternativas a las tradicionales de limpieza manual, pues éstas provocan minúsculas abrasiones indelebles en el dorado. De todos modos la intervención con técnicas manuales sigue siendo imprescindible en la limpieza de los metales antiguos, al menos como complementaria a las técnicas de innovación. Esto es porque la limpieza manual, sigue siendo una técnica que nos ofrece un máximo control sobre el objeto que se interviene y con resultados bien contrastados.

- *Técnicas tradicionales: manuales y químicas.* El protocolo de trabajo ha variado en cada objeto según las condiciones de mineralización y fragilidad detectadas, y por la existencia o no de un núcleo metálico resistente. La combinación de dos tipos de limpieza, mecánica y química-física, aplicada en la restauración de grandes bronce dorados como el de Marco Aurelio (Fiorentino 1994:21-33), también nos ha dado buenos resultados para estos cobres islámicos.

Resulta a todas luces imprescindible trabajar con apoyo óptico de un binocular en estos objetos de pequeño tamaño, en los que pueden aparecer, en un momento de la limpieza, las áreas donde se encuentran los sobredorados intactos y que no son visibles en superficie (figs.5-6). Las técnicas de limpieza mecánica siguen siendo defendidas como una solución muy útil para trabajar en este tipo de piezas de base

Cu, contando siempre con el apoyo de la mejora óptica (Scott 2002:353-362). Para aplicar una limpieza química o mecánica se debe de tener en cuenta



Fig.5. Limpieza bajo binocular



Fig.6. Detalle de limpieza mecánica con apoyo de binocular.

no sólo el espesor de la película de dorado sino el grado de adherencia de esta al metal base (Selwyn 2000: 32-33). El objetivo es detectar y recuperar en todo momento los restos de dorado aún existentes y que no se pueden observar en la superficie corroída del objeto, como sucedía en las primeras piezas analizadas y restauradas de Calatrava la Vieja. Es un procedimiento de reconocida efectividad, pues permite un control en todo momento, en especial en piezas con un alto grado de mineralización,

#### - Técnicas electroquímicas

Uno de los procedimientos que están demostrando mayores posibilidades en las limpiezas de objetos dorados son los basados en técnicas electroquímicas aplicadas con control de potencióstatos de alta precisión en bajas intensidades de corriente. En los últimos años se ha hecho una oportuna revisión de un método casi en desuso entre los profesionales de la restauración de metales antiguos, por los estragos que su mala aplicación causó en los años 60 y 70. Queremos mencionar un trabajo de V. Costa (2002) que no hace otra cosa que poner de manifiesto una línea de posibilidades hoy ofrece esta tecnología cuando se trabaja con potencióstados de control exhaustivo que permiten hacer intervenciones selectivas con todas las garantías en cada producto a extraer, sin provocar pérdidas de la pátina original de las piezas y por tanto manteniendo todos los elementos del metal original, recuperando la legibilidad de las piezas. Su aplicación puede ser muy efectiva en metales con dorado, pues permitiría la eliminación de las costras resistentes de la superficie si dejar marcas e incisiones sobre la capa de oro.

Existen en este sentido algunas aportaciones de experiencias concretas muy valiosas del uso de métodos electrolíticos en piezas de plata dorada, cuyas condiciones de conservación con similares a los dorados (Degriigny *et al* 1996), que

nos han llevado a pensar en la aplicación de esta técnica de tratamiento en los dorados medievales arqueológicos, cuyo núcleo metálico difiere mucho de los dorados históricos.

En este momento estamos desarrollando el protocolo experimental para las limpiezas electroquímicas en los equipos que posee el CENIM (CSIC), aplicando un rango de parámetros ajustado al tipo de materiales arqueológicos y productos de corrosión propios de los metales sobredorados que se integran en nuestros proyectos, puesto que no contamos con paralelos similares en dorados de procedencia arqueológica.

#### - *Técnicas Láser.*

Otra de las técnicas de limpieza que estamos experimentando en este tipo de metales dorados de procedencia arqueológica es el láser. Hasta ahora las aplicaciones de este sistema sobre metal dorado se han realizado en piezas no arqueológicas, con buenos resultados (puertas del Paraíso, David de Verrochio – Siano 2003: 97-109-). Por lo tanto, pondríamos en práctica por primera vez este sistema con piezas arqueológicas.

Las intervenciones realizadas hasta la fecha en Italia son sobre obra renacentista, es decir, no sólo no han estado nunca enterradas, sino que además la técnica de sobredorado es distinta a la islámica (dorado en lámina frente a dorado con amalgama de mercurio). En nuestro caso, además, la técnica de dorado empleada produce una capa de oro extremadamente fina y su estado es frágil y discontinuo debido al deterioro arqueológico del cobre.

Hasta ahora los resultados obtenidos con el láser no son satisfactorios, a diferencia de estos trabajos previos publicados de los colegas italianos. Tras diversos ensayos a diferentes fluencias, incluso muy bajas, no hemos conseguido encontrar una solución de compromiso entre la limpieza y la estabilidad del dorado. Pensamos que esto puede ocurrir por la existencia de fisuras por las que pasa la radiación, atacando los productos de corrosión que sirven de sustento al dorado y haciendo que se desprenda. Tampoco cabe descartarse la presencia del Hg en la capa de dorado, extremadamente volátil.

El láser adquirido por nuestro Laboratorio es un equipo con fuente óptica sólida de Neodimio YAG. La fuente es un cristal de granate y aluminio dopado artificialmente con neodimio.

- Longitud de onda: 1064 nm
- Puede emitir de manera pulsada o continua.
- La duración del pulso se puede variar entre 60-120 microsegundos
- La energía emitida por pulso se puede variar
  - entre 50-500 mJ en aumentos de 50 mJ
  - entre 500-1000 mJ en aumentos de 100mJ
- La frecuencia de repetición del pulso se puede elegir: emisión continua; entre 1-10 Hz en aumentos de 1Hz; 15 Hz y 20Hz.
- El diámetro del spot puede variar entre 1,5-6 mm
- El aparato calcula y muestra automáticamente la fluencia que tendrá la radiación según la energía y el diámetro del spot seleccionado.
- Lleva una mira láser HeNe para enfocar en posición vertical.



Fig. 7. Limpiezas con Láser.



Fig.8. Piezas en el interior del reactor de Plasma de hidrógeno (IGS)

- *Técnicas de Plasma Frío:*

Desde hace unos años la utilización del plasma gaseoso ha sido aplicado a ciertos trabajos de conservación y restauración de bienes muebles, cuando bien los tratamientos químicos o bien los mecánicos no ofrecían soluciones adecuadas que garantizasen la efectividad del mantenimiento o recuperación aceptable de las piezas, en lo tocante a la estabilidad de los productos de corrosión. Las mejores perspectivas nos las ofrece los trabajos con plasma de hidrógeno a baja temperatura, siempre por debajo de los 300°C, y a una presión de 10 mbar, pues las primeras experiencias a 800°C provocaban una alteración estructural metalográfica que no era asumible por la deontología profesional de los restauradores o conservadores de Museos. En estos momentos se están realizando experimentos y aplicaciones muy positivos por debajo de los 125 °C, evitando los riesgos de crecimientos de nuevas fases cristalinas. Los tratamientos disminuyen gradualmente la concentración de los compuestos que retienen el Cl y la aparición simultánea de compuestos minerales de una mayor estabilidad y estéticamente más aceptables. En estas condiciones trabaja el reactor de plasma del IQS (Borrós *et al.*1998) y han sido las aplicadas a un conjunto de piezas seleccionadas.

**Primeros resultados.**

Nuestras intervenciones en objetos dorados ya han generado los resultados iniciales publicados o dados a conocer en Congresos o Seminarios especializados (Barrio, J. y Ferretti, M. (2003); Barrio *et al.* 2004; Barrio, Ferretti y Pardo, 2004; Barrio, J. 2004). En estos artículos se puede obtener una información más amplia de la que aquí podemos ofrecer.

Estos resultados iniciales se pueden enmarcar en los siguientes campos:

**I-Ámbito del estudio de la tecnología.**

El mayor interés en este campo ha consistido en poder reconocer las técnicas que eran citadas en las fuentes árabes de la época, y basadas siempre en el uso del mercurio (Hg), bien sea como amalgama bien sea como adhesivo del oro.

En este momento, a la luz de los datos analíticos obtenidos hasta el momento en las piezas estudiadas, barajamos las siguientes hipótesis sobre la tecnología de los dorados medievales islámicos:

### Hipótesis 1: Dorado con lámina o pan de oro.

El mercurio es usado como adhesivo para pegar la lámina de oro al substrato de cobre. Se adaptaría al relieve con dificultades. Y nuestras piezas son muy irregulares, con formas y decoraciones dificultosas.

### Hipótesis 2: Dorado en frío tradicional.

El mercurio que aparece en este dorado sería de la purificación del oro debido a las técnicas de amalgamación para quitarle impurezas.

### Hipótesis 3 (más probable) Dorado al fuego (baja temperatura -ascuas-) con amalgama de mercurio.

El mercurio presente sería debido a la amalgama realizada en un crisol con el oro y que ha quedado después del ligero calentamiento.

Existen algunas razones que sustentan esta hipótesis, aunque sin descartar totalmente las anteriores:

- La facilidad de aplicación en presencia de topografías irregulares. El dorado está embutido en las decoraciones impresas del cobre.
- Sólo se dora una cara y por el anverso de deja en reserva pues por él se calienta la pieza.
- Al ser a baja T. la sublimación del mercurio es escasa y se localizan en % altos. Esta baja T es la responsable de porosidades generalizadas en la lámina de oro.
- No obstante alguna parte del mercurio podría ya estar ya en el oro durante el refinado, por lo cual se reforzaría la hipótesis 1.

La primera de las técnicas es ya citada y descrita por Plinio (Naturalis Historia , XXIII, 64-65, 100) para dorar el cobre y el bronce en Roma; en el dorado al fuego se cuenta también con fuentes antiguas ya desde el siglo IV d.C. que describen con detalle el proceso a seguir tanto para piezas de cobre como de plata. Este último, el dorado al fuego, parece ser el método por excelencia durante la Edad Media (Oddy 1993:177), perfectamente conocido entre los metalúrgicos islámicos, desde los momentos más antiguos, como lo ponen de relieve los textos de al-Hamdani (942 d.C), que describe con toda minuciosidad el proceso y la capacidad que tienen de tomar este dorado los distintos metales, en especial la plata y el cobre (Allan 1979).

Su conocimiento en Al-Andalus debió ser desde ser muy temprano, como lo confirma un dinar falso del período de conquista (711-755), dorado sobre un alma de cobre casi puro, que muestra una capa de oro de 5 micrones aprox. (Paredes 1998:140-141). En la roseta perforada de Calatrava la Vieja restaurada por nosotros la película de oro es similar, mientras que en el aplique oscila entre 1 -2 micrones. Existe por tanto, una diferencia de espesor en la película de dorado que es preciso investigar para saber a qué responde, si a un procedimiento tecnológico distinto de aplicación de la capa de oro, o a una pérdida debida al uso o al proceso corrosivo del enterramiento.

Un texto algo más tardío del historiador sevillano Ibn Jaldún (1332-1406) recogido de sus Muqaddima (1977:976-977), da a conocer alguna de las técnicas usadas por los alquimistas de la época para falsificar monedas como era el plateado con mercurio mediante la aplicación de una amalgama sobre un alma de cobre y después sublimada por el fuego. Era un proceso idéntico al realizado con el dorado,

del que hay numerosos testimonios materiales en monedas doradas sobre cobre, cuyo estudio puede darnos muchas pistas sobre las técnicas de dorado de esta época islámica en objetos no numismáticos.

Las posibilidades y dificultades de distinguir ambos métodos observando con detalle la superficie de los objetos, a parte de la común localización del mercurio, fueron expuestas en su día por Oddy (1988), y más recientemente por Giunilia-Mair (1999, 261). Esperemos que nuestras investigaciones con estas piezas medievales ayuden a clarificar este interrogante.

## II. Ámbito de la arqueometría para conservación y restauración.

El interés preferente se ha dirigido al estudio de los procesos de corrosión. La importancia de la muestra procedente de Calatrava la Vieja es que ha hecho posible referirnos a los estadíos distintos de conservación que ofrecen estos objetos dorados de procedencia arqueológica, tanto del núcleo de cobre como sobre todo de la capa de oro.

Para poder comprobar este proceso es de importancia sustancial la conservación de la base de cobre de manera estable y con núcleo metálico para que haya permanecido el dorado en buenas condiciones. En otras ocasiones se mantiene muy fragmentariamente el dorado en la superficie. Esto nos ofrece toda una gradación de deterioro diferenciable en las piezas desde las que tienen un núcleo metálico estable y sólido hasta las que tienen un inexistente núcleo. Esta situación ha de ser considerada como unívoca, y hacer una intervención particularizada en cada caso. De todos modos el desarrollo de la corrosión en nuestras piezas doradas se produce del siguiente modo:

### I) Capa de corrosión externa compuesta de:

- Restos del suelo arqueológico: granos silíceos, arcillas y materia vegetal.
- Carbonatos de calcio: en forma de pequeños bloques o dispersos en el paquete corrosivo.
- Pequeños focos de cloruros de cobre (atacamita y paratacamita), seguramente activados con posterioridad a su extracción del suelo.
- Carbonatos de cobre, formando en ocasiones áreas de una “falsa pátina” sobre el dorado oculto bajo ellos. Son productos que generan una gran confusión a la hora de intervenir en la limpieza de las piezas.
- Óxidos básicos de cobre: su color rojizo les delata con mucha claridad en los análisis ópticos. Se muestran resistentes, de notable espesor y compactos, aunque no se presentan en capas homogéneas cubriendo toda la superficie sino en áreas concretas. Se localizan preferentemente en las piezas que conservan un núcleo metálico consistente.
- Sulfuros de cobre; su localización es bastante excepcional por el momento, sólo en la muestra procedente de un adorno con calado de cuadrados. Descartamos que esta presencia de S se deba a algún proceso tecnológico, pues la otra pieza de adorno idéntica (CV 2001/26-64) no muestra residuo alguno de este elemento químico en la capa de corrosión externa.

### II) Capa de dorado.

La película de dorado, aunque siempre aparece encapsulada por la corrosión, puede discriminarse con gran facilidad, pues en algunas piezas es el único resto de

composición metálica presente. En la imagen de SEM puede comprobarse su estado de conservación, perforada por los múltiples puntos a través de los que se cuelan los productos subyacentes de la corrosión del cobre. Sólo alguno de los adornos de cuadrados calados presenta una capa dorada muy regular; en el resto sólo conserva algunas áreas del dorado original. Todas las piezas de Calatrava la Vieja intervenidas por nosotros hasta el momento llevan el dorado por una sola de sus caras, y ésta lámina de oro sirve de perfecto marcador de la superficie original de cada pieza. Cuando el paquete de corrosión externa es compacto, completo y muy regular sólo puede reconocerse el dorado si se procede a realizar un análisis de muestra o se hace una cata de limpieza.

La desaparición de la capa dorada se produce por efectos mecánicos, por el empuje de los compuestos corrosivos debido al consiguiente aumento de volumen de éstos. Cuando se ha podido observar un pulido tangencial en la sección, caso de la roseta perforada, se aprecia un desprendimiento en capas, más propio en apariencia de un escamado que de un hojaldrado

### III). Capa interna porosa.

Se encuentra bajo la capa de oro y puede llegar a prolongarse más allá de un tercio del espesor de la sección de la pieza. Sin embargo, cuando el objeto está mineralizado al completo, esta capa porosa ocupa sin discontinuidad todo el espesor de la pared, Quizás el dato más relevante es que dicha capa, sobre la que se sustenta el dorado, siempre la encontramos mineralizada, con lo cual ha perdido la fuerte adherencia original que ofrecía el Cu a la película de oro depositada sobre ella mediante la amalgama.

### IV). Capa de cloruros de cobre.

Se detecta especialmente bien en el pulido de sección de algunas piezas. Es muy evidente la formación de una capa regular de cloruros de cobre que son los responsables que activan el desprendimiento mecánico de la capa de oro. Es bien conocido en el mundo de la restauración los efectos devastadores que causan estos cloruros en las piezas metálicas de base Cu, y lo complicado que resulta su estabilización o eliminación.

### V). Núcleo metálico .

No es un núcleo homogéneo sino con las irregularidades propias de la intromisión de los productos de corrosión, activados a partir de la excavación. La base metálica de todos estos dorados de Calatrava no es una aleación-bronce sino un cobre casi puro, contrariamente a lo que se recoge en la bibliografía conocida, pero muy en consonancia con las fuentes árabes de la época que hablan de que es éste metal sin alear el que mejor recibe el dorado.

En algunas piezas este núcleo está completamente mineralizado, aunque se puede reconocer perfectamente cuando se dispone de una sección. Es el metal de base el que debe de estabilizarse durante la conservación de las piezas.

*Ámbito de las intervenciones de restauración: Aplicación de técnicas de limpieza y de estabilización.*

En estos primeros meses de ejecución de los proyectos se ha trabajado fundamentalmente con las técnicas tradicionales de limpieza mecánica manual y de limpieza química. Se ha tenido una experiencia poco valiosa con láser y se ha iniciado la primera sesión de tratamiento en Horno de Plasma. En este caso de tratamiento en el reactor de plasma los resultados son muy esperanzadores, pero siempre combinando la intervención manual con las técnicas más innovadoras.

Para aplicar una limpieza química o mecánica se debe tener en cuenta no sólo el espesor de la película de dorado sino el grado de adherencia de esta al metal base (Selwyn 2000: 32-33).

Para ablandar los productos de corrosión se han sumergido las piezas en disolventes orgánicos (Xileno, Xileno/Acetona, Etanol), pudiendo retirarlos bajo binocular con cepillos y punzones de madera.



Fig.9. Pieza dorada islámica después de la restauración.

Las piezas con un núcleo metálico resistente pudieron ser limpiadas en cubeta de ultrasonidos en una disolución de sesquicarbonato sódico al 5%, con varias sesiones de 15 minutos seguidas de un cepillado suave. Descartamos la utilización de productos más agresivos, como se justifica en otros trabajos (Edwards 2001:10) por miedo a perder los pocos restos de dorado que quedaban. Finalmente, se hizo uso del microtorno con brocas de caucho-grafito para eliminar los productos de mayor resistencia como la cuprita, bajo los que se ocultaba en algunos puntos el dorado; por prudencia en la limpieza algunas áreas de ciertas piezas se dejaron parcialmente ocultas bajo el óxido cuproso.

Cuando los objetos están completamente mineralizados no se ha procedido a su limpieza por temor a la completa desintegración; de manera experimental se tratarán en Horno de Plasma.

Cuando se habían activado focos de cloruros, se realizó un tratamiento declorurador con AMT al 1 normal. Se realizaron baños continuos durante 7 días, y al observar que se producía un estancamiento en la medición de los cloruros extraídos y a la vez una mínima pérdida de la película de oro, se abandonó. Este dato es muy a tener en cuenta para evitar procesos irreversibles en los tratamientos de estas piezas con dorados.

Una vez concluida la limpieza, y analizadas las piezas para evitar la intromisión química de los productos usados, se completó todo el proceso de restauración mediante un tratamiento de estabilización e inhibición con realizó BTA



al 3% en etanol, secado en estufa a 105°C, seguido de la aplicación de una capa de protección al 5% de Paraloid B-72 en Xileno/Acetona y segunda capa al 2% de cera microcristalina en WS, ambos en vacío para garantizar una penetración efectiva en las capas porosas internas. Los resultados experimentales más recientes del uso de este producto en objetos con capas doradas, nos inclinan a pensar en lo acertado de la elección de esta resina acrílica Paraloid B-72 (Tear 2001:25-26).

El uso de una bi-capas con resinas acrílicas y ceras minerales blancas o microcristalinas tiene confirmado un buen resultado testado en diversas atmósferas agresivas en metales de base cobre (Mourey 1997:226)

#### **Notas y referencias finales:**

(1) El desarrollo de todas estas investigaciones se están llevando a cabo con los proyectos *Conservación, Restauración y Tecnología de los metales dorados medievales* ((HUM2004/02058-Hist) Ministerio de Educación y Cultura, DGICYT).y *Patrimonio Arqueológico y Conservación: Aplicación de innovaciones tecnológicas a la restauración de los metales antiguos.*(06/HSE/0233/2004) Consejería de Educación. Dirección General de Investigación de la Comunidad de Madrid.

(2) El Láser con el que se han realizado las pruebas experimentales es el modelo de EOS-1000 DE la empresa EL.EN (Italia) y Laser Tech Ibérica.

#### **Bibliografía:**

- Allan, J.W. (1979) *Persian metal and technology (700-1300 A.D.)* London.
- Allan, J.W. (1986) *Metalwork of the Islamic World, The Aron Collection. Sotheby's*, London.
- Barrio, J. (2002) "Criterios científicos para la Conservación y Restauración del Patrimonio Arqueológico (PArq)", En *Actas Jornada sobre Criterios Científicos en la preservación del Patrimonio Histórico y Cultural Patrimonio*, CENIM-CSIC, III Semana de la Ciencia, Madrid, 12 de Nov del 2002, ed. CD.
- Barrio, J., y Ferretti, M. (2003) "Archaeometry and conservation of gilded bronzes from the city of Qalat Rabah (Calatrava La Vieja) Spain", in *Proc. Archaeometallurgy in Europe*, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, 391-400.
- Barrio, J.; Ferretti, M. y Pardo A. I. (2004) "La problemática de conservación y restauración de los metales dorados arqueológicos" en *Actas de XV Congreso Nacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Murcia, Noviembre 2004 (e.p.)
- Barrio, J. et al (2004) "Objects from the ancient site of Qalat Rabah (Calatrava la Vieja): a case study on the characterization and conservation of Islamic gilded bronzes from Spain", en D. Hallam (Ed.) *Proceedings of Metal 2004*, National Museum of Australia, Canberra: 173-184.
- Barrio, J. (2004) "Técnicas de sobredorado islámico: Estudio y conservación", en Curso: *Patrimonio Metálico: Tecnología y Conservación*. Grupo Español del International Institute for Conservation –IIC-, Universidad de Alcalá de Henares, 29 de Noviembre a 1 de Diciembre de 2004 (e.p.)

- Borrós *et al.* (1998) Application of cold plasma for the restoration of calcographic plates, en Mourey/ Robbiola (Eds.) *Proceedings of the International Conference on Metal Conservation. Metal 98*. ICOM. Draguignan, France. 1998. Edt. James & James (Science Publishers). London, 202-206.
- Costa. V. (2002) Electrochemistry as a conservation tool: an overview, *Conservation Science* **2002**, 88-95.
- Degrigny *et al* (1996) "Altération et nettoyage de pieces en argent doré", *Studies in Conservation*, 41, 170-178.
- Edwards, G. (2001) "The conservation of gilded archaeological artefacts: Its effects and implications", (V. Boyer and B. Pearce Eds.) *Gildings: Approaches to Treatment*, English Heritage/ James & James (Science Publishers), London, 7-12.
- Fiorentino, P. (1994) *Restoration of the monuments of Marcus Aurelius: Facts and Comment*, in Scott/Podany/Considine (Eds.), *Ancient & Historic Metals. Conservation ans Scientific Research*, The Getty Conservation Institute.
- Giumlia-Mair, A. (1999) "Studi tecnici sulla testa del cavallo romano da Augusta Vindelicum", en Formigli, E.(ed.) *I grandi bronzi antichi*, Edt. Nuova Imagine Editrice, Siena, 255-271.
- Ibn Jaldún (1977) *al- Muqaddima*, Fondo de Cultura Económica, México.
- Mourey, W. (1997) *Synthèse des essais sur les revêtements de protection des Métaux (1986-1995)*, in Macleod, I., Pennec, S., Robbiola, L. (Eds.) *Proc. Int. Conference on Metals Conservation, Metal 95*, Semur en Auxois, sept.1995, James & James, London.
- Oddy, A. (1988) "The gilding of Roman silver plate", in Baratte, F. (ed) *Argentierie Romaine et Byzantine*, De Boccard, Paris, 9-25.
- Oddy, A. (1993) *Gilding of metals in the Old World*, in Metal Plating & Patination, La Niece, S., Craddock, P. (eds.), Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 171-181.-
- Paredes, N. (1998) *Técnicas de falsificación de monedas en Al-Andalus: Testimonios materiales*. Memoria de Licenciatura, Universidad Autónoma de Madrid, inédito.
- Scott, D. (2002), *Cooper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*, Getty Publications, Los Angeles.
- Selwyn, L. (2000), „Corrosion Chemistry of Gilded Silver and Cooper“ (Drayman-Weiser, T. Ed.) *Gilded Metals. History, Technology and Conservation*. Archetype Publications, London..
- Siano, S. *Et al.* (2003) "David dei Andrea del Verrocchio: Caratterizzazione e trattamenti conservativi", en (B. Paolozzi y M.G. Vaccari Eds.) *Il bronzo e l'oro. Il David del Verrocchio restaurato*. High Museum of Art (Atlanta)- Museo Nazionale del Bargello (Firenze): 97-109.
- Tear, P. (2001) "The treatment of gilt-bronze in the Wallace Collection: The cleaning and conservation of the F68 Balustrade", (V. Boyer and B. Pearce Eds.) *Gildings: Approaches to Treatment*, English Heritage/ James & James (Science Publishers), London, 19-26.





## **Estudio metalúrgico de un casco griego.**

V. López, E. Otero, A. Martín Costea e Araceli Gabaldón – Espanha

## ESTUDIO METALÚRGICO DE UN CASCO GRIEGO

3. Gabaldón García<sup>(\*)</sup>, V. López Serrano<sup>(\*\*)</sup>, A. Martín Costea<sup>(\*\*)</sup> y E. Otero Soria<sup>(\*\*)</sup>

<sup>(\*)</sup>Instituto del Patrimonio Histórico Español (Ministerio de Educación, Cultura y Deporte). El Greco, 4. 28040-MADRID. [araceli.gabaldon@iphe.mcu.es](mailto:araceli.gabaldon@iphe.mcu.es)

<sup>(\*\*)</sup>Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas –CENIM- (CSIC). Avda. De Gregorio del Amo, 8. 28040-MADRID . [vlopez@cenim.csic.es](mailto:vlopez@cenim.csic.es)

### Resumen

Se estudia un casco griego de material base cobre. Fue hallado sin contexto arqueológico en Andalucía (España), y se encuentra en los fondos de la Real Academia de la Historia. Para el estudio se han utilizado tres procedimientos analíticos: radiografía, metalografía y análisis químico. Los resultados han permitido determinar el proceso de fabricación y diversos aspectos relativos al estado de conservación. Asimismo, se ha observado que algunas partes de dicha pieza arqueológica no corresponden al original. En un momento indeterminado, relativamente cercano, la pérdida de los protectores de nariz y de nuca se suplió por piezas para intentar ofrecer una imagen completa del casco. Se ha determinado el tipo de material utilizado en la reparación y el procedimiento de unión de las partes falsas con el material original.

### Abstract:

Study of a Greek army headgear of copper base material. It was found in Andalucía (Spain), without an archaeological context, and actually it is located in the History Real Academy funds. Three analytical procedures have been applied to the investigation: radiography, metallography and chemical analysis. The results have permitted to determine the manufacturing process and the different aspects relative to the preserving status. Likewise, it has been observed that some parts of the archaeological piece do not correspond to the original one. In an indeterminate moment, relatively near, the loss of nose and nape of the neck protectors, was replaced by pieces in order to show a complete image of the army headgear. The type of the material used in the repair and joining process of the false parts to the original material was determined.

**Palabras clave:** Casco griego. Bronce. Estudio metalúrgico. Procedimientos analíticos. Resultados. Andalucía (España).

#### **4. INTRODUCCIÓN**

El presente trabajo tiene su origen en una solicitud personal al CENIM de estudio de la pieza que nos ocupa, para conocer su estado de conservación y otros aspectos metalúrgicos relativos a la misma.

Se trata de un casco griego de material de base cobre, hallado en la desembocadura del río Guadalquivir y conservado entre los fondos de la Real Academia de la Historia (España).

Se trata de un casco corintio monolaminar según confirman las radiografías, de los que Kunze (1) denomina como “tipo de Myros” y que corresponde al período medio, deduciéndose que su fabricación se llevó a cabo mediante martillado de una chapa hasta la conformación total de la pieza. Las aberturas faciales y el recorte perimetral de las carrilleras y del protector de la nuca se debieron realizar por corte una vez acabado el conformado total de la pieza.

#### **5. ESTADO DE LA PIEZA**

El casco se halla en aceptable estado de conservación, aunque se aprecian en el mismo pérdidas de material uniformes en toda la superficie originadas por corrosión en el medio en el que estuvo durante más de dos milenios. Asimismo, en la zona superior y en la posterior se observan algunas perforaciones de contornos irregulares y otras con forma de grietas abiertas, que pudieron ser originadas por las antiguas dobleces que lo inutilizaron y en las que se concentraron los fenómenos de corrosión. El hecho de que la pieza aparezca en la actualidad totalmente desabollada indica que tras su hallazgo se intentó reponer su forma original.

A simple vista se aprecia que el protector nasal y gran parte del nugal se añadieron mediante soldadura en un momento indeterminado, pero el hecho de que las zonas de unión se hayan pintado con un tono que intenta imitar el color del material original de base cobre indica que se trata de una reparación reciente, quizás contemporánea al desabollado del casco, intentando con todo ello quien lo hizo que la pieza volviera a retomar un posible parecido con su estado primitivo.

#### **3. ESTUDIO ANALÍTICO**

##### **3.1. Observación radiográfica**

Inicialmente, se procedió a la realización de varias radiografías utilizando rayos X y película de elevada sensibilidad.

En la figura 1 se ve el aspecto radiográfico que muestra la zona occipital, en la que se aprecian diferentes densidades correspondientes a los diversos espesores de material como consecuencia del procedimiento de conformación y del proceso de corrosión. Igualmente se aprecian faltas de material (zonas blancas) producidas por el mismo fenómeno.

Las figuras 2 y 3 muestran el aspecto radiográfico de las carrilleras, observándose la pérdida uniforme de material por corrosión y la focalización de dicho proceso en algunas zonas amplias de los bordes y en la zona interna superior. En la figura 3 se aprecia, además, la pérdida de material por corrosión en la zona de doblado de una de las carrilleras.

En el protector nasal, cuya radiografía muestra la figura 4, se observa levemente (entre marcas) la zona de soldadura de unión del apéndice de dicho protector con su arranque en el casco. La linealidad de los bordes a unir indica una preparación mecánica de los mismos previa a la soldadura.

En la radiografía de la figura 5 vemos parte de la unión del casco con el suplemento añadido en la zona de protección nucal.

Finalmente, la figura 6 muestra una radiografía en la que se aprecia en primer término el protector nasal con su unión soldada (entre marcas), la parte posterior del casco en la que las diferentes densidades radiográficas indican claramente pérdidas del material por corrosión, y parte de la zona suplementada del protector nucal. En esta última zona merece destacarse, en primer lugar, que el borde del casco se muestra muy irregular y con dos incisiones triangulares en su zona central, quizás producido todo ello por pérdida de material por corrosión. El material de la parte posterior del casco presenta los clásicos cambios de densidad radiográfica originados por pérdida del material por corrosión en superficie. Por otro lado, se observa que la zona suplementada del protector de la nuca está compuesta por varias piezas recortadas con los bordes rectos, y que este material presenta una densidad muy uniforme indicativa de un espesor constante, difícil de obtener por martillado y de que no ha estado sujeto al proceso de corrosión que presenta el casco. La unión de estas partes no presenta cordón de soldadura y los bordes, por tanto, no han sido fundidos; se trata de un pegado que no llegó a fundir los bordes del material de base, al contrario que en el protector nasal donde se observa un amplio cordón de material de aporte.

### **3.2. Estudio metalográfico**

Este estudio se realizó en probetas metalográficas obtenidas de la zona superior del casco, cuya micrografía se muestra en la figura 7, y en una de las carrilleras, micrografía de la figura 8. En ambos casos la microestructura del material está constituida por granos de solución sólida  $\alpha$  deformados en frío.

### **3.3. Análisis químicos**

Hace varios años se realizaron diversos análisis cuantitativos mediante fluorescencia de rayos X (FRX) sobre este casco, en zonas que aparentemente mostraban la pátina más delgada. Merece la pena destacar que el citado procedimiento analítico ha sido utilizado con profusión hasta hace poco, debido a que puede realizarse sobre las piezas a estudiar sin necesidad de toma de muestra. Sin embargo, consideramos que no es el más adecuado para analizar el material base, ya que la información que proporciona se limita a la capa superficial, que es donde más alteraciones ha sufrido dicho material base.

A continuación, para intentar determinar el origen de las reparaciones y para poder comparar resultados con uno de los análisis realizados mediante FRX, se procedió a la realización de análisis cuantitativos por vía húmeda sobre el material del cordón de soldadura del protector de la nariz, cuyos resultados se muestran en la tabla I.

#### 4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El examen radiográfico indica que el protector nasal, perdido antiguamente, es un material homogéneo que se soldó mediante una adecuada preparación de bordes en un momento indeterminado tras su hallazgo. Igualmente ocurre con las diversas piezas metálicas que componen el protector nucal, supliendo a la parte desaparecida antiguamente, que tampoco presentan corrosión apreciable al contrario de lo que ocurre con el material primitivo, por lo que se presume que es una reparación tras el hallazgo, contemporánea al desabollado y a la soldadura del protector nasal, según tendremos ocasión de comprobar también cuando tratemos sobre la composición química de los diversos materiales que lo forman.

El examen con microscopio óptico en dos partes diferentes del material primitivo demuestra que el conformado original de la pieza se llevó a cabo por martillado de una chapa de material de base cobre.

La microestructura determinada indica que el material utilizado en la fabricación de los dos componentes de la pieza estudiados metalográficamente es una aleación de base cobre. De acuerdo con la microestructura observada, el porcentaje de adición de los posibles elementos de aleación en estos componentes debe ser inferior al requerido para la formación de segundas fases metalográficas. En particular, el contenido de estaño debería ser inferior al 10 %, aproximadamente.

La información que aportan los resultados de los análisis realizados con FRX citados con anterioridad debe interpretarse con cierta cautela, ya que en algunas zonas del casco se obtienen contenidos de Sn excesivamente altos (que corresponderían a una aleación bifásica alfa-delta) y, puntualmente, también para el Pb. Por ello, aunque debe aceptarse la composición cualitativa que manifiestan, el valor porcentual de diversos elementos puede ser menor debido a que se analizó a través de las pátinas que, según Massimo (2) y otros autores, están enriquecidas por compuestos de algunos de los elementos de aleación formados en el proceso de corrosión. Estudios más recientes (3) han comprobado que estas películas superficiales están empobrecidas en Cu mostrando, por el contrario, un notable enriquecimiento en Sn y Pb, que puede llegar a un factor de 2 para el primero y de 3 para el segundo respecto a los contenidos del material base. A ello se debe que los resultados de algunos de los componentes analizados por nosotros sin considerar la pátina en el material de soldadura del protector nasal, ofrezcan valores acusadamente más bajos que los obtenidos mediante FRX sobre la misma parte de la pieza.

Considerando los resultados del estudio metalográfico y los correspondientes al análisis químico por FRX como valores aproximados por exceso a los reales (17-18 % Sn), se deduce que el material original del casco es un bronce binario Cu-Sn, con restos de níquel y hierro cuya existencia es común en diversas menas de cobre en estos materiales desde la Edad del Bronce (cuevas de Prádena y de Sepúlveda, Segovia; materiales del mismo período del País Vasco, etc.; menas alpinas), pudiéndose suponer que el material original de este casco es comparable a los resultados proporcionados por Craddock (4) sobre diversos cascos de las épocas arcaica y clásica que presentan contenidos de estaño comprendidos entre el 7 y 12 %. Igualmente, Charbonneau (5) da como resultados para objetos griegos de bronce arcaicos contenidos de cobre del 88,5 % y de estaño del 10 %. Según este



mismo autor, los resultados por él obtenidos en objetos del período helenístico conservan, aproximadamente, el mismo contenido de estaño, alrededor del 86,8 % de cobre y un 2,3 % de plomo. Así pues, se deduce la similitud del material original que nos ocupa por comparación con los resultados citados por el primer autor.

Con respecto al extremo del protector nasal el análisis por FRX proporciona un contenido acusadamente más elevado de estaño, del orden del 34 % y, consecuentemente, más bajo de cobre por comparación con el material original, deduciéndose, por tanto, que es un añadido posterior a la fabricación del casco.

Resulta extraña la composición de las chapas añadidas como protector nucal, correspondientes a un cobre arsenical similar a los utilizados durante el Calcolítico-Bronce Inicial en buena parte de la Península Ibérica, pero la inexistencia de rastros de corrosión en dicho cobre hacen difícil adscribirlo a un período tan antiguo como origen de una posterior reutilización. Por evitar el dañado que supone la toma de muestras no pudimos realizar un nuevo análisis sobre este material con medios adecuados para la posible confirmación de los resultados aportados por FRX.

El material de soldadura del protector nasal está formado por una aleación Cu-Sn-Zn-Ag, fundamentalmente, como podemos ver en la tabla I, y tanto el relativamente elevado punto de fusión de este material como el procedimiento de soldadura empleado llevan a la conclusión de que se trata de una reparación moderna.

Finalmente, la observación radiográfica revela que la unión de los añadidos del protector nucal al resto del casco es una pegadura, indicativa de que se trata de una suelda blanda que, debido al bajo punto de fusión necesario para su aplicación, únicamente realizó un pegado de las partes añadidas sin que ello ocasionara la fusión de los bordes de las diversas piezas a unir.

## **5. CONCLUSIONES**

De lo antedicho se deduce que se trata de un casco original si se compara su composición con la de otros bien estudiados, y que sufrió una acusada corrosión por la acción del medio con el que estuvo en contacto durante más de dos milenios. Con posterioridad a su hallazgo en tiempos recientes, fue desabollado perdiendo material en las zonas en las que la corrosión fue más acusada. Finalmente, a las zonas perdidas de protección nasal y nucal se soldaron por dos procedimientos diferentes unas piezas con las que se intentó restituir la forma original supuesta y se enmascararon las zonas de unión mediante pintado. Este procedimiento de reparación está en contra de las más elementales normas de lo que debe ser la restauración de materiales arqueológicos y artísticos y, por lo tanto, debe tenerse muy en cuenta a la hora de buscar paralelos y de establecer la tipología de las partes añadidas.

### Referencias

1. KUNZE, e. Bericht über die Ausgrabungen in Olympia. Berlín, 1931.
2. MASSIMO, I. Manufatti Metallici. Cap. VIII. Florencia, 1984: 81-90.
3. WADSAK, M. y col. Multianalitical study of patina formed on archaeological metal objects from Bliesbruck-Reinheim. Mikrochimika Acta, (133), 2000: 159-164.
4. CRADDOCK, P.T. J. Arch. Sci., 4 (2), 1977: 103-123.
5. CHARBONNEAUX, J. Les Bronces Grecs. P.U.F. París, 1958: 3-7.

Tabla I.- Resultados del análisis realizado por vía húmeda en el material de soldadura del protector nasal, % en masa

Cu	Ag	Sn	Fe	Pb	Zn
Base	2,4	6,3	0,16	0,042	4,7

**Nota:** Las imágenes radiográficas están reducidas a 2/3 de su tamaño original.

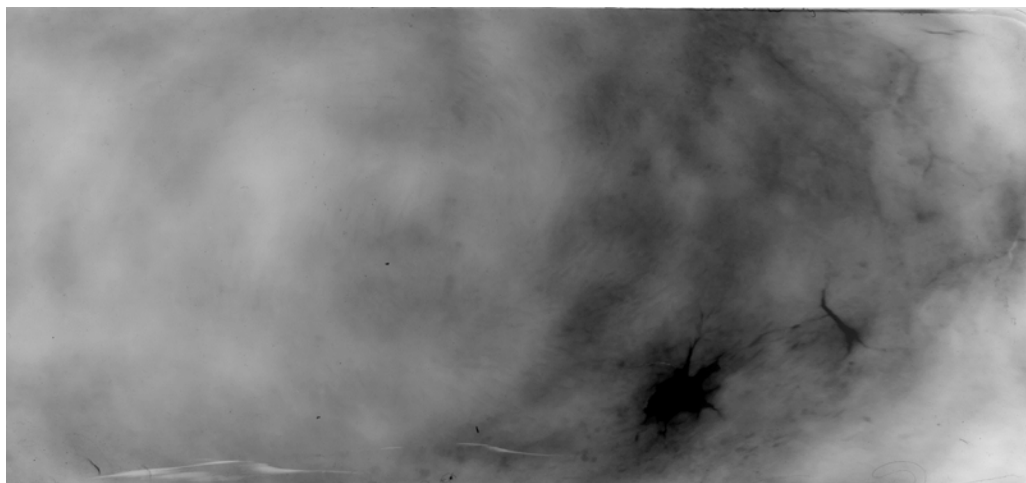


Fig. 1.- Aspecto radiográfico de la zona occipital del casco.

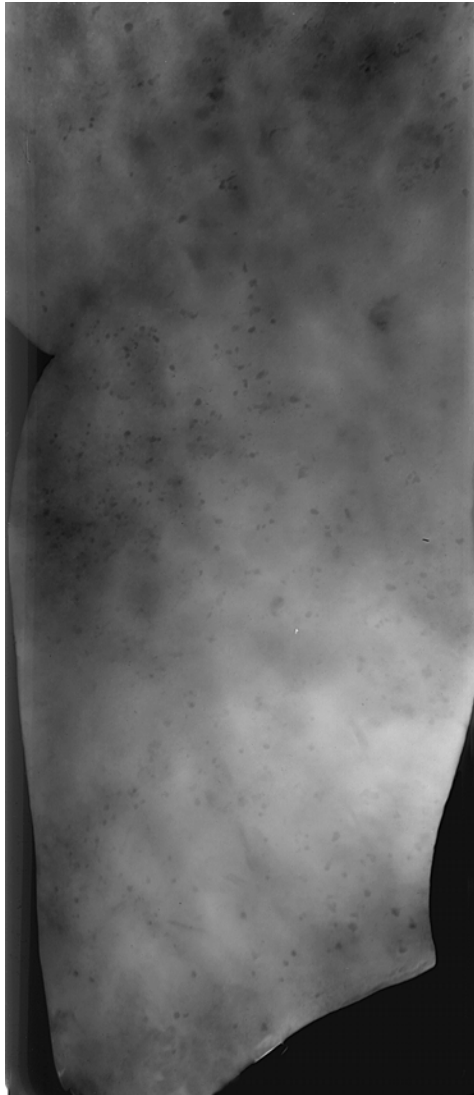


Fig. 2.- Radiografía de una de las carrilleras, en la que se aprecian claramente las pérdidas de material por corrosión.

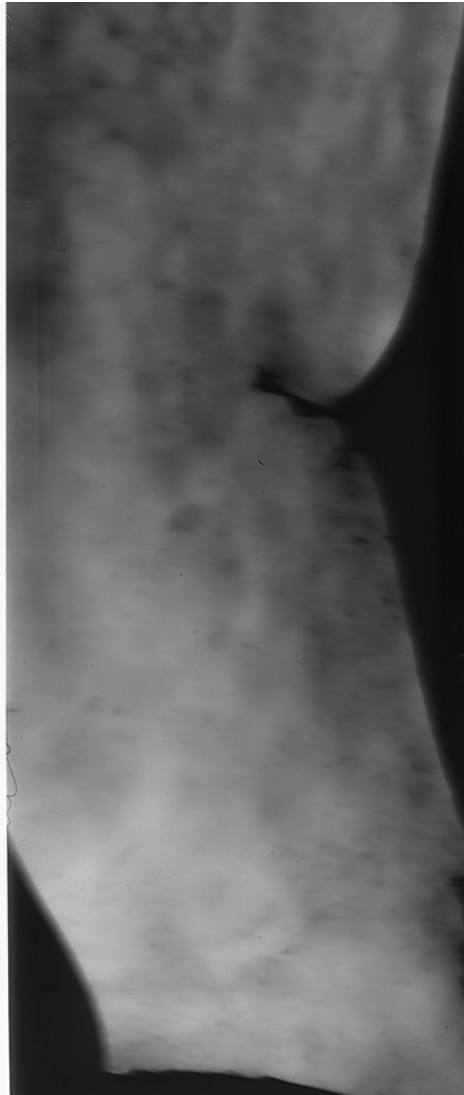


Fig. 3.- Carrillera que presenta, radiográficamente, pérdida total de material por corrosión en un borde y en la zona de doblado.



Fig. 4.- Protector nasal en el que se aprecia, delimitado por dos trazos, el cordón de soldadura de reparación.

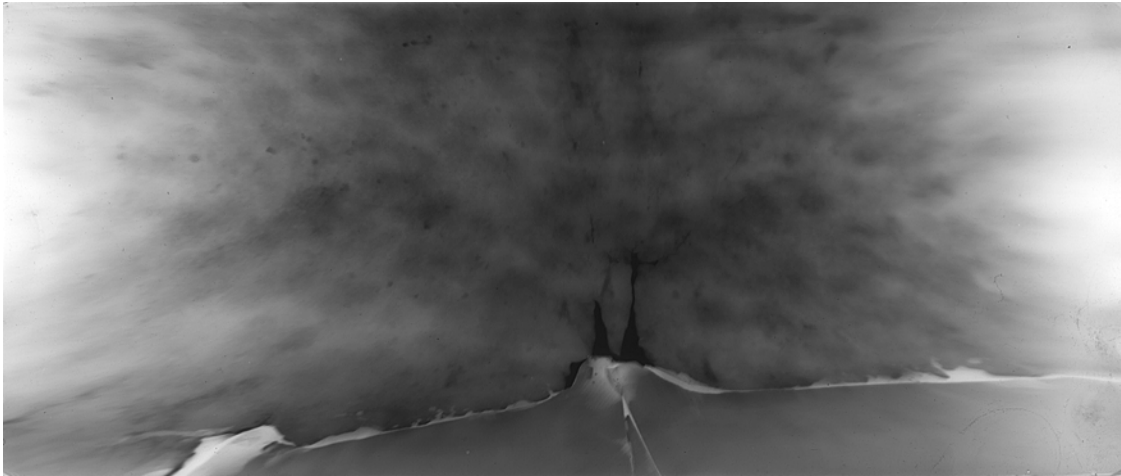


Fig. 5.- Aspecto parcial radiográfico de la zona de unión de la parte posterior del casco con las chapas añadidas como protector nual.

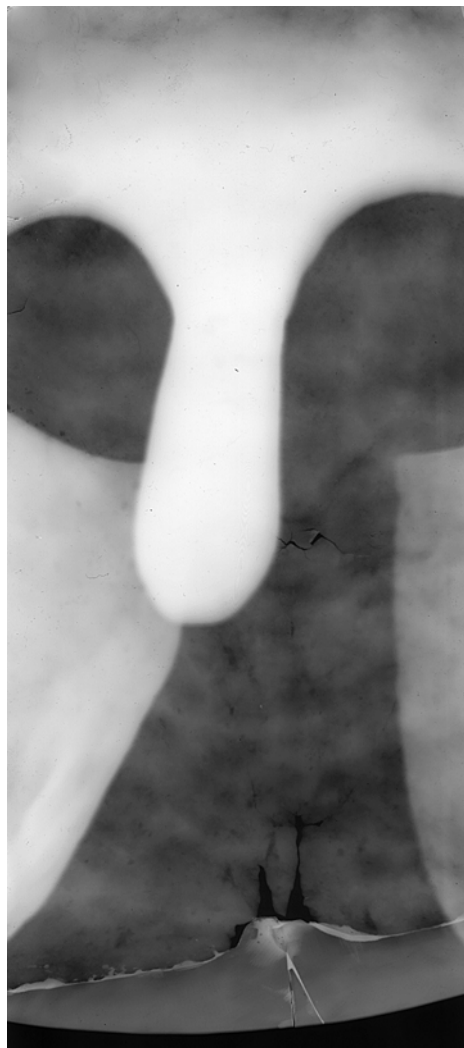


Fig. 6.- Radiografía que muestra, en primer plano y acotado entre trazos, el cordón de soldadura de unión del protector nasal, y detrás, un aspecto parcial de la zona de unión del material original con las chapas añadidas como protector nual

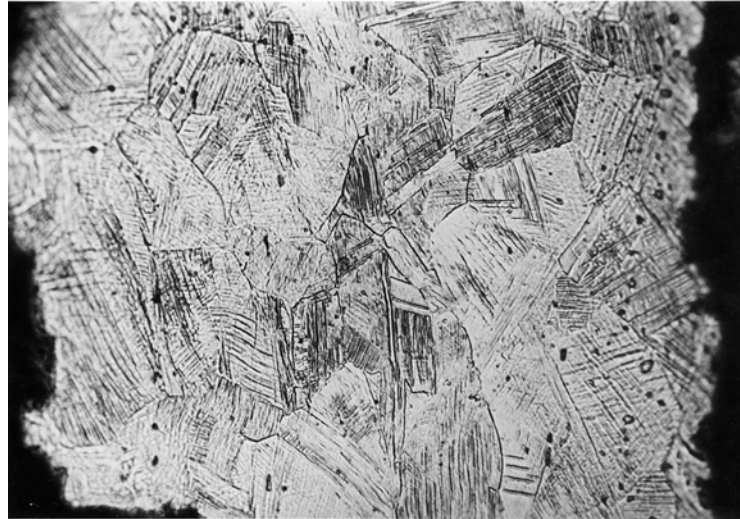


Fig. 7.- Micrografía que muestra la microestructura de la zona superior del casco.  $\times 500$ . Ataque:  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ .

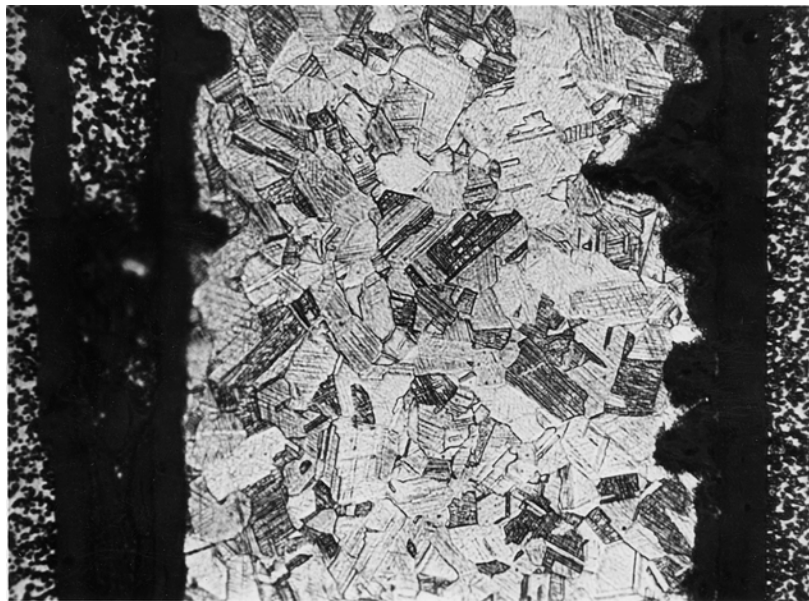


Fig. 8.- Micrografía que muestra la microestructura de una de las carrilleras.  $\square 500$ . Ataque  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ .





**Restauração do chafariz monumental do Monroe:  
identificação dos problemas de corrosão.**

Olga Ferraz F. F. de Melo; Eduardo de Franco Ribeiro - Brasil





## RESTAURAÇÃO DO CHAFARIZ MONUMENTAL DO MONROE – IDENTIFICAÇÃO DOS PROBLEMAS DE CORROSÃO

Olga Baptista Ferraz, Florentina Francisca de Melo e Eduardo de Franco Ribeiro,  
Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Avenida Venezuela, 82 /sl.608, Rio de  
Janeiro, CEP 20081-312, olgaferr@int.gov.br

### Resumo

Neste trabalho é apresentado o projeto básico de restauração do Chafariz Monumental do Monroe, localizado na cidade do Rio de Janeiro, visando o detalhamento da condição de conservação, as demandas de restauração, a definição do processo de tratamento de superfície e a especificação dos sistemas de pintura anticorrosiva.

O chafariz em ferro fundido, produzido na França no século XIX, apresenta pintura anticorrosiva apenas na superfície externa, exposta às intempéries. Foi desmontado em 37 peças, armazenadas em local protegido para inspeção e restauração. Numa primeira fase foi efetuado o mapeamento dos danos e descritas e documentadas as falhas observadas. A seguir foram estudados os processos mais adequados de restauração para cada tipo de dano, definido o processo de limpeza de superfície adequado ao material e à obra de arte e especificados sistemas de pintura apropriados aos meios de exposição: 1. superfícies internas do monumento, 2. pratos, taças e bacias com imersão em água, e 3. demais superfícies externas com exposição às intempéries e umidade elevada.

### Abstract

This work presents the basic project for restoration of the Monumental Monroe Fountain, situated at Rio de Janeiro city. Analyses of the conservation condition and determination of the demands for restoration, as well as the definition of the surface treatment process and the specification of the protective painting system, were carried out.

The fountain, built in cast iron produced in France by the XIX century, presented protective painting only over its external surface, exposed to weather. It was disassembled in 37 main peaces and protected in a proper shelter for inspection and restoration. The first step was to map, describe and document all the detected failures and needs for repair. Following, the most adequate processes of restoration were defined for each specific case, taking into consideration to be a matter of an art piece and in cast iron. At last, protective painting systems were specified for three different conditions: 1. internal surfaces of the 37 pieces, 2. plates, cups and basins submitted to immersion in water and, 3. the remaining pieces exposed directly to weathering characterised by high temperatures and humidity, associated to strong UV incidence.

**Palavras-chave:** ferro fundido, restauração, corrosão atmosférica, pintura anticorrosiva.

## 1. INTRODUÇÃO

A bibliografia disponível sobre o Chafariz Monumental do Monroe, notável peça do mobiliário urbano do Rio de Janeiro, indica que teria sido adquirido pelo Imperador do Brasil na Exposição Internacional de Viena de 1873.

No catálogo dessa Exposição, Mathurin Moreau autor do projeto da peça, situa sua construção no ano de 1873 e menciona o fato de que expostas na categoria “Artes Industriais”, diversas peças do mesmo gênero, manufaturadas pela Fundição Val d’Osne, foram enviadas a outras exposições, podendo ser adquiridas como peças isoladas ou formando conjuntos, bastando escolhê-las em catálogos e encomendá-las aos representantes da Fundição.

A Fundição Val d’Osne desfrutou de grande prosperidade durante cerca de vinte anos até 1870, quando entrou numa fase de grandes dificuldades. Com o invento da galvanização passou a deter a patente desta tecnologia inovadora.



**Fig. 1** - Vista geral do chafariz mostrando, dentre outros, o prato, as taças, as bacias pequenas e as bacias grandes com os plintos e frontões.

O chafariz é constituído por peças independentes que formam o conjunto artístico. Observando-se o monumento de cima para baixo distinguem-se: pináculo, pedestal do pináculo, prato, disco de sustentação, alegorias dos continentes, pedestal dos continentes, taças, plinto com medalhão, cariátide vestida, atlante velho, cariátide seminua, atlante jovem, bacias pequenas, plintos com mascarões, frontões e bacias grandes.

Todos estes elementos apresentam pintura anticorrosiva nas superfícies externas expostas às intempéries e nas áreas imersas em água (pedestal do pináculo, prato, taças e bacias pequenas). As superfícies internas das peças, voltadas para o interior do chafariz, onde localizam-se as tubulações de recirculação da água jorrada por inúmeros pontos distribuídos ao longo do chafariz, não apresentam revestimento protetor.



**Fig. 2** - Vista do pedestal dos continentes, das taças e da cariátide seminua entre os atlantes velho e jovem.



**Fig.3** - Vista do atlante velho entre as cariátides, de duas das bacias pequenas que separam as estátuas, atrás, do plinto com medalhões, e acima, das faces inferiores das taças.

## 2. INSPEÇÃO E MAPEAMENTO DE DANOS

O chafariz foi desmontado em trinta e sete (37) peças; as bacias grandes, os plintos, os frontões curvos, as bacias pequenas, as placas posteriores, e as taças incidem em conjuntos de quatro (4) peças cada.

A seguir serão apresentados os resultados das inspeções e documentação fotográfica efetuadas peça a peça após a operação de desmontagem.

### 2.1 Bacias Grandes

Constituem quatro recipientes em formato de concha, com parede exterior em ferro fundido. Estão localizadas na base do Chafariz formando quatro quadrantes, com designação **NE**, **SE**, **NW**, e **SW**, altura de 1 m e peso de 2500 kg cada um.

Todos os quadrantes em ferro fundido contêm sistema de pintura apenas na superfície externa. A superfície interna, em contato com a argamassa da parede lateral dos recipientes, apresenta corrosão superficial (foto). As extremidades de cada quadrante, situadas por trás dos plintos, não contêm pintura anticorrosiva na superfície externa e apresentam severa corrosão, conforme evidenciado na foto ao lado.



<b>NE</b> [ruim]	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ peça prejudicada em toda faixa superior (~20cm) em decorrência de uma fratura a partir do meio da peça, na borda superior, que se propaga para esquerda (~30cm) e para direita (~3 m);</li> <li>▪ Extremidade esquerda superior - aba quase totalmente consumida por corrosão;</li> <li>▪ 3 fissuras no corpo da peça partindo da extremidade esquerda</li> </ul>
<b>NW</b> [regular]	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Extremidades superiores direita e esquerda - com ponta superior danificada e pedaço faltante na primeira</li> <li>▪ Extremidade inferior direita sem pedaço</li> </ul>

## 2.2 Plintos

Os plintos são intercalados entre as 4 bacias grandes deixando 3 faces aparentes. Têm designação **S, N, E e W**, altura de 1 m e peso de 340 kg cada.

Estas 4 peças apresentam o mesmo padrão de danos, a saber: áreas sem pintura anticorrosiva com severa corrosão no topo e nas extremidades inferiores e corrosão superficial na parte interna e áreas pintadas em bom estado de conservação.



## 2.3 Frontões

Os frontões são os coroamentos decorativos dos plintos. Têm designação **S, N, E e W**, altura de 38 cm e peso de 40 kg cada um.



<b>FRONTÕES</b> [bom estado]	<b>N</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Parte de trás (pintada) com fissura vertical ao centro, coberta com massa epóxi; ao lado da fratura parafusos corroídos e quebrados com função desconhecida.</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Na parte de trás a pintura próxima à borda apresenta empolamento e descascamento.</li> </ul>

## 2.4 Cariátide Vestida

Um dos 4 grupos escultóricos localizados sob cada uma das taças. Com designação "**S**", tem altura de 2,50m e peso de 1400kg.

Figura de mulher, com cabeça abaixada, guirlanda de flores presa com fita nos cabelos, braços levantados e sentada com as pernas cruzadas.

Vestida com blusa larga, amplo decote. Dois pequenos zéfiros estão ao seu lado.



CORPO DA CARIÁTIDE	9. [Grau de severidade dos danos – rúim]		<ul style="list-style-type: none"> <li>Topo sem pintura com severa corrosão.</li> </ul>
		TRONCO	<ul style="list-style-type: none"> <li>Emenda na parte de trás do manto;</li> <li>Ombro esquerdo necessita de melhor acabamento e contém perfuração.</li> </ul>
		BRAÇO & MÃO DIREITA	<ul style="list-style-type: none"> <li>Braço - área com descascamento da tinta e perfuração;</li> <li>Dedos quebrados e soltos, indicando restauração anterior; tinta descascada.</li> </ul>
		PERNA DIREITA	<ul style="list-style-type: none"> <li>Joelho com perfuração.</li> </ul>
		PERNA ESQUERDA	<ul style="list-style-type: none"> <li>Joelho com perfuração importante.</li> </ul>
ZÉFIROS		TRONCO	<ul style="list-style-type: none"> <li>Asas do lado direito - faltantes;</li> <li>Asa do lado esquerdo solta.</li> </ul>
		PÉ DIREITO	<ul style="list-style-type: none"> <li>Todos os dedos e sola sem tinta e com severa corrosão.</li> </ul>
GERAL		ÁREA INTERNA	<ul style="list-style-type: none"> <li>Apresenta severa corrosão do ferro fundido (Fe/Fo) pois não recebeu revestimento protetor;</li> <li>Os 2 parafusos de fixação da estátua à base e os 4 de união dos elementos da estátua com severa corrosão, sendo necessária substituição;</li> <li>Extremidade da base corroída com perda parcial.</li> </ul>

## 2.5 Cariátide Seminua

### 2.5.1 Descrição da estátua

Um dos 4 grupos escultóricos que compõem a parte central do monumento, sob as taças. Com designação "N", tem altura de 2,50 m e peso de 1500 kg. Figura feminina segurando com a mão manto esvoaçante sobre o ombro direito. Torso nu, pernas recobertas com farto manto pregueado e pé direito cruzado sob a perna esquerda. Ao seu lado estão 2 pequenos zéfiros.

### 2.5.2 Descrição dos danos

CORPO	ZÉFIRO ESQ	Danos – regular	TRONCO	<ul style="list-style-type: none"> <li>Baixo ventre com fratura de abertura ~10 cm.</li> </ul>
			MÃO ESQ <sup>DA</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dedo mindinho colado e mal fixado.</li> </ul>
ZÉFIRO ESQ		Danos – regular	MÃO DIREITA	<ul style="list-style-type: none"> <li>Perfuração no pulso coberta por massa epóxi.</li> </ul>
			BRAÇO ESQ <sup>DO</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fratura perto do ombro.</li> </ul>
GERAL			ÁREA INTERNA	<ul style="list-style-type: none"> <li>Apresenta severa corrosão do ferro fundido (Fe/Fo).</li> <li>Os 2 parafusos de fixação da estátua à base e os 4 que unem as peças da estátua apresentam severa corrosão, sendo necessária sua substituição.</li> </ul>

## 2.6 Atlante Velho

### 2.6.1 Descrição da estátua

Um dos 4 grupos escultóricos que compõem a base da parte central do monumento. Com designação "E", tem altura de 2,50 m e peso de 2200 kg.

Figura de homem idoso, com barba e bigode longos, seminu, sentado sobre amplo manto que lhe recobre o braço direito, suas costas e se enrola em sua coxa direita. Pé direito com ponta que toca delicadamente o casco de uma tartaruga. Ao seu lado, 2 pequenos zéfiros.

### 2.6.2 Descrição dos danos

CORPO do ATLANTE	[grau de severidade dos danos -bom]		<ul style="list-style-type: none"> <li>Topo sem pintura e severa corrosão.</li> </ul>
		TRONCO	<ul style="list-style-type: none"> <li>Manto atrás, perto da extremidade, com defeito de acabamento;</li> <li>Ombro esquerdo com corrosão.</li> </ul>
GERAL		ÁREA INTERNA	<ul style="list-style-type: none"> <li>Apresenta severa corrosão do ferro fundido;</li> <li>Os 2 parafusos de fixação da estátua à base e os 4 de união dos elementos da estátua com severa corrosão, necessária substituição;</li> </ul>

## 2.7 Atlante Jovem

### 2.7.1 Descrição da estátua

Um dos 4 grupos escultóricos localizados sob as taças. Com designação "W", tem altura de 2,50 m e peso de 1700 kg.

Figura de homem moço, de barba curta, seminu. Longo manto pregueado enrola-se no ombro direito, descendo-lhe pelas costas. A perna esquerda que se cruza sobre a direita. Ao seu lado, 2 pequenos zéfiros.



## 2.7.2 Descrição dos danos

<b>CORPO DA ESTÁTUA</b>	<b>[grau de severidade dos danos –ruim]</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Contém preenchimento com chumbo em vários locais de perfurações provocadas por corrosão;</li> </ul>
		<b>TRONCO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vários locais com perfuração restaurados por preenchimento com chumbo ou massa epóxi observável devido ao acabamento imperfeito;</li> <li>A ponta (~ 20 cm) do manto localizada na parte de trás da estátua está fraturada e unida com chumbo;</li> <li>Manto sobre a perna com 3 pontos de perfuração;</li> <li>Falha da tinta no manto à volta do ombro e perfuração.</li> </ul>
		<b>BRAÇO &amp; MÃO ESQ.</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Emenda do braço próxima ao ombro sem acabamento;</li> <li>Palma da mão, anteriormente fraturada e restaurada, ainda defeituosa;</li> <li>Dedo polegar fraturado.</li> </ul>
		<b>PERNA &amp; PÉ DIREITOS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sola do pé sem a forma apresentada pelo pé esquerdo em decorrência de preenchimento com cimento.</li> </ul>
		<b>PERNA ESQ.</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vários pontos de perfuração.</li> </ul>
<b>ZÉFIRO À DIREITA</b>		<b>BRAÇO DIR.</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Braço fraturado próximo ao ombro.</li> </ul>
		<b>MÃO ESQ.</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Severa corrosão na área de apoio à base da estátua.</li> </ul>
		<b>PERNA DIR.</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Contato manto/corpo com fresta, falha da pintura e corrosão.</li> </ul>
		<b>PERNA ESQ.</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Perna com severa corrosão na área de apoio à base.</li> </ul>
		<b>ÁREA INT.</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Apresenta severa corrosão do ferro fundido;</li> <li>Os <b>2</b> parafusos de fixação das estátua à base e os <b>3</b> que unem as peças que formam a estátua com severa corrosão, sendo necessária substituição.</li> </ul>
<b>GERAL</b>			

## 2.8 Bacias Pequenas

### 2.8.1 Descrição da peça

Constituem quatro recipientes intermediários que se encaixam no corpo central do chafariz e servem de elemento de separação espacial entre os grupos escultóricos. Os quatro recipientes, com designação **SW**, **NE**, **NW** e **SE** acompanhando a posição de cada um em relação aos pontos cardeais, pesam 330 kg cada um.



## 2.8.2 Descrição dos danos

Em todas as bacias verificou-se: 1. corrosão sob a pintura no recipiente, especialmente nos cantos, e 2. corrosão severa na área externa inferior, sem pintura.

<b>BACIA SW</b> [bom]	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Pequena aba superior voltada para o exterior da bacia, sem pintura, totalmente consumida por corrosão, necessitando de substituição total;</li><li>▪ Flanges das tubulações d'água com a face severamente corroída;</li><li>▪ Saída d'água com severa corrosão;</li><li>▪ Saída (ou entrada) d'água flangeada, localizada na lateral ao fundo com severa corrosão.</li></ul>
<b>BACIA NE</b> [regular]	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Saída (ou entrada) d'água flangeada, localizada na lateral ao fundo com severa corrosão;</li><li>▪ Fratura vertical na parede lateral direita se estendendo da borda até quase o fundo;</li><li>▪ Flanges das tubulações d'água com a face severamente corroída;</li><li>▪ Orifícios no fundo destruídos por corrosão;</li><li>▪ Extremidade direita da tubulação em curva apoiada em coluna de cimento, com severa corrosão e bloqueada.</li></ul>
<b>BACIA NW</b> [bom]	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Saída (ou entrada) d'água flangeada, localizada na lateral ao fundo com severa corrosão;</li><li>▪ Uma tubulação d'água flangeada totalmente amassada;</li><li>▪ Nas regiões curvas ao fundo da bacia as pequenas abas superiores voltadas para o exterior e sem pintura, encontram-se totalmente consumidas por corrosão, necessitando de restauração total;</li></ul>
<b>BACIA SE</b> [bom]	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Extremidade direita da tubulação em curva apoiada em coluna de cimento, com severa corrosão e tampada.</li><li>▪ Ao fundo da bacia, na parede vertical, as pequenas abas superiores sem pintura, voltadas para o exterior, apresentam partes faltantes consumidas por corrosão, necessitando de substituição;</li><li>▪ Uma tubulação d'água flangeada com fratura;</li></ul>

## 2.9 Placas Posteriores

### 2.9.1 Descrição da peça

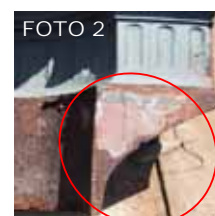
Em forma de parêntese, servem de acabamento decorativo e de elemento de ligação das bacias com a parte central da estrutura.

As quatro placas, designadas **SE**, **NW**, **SW** e **NE** de acordo com a posição de cada um em relação aos pontos cardeais, pesam 60 kg cada uma.

## 2.9.2 Descrição dos danos

	<b>[bom]</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Parte superior, contendo caneluras, com descascamento da tinta nas extremidades;</li> <li>▪ Parte inferior, lisa e sem pintura, com corrosão uniforme leve e fissura no início da curvatura;</li> <li>▪ O verso da peça, sem pintura apresenta corrosão severa.</li> </ul>
	<b>[bom]</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Parte inferior, lisa e sem pintura, com corrosão uniforme leve;</li> <li>▪ O verso da peça, sem pintura apresenta corrosão severa.</li> </ul>

	<b>NW [ruim]</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Parte superior, contendo caneluras, com fissura vertical na extremidade esquerda;</li> <li>▪ Parte inferior, lisa e sem pintura, com corrosão uniforme leve e seção faltante na extremidade direita, cf. foto 1 abaixo;</li> <li>▪ O verso da peça, sem pintura apresenta corrosão severa.</li> </ul>
	<b>NE [ruim]</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Parte inferior, lisa e sem pintura, com corrosão uniforme leve. Toda região centro-esquerda inferior é faltante, conforme evidenciado na foto 2 abaixo;</li> <li>▪ O verso da peça, sem pintura apresenta corrosão severa.</li> </ul>



## 2.10 Base do Plinto


### 2.10.1 Descrição da peça

Localizada por trás das estátuas, no eixo vertical central do Chafariz, de forma octogonal, com as faces angulares menores e lisas, e as maiores contendo cada uma 5 florões decorativos com uma bica ao centro. As quatro faces são designadas **NW**, **NE**, **SE** e **SW** de acordo com a posição da peça no Chafariz. Cada peça tem altura aproximada de 30 cm.



### 2.10.2 Descrição dos danos

A chapa de reforço localizada no centro da peça, pintada com primer zarcão e acabamento cor verde, está severamente corroída especialmente nas extremidades.

<b>BASE DO PLINTO</b> [grau de severidade dos danos – ruim]	<ul style="list-style-type: none"> <li>As orelhas de fixação localizadas no centro superior de cada lado estão severamente corroídas, em 3 laterais <b>NE</b>, <b>SE</b> e <b>SW</b> apresentam partes faltantes necessitando de restauração completa;</li> </ul>  <ul style="list-style-type: none"> <li>Toda borda superior (sem pintura) apresenta severa corrosão;</li> <li>Nos cinco orifícios localizados em cada lateral, observa-se corrosão severa interna e externa;</li> <li>A superfície externa pintada apresenta descascamento da tinta nas extremidades e a interna, protegida com zarcão + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bom estado;</li> </ul>
--	--

## 2.11 Plinto (com medalhões)



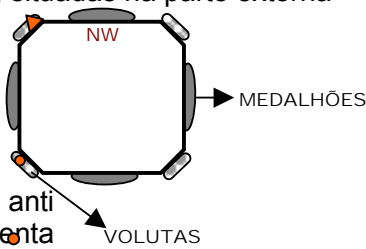
### 2.11.1 Descrição da peça

Localizado por trás das estátuas, no eixo vertical central do chafariz, se encaixa na base do plinto. Tem altura de aproximadamente 1,75 m e peso de 1300 kg.

Octogonal, com as faces angulares menores. As faces maiores estão decoradas ao centro. A parte inferior é octogonal, lisa e tem por função servir de soco à base do grupo escultórico dos 4 continentes. A parte superior do corpo principal do plinto é lisa, servindo de apoio às taças da fonte.



### 2.11.2 Descrição dos danos

<b>PLINTO C/ MEDALHÕES</b> [severidade dos danos – ruim]	<ul style="list-style-type: none"> <li>Toda peça contém primer de zarcão; ainda assim as áreas por trás das bacias pequenas (sem pintura de acabamento), situadas na parte externa superior, apresentam severa corrosão;</li> <li>A aresta à esquerda da face NW (indicada no desenho por , a altura de uma cantoneira interna faltante, observa-se uma abertura de ~20cm x 5cm, preenchida com massa epóxi;</li> <li>Voluta após a face seguinte à NW (no sentido anti-horário), marcada no desenho com , apresenta fratura importante;</li> <li>A parte interna, pintada com zarcão + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresenta poucos pontos de corrosão. Contudo todas as cantoneiras de aço (fixadas por parafusos visíveis na parte externa) apresentam severa corrosão.</li> </ul> 
---	---

## 2.12 Taças

### 2.12.1 Descrição da peça

De forma conchóide, estes recipientes se encaixam no plinto, tendo por base as cariátides e os atlantes.

As quatro taças, designadas **E**, **N**, **W** e **S** conforme a posição de cada uma em relação aos pontos cardeais, têm cerca de 80 cm de altura e pesam de 700 kg cada uma.



### 2.12.2 Descrição dos danos

Foram verificados danos comuns a todas as taças conforme descrito a seguir:

#### **Vista de Cima (ref. foto acima)**

- Parte da superfície com corrosão sob a pintura “1”;
- Toda a borda da taça preenchida com cimento para contrabalançar o desnível do Chafariz “2”;
- Ao centro, na região encoberta do aro externo da taça corrosão severa – região de difícil acesso para pintura e imersa em água “3”.



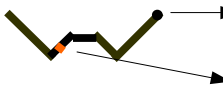

#### **Vista Lateral (faces de fixação das taças ao centro do Chafariz)**

- Todo perímetro do topo das faces com severa corrosão;

#### **Vista Inferior**

- Todo perímetro da base das faces de apoio ao centro do Chafariz apresenta descascamento da tinta e severa corrosão;
- Toda área contígua à face central de apoio ao centro do Chafariz apresenta severa corrosão;
- Lóbulo central protuberante com severa corrosão.

A seguir apresentam-se os danos diferenciados verificados em cada taça:

<p style="text-align: center;"><b>TAÇA E</b> [ruim]</p>	<p><b>Vista Lateral (faces de fixação das taças ao centro do Chafariz)</b></p>  <p>→ NESTA PONTA PARECE ESTAR FALTANDO UM RESSALTO EM FeFo</p> <p>→ FRATURA VERTICAL ± 10 CM</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Pequena barra fixada na parte inferior de uma das faces (sem pintura e pouco corroídas) de apoio da taça ao centro do chafariz, está solta em decorrência dos óxidos formados na fresta de contato aba/taça;</li> </ul>
<p style="text-align: center;"><b>TAÇA N</b> [bom]</p>	<p><b>Vista Lateral</b></p>  <p>→ NESTA PONTA <u>TEM</u> UM RESSALTO EM FeFo</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Apresenta apenas os danos comuns a todas as taças.</li> </ul>
<p style="text-align: center;"><b>TAÇA W</b> [regular]</p>	<p><b>Vista Lateral (faces de fixação das taças ao centro do Chafariz)</b></p>  <p>→ NESTA PONTA HÁ UM RESSALTO EM FeFo</p> <p>→ FRATURA VERTICAL IMPORTANTE SE EXTENDENDO QUASE ATÉ A BASE DA FACE</p>
<p style="text-align: center;"><b>TAÇA S</b> [regular]</p>	<p><b>Vista Lateral (faces de fixação das taças ao centro do Chafariz)</b></p>  <p>→ HAVIA RESSALTO EM FeFo ?</p> <p>→ FRATURA VERTICAL</p> <p><b>Vista Inferior</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>A bacia das taças é formada por duas calotas concêntricas, em cerca de 1/5 do perímetro de encaixe destas calotas verifica-se vazamento e severa corrosão;</li> <li>Fratura importante de ~ 50cm, partindo da borda superior esquerda, evoluindo quase horizontalmente, preenchida com massa epóxi;</li> <li>Perto desta fratura há uma pequena quina faltante.</li> </ul>

## 2.13 Pedestal dos Continentes

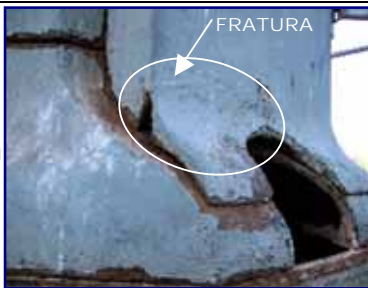
### 2.13.1 Descrição da peça

Tem forma octogonal, arestas angulares salientes e base bifurcada prolongando-se para baixo a fim de permitir o encaixe e o acabamento exterior do plinto.

Ao centro de cada uma das quatro faces, há uma placa retangular com o nome de um continente: África, América, Ásia e Europa. A parte inferior da moldura está decorada com florão pendente. Acima, estão registros lisos e reentrantes que servem de base às alegorias dos continentes. O pedestal está localizado no centro do chafariz e identifica as quatro alegorias dos continentes. Tem altura de 1,60m e peso de 750kg



### 2.13.2 Descrição dos danos

PEDESTAL CONT.	danos – regular	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Observa-se frestas com corrosão por trás da placa "AMERICA", na parte superior e nos pés proeminentes do pedestal que se encaixam no plinto;</li><li>▪ Extremidades inferiores (sem pintura) com severa corrosão (foto).</li><li>▪ Fratura de uma das abas inferiores que se apoiam no plinto (foto):</li><li>▪ A superfície interna, protegida com pintura anticorrosiva (zarcão + <math>Fe_2O_3</math>), apresenta pouca corrosão.</li></ul>	

## 2.14 Alegorias de 4 Continentes

### 2.14.1 Descrição da peça

As 4 alegorias África, América, Ásia e Europa, descritas abaixo, estão dispostas lado a lado, sobre uma base lisa octogonal, ao redor do eixo central do chafariz e situadas no terço superior da altura deste. O conjunto tem altura de 1,85 m e pesa 550 kg.

### **a. África**

Menino de traços negróides, cabelo curto encaracolado, nu, em pé, com a perna esquerda levemente dobrada por pisar a cauda de um leão cuja pele traz às costas. A cabeça do animal está à altura da cintura, entre esta alegoria e a América, e à esquerda, abaixo, vê-se um arco de caça com a corda frouxa, além das 2 patas restantes.



### **b. América**



Menino de olhos amendoados, sobrancelhas grossas, com as pernas cruzadas e os braços levantados. Os cabelos compridos estão penteados para trás, em rabo-de-cavalo. Como adereço, usa um colar de dentes de animal e brinco. Com a mão esquerda segura um amplo manto drapeado, com franjas, que se enrosca em uma lança. Veste um saiote curto de pelica, preso por cinturão tacheado na parte de cima, que prende uma faca, e um cordão de argolas na de baixo.

### **c. Ásia**

Menino vestido com um pano curto, amarrado à cintura e com a ponta caída para a frente. Na cabeça, levemente inclinada para baixo, porta um turbante enrolado com as pontas caindo sobre o ombro esquerdo. Em volta do pescoço, usa 2 colares de metal e um porta-amuleto de couro. Tem os braços erguidos e a perna esquerda ligeiramente flexionada.



### **d. Europa**





É o único dos 4 meninos que está totalmente vestido, como cabe a um continente civilizado, embora esteja descalço como os demais. Veste túnica curta, sem mangas, esvoaçante, com farto panejamento e amarrada na cintura. A cabeça, inclinada para baixo, mostra na frente, uma tiara sobre uma franja de cachos de cabelo. No peito traz um colar metálico com adereço semicircular e pingentes.

## 2.14.2 Descrição dos danos

Em todas as alegorias foi observada severa corrosão numa faixa de 5 cm à volta do perímetro do topo da cabeça, sem proteção por pintura. Os danos diferenciados são descritos a seguir:

<b>GERAL</b> [ruim]	<b>PARTE INTERNA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Corrosão severa em toda superfície da cavidade interna;</li> <li>▪ Parafusos internos quase totalmente destruídos;</li> <li>▪ A base da peça, com tinta zarcão, encontra-se em bom estado.</li> </ul>
	<b>PARTE EXTERNA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Todas as figuras formam uma fresta de ~ 1cm com o pedestal central, preenchida por argamassa.</li> </ul>
<b>EUROPA</b> [ruim]	<b>PÉ ESQUERDO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Calcanhar totalmente destruído necessitando de restauração.</li> </ul>
<b>ÁFRICA</b> [ruim]	<b>PÉ ESQUERDO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Peito do pé esquerdo, já restaurado, com região faltante;</li> <li>▪ Calcanhar com corrosão e parcialmente destruído.</li> </ul>

<b>AMÉRICA</b> [ruim]	<b>&amp; TRONCO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cabeça, pescoço e parte das costas fixadas na peça central com barro (argamassa). Foi retirado plástico de dentro de orifício no pescoço/cabelo.</li> <li>• O manto desta alegoria, que desce dos dedos das mãos até quase os pés, apresenta uma descontinuidade de ~50cm de comprimento por ~ 2cm de largura.</li> </ul>
	<b>PERNAS &amp; PÉS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Pé direito fixado na peça central com barro (argamassa) e contato pé/base c/ severa corrosão. Calcanhar rachado e destruído necessitando restauração.</li> </ul>
<b>ÁSIA</b> [péssimo]	<b>PERNA &amp; PÉ DIREITO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Batata da perna com fraturas horizontal pequena e longitudinal de ~ 40cm de comprimento e 10cm de largura – grande quantidade de pó de óxidos de ferro no interior e superfície interna com severa corrosão;</li> <li>▪ Alma do pé com severa corrosão.</li> </ul> 
	<b>PERNA ESQUERDA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Batata da perna com fratura horizontal pequena e longitudinal de ~ 40cm de comprimento e 5cm de largura – também com grande quantidade de pó de óxidos de ferro no interior e superfície interna com severa corrosão;</li> </ul> 



## 2.15 Disco de Sustentação e Prato

### 2.15.1 Descrição das peças

#### **Disco de sustentação**

Sua decoração está dividida em dois registros concêntricos: o interno liso e o externo decorado com palmetas. Tem diâmetro de aproximadamente 1,10m e pesa 80 kg.

#### **Prato**

A superfície externa dividida em dois registros decorativos: o interno apresenta decoração com caules longos e o externo mostra delicados motivos florais. Tem diâmetro de aproximadamente 2,60 m e pesa 500 kg.

### 2.15.2 Descrição dos danos

O **disco** encontra-se em **bom estado**, com corrosão apenas na superfície interna (sem pintura), com destaque para os **6** parafusos de fixação ao prato de cima totalmente corroídos.

No caso do **prato**, em **bom estado**, destacam-se a superfície interna preenchida com cimento ao redor da borda para ajuste do nível d'água e a parte central sem pintura e com severa corrosão;

## 2.16 Pedestal do Pináculo, Pináculo e sua Ponta

### 2.16.1 Descrição das peças

#### **Pedestal do Pináculo**

Composto de pé, haste afunilada, encimados por 8 molduras circulares. As molduras servem de painel de fundo a 8 recipientes de florões que trazem, em seus interiores, uma saída d'água. A peça tem altura de 1,40 m e pesa 200 kg




#### **Pináculo e sua Ponta**

Metade inferior de caneluras e superior recoberta por folhas pendentes com ornato de pérolas e folhas. Coroamento em campânula lisa e repuxo no topo. O pináculo tem altura de 1,00 m e pesa 80 kg



## 2.16.2 Descrição dos danos

<b>PEDESTAL PINÁCULO</b> [regular]	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Severa corrosão (formando nódulos de óxidos de ferro) no interior do reservatório d'água do pedestal, inclusive no flange de acoplamento do pináculo, ambos sem pintura anticorrosiva;</li> <li>▪ Os <b>8</b> bicos de saída d'água em chumbo (localizados nos florões laterais), fixados nas paredes do pedestal por pinos, necessitam de restauro:</li> <li>▪ Parte interna da base flangeada com severa corrosão;</li> <li>▪ Tubulação fixada internamente com extremidade destruída por corrosão;</li> </ul>
<b>PINÁ- CULO</b> [bom]	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ponta superior do Pináculo, anteriormente restaurada com massa epóxi;</li> <li>▪ Corrosão severa em toda parte interna (sem pintura).</li> </ul>
<b>PONTA do PINÁCULO</b> [bom]	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Peça com ponta em FeFo acoplada com tubulação em aço carbono;</li> <li>▪ Base tipo flange, com pequena área faltante →  VISTA DE CIMA</li> </ul>

## CONCLUSÕES

1. Todas as superfícies internas das peças que constituem o chafariz, sem proteção anticorrosiva, apresentam corrosão severa, em decorrência de perfurações nas tubulações do sistema de recirculação de água no interior do monumento;
2. Nas superfícies externas das peças que constituem o chafariz, houve falha da pintura anticorrosiva em pontos preferenciais, de difícil acesso para manutenção, nas áreas que permanecem em imersão ou onde há acúmulo de água;
3. Os elementos do chafariz que apresentam danos severos são aqueles expostos a esforços mecânicos, favorecendo falhas do ferro fundido por fratura, ou aqueles que sofreram severa corrosão partindo da superfície interna e provocando perfurações.





**La interpretación radiográfica como método de análisis  
de metales históricos.**

T. Antelo; Araceli Gabaldón; A. Martín, C. Vega - Espanha



## LA INTERPRETACIÓN RADIOGRÁFICA COMO MÉTODO DE ANÁLISIS DE METALES HISTÓRICOS

T. Antelo Sánchez (\*), A. Gabaldón García (\*), A. Martín Costea (\*\*) y C. Vega Martín (\*). Instituto del Patrimonio Histórico Español (Ministerio de Cultura). El Greco, 4. 28040-MADRID. [araceli.gabaldon@iphe.mcu.es](mailto:araceli.gabaldon@iphe.mcu.es)

(\*\*) Nodo de Arqueometalurgia CENIM. Red Temática de Patrimonio Histórico y Cultural (CSIC). Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-MADRID.

### Resumen:

Los objetos artísticos que componen nuestro legado cultural son una fuente inagotable de información; conocerlos en profundidad es vital no sólo para quienes escriben la Historia, sino también para los conservadores que los tienen bajo su custodia. No se puede dejar a un lado a los restauradores, ya que con sus decisiones ayudan a que nuestro patrimonio cultural sea más duradero. Es por ello que en los centros de conservación y restauración, así como en algunos museos, se están aplicando técnicas analíticas con este fin. El análisis radiográfico es una valiosa fuente de información pues permite conocer en profundidad estos objetos, de ahí se deriva la gran importancia que tiene la interpretación de los documentos obtenidos. Las imágenes radiográficas pueden informar del proceso creativo, del deterioro producido a lo largo de su historia o de posibles restauraciones. En esta comunicación se analizarán imágenes radiográficas de varios objetos metálicos, diferenciando los indicios relativos a la fabricación, al deterioro y a antiguas restauraciones.

### Abstract:

The artistic objects which make up our cultural legacy are a never ending source of information, knowing them in depth is vital not only for historians but also for preservers in whose custody they lie. We can't put aside curators either, as their decisions help our heritage to be more lasting. With this aim, analytical techniques are being applied in preservation and restoration centres as well as in some museums. X-ray analysis is a valuable source of information, as it allows deep knowledge of these objects, the understanding of the documents it provides is therefore of great importance. X-ray images can render information about the creative process, about the deterioration throughout their history or about possible restorations. This paper analyzes X-ray images of several metallic objects, distinguishing between traces due to their manufacturing, to their deterioration and to past restorations.

**Palabras clave:** Razones de análisis, procedimiento radiográfico, interpretación de resultados, metales históricos.

## **1. INTRODUCCIÓN**

Los objetos metálicos que se pueden considerar bienes culturales son muy diversos, se pueden encontrar desde pinturas de caballete en las que el soporte es una chapa metálica -grandes maestros como Francisco de Goya lo han utilizado- hasta obras contemporáneas en las que un metal puede ser un elemento más de una composición pictórica o escultórica. Debido a esta diversidad de materiales, en el presente trabajo se ha optado por aquéllos que se pueden denominar como antiguos históricos; no obstante todo lo que se va a exponer a continuación, se puede extrapolar a los elaborados en cualquier periodo histórico cultural.

Un grupo muy amplio de los metales históricos lo forman los materiales arqueológicos, en este contexto la radiografía tiene gran importancia, no en vano es una de sus utilidades que se extendió más rápidamente desde los albores de los rayos X. Con esta técnica es posible conocer en profundidad el objeto, ya que se pueden detectar aspectos relativos a la fabricación, deterioro, etc. Esta técnica también se utiliza en el estudio previo a los procesos de conservación-restauración. Así mismo, se puede confirmar la presencia intervenciones antiguas en las que los criterios distaban mucho de los actuales. Estas restauraciones, en muchos casos inadvertidas para el público profano a la restauración, no lo es para el restaurador quien, en la inspección visual advierte una serie de indicios como leves cambios en la textura, ligeros engrosamientos en los bordes, etc., que le hacen comprender que la pieza está intervenida y, como consecuencia de ello, solicita sea radiografiada. Estas reintegraciones se pueden poner claramente de manifiesto como grandes lagunas negras -baja absorción radiográfica y elevada densidad fotográfica- que destacan del blanco con que se presentan las zonas con núcleo metálico -alta absorción radiográfica y baja densidad fotográfica-.

En los estudios radiográficos se deben considerar dos fases: la de obtención del documento y su interpretación.

## **2. OBTENCIÓN DEL DOCUMENTO**

El decidir qué tipo de fuente generadora de radiaciones ionizantes se debe utilizar depende de la absorción radiográfica del metal base o de la aleación y del espesor de la pieza. Siempre que se pueda, la experiencia aconseja utilizar fuentes generadoras de rayos X, ya que los fotones producidos, que reparten sus energías de modo continuo en un espectro, permiten obtener imágenes bien contrastadas; en nuestra opinión, únicamente en áreas de muy difícil acceso o en objetos muy radioopacos sería interesante utilizar radioisótopos naturales o artificiales que, como es sabido, producen espectros discretos que dan lugar a imágenes menos contrastadas.

Si el bien cultural objeto de estudio tuviera una baja absorción radiográfica, sería aconsejable utilizar equipos con ventana de berilio y no usar pantallas metálicas.

En ocasiones puede resultar necesario, aunque se trabaje a elevadas tensiones, prescindir de pantalla reforzadora, como es el caso de esculturas en las que se tiene acceso a su interior; al introducir la película ésta se puede curvar, con lo que dicha pantalla deja de cumplir su función de mejorar la imagen radiográfica.

Con respecto a la captación de la imagen existen sistemas digitales, unos más antiguos tales como las cámaras utilizadas en radiodiagnóstico o los sistemas fluoroscópicos, y los más actuales, como los sensores digitales, que se están introduciendo en nuestro país. Por el momento, a nuestro juicio, sigue siendo la película con sus diferentes sensibilidades la más adecuada para el trabajo con los bienes culturales. En cuanto a su reproducción, hasta época muy reciente únicamente se hacía fotográficamente o mediante escaneado. Este segundo método tenía el condicionante de la informática, ya que aunque se procesaran a baja resolución –600 p.p.p.- se podía reproducir el documento en una impresora de tinta al doble de su tamaño; el rango de densidad óptica no era superior a 3,6.

Hoy en día existen sistemas con una resolución suficiente que proporcionan un rango de densidad óptica que puede llegar hasta 4,5 lo que unido, a las prestaciones de los nuevos ordenadores permite obtener muy buenos resultados, si bien debe tenerse en cuenta su elevado coste.

Las imágenes digitales conseguidas se pueden imprimir con máquinas convencionales de las existentes en el mercado o, si se necesita una calidad fotográfica, encargarlas a empresas especializadas que utilizan un método digital-químico.

### **3. INTERPRETACIÓN DEL DOCUMENTO**

#### **3.1. Relación de discontinuidades en imágenes radiográficas de objetos metálicos**

En la interpretación de la imagen radiográfica de estos objetos metálicos es muy importante aplicar la terminología exacta que permita entender con claridad de qué se está hablando; por ello, se ha elaborado la relación de discontinuidades que se expone como paso previo a la interpretación de varios documentos.

No se va a hacer una diferenciación sobre el tipo de material metálico (férreo, de base cobre, aúreo, argénteo) analizado, pues aunque alguna de las discontinuidades tales como pliegues de forja o alineaciones de escoria casi siempre van a ser privativas de objetos férreos conformados mecánicamente, se sobreentiende que a la vista del objeto radiografiado quien interprete las imágenes obtenidas será conocedor tanto de la defectología que pueda aparecer debido al metal constitutivo como de los procesos de obtención de la pieza que, éstos sí, influyen en gran medida en la calidad final.

Por todo ello aquí únicamente se ofrece una relación, en orden alfabético, de las diferentes discontinuidades o defectos que pueden presentar objetos metálicos con valor histórico-artístico, sin que ello intente ser, en ningún caso, un catálogo exhaustivo. Se sobreentiende que las discontinuidades o defectos son detectables si con respecto al haz de radiación tienen un tamaño suficiente y, en algunos casos, la orientación es adecuada. En todo caso se ponen de manifiesto por diferencia de densidad radiográfica que depende de la absorción de radiación que presente la discontinuidad.

Finalmente, cabe hacer notar que nuestra experiencia, en la mayoría de los casos, se refiere a la observación de radiografías de objetos arqueológicos de diversas épocas y, por lo tanto, basándonos en dicha experiencia se ha confeccionado la siguiente relación:



**Borde de rotura.** - Se halla en extremo de pieza o en borde de grieta, con propagación intergranular o intragranular. Se distingue por su propagación quebrada –siguiendo los bordes de grano- o lineal –a través de los granos-.

**Cavidades de contracción.** - Discontinuidad del material, normalmente en superficie o en las zonas de vertido del caldo metálico, originada por pérdida de volumen en el último lugar de solidificación. A veces son el origen de formación y propagación de grietas o fisuras. Cuando la pieza es de un determinado grosor, este tipo de cavidades se puede producir en el interior de la masa metálica al quedar una parte del material fundido o pastoso limitado por un entorno ya solidificado. Se denominan, también, rechupes o microrrechupes dependiendo de su tamaño.

**Clavos.** - En determinados procedimientos de fundición, los moldes interno y externo quedan separados por los denominados clavos. Dependiendo del tipo de material de que están hechos éstos se funden o pueden quedar ocluidos en el material vertido y después más o menos disimulados tras los trabajos de la superficie externa. Se manifiestan en la imagen de diferentes maneras, dependiendo de que haya quedado su hueco o de que hayan quedado ocluidos.

**Conformado (Imagen del).** - Modo en el que se ha realizado un objeto o pieza que se manifiesta en la radiografía: maciza, hueca, por enrollamiento de pletinas o alambres, etc. También referido al proceso de obtención o acabado.

**Corrosión de superficie.** - Cuando el proceso de degradación de la superficie no es uniforme y sí más o menos acusado, el defecto se determina en la imagen radiográfica con ligeras variaciones de contraste, correspondientes con los diversos espesores de pared. Este tipo de imagen no se debe confundir con la producida por diferencias de espesor creadas en el conformado.

**Corrosión por picaduras.**- A veces, debido a determinadas características del material metálico y del medio que rodeó a la pieza, la corrosión se presenta en forma de picaduras que se muestran en la imagen como pequeñas zonas oscuras, de distribución aleatoria, bien delimitadas por contornos irregulares.

**Defecto de hoja.** - Solidificación de un material sobre otro ya solidificado previamente. Se manifiesta como una amplia zona con falta de fusión de contornos no bien definidos cuando se observa en sentido perpendicular, o por una fina línea oscura cuando aparece en sección transversal.

**Estrías.** - Defecto del acabado superficial, que se manifiesta radiográficamente como líneas paralelas de densidad diferente, más o menos acusada dependiendo de su profundidad. No se debe confundir con el efecto producido por motivos decorativos incisos labrados superficialmente.

**Falta de fusión.** - Entre piezas a unir por soldadura, zonas limitantes de ambas en las que el aporte energético no ha sido suficiente para fundirlas quedando una discontinuidad entre ambas. Se puede producir tanto en soldadura por forja como por depósito de metal fundido, así como en las sueldas. Se manifiesta radiográficamente como manchas de mayor densidad en las que son fácilmente adivinables los contornos de las zonas a unir.

**Falta de penetración.** - Se produce entre piezas a unir a tope mediante soldadura con depósito de material fundido. La falta de aporte energético suficiente entre las piezas a unir y/o un caldo fundido a una temperatura insuficiente, propician que este material no llegue a fundir en su totalidad los bordes de ambas piezas en la

parte opuesta al vertido, de forma que en la radiografía aparece nítidamente la zona enfrentada de una o de ambas piezas que no llegaron al punto de fusión.

**Fisuras.** - Discontinuidad bidimensional producida por rotura del material.

**Microfisuras.** - Son las de muy pequeño tamaño, muchas veces difíciles de detectar radiográficamente. Las denominamos grietas cuando son de considerable tamaño, en muchos casos abiertas al exterior, llegando incluso a la partición del metal en todo su espesor y en una longitud variable. Se producen en el metal solidificado –por acumulación de tensiones- o en el metal en estado líquido o pastoso –por contracción-. En radiografía se manifiestan como líneas muy bien definidas, de trazado más o menos irregular.

**Goterones.** - Adherencias de forma irregular que quedan pegadas o soldadas involuntariamente a la superficie metálica. Se hallan normalmente en objetos huecos y, más comúnmente, en procesos de soldeo debido a la salpicadura del caldo fundido de unión o por descolgadura interna. Se muestran en la imagen como manchas de contornos irregulares de una absorción mucho más elevada que su entorno. También se denominan salpicaduras.

**Inclusiones.** - Materiales, comúnmente no metálicos, que quedan ocluidos en la matriz. En radiografía se observan como zonas de diferente densidad radiográfica que el entorno, con límites de trazado irregular con bordes bien definidos.

**Inclusiones de escoria.** - En objetos férricos trabajados mecánicamente – normalmente por forja- cuyo material ha sido obtenido por reducción (no por fusión), en sección longitudinal se muestran alineaciones de escoria de tonalidades oscuras entre los pliegues producidos en el batido. Es una característica muy común en los aceros obtenidos antes de la existencia del horno alto.

**Inclusiones de arena, de sulfuros, etc.** - En los materiales de base cobre obtenidos por moldeo, a veces se hallan ocluidas pequeñas masas de arena procedentes de arrastres del molde o inclusiones de sulfuros que no se eliminaron en la tostación previa del mineral cuprífero ni llegaron a fundir, por ser su punto de fusión más elevado que el del caldo de colada. En la mayoría de los casos las inclusiones sulfuradas suelen ser de tamaño microscópico y, por lo tanto, no detectables radiográficamente.

**Irregularidades de superficie.** - Es común en determinados objetos o piezas antiguas de forma laminar, que el espesor de las paredes no sea uniforme. Ello se traduce en la imagen en leves diferencias de densidad radiográfica relacionadas con las zonas de mayor o menor espesor. No se debe confundir con la imagen mostrada por el efecto de corrosión más o menos uniforme de superficie.

**Líneas de forja.** - En el conformado mediante martillado en caliente de determinadas piezas, fundamentalmente en las férreas cuyo acero se ha obtenido por reducción, se producen unas alineaciones o pliegues en el sentido del estirado de la masa metálica cuya imagen en sección longitudinal muestra un bandeado entre cuyos límites suelen aparecer inclusiones de escoria alineadas.

**Líneas de macizado.** - Algunas veces en objetos formados por alambres, pletinas, barras, etc. enrolladas helicoidalmente, los extremos se macizaron en un solo cabo mediante una refusión. Si el proceso no ha sido correcto por insuficiente aporte energético, por un conformado en caliente no adecuado, etc., pueden aparecer radiográficamente linealidades oscuras longitudinales que no son otra cosa que faltas de fusión parcial entre las partes a unir.

**Mazarota (Defectos en la).** - A partir de un Bronce avanzado es común hallar en los moldes bivalvos, bien de piedra silícea o metálicos, un bebedero en la zona de llenado del caldo metálico, que tenía la misión de producir una mazarota en la cual se congregaran los defectos originados en la última solidificación. En dicha mazarota se producían, fundamentalmente, rechupes de contracción de los que a veces parten fisuras o microfisuras de desarrollo radial. Aunque esta mazarota se eliminaba en el acabado de la pieza, no es difícil hallar algunos objetos que aún la conservan como en el caso de conjuntos escondidos de hachas de talón y anillas del Bronce Final.

**Pegaduras.** - En los procesos de moldeado, normalmente por hallarse el molde a una temperatura demasiado baja, el caldo metálico en contacto con algunas partes de la pared interna del molde solidificaba con gran rapidez y sobre el mismo, posteriormente, solidificó el resto del caldo de colada, creando discontinuidades. Muchas veces los contornos de las pegaduras son identificables a simple vista. En radiografía se muestran como líneas sinuosas que marcan los límites del defecto.

**Porosidad esférica.** - Cavidades gaseosas atrapadas en el interior de la masa metálica, la mayoría de las veces de forma tendente a la esfericidad, que se pueden presentar aisladas, agrupadas o uniformemente distribuidas. En los objetos moldeados se suelen producir por una deficiente canalización de evacuación de los gases en los moldes. En la radiografía el poro se muestra como una manchita cuasi globular de menor absorción radiográfica que el material circundante.

**Porosidad vermicular.** - Inclusiones gaseosas de morfología alargada, pudiendo manifestarse aisladas o agrupadas. También se denomina porosidad tubular.

**Rebabas.** - Defecto que se manifiesta ya a simple vista, sobre todo en piezas fundidas con molde bivalvo en las que la superficie no ha sido convenientemente trabajada. Consiste en protuberancias producidas en el relleno de huecos existentes en la unión longitudinal interna de las valvas. La determinación visual con respecto a la radiográfica no ofrece dudas.

**Rellenado.** - En el moldeo de piezas de determinado volumen, a veces en superficie quedaban oquedades que se rellenaban calentado el material de base y vertiendo en la zona a rellenar metal fundido cuyo excedente posteriormente se eliminaba. En radiografía se suelen determinar bien los bordes de la zona rellenada por quedar ligeras faltas de fusión entre ambos materiales. El relleno se suele manifestar, también, por una pequeña diferencia de densidad radiográfica ya que la eliminación del material sobrante no es perfecta y suele quedar un ligero sobreespesor.

**Segregaciones.** - Solidificación de un material no miscible, principalmente en límites de grano. El ejemplo más corriente en los materiales históricos se produce en las aleaciones ternarias de cobre-estaño-plomo. Este último, no miscible en la aleación cobre-estaño, queda segregado y por su elevada absorción de la radiación cuando se halla a partir de cantidades un poco elevadas se manifiesta en las radiografías con una baja densidad radiográfica. Si el valor porcentual del plomo es muy elevado, puede darse el caso de que una parte del objeto obtenido se halle constituido casi únicamente por plomo.

**Sobreespesores.** - En las uniones soldadas y en la reparación de algunos defectos mediante aportación de material, en la superficie vista el excedente no se solía eliminar hasta hacer imperceptible la zona de unión, de forma que suele quedar

un ligero sobreespesor. En las esculturas huecas de considerable formato, fundidas por partes, la unión se solía llevar a cabo por depósito desde el interior de un cordón de unión mediante vertido del metal fundido de una aleación idéntica a la de la matriz. En el interior, lógicamente, no se eliminaba el excedente que se pone de relieve en radiografía como un voluminoso e irregular cordón junto al cual se hallan múltiples salpicaduras adheridas.

**Tesela (Imagen de).** - En la estatuaria antigua de gran formato era común que se produjeran en la superficie vista algunos defectos tales como poros abiertos, pegaduras, rechupes, etc. que se eliminaban rebajando el metal de dicha zona y el inmediato circundante. El hueco se rellenaba mediante una tesela –de forma ovalada o poligonal- adherida al metal base y trabajada la superficie intentando hacerla pasar lo más desapercibida posible. En radiografía se suelen mostrar bien definidos los contornos de las teselas y una ligera variación de la densidad radiográfica de la zona que ocupa.

**Unión soldada por deposición de material fundido (Imagen de).** - Procedimiento de unión por partes de una misma pieza, normalmente utilizado en esculturas de base cobre de considerable tamaño. Se realizaba mediante el afrontamiento y calentamiento de las zonas a unir en las que se vertía desde el interior un cordón de metal similar fundido; con posterioridad, por la cara externa el excedente era rebajado intentado dejarlo a ras con el material base. Se producen sobreespesores y también se pueden introducir faltas de penetración, porosidad y abundantes goterones adheridos en el interior.

**Unión soldada por forja – o martillado en caliente- (Imagen de).** - Procedimiento de unión común de piezas férreas, mediante calentamiento y martillado hasta la fusión de las superficies en contacto. En radiografía se suele manifestar con diferente densidad de las zonas inmediatas, debido normalmente a que quedan ligeras diferencias de espesor y a la modificación de la microestructura sufrida en el proceso que se manifiesta por una absorción diferente de la radiación. A veces no toda la superficie a unir quedaba soldada, observándose la discontinuidad como una falta de fusión.

**Unión por soldadura blanda – suelda- (Aspecto radiográfico de la).** - Con este procedimiento las partes quedan unidas mediante un metal fundido que tiene un punto de fusión mucho más bajo que el de las partes a unir. En radiografía se pone de manifiesto, casi siempre, por sobreespesores, falta de fusión y falta de penetración.

#### **4. ALGUNOS EJEMPLOS EN IMÁGENES RADIOGRÁFICAS**

Las piezas seleccionadas son representativas de una parte considerable de la metalurgia histórico-cultural española; proporcionan un conocimiento que aunque somero, lo es a la vez del conjunto de discontinuidades y defectología que aparece en los metales antiguos analizados por procedimiento radiográfico como paso previo al proceso de conservación-restauración de los objetos. Los casos que se han elegido corresponden a distintas zonas de España<sup>1</sup>

### **Tenazas (Fig. 1)<sup>2</sup>**

Tenazas de material férreo, procedentes de la ciudad romana republicana de La Caridad (Caminreal), en la provincia de Teruel. En su radiografía se aprecian abundantes faltas de material producidas por degradación en el medio en el que estuvo enterrada. Se observa un alma metálica abundante y bien conservada en la que se manifiestan algunas alineaciones longitudinales en la zona de agarre y más acusadamente en el extremo de la pinza, también se aprecia alguna inclusión de escorias, ello indica que el conformado de esta pieza se efectuó por martillado en caliente.

Es un objeto característico de los productos férreos obtenidos a partir de la reducción del mineral y no por fusión, según se obtiene desde fechas modernas.

### **Espada de Aguaviva (Fig. 2)<sup>3</sup>**

Espada procedente de Aguaviva (Teruel). Su origen es romano de tradición ibérica. Se trata de un arma popular de rara tipología, de material férreo, que radiográficamente presenta una hoja con abundantes puntos de corrosión focalizada. Se observan perfectamente tanto en su hoja como en la espiga pequeños pliegues de forja indicativos de su producción mediante un acusado martillado en caliente, también se observan escorias asociadas a estos pliegues.

### **Espada Tizona (Fig. 3)<sup>4</sup>**

Espada depositada en el Museo del Ejército, de Madrid (España), tradicionalmente se asocia al Cid Campeador. Se trata de una hoja que se cree del siglo XI a la que se le ha añadido una empuñadura y pomo en época de los Reyes Católicos. Aparte de otros detalles, al tratar de la hoja, cabe mencionar la aparición de pliegues de forja, escasas inclusiones de escoria y, en la zona cercana a la punta, una disminución de la anchura de la hoja y falta de material, así como un oscurecimiento más acusado, origen, sin duda, de un doblado en un momento indeterminado que en su correspondiente reparación por forja supuso una disminución de la sección y la transformación de la microestructura.

### **Bronce grande de Botorrita (Fig. 4)<sup>5</sup>**

Plancha de material base cobre con inscripción en caracteres ibéricos, por una sola cara, procedente de la ciudad celtibérica de Contrebia Belaisca. Se obtuvo por fundición en molde, y manifiesta los defectos propios de este proceso: en los extremos fisuras de contracción de solidificación e inclusiones gaseosas fundamentalmente en el lado derecho e inferior debidas a un incorrecto trazado de los canales de salida de los gases del molde.

En el interior aparecen diversas fisuras y grietas y en superficie zonas de diferente densidad radiográfica correspondientes en su mayor parte a degradación del material en el medio en el que estuvo enterrada. Conviene destacar, en algunas de estas zonas, la escasa visibilidad de los signos, que corresponde a zonas de mayor ataque por corrosión, hasta el punto de que la escritura se halla, en algunos casos, en los productos de degradación.

Los orificios circulares que presenta en su parte superior corresponden a soportes para la exposición pública de este documento en su momento histórico.

### **Doríforo (Figs. 5 y 6)<sup>6</sup>**

Estas dos radiografías se obtuvieron en una escultura de 2,18 m de altura, de material base cobre, que representa al Doríforo, del escultor griego Polícleto. Su cronología no es segura aunque pudiera corresponder a una copia romana del original primitivo, ya que es la única del Doríforo que se conoce de material base cobre pues las demás son copias romanas en mármol.

En la figura 5 se aprecia una grieta transversal en la parte de separación del tórax con el abdomen. Desde una zona con notorios rechupes de contracción, que parecen estar en el origen de los defectos, la grieta se propaga por otros lugares con la misma defectología aunque menos acusada; de la grieta horizontal parten fisuras transversales; sobre la misma existe un poro vermicular de tamaño medio y, a la izquierda, restos de un cordón perimetral de soldadura de las dos partes que componen el torso.

La figura 6 ilustra la zona de unión de la grieta transversal que divide el tórax con otra longitudinal del costado derecho. Se aprecian zonas de rechupes, pequeñas y escasas porosidades diseminadas y el cordón de soldadura que une las dos mitades del tronco que ha resultado fracturado por la grieta del costado derecho, también se observa la existencia en el interior de algunos goterones y vertidos de metal en sentido transversal a la unión soldada, del metal fundido para la unión.

### **Disco de Teodosio (Fig. 7)<sup>7</sup>**

El llamado Disco de Teodosio, con morfología de pátera, de procedencia de bajo Imperio Romano, es de plata, tiene un diámetro de 74 cm y muestra en su centro al emperador en posición sedente cobijado por un edificio clásico y rodeado de alegorías. El disco fue doblado y escondido, y hallado fortuitamente en tiempos modernos. En el desdoblado se produjo una rotura, defecto que intentó paliar un platero de Madrid.

Ofrece mayor grosor de material en la zona central del pie y en su lado izquierdo, y otros interesantes aspectos de reparación por defectos de fabricación y del montaje moderno de las dos partes.

### **Torques (Fig. 8)<sup>8</sup>**

Pieza de oro depositada en el Museo Arqueológico Nacional (Madrid), procedente probablemente de Cangas de Onís (Asturias). La radiografía de este torques pone de manifiesto que la varilla maciza que forma el cuerpo central es de material muy uniforme, indicativo de la buena calidad del objeto. El torques terminaba en doble escocia, de las cuales se conserva una completa que está formada por cinco piezas viéndose un pequeño goterón en el interior, en su punto medio. Todas las uniones en la doble escocia se realizaron mediante soldadura, con un proceso incorrecto ya que en la unión entre las distintas piezas se observan líneas oscuras indicativas de falta de fusión de los materiales de base. En la línea de unión entre las dos piezas bitroncocónicas se muestran diversos puntos oscuros (poros vermiculares) que deben traspasar casi todo el material aportado. Al interior, se observa adherido un pegote de material de aporte de soldadura que penetró y solidificó durante la unión. La bolita maciza semiglobular centrada en la pieza más externa de la escocia muestra una soldadura de unión muy bien ejecutada<sup>9</sup>.

**Notas:**

1. Para la obtención de las radiografías se ha utilizado un equipo Philips, modelo MG 324, con ventana de berilio a la que se añadió un filtro de aluminio, con una tensión de pico de 320 kV; para la toma efectuada a 75 kV se suprimió el filtro de aluminio.
2. Parámetros: 220 kV, 5 mA, 25 s, 170 cm d.f.p., revelado en procesado automático de 8 min a 30 °C; película tipo II norma ASTM.
3. Parámetros: 130 kV, 10 mA, 75 s, 1 m d.f.p., revelado en procesado automático de 8 min a 30 °C; película tipo II norma ASTM.
4. Parámetros: Dos exposiciones: 1) 130 kV, 10 mA, 75 s, 160 cm d.f.p., revelado en procesado automático de 8 min a 30 °C; película tipo II norma ASTM. 2) 75 kV, 10 mA, 30 s, 160 cm d.f.p., revelado en procesado automático de 8 min a 30 °C; película tipo II norma ASTM.
5. Parámetros: 115 kV, 7 mA, 11 min, 190 cm d.f.p., revelado en procesado automático de 8 min a 30 °C; película monocapa tipo I norma ASTM.
6. Parámetros: 250 kV, 4 mA, 45 s, 130 cm d.f.p., revelado en procesado automático de 8 min a 30 °C; película tipo II norma ASTM.
7. Parámetros: 200 kV, 10 mA, 70 s, 160 cm d.f.p., revelado en procesado *automático de 12 min a 30 °C; película tipo II norma ASTM.*
8. Parámetros: 320 kV, 4 mA, 17 s, 100 cm d.f.p., revelado en procesado automático de 8 min a 35 °C; película tipo II norma ASTM
9. El escáner utilizado en la reproducción de las radiografías, cedido por la empresa SERING SOFT, S.A, para este trabajo, ha sido el modelo 2909 de la firma ARRAY CORPORATION, de tecnología láser de 12 bits en escala de grises.

Guía de las imágenes según los autores desean que queden oreinetadas. Por correo ordinario se envían en CD los originales de las imágenes a 300ppp, según solicitaban. Les ruego cuando las reciban nos contesten su recepción y el estado en que han llegado.

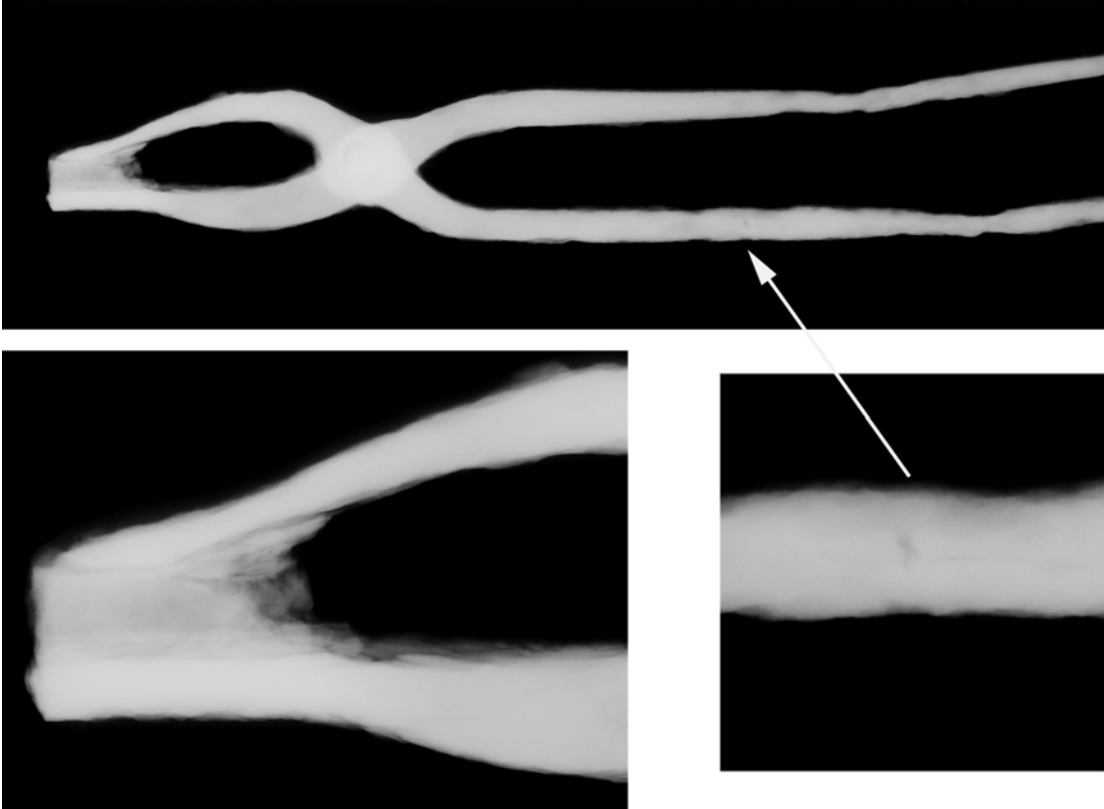
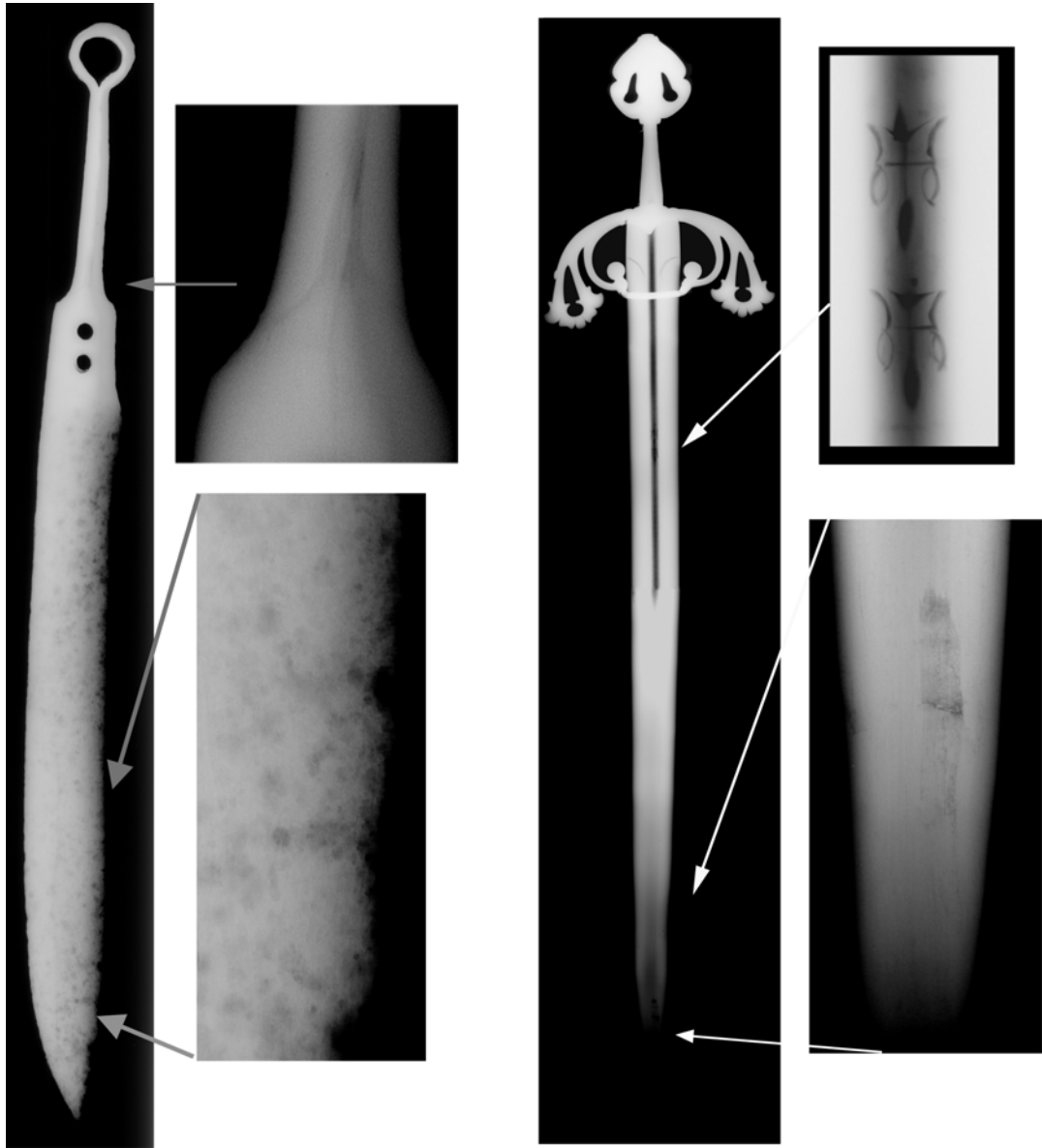


Figura 1





Figuras 2 y 3

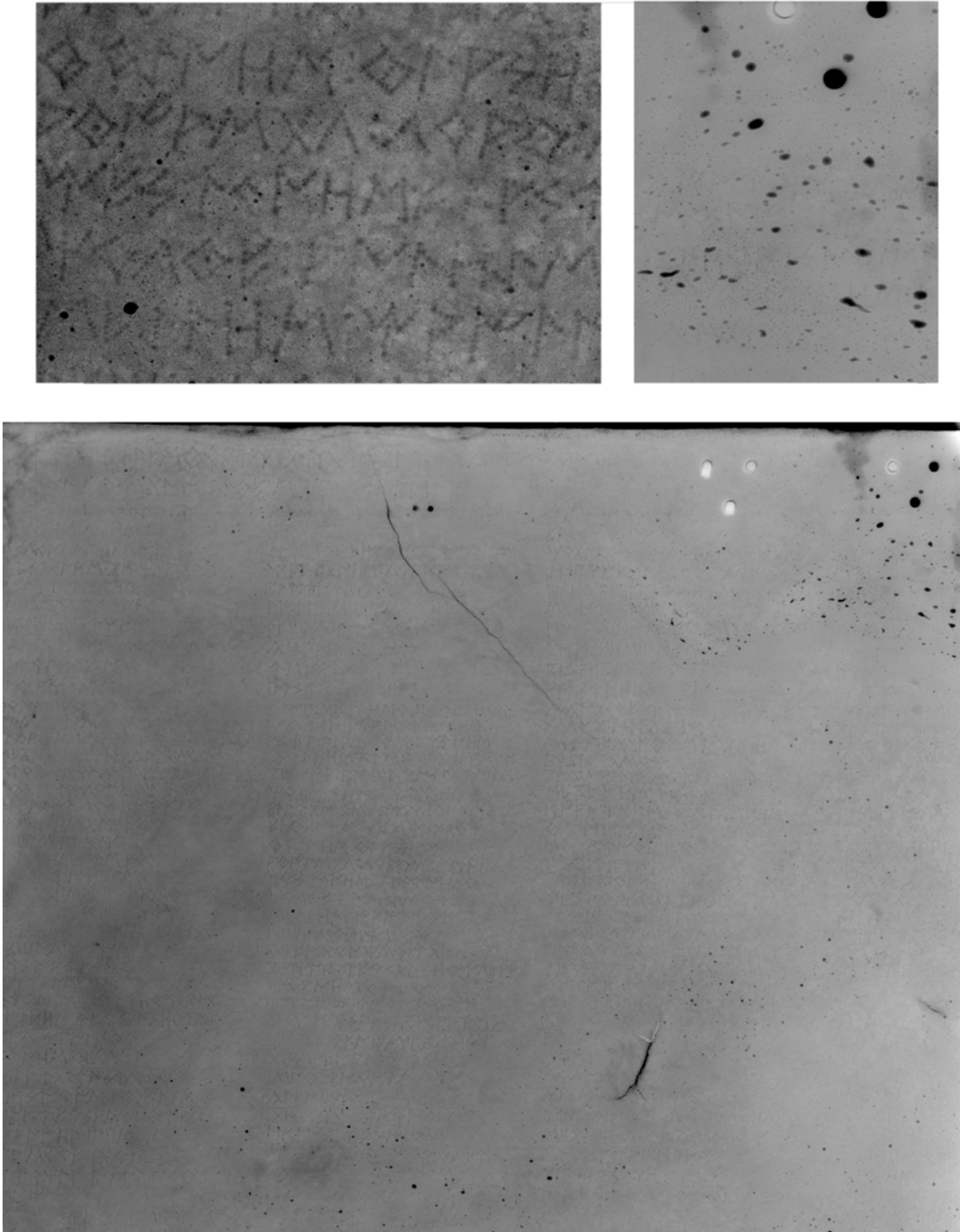


Figura 4



Figura 5

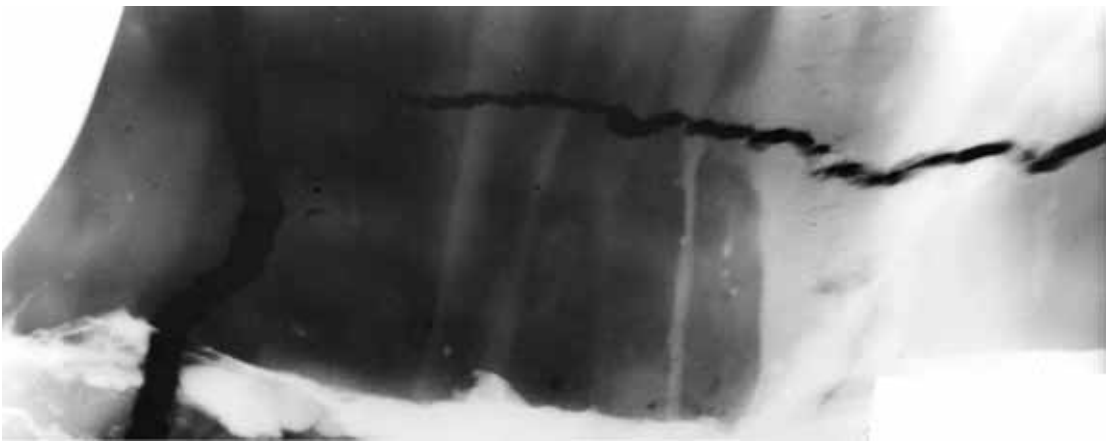


Figura 6

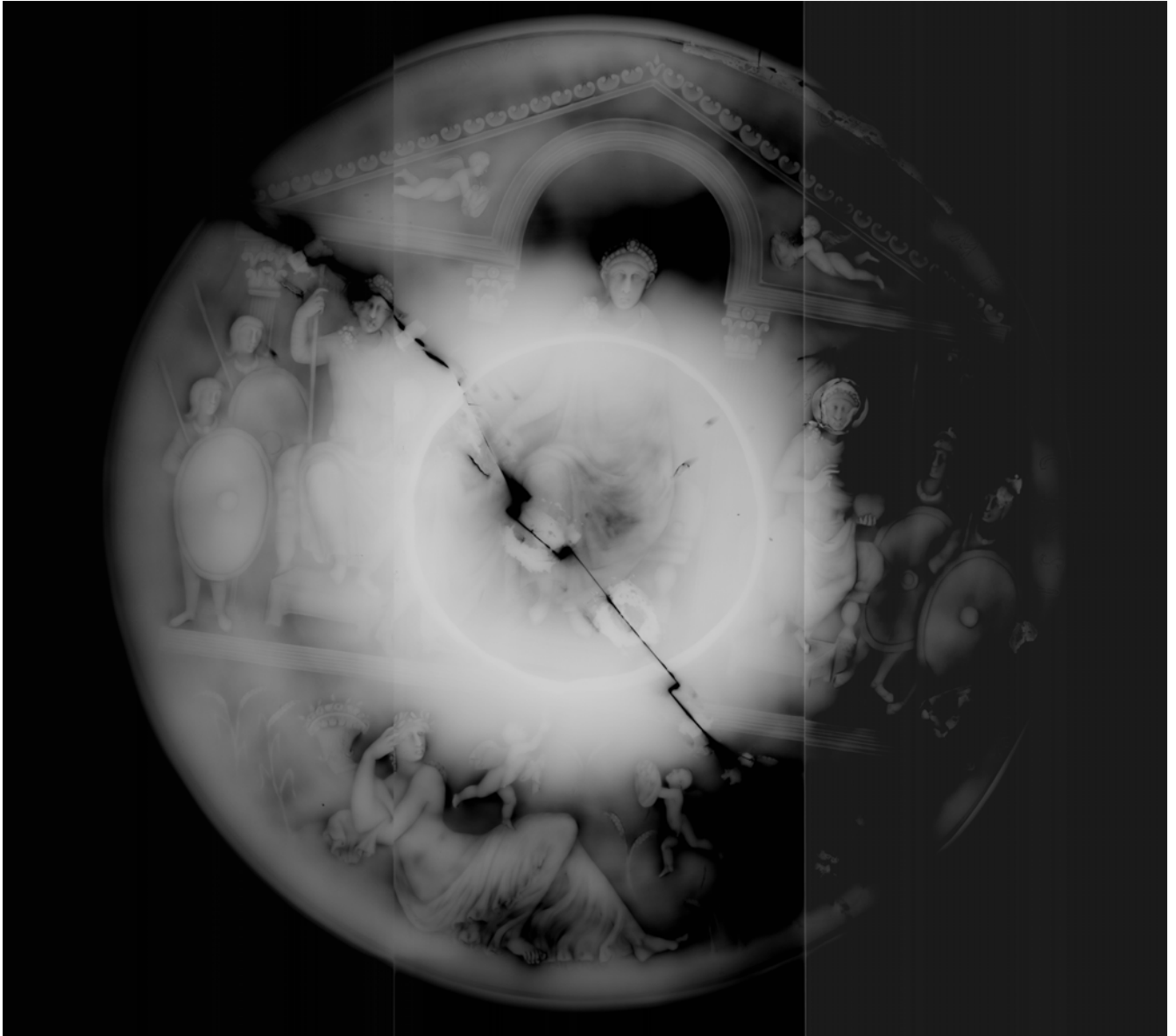


Figura 7



Figura 8



**Caracterização microestrutural de objetos metálicos  
resgatados de sítios históricos do Rio de Janeiro.**

Guadalupe do Nascimento Campos, Guillermo Solórzano.



## **CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE OBJETOS METÁLICOS RESGATADOS DE UM SÍTIO HISTÓRICO DO RIO DE JANEIRO**

Guadalupe do Nascimento Campos e Guillermo Solórzano - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro PUC-Rio, [guadalup@dcmu.puc-rio.br](mailto:guadalup@dcmu.puc-rio.br) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea Rio de Janeiro, RJ - Brasil - 22453-900.

Marc Aucuturier - C2RMF-LRMF, UMR CNRS 171 - Palais du Louvre - Porte des Lions

### **RESUMO**

A arqueometalurgia é o estudo metalográfico de objetos metálicos arqueológicos que objetivam interpretar as antigas tecnologias utilizadas, colaborando com a compreensão da história das técnicas. Práticas metalúrgicas têm história, sendo que o objetivo da arqueometalurgia é reconstruir a trajetória da mesma, com a finalidade de entender a contribuição do grupo estudado. Para que se tenha uma classificação e interpretação correta desses artefatos, é necessário que o pesquisador conheça os processos utilizados para a manufatura dos mesmos. Por não deter conhecimentos suficientes sobre os procedimentos técnicos que a análise desta classe de objetos requer, há uma limitação do arqueólogo em responder perguntas sobre a natureza do material empregado e como eles foram elaborados. A especificidade de tais questões exige conhecimentos da metalurgia para que possam vir a ser satisfatoriamente respondidas.

O presente trabalho, tem como objetivo um estudo estrutural /composicional de dois artefatos arqueológicos metálicos, uma moeda e um terço, recuperados de sítios históricos do estado do Rio de Janeiro. Esses artefatos foram resgatados em virtude de escavações realizadas pelos pesquisadores do Instituto de Arqueologia Brasileira IAB. As técnicas empregadas foram Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Particle Induced X-Ray Emission (PIXE). O estudo em questão propõe identificar através da microestrutura, os antigos métodos de fabricação que foram aplicados nos objetos pesquisados.

### **ABSTRACT**

Archaeometallurgy is related with the metallographic study of archaeological metallic objects, aiming the interpretation of the technics used in the past, thereby providing significant information in the undertaking of the history of technologies. In order to obtain a correct classification and interpretation of the artefacts under study, it is required from the investigator a knowledge about the processes used during the elaboration of such objects.

The present work has as objective a structural and analytical study of two metallic archaeological objects using methods of light optical microscopy (LOM), scanning electrical microscopy (SEM) and Particle-Induced X-Ray Emission (PIXE). The object of study corresponds to a cooper coin from the Brazilian Imperial period, and a rosary, removed from an archaeological site, Sitio Rochedo, in excavations conducted by researchers of the Brazilian Archaeological Institute. It has been possible to elucidate the origin of the raw material and the elaboration procedure.



**PALAVRAS-CHAVES** – ARQUEOMETALURGIA, MICROESTRUTURA, CARACTERIZAÇÃO, NÃO-FERROSOS.

## **INTRODUÇÃO**

Na gama de diferentes materiais pesquisados pela Arqueologia, o estudo dos materiais metálicos é considerado crucial e representativo para o conhecimento da história da tecnologia. Esses materiais estão sempre presentes nos mais variados períodos, de diferentes grupos sociais ao longo da História nos últimos dois milênios. O trabalho realizado nesses metais demonstra o avanço tecnológico em que se encontravam esses grupos, bem como os níveis de sua produção e consumo. Além disso, identifica, suas prioridades e preferências. São essas relações entre tecnologia e sociedade que podem reconstituir a história de um grupo social como um todo<sup>1</sup>.

Assim, para a obtenção de dados precisos, a respeito dos modos e condições de manufatura de artefatos metálicos, é fundamental a aplicação da análise metalográfica e composicional, resultando em uma leitura da microestrutura e o reconhecimento dos processos de fabricação desses artefatos. Essa interação entre a arqueologia e a metalurgia é aplicada na disciplina arqueometalurgia, possibilitando a união dos conhecimentos das mesmas<sup>2</sup>. A finalidade dessa junção, é de reconstituir por completo todo o contexto do artefato, obtendo uma interpretação mais ampla, tanto cultural quanto técnica de artefatos arqueológicos.

No Brasil-colonial, os objetos metálicos são em sua maioria, de procedência européia, sobretudo de Portugal e da Inglaterra. Contudo, algumas peças foram elaboradas na Colônia, em circunstâncias específicas, tais como manutenção da subsistência e escassez do material na própria metrópole<sup>3</sup>. Essas peças metálicas eram trabalhadas em pequenas forjas rústicas, conhecidas como forjas catalãs, e se localizavam em vários pontos da colônia, sendo trabalhadas por ferreiros portugueses ou por escravos africanos<sup>4</sup>.

Tendo como motivação contribuir para a reconstituição da história e memória da tecnologia metalúrgica no Brasil, o presente trabalho se propõe a um estudo sobre os conhecimentos tecnológicos aplicados aos artefatos estudados. Por métodos metalográficos identificou-se através da microestrutura, os processos de fabricação e a composição pelas análises químicas, desses objetos arqueológicos metálicos.

## **MATERIAL**

Os objetos desse estudo correspondem a uma moeda, como mostra a Figura 1, do Período Imperial Brasileiro, datada do início do século XIX, e um terço apresentado na Figura 2. Esses objetos foram resgatados do Sítio Histórico do Rochedo, que está localizado em Vila Valqueire, na cidade do Rio de Janeiro. Neste sítio foram encontrados vestígios que indicavam a existência de um antigo engenho, que corresponde a Figura 3. Os trabalhos de campo foram feitos por uma solicitação do Instituto de Patrimônio Histórico e Artístico Nacional -[IPHAN], ao Instituto de Arqueologia Brasileira-IAB, no primeiro semestre de 2001.

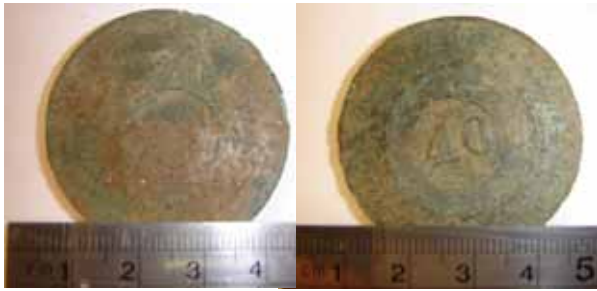


Figura 1 – Moeda de cobre. Reverso e anverso.  
Escala indicada em centímetros



Figura 2 – Terço  
Escala indicada em centímetros



Figura 3 – Sítio Histórico do Rochedo

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A preparação das amostras requereu um procedimento particular em virtude da fragilidade do objeto que sofreu um processo de deterioração pela ação de corrosão/oxidação por cerca de 100 anos, além da possibilidade de impregnação de sedimentos minerais. Após a limpeza manual e ultra-sônica dos objetos, foram retiradas amostras representativas por corte mecânico de precisão. A preparação metalográfica das amostras seguiu o procedimento convencional de desbaste e polimento mecânicos até pasta de diamantes de 1  $\mu$ m. Precauções especiais foram tomadas visando preservar a integridade das amostras. A etapa final constituiu em ataque químico, com uma solução de peróxido de hidrogênio amoniacal, com a finalidade de obter uma melhor visualização da microestrutura do material.

Para estudos microestruturais foi utilizado um microscópio metalográfico Zeiss Axioskop operando por luz refletida nas modalidades de campo claro e por contraste diferencial. As amostras para observação no Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV, foram feitas em um microscópio Zeiss DSM 960. A documentação das

imagens foi realizada por métodos fotográficos convencionais bem como de digitalização.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1 – Moeda de cobre

As moedas são excelentes exemplares para estudos da arqueometalurgia. Há a possibilidade de se extrair as mais variadas informações a respeito dos grupos estudados, como a sua história econômica e as rotas comerciais através do conhecimento da origem do material. Estudos sobre a autenticidade e a desvalorização das moedas, também podem elucidar diversas questões históricas<sup>5</sup>. Essas questões devem ser resolvidas por meio de técnicas analíticas diferentes, que se complementarão ao se cruzarem com os resultados obtidos.

A moeda de cobre analisada, tem o início da sua cunhagem em 1823, e o término em 1832. Provavelmente foi cunhada na casa da moeda do Rio de Janeiro, com valor de 80 réis. Pode-se observar a presença de uma contramarca, posteriormente aplicada, com o valor de 40, aplicado a partir de 1835. Esse carimbo tinha o objetivo de reduzir o valor das moedas de cobre devido à sua supervalorização<sup>5</sup>, ocorrida nesse período.

Para a análise da sua microestrutura, foi retirado apenas um pequeno fragmento de uma área que já se encontrava muito desgastada. Trata-se de uma região que pode fornecer maiores informações a respeito dos métodos de fabricação executados, como os tratamentos térmicos e mecânicos.

As Figuras 3a e b correspondem a micrografias óticas em campo claro e com contraste DIC, respectivamente. Essas imagens são constituídas de grãos de tamanhos médios, da matriz  $\alpha$  de morfologia equiaxial. A morfologia equiaxial permite interpretar que após a conformação mecânica, o material foi recozido a uma temperatura suficiente para induzir a ocorrência de recristalização e crescimento de grão.

As imagens das Figuras 4a e b são micrografias por microscopia eletrônica de varredura, com os sinais dos elétrons retroespalhados e secundários. Na imagem em elétrons retroespalhados observa-se a diferente composição das áreas das inclusões com relação à matriz.

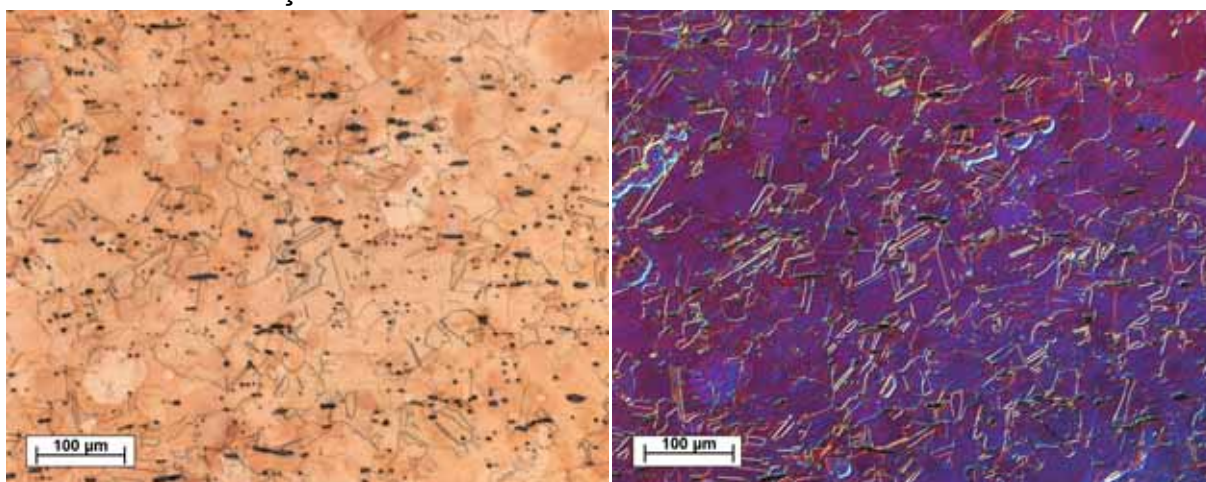


Figura 3– Micrografia ótica da moeda: estrutura  $\alpha$ , grãos poligonais, contendo significativa fração volumétrica de inclusões. a) em campo claro e b) em DIC.

As inclusões correspondem às regiões mais escuras da micrografia em virtude de elementos mais pesados com relação à matriz. As mesmas se apresentam alinhadas, sugerindo a direção da deformação mecânica realizada. A imagem em elétrons secundários evidencia a textura dos grãos  $\alpha$  e a morfologia heterogênea das inclusões.

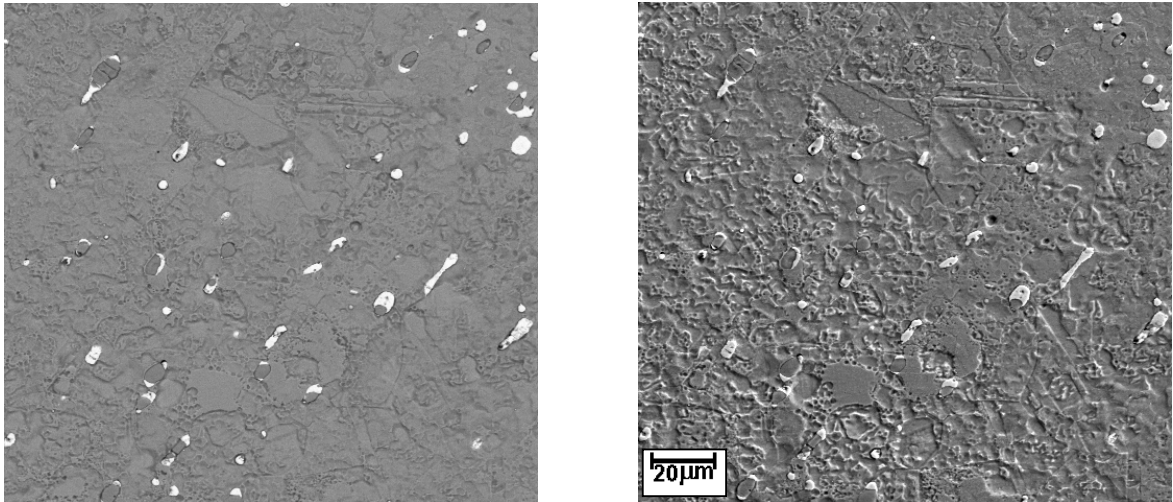


Figura 4 - MEV de grãos  $\alpha$ , inclusões alinhadas e de tamanhos heterogêneos. a) em elétrons retroespalhados; b) elétrons secundários.

A Figura 5 revela em mais detalhe uma micrografia obtida no MEV com elétrons retroespalhados. Examina-se um alinhamento de inclusões, contendo uma morfologia alongada. A Figura 5 indica as regiões em que foram realizadas as microanálises por Energia Dispersiva de Raio X - (EDS), a matriz e a inclusão central. Essas áreas são respectivamente indicadas pelos números 1, 2 e 3 da Figura 5.

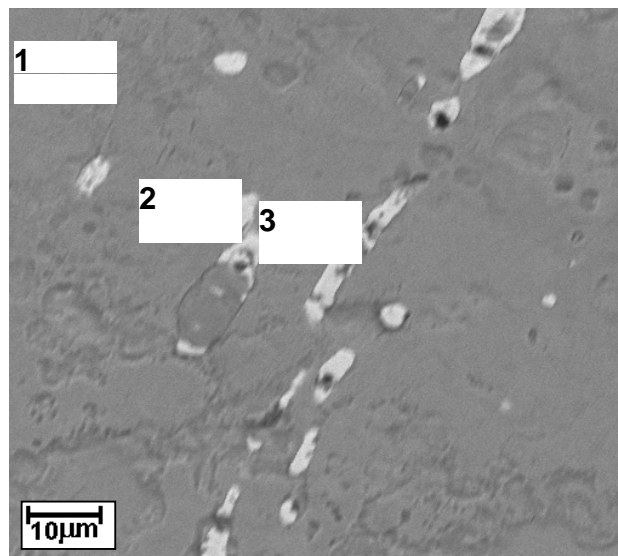


Figura 5 – MEV da moeda: elétrons retroespalhados.

### Inclusões alongadas, seguindo um alinhamento.

Na Figura 5 o número 1 corresponde à área da matriz, o número 2 à da própria inclusão e o número 3 a região mais escura da inclusão central. Observa-se que o sinal de Cu aparece com a mesma intensidade nos dois espectros a e c , enquanto que na inclusão foram detectados outros elementos como Pb, Bi, As. Os elementos presentes no espectro do PIXE, confirmam o EDS com a ocorrência de Cu, Pb e As, como mostra a Figura 7.

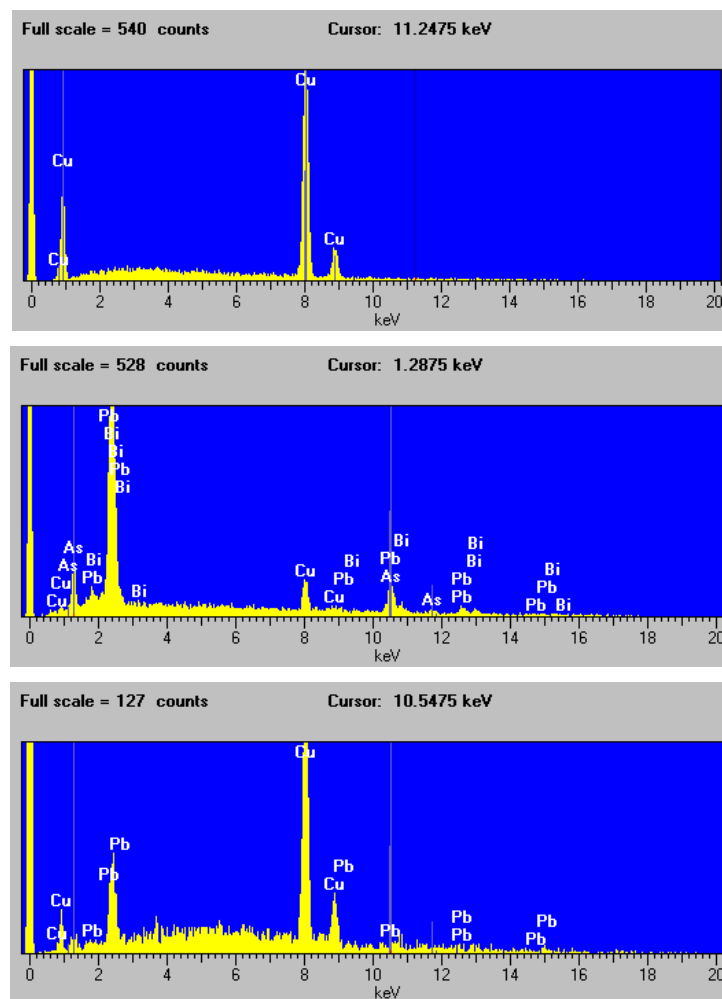


Figura 6 - Espectros de EDS:  
a) da matriz; b) da inclusão ponto 2, c) da área escura ponto 3, indicada na Figura 15a

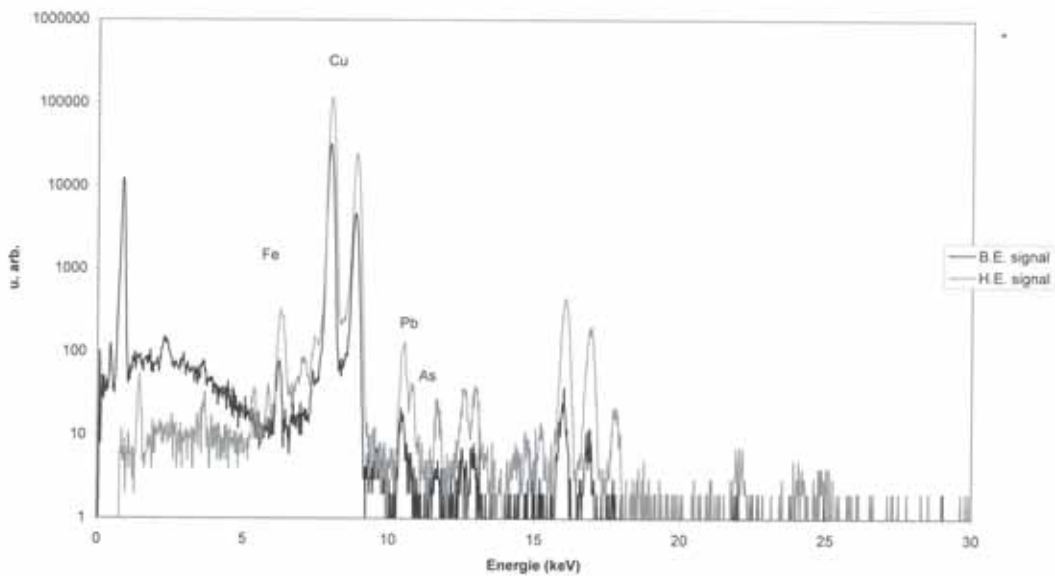


Figura 7 – Espectros de PIXE, detectando a liga e os elementos traço.

## 2 – Terço

A constituição do material do crucifixo e da corrente, é de latão, que são intercalados por contas de vidro de coloração preta, branca e vermelha. Quando o material foi retirado de solo arqueológico, estava com alguns elos da sua corrente rompida. Dentre esses elos foram selecionados alguns para serem embutidos, lixados e polidos.

Nas Figuras 8 a e b, pode-se observar micrografias óticas da amostra que sofreu um ataque químico, onde na imagem são reveladas linhas de deslizamento entrelaçadas, que deduzem que o material sofreu uma deformação plástica a frio. Os grãos são possivelmente constituídos e de uma fase  $\alpha$ .

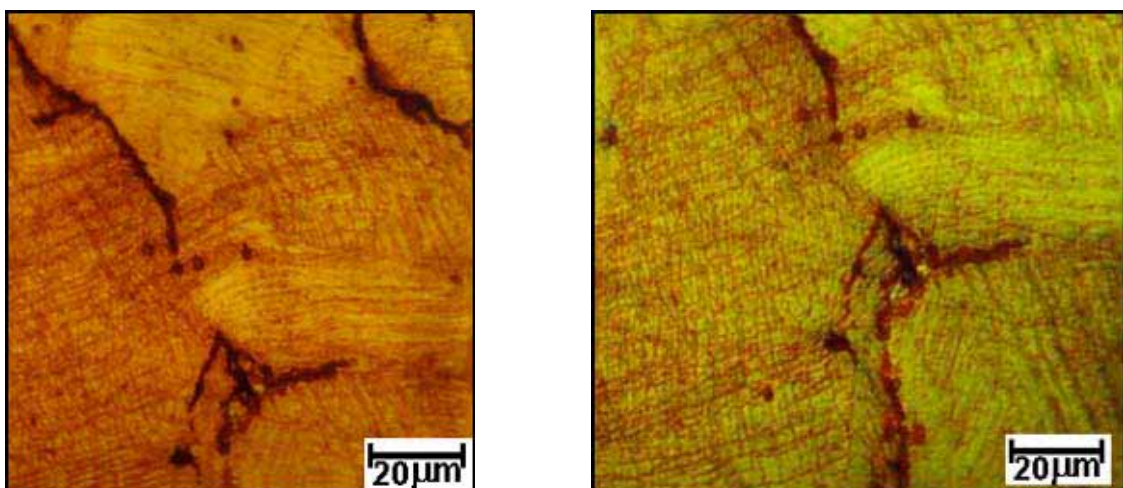


Figura 8 – Micrografia ótica do terço;

a) campo claro; b) campo escuro. Grãos constituídos por linhas entrelaçadas. Deformação plástica a frio.

A imagem que corresponde à Figura 9 revela uma micrografia eletrônica de varredura com elétrons secundários, do material atacado. Na micrografia pode-se observar algumas trincas, de coloração escura que seguem a uma mesma orientação. Nessa região, foi realizada uma microanálise pelo EDS, com a finalidade de se constatar a natureza do latão. As análises foram realizadas em várias áreas da amostra. Na região cinza, nas trincas e na região mais clara de coloração esbranquiçada, que correspondem aos números 1, 2 e 3 respectivamente. O espectro do EDS, mostrado na Figura 9b, é referente a área da matriz de coloração cinza. Foram detectados os elementos Cu e Zn. Na área mais clara, revelada na Figura 9c, observam-se os elementos Cu, Zn e Pb. Já na área que corresponde a trinca, como mostra a figura 9d, pode-se verificar os elementos Cu, Zn e Bi. Na Figura 10, constata-se no espectro de PIXE, a presença de Pb confirmando o EDS.

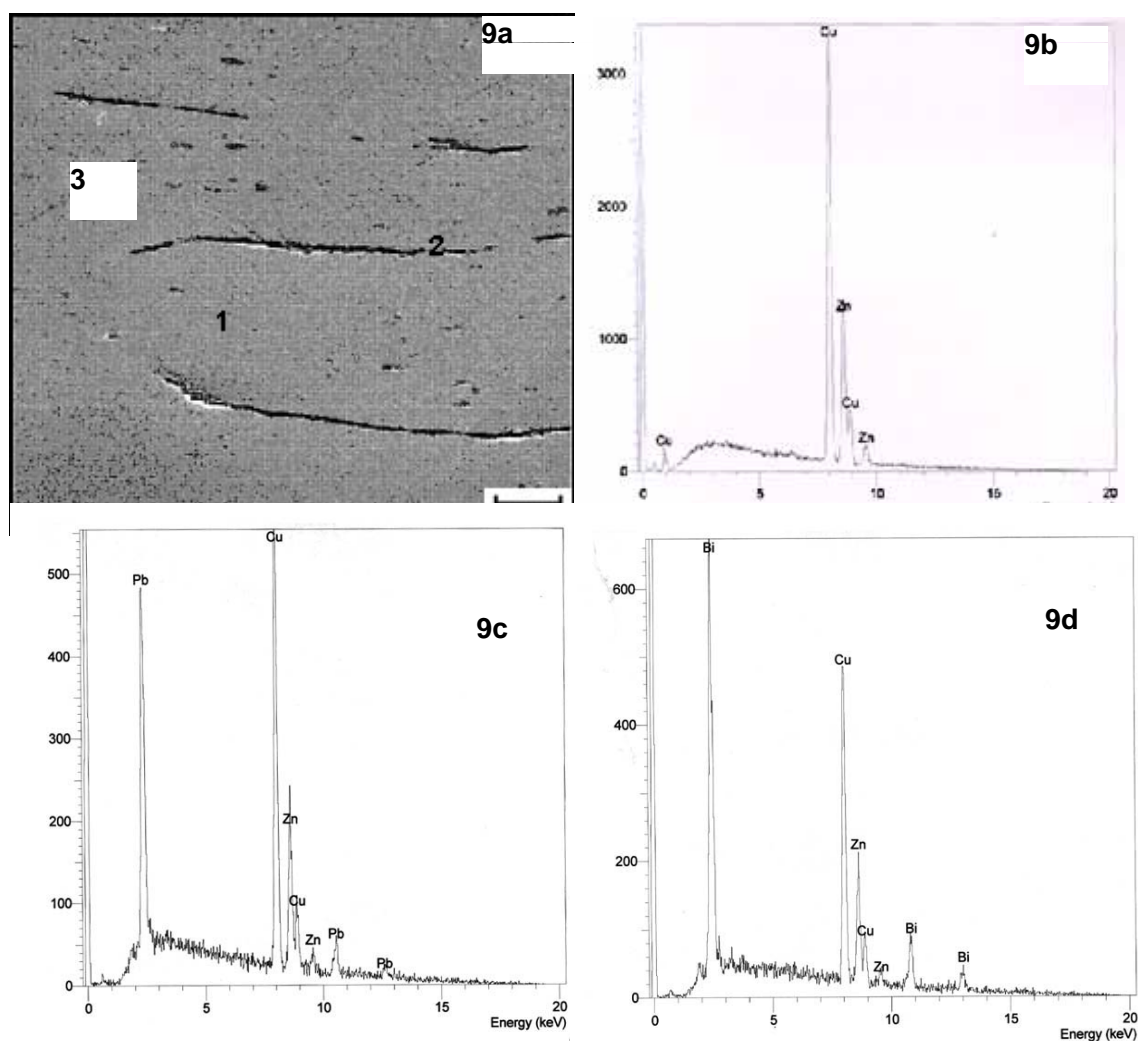


Figura 9 – a) Micrografia eletrônica de elétrons secundários. Trincas com um alinhamento; b) Espectro de EDS do ponto 1. c) Espectro de EDS do ponto 2. d) Espectro de EDS do ponto 3.

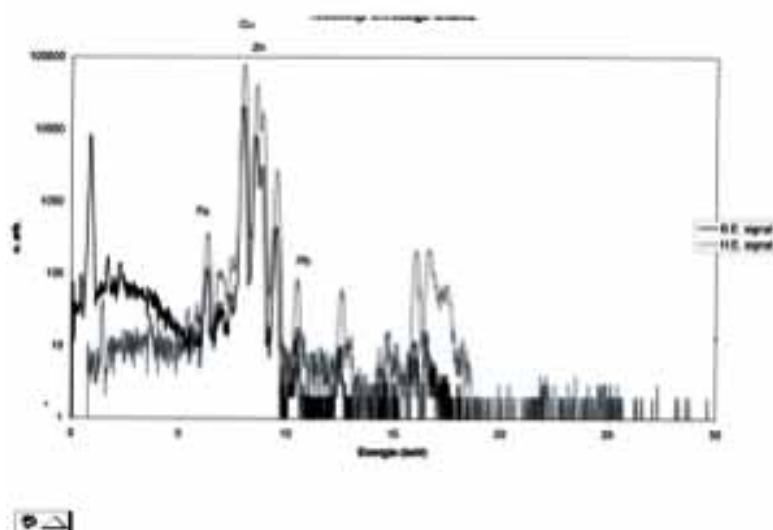


Figura 10 – Espectros de PIXE, detectando a liga e os elementos traço.

## CONCLUSÕES

Considerando o tamanho do grão do agregado policristalino, da moeda de cobre, conclui-se que o seu agrupamento equiaxial é decorrente de um fenômeno de recristalização. Demonstra que o material foi submetido há um tratamento termomecânico na sua elaboração. Devido à ocorrência maclas, comuns aos metais CFC, deduz-se que o material foi recozido. O alinhamento das inclusões comprova que o material foi provavelmente deformado, forjado ou martelado. Os elementos detectados pela micro-análise em EDS nas inclusões foram Pb, Bi, As, e no PIXE os elementos detectados foram As, Pb e Fe.

Pelas análises realizadas na corrente do terço, supõe-se que o material corresponde a um latão monofásico  $\alpha$  denominado amarelo. O material sofreu uma deformação plástica a frio, devido à presença de linhas entrelaçadas. Os elementos identificados pelo EDS nas inclusões foram Pb e Bi. Nas análises realizadas no PIXE foram detectados Pb e Fe.

Através dos resultados obtidos em conjunto com as pesquisas históricas, pode-se deduzir que os objetos analisados possuem procedência européia. Em relação à moeda de cobre, apenas a sua cunhagem foi realizada no Brasil, provavelmente na casa da moeda do Rio de Janeiro.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro do CNPq e da CAPES, e ao Instituto de Arqueologia Brasileira por terem fornecido as peças de estudo; a Profa. Rejane Maria Lobo Vieira - MHN e a Profa. Rosa Scorzelli - CBPF por suas valiosas discussões.



## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 - Rehder, J. E.; "Metallurgy in Archaeology", in: CIM Bulletin, p. 60 à 61, volume 88, N° 986, London, 1995.
- 2 - Wayman, M.L.; "Archaeometallurgy contributions to a better understanding of the past", in. Materials Characterization, Special Issue, Metallurgy, History and the Fine Arts II, 45 , 259-268, 2000.
- 3 – "Metalurgia e Desenvolvimento - A Corrida dos Metais no Brasil"  
Publicação especial, edição ABM, São Paulo, 1989.
- 4 - Vargas, M. "História da Técnica e da tecnologia do Brasil". UNESP, São Paulo.
- 5 – Guerra, M. F. ; "Técnicas de Análises e Questões numismáticas" in. Congresso Luso-Brasileiro de Numismática, Brasília, 2002.
- 6 – Caffarelli, E. V. ; "As Moedas do Brasil – Desde do Reino Unido: 1818-1992".



## **SESSÕES TÉCNICAS**



### **SESSÃO TÉCNICA III**

*Tema: Estudos de caso de restauro*





**Restauración y conservación de metal arqueológico  
subacuático: plata y bronce.  
Objetos provenientes del galeón español San Diego.**

Johanna A. R. Díaz; Olivier Berger - Espanha



**RESTAURACIÓN Y CONSERVACIÓN DE METALES ARQUEOLÓGICOS  
SUBACUÁTICOS: PLATA Y BRONCE  
OBJETOS PROVENIENTES DEL NAUFRAGIO DEL GALEÓN ESPAÑOL SAN  
DIEGO**

Johanna Rivera Díaz. Chile, Universidad de Chile. Las Encinas 3370. Santiago. Chile  
E.mail: johanita\_x@yahoo.es  
Olivier Berger. Francia

**Resumen**

El siguiente trabajo consiste en la restauración de objetos de metal arqueológicos provenientes del galeón español *San Diego* que se hundió en las costas de Filipinas en el año 1600. Luego del descubrimiento y excavación de las piezas realizado por un equipo francés a cargo del arqueólogo Franck Goddio (a principios de los años 90) los objetos fueron llevados a distintos museos en España, Filipinas, Suiza y Francia. Un grupo de estas piezas se encuentran por el momento en Basilea, Suiza, (antes de ser expuestas en un futuro museo marítimo en Portugal) a cargo del restaurador y conservador Olivier Berger, quien me ofreció realizar mi práctica de restauración en su taller en el año 2004.

**Abstract**

The following paper addresses the restoration of metal archaeological objects recovered from the Spanish shipwreck *El San Diego*, which sank off the coast of the Philippines in 1600. At the conclusion of the excavation, conducted by a French team led by archaeologist Franck Goddio, the artifact assemblage was divided and separate objects were removed to different museums in Spain, the Philippines, Switzerland and France. A group of these artifacts are currently located in Basel, Switzerland in the laboratory of conservator Olivier Berger. It was at this facility that I performed my graduate internship and restored these objects in the year 2004.

**Palabras claves:** plata, bronce, concreción marina, mineralización

**1. Introducción**

Filipinas perteneció al Virreinato de Nueva España, entidad establecida por los monarcas españoles en el periodo colonial, que tuvo como núcleo esencial a México. En 1598 el holandés Olivier de Noort zarpó desde Ámsterdam, llegando dos años después a Filipinas. Con la llegada de los holandeses, los españoles fortificaron la capital, Manila, y armaron una flota para prevenir cualquier ataque. En ese momento se encontraba en el puerto un galeón mercantil, el *San Diego*, el cual fue requisado y armado para la batalla. Se nombró a Antonio de Morga responsable de armar la flota, la cual contaba con otras dos naves. El *San Diego* al mando de Morga, sale al encuentro de la flota holandesa y después de recibir numerosos disparos de cañón por parte de los holandeses y de protagonizar una mala maniobra de abordaje se hunde cerca de la isla Fortuna.

El Museo Nacional de Filipinas y el equipo de Franck Goddio enviaron una expedición en búsqueda del *San Diego*, financiada por la Fundación Elf. La misión de prospección comenzó en marzo de 1991, descubriendo el galeón a un kilómetro y medio de la isla fortuna y a 50 metros bajo el mar. En el lugar se encontraron diversos objetos como porcelanas de China, cerámicas de España y de Filipinas, empuñaduras de espada, sables japoneses, morriones, piezas de plata, de bronce, monedas de España y México, elementos de cordaje y poleas entre otros.

## 2. Restauración y conservación de los objetos

Se seleccionaron varios objetos para el proyecto de restauración, pero para objeto de este trabajo se presentará el análisis y restauración de un candado de bronce chino y un plato y cuchara de plata mexicanos. A estos objetos se le realizaron diversos análisis y se elaboró un plan de conservación para poder llevar a cabo una intervención correcta.

### 2.1 - Candado Chino

La composición de este objeto es bronce, mide 9,1 cm. de largo y 3,1 cm. de ancho. Aparentemente el candado fue uno de los pocos objetos que llegaron al laboratorio sin haber sido tratados. Sin embargo durante la excavación se le realizó un tratamiento de desalinización: se mantuvo el objeto en un contenedor con agua de la llave, luego se cambió por agua destilada y se dejó secar.

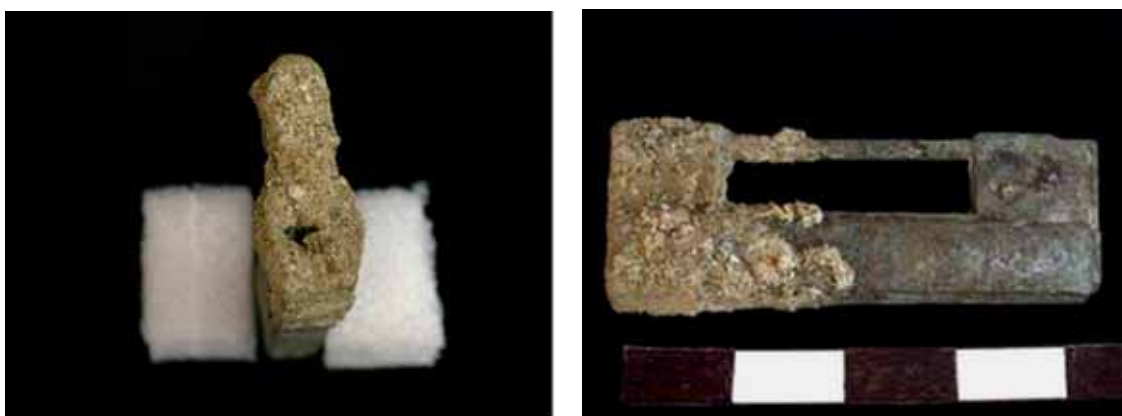


Fig.1 Objeto cubierto por una capa de concreción. En la fotografía derecha podemos observar un pequeño orificio que era por donde se introducía la llave.

A pesar de que el cuerpo del candado no presentaba alteraciones de tipo mecánica, el sistema de apertura (compuesto por una barra de bronce) estaba bastante desgastado, por lo que existía el peligro que se rompiera. Además de esta alteración, existían otros tipos de deterioro: por un lado teníamos un bloque de concreción marina que cubría casi el 50 por ciento del candado; y por otro, toda la superficie estaba cubierta de productos de corrosión.

El bloque de concreción, formado por carbonatos, arena, piedrecillas y pequeños caracoles, demostró ser bastante duro y grueso en su consistencia. Incrustado en el bloque se encontraron productos de corrosión del hierro, los cuales se observaron como manchas de color rojo. Esto se debió a que objetos de hierro se corroyeron cerca del candado de bronce produciéndose corrosión de tipo galvánica entre estos dos metales.

Con respecto a los productos de corrosión, se observó bajo el microscopio la superficie del metal que estaba libre del bloque de concreto, encontrándose cloruros de cobre inactivos, óxido de cobre en la forma de cuprita ( $Cu_2O$ ), de color café y carbonato de cobre. Las capas de corrosión eran poco densas, no eran homogéneas y no se observaron signos de corrosión activa

Bajo la capa de concreción encontramos la superficie original, la cual presentaba pequeñas grietas en donde existían productos de corrosión que llegaban hasta el metal. En el lugar donde se encontraba el bloque de concreto, la superficie original se mantuvo y no se alteró mayormente, pero en el lugar donde no había concreto, hubo pérdida de superficie debido a la abrasión mecánica que se produjo en el mar.

### Propuesta de intervención

A pesar de que algunos conservadores prefieren mantener la concreción marina como parte de la historia del objeto, en este caso debía removerse. Al analizar el bloque bajo el microscopio, nos dimos cuenta que presentaba productos de corrosión que se podrían haber activado fácilmente con un cambio de humedad brusca, por lo tanto debía eliminarse como medida de precaución. Por otro lado desde el punto de vista estético el objeto no se podía apreciar y entender en un 100 por ciento.

Para la extracción de la concreción se decidió utilizar limpieza mecánica y no baño químico ya que no sabíamos en que condición se encontraba el mecanismo interior del objeto, por lo que un baño lo podría dañar gravemente.

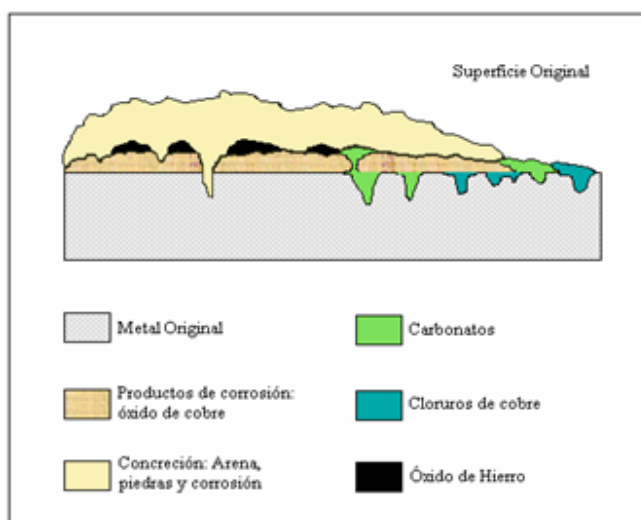


Fig.2: Corte de las diferentes capas de corrosión en el candado. Podemos observar la superficie original, la cual está sustentada por los productos de corrosión, en su mayoría óxidos de cobre.



### Tratamiento de conservación y restauración

Primero se extrajo la concreción marina utilizando escalpelo ultrasónico (Ultrasonic Hand-tool Split V) y luego a una herramienta tipo neumática con un mini cincel adaptado (Miniburineur, Chicago Pneumatique Air-Scribe®). Luego se prosiguió con los detalles con escalpelo (hoja número15).

Una vez que se removieron las concreciones se limpió la superficie del candado con etanol, y se sumergió por 3 horas en una solución de Benzotriazol ( $C_6H_5N_3$ ) al 1% en etanol ( $\frac{p}{v}$ ) para inhibir los cloruros (Madsen, Brinch. 1985). Una vez seco, se consolidó la barra de bronce, con resina Mastic (4 g de aerosil (silicio coloidal); 32 g de Paraloid B72 (40% en acetona  $\frac{p}{v}$ ) y pigmento mineral).



Fig.3: Candado con bloque de concreción en su parte superior (izq.), y candado después de la remoción del bloque (der.)

Luego se barnizó la superficie, para proteger al objeto de las variaciones de humedad, con Paraloid B72 al 2,5 %  $\frac{p}{v}$ . A esta preparación se le agregó BTA como protección extra contra los cloruros. Debido a que el objeto quedó un tanto brillante por el Paraloid, y también como medida de protección, se pasó por toda la superficie cera microcristalina (Cosmoloïd H80) mezclada con bencina blanca. Finalmente, se cepilló suavemente la superficie.

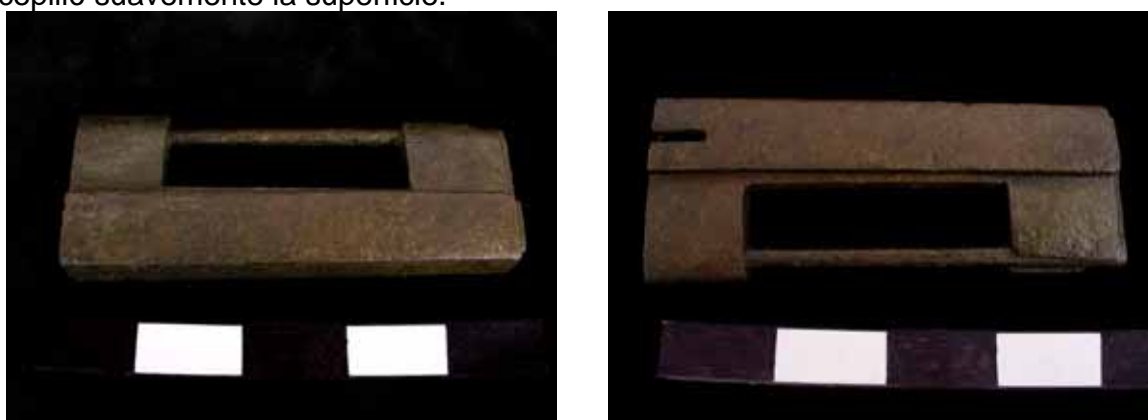


Fig.4: Objeto luego de la extracción de concreción y productos de corrosión.

### **Evaluación de los resultados**

A pesar de no contar con equipo más avanzado, con la observación bajo el microscopio logramos comprender el objeto casi en su totalidad, los principales problemas que éste presentaba y sus posibles soluciones. A su vez logramos verificar la existencia de la superficie original, que era uno de nuestros principales objetivos de preservación.

Los resultados del tratamiento fueron muy buenos, ya que se logró la remoción de la concreción e inhibición de cloruros. Éste último punto es indispensable realizarlo para la conservación a largo plazo del objeto.

### **2.2 - Plato Mexicano**

Este objeto está compuesto por una aleación de plata y cobre y tiene 22 cm. de diámetro.

Al examinar nuestro objeto quedó en evidencia que el estado físico del metal era bastante frágil. El borde se encontraba desprendido en un 90% lo que hacía al objeto muy inestable y difícil de manipular.



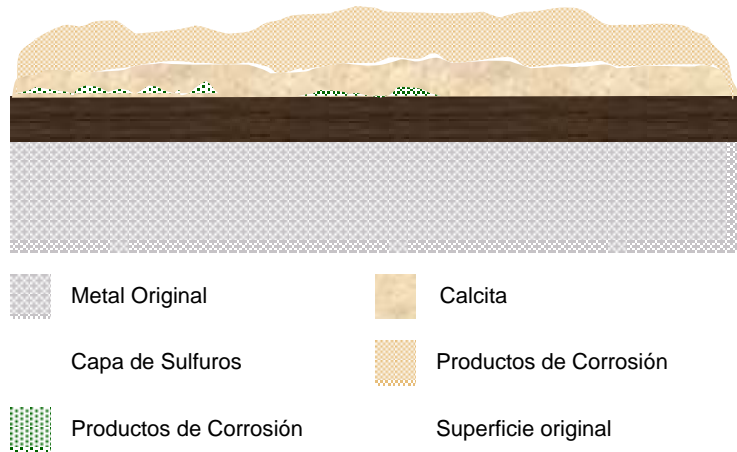
Fig.5: Plato por el anverso y reverso

Por otro lado, se observó la concreción bajo el microscopio (10x) y se realizó un análisis de identificación de carbonatos por ácido clorhídrico (al 10%), el que nos indicó la presencia de carbonato de calcio (calcita). Esta capa de calcita era extremadamente dura y cubría toda la superficie del plato.

Los productos de corrosión se observaron bajo el microscopio 50x (observación realizada en el Antikenmuseum Basel und Sammlung Ludwig) identificándose carbonatos de cobre (Malaquita []; Azurita []) y sulfuros de plata (Acanita:  $Ag_2S$ ).

Corte estratigráfico del anverso del plato

Fig.6: Corte estratigráfico de las diferentes capas de productos de corrosión. En la base se observa en orden ascendente: Metal original; luego una capa homogénea de sulfuros; superficie original, muy frágil en su consistencia; otra capa de sulfuros, luego algunos productos de corrosión; una capa densa y muy dura de calcita y finalmente productos de corrosión.



Con respecto a la superficie original esta no era homogénea, en muchos sectores no estaba adherida al metal y era muy inestable. En el borde del plato, la superficie se encontraba absolutamente fragmentada, y aparecía por sobre los productos de corrosión. Esta pérdida de superficie original se produjo por la mineralización del núcleo metálico el cual se separó en diversas capas.

### Propuesta de intervención

Para verificar el estado de las capas metálicas, se realizó en los laboratorios del Museo Nacional de Suiza análisis de Fluorescencia de Rayos X a distintas muestras de capas metálicas presentes en el objeto. Primero se analizó bajo el microscopio de 100x las distintas muestras lo que nos permitió identificar la estratigrafía del metal. Luego se realizó el análisis de FRX y los resultados indicaron que en la muestra (OB.0604P2x5) existía una gran cantidad de Plata, además de Silicio, Azufre, Hierro, y Cobre; en distintas cantidades. En la segunda muestra (OB.0604P3x5) además de los elementos mencionados anteriormente también se encontró calcio. En la muestra OB.0604P2x5 (Fig.8), observamos que las zonas más claras están compuestas en su mayoría por Silicio y entre estos compuestos de silicio tenemos los compuestos metálicos, como plata.

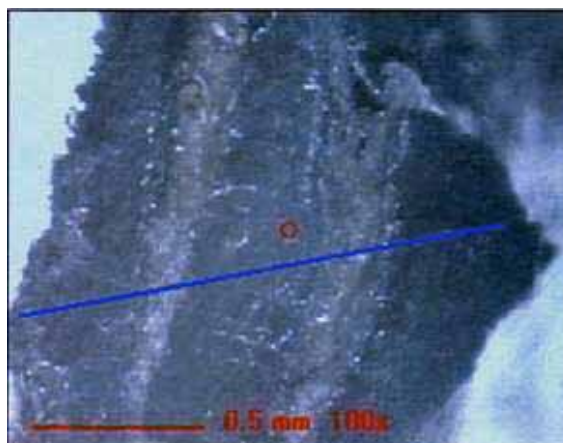
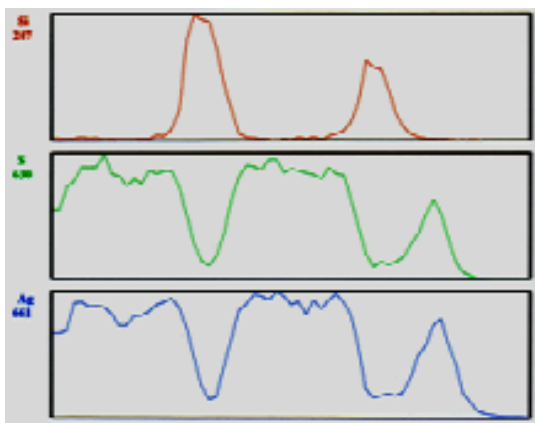


Fig. 8 (Izq.) Muestra OB.0604p2x5, vemos marcados el Si y la Ag. A la derecha vemos el gráfico que nos muestra la ubicación de estos elementos.

Con estos resultados comprobamos que el núcleo metálico era muy inestable y que el objeto se encontraba mineralizado, por lo tanto un tratamiento químico o electroquímico para remover la concreción y productos de corrosión no era viable: el silicio que se encontraba entre las capas metálicas se podría deshacer o eliminar lo que dejaría un espacio libre entre estas debilitando la estructura del objeto, con lo que se destruiría información vital presente en la superficie original. Finalmente se decidió que todo el tratamiento se haría en forma mecánica.

### Tratamiento de conservación y restauración

Para poder manipular el objeto, se consolidaron los bordes provisoriamente con Paraloid B72 al 10% ( $\frac{p}{v}$ ) en acetona. Para fijar el borde a la base del plato se utilizó fibra de vidrio.

Luego se removió la calcita con escalpelo. Esta vez no se utilizó el escalpelo ultrasónico o la herramienta neumática ya que removerían la superficie original.

Al remover la capa de concreción, se encontró una densa capa de sulfuro de plata y bajo esta, la superficie original, pero como no estaba adherida al metal en muchas partes fue muy difícil mantenerla. Al ir descubriendo la superficie original se encontraron marcas de cuchillo, hechas por las personas que utilizaron el plato.

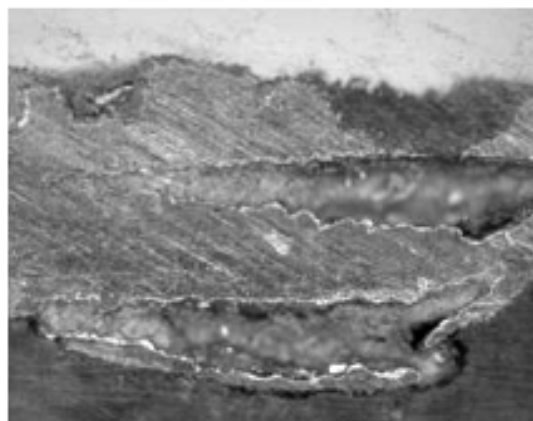


Fig.7. Fotografía digital microscopio 100x decorte estratigráfico muestra (OB.0604P2x5) capa metálica.

Una vez que se removió toda la concreción, se limpió el objeto con un pincel suave y se pasó por toda la superficie una fresa dental con cabeza de algodón para sacar los restos de sulfuro de plata. Al sacar los productos de corrosión y carbonatos

del borde del objeto, se encontraron los sellos de inscripción del orfebre TO/RES (Miguel de Torres) y el sello de la Ciudad de México.

Luego, se consolidaron los faltantes del borde del plato. Para esto se utilizó Araldite (seca en 7 horas) mezclados con pigmentos minerales. Por el reverso se colocó un soporte para agregar el pegamento por anverso. Una vez seco se trabajó bajo el microscopio con escalpelo para ir moldeando el pegamento con la forma del plato.

Después se pulió toda la superficie con una pasta de carbonatos más etanol (3:1). Esta pasta es abrasiva pero muy suave, y permite eliminar los restos de sulfuro de plata, polvo o grasa que pueda haber quedado en la superficie (Notas del ICC, 1995). Al secarse la pasta quedó una superficie blanquecina la que se eliminó con agua destilada, y luego se dejó secar.

A este objeto no se le aplicaron capas de protección, porque resulta difícil obtener una capa pareja (Sease, Catherine; Selwyn, Lyndsie; Zubiarte, Susana; Bowers, David F.; Atkins, David R. 1997). Si esta capa no es aplicada de la manera correcta, se corre el riesgo de que presente rayas o pequeños defectos, de modo de que si el objeto presentara nuevamente sulfuros el resultado final sería peor que si no se hubiera aplicado ningún tipo de capa (Notas del ICC, 1995) Por este motivo, siempre se debe mantener el objeto en condiciones ambientales adecuadas.

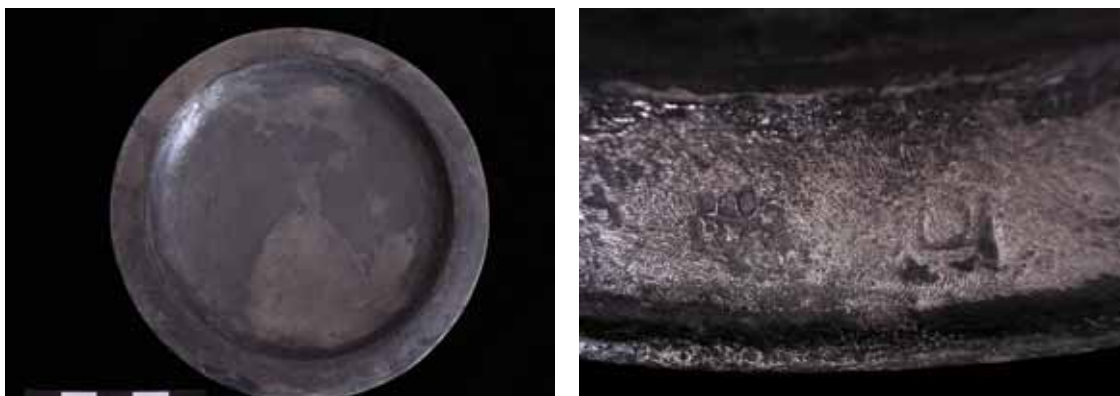


Fig.9: Plato terminado por el anverso (der.). Reverso del objeto (izq.) con las marcas de fábrica. Se puede observar a la izquierda de la fotografía TO/RES y la derecha de la imagen el signo que representaría el sello de la Ciudad de México

### **Evaluación de los resultados**

A pesar de las dificultades que se tuvo para restaurar este objeto, por lo complejo de la tarea, los resultados fueron buenos. Sin embargo nos hubiera gustado mantener más la superficie original, y a pesar de los esfuerzos que se hicieron, esto no fue posible porque no se encontraba adherida al metal original. La intervención de este artefacto nos demostró el estado de mineralización y deterioro al que puede llegar un objeto que se ha encontrado bajo el mar.

### 2.3 - Cuchara de plata

La cuchara está formada por una aleación de plata, mide 14,7 cm. de alto y 4,4 cm. de ancho. El mango del objeto se compone de una primera parte en balaustre, ornamentado por una pezuña de cabra que lo termina.

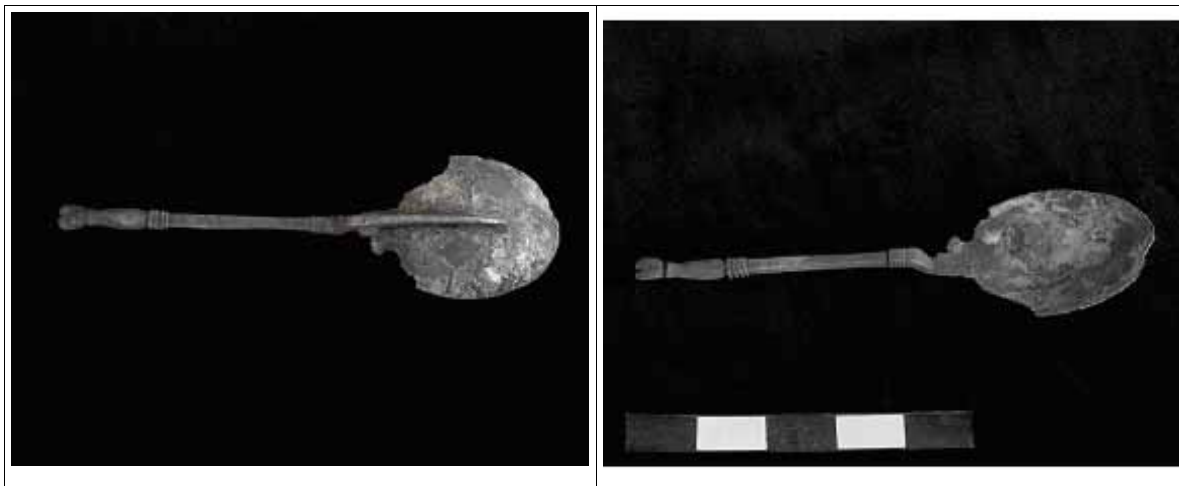


Fig.10: Cuchara de plata por el anverso y reverso

La cuchara fue tratada con electrólisis en Filipinas para quitar las concreciones, pero los productos de corrosión quedaron intactos. En general este objeto estaba en buenas condiciones físicas y mecánicas. Pero el borde de la parte cóncava presentaba varios faltantes y desgaste del metal. El sector de la parte cóncava que va unida al mango, era el que presentaba mayor pérdida de metal haciendo esta parte un tanto inestable, pero la estructura del objeto no estaba en riesgo.

Con respecto a los productos de corrosión, se observaron manchas negras y grisáceas correspondientes a sulfuros de plata, en la forma de Acantita  $Ag_2S$ .

En el reverso de la cuchara, en el mango, se encontró un pequeño porcentaje de productos de corrosión del hierro, en la forma de óxido de hierro, producto de la corrosión galvánica entre estos dos metales que ocurrió en el ambiente submarino.

En cuanto a la superficie original, se encontraba en buen estado y adherida al metal original, además, era fácilmente observable ya que la capa de sulfuros que la cubría no era homogénea.

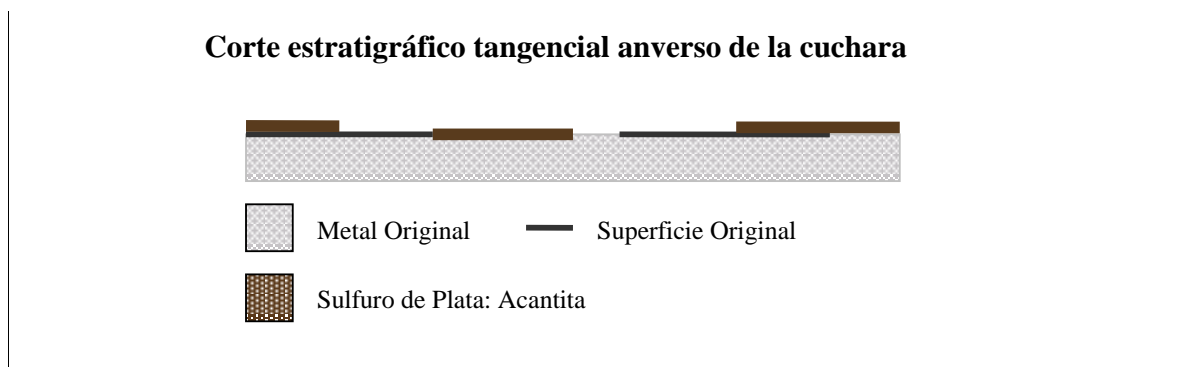


Fig.11: Podemos observar que el núcleo metálico se encuentra en buenas condiciones y conserva en gran parte la superficie original. Acá vemos sólo productos de corrosión de la plata.

### Propuesta de intervención

Como se observó un núcleo metálico en buenas condiciones y una superficie original intacta y también en buen estado, se decidió someter a la cuchara a un baño químico para extraer el sulfuro de plata. No nos inclinamos a un tratamiento mecánico, debido a que la capa de sulfuros es delgada y compacta por lo que se podría rayar o dañar la superficie original.

Para el baño químico, la solución más adecuada será la que remueve el máximo de productos de corrosión y un mínimo o nada de plata. Es muy importante no olvidar que la mayoría de los objetos de plata consisten en aleaciones con cobre, y el cobre puede ser atacado severamente por productos químicos a los cuales la plata puede ser resistente (Costa, Virginia 2001). Por lo tanto antes de someter el objeto a un baño químico, se realizaron varias pruebas a cucharas de plata que presentaban productos de corrosión por sulfuros de plata y productos de corrosión del cobre.

Se realizaron pruebas a cinco cucharas de plata distintas que fueron encontradas bajo tierra. A cada cuchara se le aplicó una solución distinta en un tiempo determinado, y se observó la reacción de los objetos.

#### Prueba N° 1 con Ditionita de Sodio ( $Na_2S_2O_4$ ) al 5% ( $\frac{p}{v}$ )

(McLeod. 1981, 1982, 1987b. cit. por. Scott, David 2002).

Solución: 25 g de Ditionita de Sodio y 500 ml de agua de la llave. Se colocó la solución en un contenedor sellado y se sumergió rápidamente el objeto por 48 horas. Al sumergir el objeto no se observó ningún cambio importante.

Resultados: A pesar de que se removieron algunos sulfuros éstos no salieron en un 100 por ciento, por lo que el resultado no fue satisfactorio.

#### Prueba N° 2 con Ácido Fórmico al 5% ( $\frac{v}{v}$ )

El ácido fórmico (Plenderleith, 1988) además de remover los productos de corrosión de la plata también remueve los compuestos de cobre.

Solución: 25 g de Ácido Fórmico y 500 ml de Agua. Se colocó la cuchara en un baño de una hora en ácido fórmico. Luego del baño se enjuagó y se dejó secar.

Resultados: Los productos de corrosión del cobre se disolvieron en la solución. Pero la superficie original de la cuchara cambió drásticamente de color y se tornó de un color café oscuro.

### **Prueba N° 3 con Hidróxido de Sodio ( $NaOH$ ) más Ditionita de Sodio ( $Na_2S_2O_4$ )**

Este método fue propuesto por McLeod y North en 1979. Este agente es un fuerte reductor, por lo que hay que usarlo con cuidado ya que se podría alterar la superficie original del objeto. Se comprobó además que es muy efectivo en la eliminación de iones cloruro.

Solución: 40 g de Hidróxido de sodio, 50 g de Ditionita de Sodio, 1 lt de Agua. Se colocó el objeto en un contenedor sellado por un par de horas.

Resultados: Con esta solución observamos que hay mayor eliminación de sulfuros. No se presentó ningún problema al aplicar este agente al objeto, y la superficie original y el metal se mantuvieron intactos.

### **Prueba N° 4 con Thiourea al 5% ( $\frac{p}{v}$ )**

Remueve el cloruro de plata ( $AgCl$ ) y el sulfuro de plata. (Costa, Virginia 2001)

Solución: 12,5 g de Thiourea y 250 ml de Agua. Se sumergió el objeto por una hora.

Resultados: Se removieron los sulfuros en su totalidad pero el objeto quedó con un aspecto manchado. No produjo efectos negativos sobre la superficie original.

## **Resultado de las Pruebas**

Luego de probar los distintos solventes se decidió que el mejor tratamiento sería la aplicación de un baño de Hidróxido de sodio más Ditionita de Sodio. A pesar de que este agente reductor es fuerte; es igualmente efectivo, y la cuchara proveniente del naufragio tiene un buen núcleo metálico y superficie original. Además esta solución sirve de estabilización, a su vez, para los iones cloruros.

## **Tratamiento de conservación y restauración:**

Luego de comprobar el buen estado del núcleo metálico y la superficie original del objeto se preparó la solución de hidróxido de sodio más ditionita de sodio:

.Hidróxido de Sodio ( $NaOH$ ): 40 g; Ditionita de Sodio ( $Na_2S_2O_4$ ): 50 g; Agua: 1 lt.

En un contenedor se agregó agua y luego Hidróxido de Sodio. Se revolvió hasta disolverlo completamente. Luego se sumergió el objeto de plata y se agregó rápidamente Ditionita de Sodio, sellando el contenedor para prevenir la oxidación de la solución, ya que la ditionita reacciona rápidamente con el oxígeno. Al sumergir la cuchara notamos inmediatamente el desprendimiento de los sulfuros y los productos de corrosión del hierro. El objeto se mantuvo en la solución solamente por una hora,



ya que este tiempo fue suficiente para eliminar los productos de corrosión. Luego sacamos el objeto con guantes y lo enjuagamos, realizándose el proceso de lavado. Se realizaron sucesivos baños con agua de la llave y luego agua destilada, para asegurarnos que todos los residuos del solvente se hayan eliminado. Además como la solución que se utilizó para reducir los sulfuros era muy básica, en cada lavado se fue midiendo el pH, para así, después de los lavados, lograr un pH neutro. Esta operación llevó varios días.

Una vez terminado el enjuague, se trabajó con el objeto bajo el microscopio para observar las condiciones de la superficie y para eliminar los sulfuros restantes con un cepillo. Luego, se preparó una pasta de carbonatos ( $CaCO_3$ ) más etanol (3:1), para pulir la superficie y se enjuagó.

No se aplicó capas de protección a la cuchara, ya que la misma solución que se le aplicó en un principio sirve como capa de protección.



Fig.12: Cuchara después del tratamiento químico, anverso y reverso.

### c) Evaluación de los resultados

A pesar de tener ciertos reparos en un principio con respecto a aplicar el baño químico por ser un reductor muy fuerte, este funcionó muy bien, no provocó ningún daño a la superficie ni al metal original y eliminó todos los productos de corrosión proporcionando una capa de protección al objeto para los cloruros. Pero a pesar de tener buenas propiedades no hay que descuidar el uso de este tratamiento químico, y hay que aplicarlo sólo cuando se compruebe que el objeto va a ser capaz de soportarlo.

### 3. Conclusión

En el momento de la excavación y extracción de un objeto que viene de un ambiente subacuático, es muy importante realizar un plan de conservación previo a la excavación, ya que si no se tienen las condiciones adecuadas para almacenar y tratar el objeto inmediatamente, este inevitablemente se comenzará a deteriorar. Por otro lado no todos los tratamientos para objetos de metal son aplicables para objetos subacuáticos, ya que en este sentido tenemos alteraciones distintas -como la

concreción- y comportamientos distintos. Por eso es muy importante que el conservador a cargo esté en conocimiento de las alteraciones químicas y físicas que puede sufrir un objeto metálico bajo el mar, así como de los posibles tratamientos de estabilización y restauración a aplicar.

#### 4. Bibliografía

- .Costa, Virginia. *The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation*. Reviews in Conservation. The Internacional Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. N° 2. 2001.
- .El San Diego, **Un tesoro bajo el mar**. Editado por Compañía Española de Petróleos, S.A. CEPESA. Madrid 1995.
- .Madsen, Brinch. *Benzotriazole: A perspective*. Corrosion inhibitors in Conservation. Studies in Conservation UK 1985.
- .Matteini, Mauro; Moles, Arcangelo. *Ciencia y restauración. Método de Investigación*. Serie Arte y Restauración. Junta de Andalucía, Consejería de Cultura. IAPH. Editorial Nerea. España 2001.
- .McLeod, Ian D. *Formation of marine concretions on copper and its alloys*. The International Journal of Nautical Archaeology and Underwater Exploration. 1982
- .North, N.A; MacLeod, I.D. *Corrosion of metals*. Conservation of Marine Archaeological Objects. Butterworth & Co. England 1987
- .Notas del ICC. N° 9/1, 9/2, 9/3, 9/4, 9/5, 9/6, 9/7, 9/8, 10/14. Canadian Conservation Institute Ottawa 1995. Edición en Español por Centro Nacional de Conservación y Restauración (CNRC) 1997. Impreso en Chile.
- .Pearson, C. *Conservation of Marine Archaeological Objects*. Butterworth & co. England 1987.
- .Plenderleith, H.J; Werner, A.E.A. *The Conservation of Antiquities and Works of Art: Treatment, Repair, and Restoration*. 2° ed. London, New York: Oxford Univ. Press. 1988
- .Scott, David A. *Copper and bronze in art. Corrosion, colorants, conservation*. The Getty Conservation Institute. Los Angeles California 2002.
- .Sease, Catherine. *Benzotriazole: A review for Conservators*. Studies in Conservation n° 23 1978.
- .Sease, Catherine; Selwyn, Lyndsie; Zubiarte, Susana; Bowers, David F.; Atkins, David R. *Problems with coated silver: whisker formation and possible filiform corrosion*. Studies in Conservation n° 42. 1997.
- .Theile, Johanna. *El libro de la restauración*. Alianza Editorial. Madrid 1996.





**La Conservacion de las coronas de monjas del Museo del  
Ex Convento de Santa Monica, Puebla, Mexico.**

J. Katia Perdigón Castañeda - México



## **LA CONSERVACION DE LAS CORONAS DE MONJAS DEL MUSEO DEL EX CONVENTO DE SANTA MONICA, PUEBLA, MEXICO**

Mtra. J. Katia Perdigón Castañeda. Restaurador-Perito de la Coordinación Nacional de Conservación, INAH-CNCA. Xicoténcatl y General Anaya s/n, C.P. 04120, Col. San Diego Churubusco. México D.F. Tel: 56889979, 56882774, 56884519 fax: 56884519; correo electrónico: paraloidmx@yahoo.com.mx

### **RESUMEN**

Después de analizar la colección de coronas de profesión de monjas, perteneciente al Museo de Arte Religioso Ex-Convento de Santa Mónica, estado de Puebla, México,<sup>1</sup> se diseñó una metodología específica para cada caso que permitió llevar a cabo la restauración.

Este proyecto se realizó entre el 2003 y 2004, y constituyó un reto para la restauración, dada la complejidad de materiales involucrados y las necesidades particulares de cada corona; en donde el metal, textiles, papel, telas, cera y capullos de mariposa se ven implicados.

Uno de los elementos que coadyuvó al desarrollo de esta investigación fue haber localizado en el almacén del museo una caja con los moldes originales para la realización de las flores, lo cual apoya las teorías de la tecnología. Estas herramientas también fueron analizadas según su tipología y restauradas.

Este proyecto contempla dentro de sus líneas de trabajo, las ramas de historia, química, biología y antropología, como apoyo para la conservación-restauración. Una vez conservada esta colección, se podrá exhibir para su difusión en el museo de origen.

### **ABSTRACT**

In 2003, 8 nun's profession crowns, gathered in the "Ex convento de Santa Monica", a religious art museum at Puebla, arrived to the Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural, to be restored. Prior to the intervention, a conservation project was elaborated in conjunction with multiple disciplines like history, chemistry, biology and anthropology to achieve an integral knowledge and methodology to understand this challenge. All this was necessary because of the given diversity of materials that are forming part of the crowns, such as metal, paper, textile, adhesive tape, wax and butterfly cocoons.

While the project was in progress, a box was found, at the museum warehouse, full of original tools which were molds for cutting the textiles to conform the leaves and flower of the crowns. All these helped to corroborate the hypothesis about the manufacture techniques for the flowers, and that's why they became an important reason to include them in the investigation and restoration.

Once all the project is finished, the crowns and the tools will be exhibited at the museum mentioned above.

**Palabras clave:** conservación - restauración de Coronas.

## **Introducción**

Dentro del mundo de los objetos efectuados por el hombre existe para su clasificación, una amplia gama de categorías de acuerdo a su uso, procedencia, tecnología empleada, época, entre otros.

Conformando la cultura se encuentran manifestaciones materiales (cultura material) es decir los objetos físicos que el genio humano ha elaborado y desarrollado durante siglos, transformando los elementos naturales que su ecosistema le presenta, con la finalidad de facilitar su existencia y potenciar sus capacidades.<sup>2</sup>

Muchas veces la importancia de los objetos la otorga una cultura de elite denominándolos como artísticos, históricos, etnográficos, efímeros; inscritos en el corpus de Patrimonio Cultural.

Sin embargo para los restauradores, el nivel en que se colocan los objetos culturales o de arte toman otra forma, en tanto que se conciben como piezas museables sin importar muchas veces su procedencia o uso. El reto a vencer es estabilizarlos para que puedan ser exhibidos.

Año tras año los retos en el mundo de la conservación, son distintos y complejos; ahora no es posible tratar solamente la materia (esto es deterioro y materiales de construcción), sino que es importante conocer al objeto en todas sus modalidades: manufactura, destino, uso, significado; de esta manera se conserva al objeto con todas sus características extrínsecas e intrínsecas, lo que apoyará al buen entendimiento dentro de una exposición museográfica.

Tal es el caso de la colección de coronas de profesión procedentes del Museo de Arte Religioso de Santa Mónica, ejemplo importante de la vida conventual femenina, como resultado del sincretismo religiosos del Virreinato de la Nueva España.

Su importancia reside en que son:

Ejemplos ubicados en el terreno histórico, que si bien corresponden a una orden religiosa, época y procedencia distinta... son de gran interés, por ser únicas en su especie por su técnica de manufactura y diseño<sup>3</sup> que se conoce de manera tangible. Además de tener una carga iconográfica importante, se trata de una representación plástica significativa de flora.<sup>4</sup>

Entender la problemática de conservación, la importancia de las obras y su significado, dieron la pauta para la metodología a seguir.

## **Diseño del proyecto**

Antes de comenzar el tratamiento de la colección, fue necesario crear un proyecto específico, mismo que contó con la caracterización del problema y un estimativo en costo y tiempo. De esa manera se obtuvo una partida presupuestal asignada exclusivamente para la colección de coronas. El Diseño del Proyecto contó con:

Presentación  
 Justificación  
 Antecedentes  
 Objetivos particulares  
 Objetivos por áreas  
 Presupuesto de trabajo  
 Resultados esperados por año (etapas de realización)  
 Personal participante  
 Requerimientos materiales y equipo  
 Cronograma  
 Impacto del proyecto

Con los rubros expresados, se clarificaron las ideas para obtener la aprobación institucional y así llevar a cabo las fases de trabajo.<sup>5</sup>

### **Fases de trabajo**

Recopilación de datos: se refiere a la búsqueda de materiales escritos y visuales que apoyaron al área de historia, tecnología y conservación. La búsqueda se realizó en: fototecas, archivos documentales, hemeroteca e historia oral, obteniéndose los siguientes resultados

Fototecas AGN, CNMH	Imágenes de época de la exclaustación donde algunas piezas se observan completas.
Archivos documentales (varios)	Bibliografía específica y general que podía asociarse a la problemática. Documentos que mostraban imágenes de las coronas
Hemeroteca	Referencias históricas de la época de la exclaustación del convento
Historia oral: 1) Congregación Agustina de Santa Mónica, Puebla 2) Ceriescultor Bartolomé Hurtado en Salamanca, Gto. 3) Pequeña empresaria Maria Luisa Pucheu, D.F.	conocer uso, significado e historia de la congregación tecnología aplicada para las esculturas de cera metodología para la fabricación de flores





Figura 1 - Archivo AGN, colecc. Díaz, 1935-1940?.

Corona con flores de capullos de mariposa y remate con virgen.

Recolección de muestras: entre los objetivos que tenía el proyecto estaba conocer el material empleado para la fabricación de las coronas, por lo que se procedió a la recolección de tela, papel, rellenos, metal de base, así como materiales conexos, de los cuales se obtuvo la siguiente información.

Fibras utilizadas para telas, papel y rellenos	Algodón, seda, fibras sintéticas
Metal de base	Soldadura de plomo y fierro
Aprestos y ceras	Almidón, cera de abeja, parafina
Pigmentos o colorantes	En proceso de examinación

Registro fotográfico y video: el registro cuidadoso de cada flor que lleva cada corona, resultó de gran apoyo al conocimiento taxonómico de la flora ornamental, pero es indudable que la fotografía fue un elemento básico para el proceso de restauración.

Por otro lado el video es un documento importante de tipo antropológico que muestra una sociedad cerrada en vías de posible extinción, como lo es el monacato femenino. Los temas didácticos de florería en tela y ceriescultura, por su parte, son procesos productivos y tecnológicos poco conocidos (Fig. 2).



Fig. 2 - Archivo CNCPC. Entrevista con Sor Rosa del sagrado Corazón.  
Convento de Santa Mónica, Puebla, 2004.

Tomas radiográficas: el empleo de la radiografía para la conservación es una herramienta importante, tanto para el conocimiento del estado material de cada corona, como para entender la tecnología empleada en la fabricación de flores, así como en las figurillas que adornaban las piezas (Fig. 3).



Fig. 3 - Archivo CNCPC. Radiografía de la corona de rosas con ángel.

Diseño de historia clínica: tiene por objetivo el levantamiento de datos de cada espécimen, estado de conservación, tratamiento efectuado, así como imágenes antes y después de su restauración, anexando la imagen radiológica.

Restauración: tuvo por objetivo volver legible y poner en valor estético, histórico e iconográfico cada corona; su acción fue directa y se aplicó de manera específica para cada pieza (Fig. 4 y 5).



Fig.4: Archivo CNCPC. Corona azahares. Antes de la restauración.



Fig. 5: Archivo CNCPC. Corona de azahares. Después de la restauración.

Colocación de soporte museográfico: se ha observado que existe un alto porcentaje de deterioro de obras en exhibición por montajes inadecuados, debido al desconocimiento del comportamiento de los materiales constitutivos y la fragilidad de acuerdo al diseño. En el caso concreto de esta colección la mejor solución fue usar el sentido común de acuerdo al deterioro que presentaban. Se diseñaron bases de acrílico, las cuales evitan el contacto directo con la pieza a la vez que facilitan su manipulación, para su exhibición (Fig. 6).



Fig. 6 - Archivo CNCPC. Corona de azahares. Sobre base de acrílico.

### **Tratamientos de restauración de las coronas**

Es importante señalar que para el tratamiento de cada corona fue importante la triangulación de los datos obtenidos en gabinete: imágenes fotográficas, documentos escritos, conocimiento de tecnología; que aunada al levantamiento de datos del estado de conservación y las placas radiográficas, fueron un apoyo para una óptima restauración, acorde a cada caso. A continuación se expondrán los deterioros encontrados, así como los tratamientos efectuados por materiales de manufactura.

Metales: de acuerdo a los resultados del análisis el metal base para la manufactura de las coronas, estaba constituido por alambres de fierro galvanizado, unidos entre si por soldadura de plomo. Los deterioros más comunes encontrados en las piezas fueron: ligeras oxidaciones, deformaciones, desprendimiento de soldadura. Hubo un caso en el que se tuvo debilitamiento de alambre por fallas en el trefilado (manufactura del hilo).

Se procedió a la limpieza de óxido por medio de hexametáfosfato<sup>6</sup> de sodio al 3%, unión de piezas con soldadura en caliente de plomo, impregnación de ácido tánico<sup>7</sup> al 3% para estabilizar el material, por ultimo la colocación de un barniz ligero de paraloid B72<sup>8</sup> al 2% y en algunos casos se instaló nuevamente papel en aquellas coronas que lo llevaban originalmente (Fig. 7 y 8).

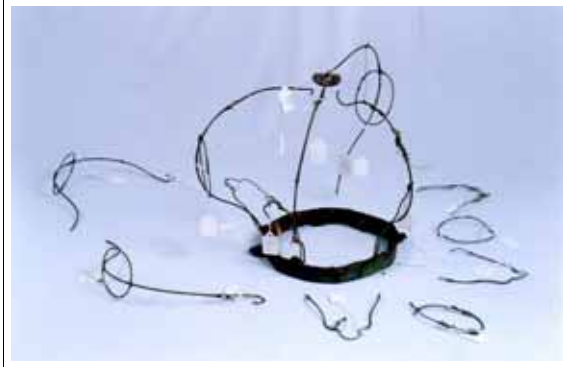


Fig. 7: Archivo CNCPC. Desmontaje de base metálica para su restauración.



Fig. 8: Archivo CNCPC. Proceso de unión de base metálica por medio de soldadura.

Telas: en la mayoría de las coronas, las flores eran de tela, que en su mayoría presentaban polvo, deformaciones, decoloración y un caso de desgarramiento en el caso de seda. Se llevaron a cabo dos tratamientos distintos, según el caso.

1. Previo lavado en húmedo, se utilizó una mezcla de metocel,<sup>9</sup> almidón<sup>10</sup> de arroz, Polietilenglicol 200<sup>11</sup>; aplicada por inmersión, lo que otorgó cierta flexibilidad – consolidación a las fibras y firmeza de manera simultánea a los pétalos (Fig. 9).



Fig. 9: Archivo CNCPC. Comparativo de guías de flores de tela de algodón antes y después del proceso de restauración.

2. En el caso de la corona con flores de seda, fue necesaria la colocación de un reentelado que le otorgara fuerza y le otorgara nuevamente la forma a los pétalos, para lo cual se usó quitina<sup>12</sup> al 1%. Cabe destacar que ambos tratamientos son productos ideados y probados en México, en la CNCPC. Fig. 10 y 11.



Papel: básicamente empleado en hojas, mismas que presentaban deformación de plano, decoloración y suciedad. Se llevó a cabo limpieza con hisopo y alcohol, para luego colocarles soportes de papel japonés, teniendo como adhesivo mowital<sup>13</sup>, lo que otorgó suficiente firmeza.

Capullos de mariposa: presentes en una sola corona, tanto para la manufactura de flores como de hojas. El problema que presentaban era deformación y polvo acumulado. En este caso se sometió a limpieza con agua alcohol 1:1, con hisopo rodado, secado por peso y en algunos casos de rasgaduras, refuerzos de papel japonés con mowithal.

Ceras: presentes como azahares solamente fue necesario hacerles limpieza en seco con bencina.<sup>14</sup> En las figurillas de remate, que tenían faltantes de un 60% a un 10% se llevó a cabo la reconstrucción teniendo bases fotográficas y por anastilosis, empleando la técnica de modelado, vaciado y unión por temperatura. (Fig. 12 y 13).



Fig. 12: Archivo CNCPC. Figurilla de remate en cera, antes de la restauración.



Fig. 13: Archivo CNCPC. Figurilla de remate en cera, después de la restauración.

### Herramientas para la fabricación de las flores

Un elemento importante en este proyecto fue entender la tecnología empleada para la creación de las coronas, por lo que se llevó a cabo una exhaustiva búsqueda bibliográfica. En el caso específico de las flores se tuvo el afortunado hallazgo en el almacén del museo de una caja con los moldes originales para la realización de las flores; además de la suerte de encontrar una fábrica familiar que funciona desde el siglo XIX y que emplea herramientas similares. Entremezclando conocimiento y piezas apoyó la teoría de la tecnología dentro del convento en el que se fabricaron las coronas.

Las herramientas fueron analizadas según su tipología, encontrándose cortadores de flores y hojas, acocadores, planchadores y grabadores.

Afortunado fue también el estado de conservación en el que se encontraban, pues solo presentaron oxidación superficial. Por tratarse de óxido de hierro, se procedió a la limpieza con hexametáfosfato de sodio al 3% con ayuda de lijado y empleo de bisturí en algunas zonas. Posteriormente se impregnaron de ácido tánico al 3% para estabilizar el material. Por último se colocó un barniz ligero de protección con paraloid al 2% (Fig. 14).



Fig. 14: Archivo CNCPC. Tratamiento de la herramienta para la manufactura de flora artificial.

## Conclusiones

La colección de coronas de profesión de monjas, perteneciente al Museo de Arte Religioso Ex-Convento de Santa Mónica, estado de Puebla, México, puede determinarse como Monumento Histórico,<sup>15</sup> ya que cumple con los conceptos de: 1) valor histórico, en tanto que se encuentra en un monumento histórico y estuvo en interacción en la historia religiosa femenina en México. 2) por época, valoradas según el periodo histórico como antigüedades. 3) son obras auténticas legitimizadas desde su expropiación, veraces en tanto que existen testimonios fotográficos de época. 4) son raras, poco comunes, se trata de casos excepcionales. 5) de calidad técnica, como reminiscencia de una tecnología en vías de extinción. 7) con una calidad estética, sustentada por la carga iconográfica, que bien puede categorizarse como bellas.

Por todo ello es que valió la pena ejercer un proyecto que aunara la mayoría de elementos que sustentaran la restauración.

Si bien la restauración de esta colección fue un reto a vencer dadas las características materiales, las discrepancias en estado de conservación, y la ausencia de casos registrados, fue posible solucionar los problemas gracias a la experiencia en el área de restauración en diferentes ámbitos (textiles, metales, etnográficos), pero siempre pensando en una unidad para cada caso.

Es importante señalar la importancia de tomar en cuenta, para la restauración de cada obra en particular, no sólo restituir el valor estético, sino recobrarle los valores extrínsecos e intrínsecos y otorgarle una lectura coherente que facilite su unidad como objeto con valor plástico, científico, tecnológico, representante de un período histórico, de un sector social con un valor sentimental.<sup>16</sup>

Sea pues este caso de utilidad para colegas restauradores, con inquietud de interrelacionarse con sus futuros casos de estudio.

## Bibliografía

CALVO, ANA. *Conservación y restauración. Materiales, técnicas y procedimientos de la A a la Z*. Grafos, España, 1997.

ESPARZA, L. José, Isabel FERNÁNDEZ. *La cera en México. Arte e historia*, Banamex, México, 1994.



- GETTENS, J. Rutherford, "Productos de alteración mineral en objetos metálicos antiguos", *Centro Latinoamericano de Estudios para la Conservación, Restauración de los Bienes Culturales*, UNESCO, Churubusco, México, 1969.
- MAYO, P, Lilia. *Florería Artificial y otras manualidades*, Litografía Regina de los Ángeles, México, 1975.
- MIRANDA, H. Susana, y Gloria Martha SÁNCHEZ V.. *Conservación de textiles y cordelería prehispánica, cuevas "El Gallo" y "La Chaguera", Ticuman Morelos*. Tesis de Licenciatura ENCRYM, México, 1996.
- MONTERO, A. Alma, *Monjas Coronadas*, CNCA, México, 1999.
- MONTERROSA, P, Mariano, *Manual de símbolos cristianos*, SEP, México, 1979.
- MORALES, J.P, Luis M, *Diccionario de iconología y simbología*, Taurus. Madrid, España, 1986.
- MURIEL, J, RUIZ.G.R, *Monjas Coronadas*, Artes de México, 1960.
- MURIEL, Josefina, *Conventos de monjas en la Nueva España*, Santiago, México, 1946.
- PERDIGÓN, C, J, Katia, *Identificación y evaluación de metales arqueológicos. (coronas de monjas del siglo XIX del Ex-Convento de la Encarnación)*, tesis profesional, ENCRM, 1994.
- Los que curan a los santos. Un estudio antropológico de los restauradores del Centro Churubusco y su relación con los objetos de culto*, Tesis de Maestría en Antropología Social, ENAH, 1999.
- [www.turista.com.mx/puebla/modules.php?name=New&file=article&sid=43](http://www.turista.com.mx/puebla/modules.php?name=New&file=article&sid=43)
- [www.inah.conacyt.mx/docsinah/catalogo/indices/indgrup.htm](http://www.inah.conacyt.mx/docsinah/catalogo/indices/indgrup.htm)
- [www.inah.gob.mx/muse3/htme/mulo2101b.html](http://www.inah.gob.mx/muse3/htme/mulo2101b.html)

#### Notas:

1. Como un seguimiento a lo presentado en el Primer Congreso Latinoamericano de Restauración de Metales, realizado en Santiago de Chile en abril del 2003.
2. Ricardo Mejía Falcón, "Reconceptualización de una Colección de Acuarelas del Museo de Historia Natural Alfredo Dugés", Tesis para optar por la licenciatura de la ENCRYM (en proceso)
3. En el que se incluye tamaño, texturas, colores, entre otros.
4. Perdigón Castañeda Judith Katia, "La conservación de coronas de monjas de la época del Virreinato de la Nueva España", Primer Congreso Latinoamericano de restauración de metales, Santiago de Chile, 2003, p. 7.
5. Para mayor especificación de estos puntos remítase a la ponencia, "la conservación de coronas...".
6. Hexametafosfato de sodio o calgon, ablandador de depósitos calcáreos.
7. Ácido tánico o ácido gálico, tanino. Estabilizador de fierro.
8. Copolímero de metacrilato empleado en solución.
9. Metil celulosa o metocel, se obtiene a partir de la celulosa.
10. Almidón, polisacárido de alto peso molecular, sustancia hidrocarbonada presente en vegetales.
11. La estructura molecular del polietilenglicol se caracteriza por su gran número de enlaces éter y grupos hidroxiterminales. De fórmula  $\text{HOCH}_2(\text{H}_2\text{COCH}_2)_n \text{CH}_2\text{OH}$ .
12. Quitina, polisacárido de origen natural de PH 7 con densidad de 1.1.  
Mowital, polímero termoplástico formado mediante la unión de alcohol polivinílico y el butiral.
13. Bencina o gasolina, disolvente de tipo industrial.
14. Según la Ley mexicana sobre Monumentos y Zonas Arqueológicas y Artísticas e Históricas de 1972.
15. Perdigón Castañeda Judith Katia, "Los que curan a los santos. Un estudio antropológico de los restauradores del Centro Churubusco y su relación con los objetos de culto, Tesis de Maestría en Antropología Social, ENAH, 1999. p. 191.



**Restauração de um teodolito astronômico da coleção do  
Museu de Astronomia e Ciências Afins.**

Marcus Granato, Luiz R. M. de Miranda - Brasil



## **RESTAURAÇÃO DE UM TEODOLITO ASTRONÔMICO DA COLEÇÃO DO MUSEU DE ASTRONOMIA E CIÊNCIAS AFINS - MAST- (BRASIL)**

Marcus Granato

Museu de Astronomia e Ciências Afins, Rua General Bruce 586, São Cristóvão, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; marcus@mast.br.

Luiz R. Martins de Miranda

Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ.

### **RESUMO**

Esse trabalho apresenta um estudo de caso de restauração de instrumentos científicos de valor histórico a partir de uma tese de doutoramento que culminou no estabelecimento de um procedimento para esse tipo de intervenção em objeto cultural. Um teodolito astronômico, fabricado por Brunner Frères (Paris, final do século XIX), e pertencente à coleção do Museu de Astronomia e Ciências Afins, foi selecionado para o estudo. A partir de uma ampla pesquisa histórica, sobre a utilização desse instrumento e sobre seu fabricante, e da caracterização do objeto, em termos de composição dos materiais constituintes e de seu funcionamento, foi desenvolvido o processo de intervenção, dividido em cinco etapas principais: desmontagem, conservação de um grupo de peças, restauração do grupo complementar de peças, tentativa de substituição das peças ausentes e remontagem. O resultado foi positivo e o procedimento deverá ser utilizado em outros objetos da coleção.

**Palavras chave:** instrumentos científicos, restauração, história das ciências.

### **ABSTRACT**

This paper presents a case study into the restoration of scientific instruments of historic value. It is based on a doctoral thesis which culminated in the establishment of a procedure for this type of intervention on cultural objects. An astronomical theodolite made by Brunner Frères (Paris, end of 19th century) belonging to the Museu de Astronomia e Ciências Afins collection was selected. A broad-based historical study was made into the use of this instrument, its manufacturer, as well as a characterization of the object in terms of the composition of its materials and how it works. This served as the basis for the development of an intervention process divided into five main stages: disassembly; conservation of a set of pieces; restoration of the complementary set of pieces; attempt to replace missing pieces; and reassembly. The result was positive and the process should come to be used on other items in the collection.

**Key-words:** scientific instruments, restoration, history of science

## **1 - INTRODUÇÃO**

Os bens culturais são o produto e o testemunho das tradições e realizações intelectuais do passado e, dentre eles, as coleções de instrumentos científicos históricos constituem-se em testemunhos dos mais significativos do campo da história da ciência.

No Brasil, o MAST tem sob sua guarda uma coleção de instrumentos de valor histórico que documenta um período importante da história das ciências no Brasil, sendo uma das mais importantes do gênero. É composta por 1600 objetos que pertenceram, em sua maioria, ao antigo Observatório Nacional e que foram utilizados em serviços e pesquisas de grande importância para o país como a determinação e a transmissão da hora oficial do país, a previsão do tempo, as efemérides astronômicas, a demarcação das fronteiras brasileiras, o mapeamento magnético do solo brasileiro e outros.

Os instrumentos pertencem em sua maioria aos séculos XIX e início do XX. Entretanto, algumas das peças esteticamente mais interessantes, como o quadrante de J. Sisson e o teodolito de G. Adams, remontam ao século XVIII. A coleção é extremamente rica e pode ser comparada às grandes coleções do mundo desse tipo [1]. Uma grande parte dos objetos relaciona-se a astronomia, topografia, geodésia, geofísica, meteorologia, metrologia, medida de tempo e ótica. Esses instrumentos são típicos desse tipo de instituição, mas a coleção também ilustra outras áreas das ciências como a eletricidade, o magnetismo e a química. Apresentam-se, em geral, em bom estado de conservação [2], apesar do museu situar-se numa cidade à beira mar e com condições de clima tropical. Por outro lado, alguns poucos objetos necessitam de restauro, determinando o desenvolvimento de procedimento de intervenção compatível com os códigos de ética de restauro internacionais.

## **2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

### **2.1- Caracterização do Objeto Selecionado**

O passo inicial para a caracterização do instrumento científico selecionado foi a sua desmontagem. Os objetivos que nortearam essa etapa do trabalho foram:

- separar peças para realização de análises não destrutivas visando definir a composição dos materiais constituintes e das camadas de produtos de corrosão;
- avaliar o processo de desmontagem e coletar informações sobre o instrumento por observação visual;
- realizar medições de espessura da camada de verniz nas peças do instrumento.

Para definir a composição metálica do objeto selecionado para estudos foram utilizadas duas técnicas não destrutivas: a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando a técnica de Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS), e a análise de microestrutura por microscopia ótica, através da técnica de metalografia. Neste último caso, foram produzidas réplicas metalográficas de superfícies selecionadas para a análise. As peças do instrumento analisadas pela primeira técnica foram diferentes das analisadas com a segunda, já que as limitações, para cada técnica, nas dimensões da amostra a ser analisada não o permitiram.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi um LEO S440 equipado com sistema de análise química pontual por Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS), modelo Link ISIS L300 com detetor de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II, com resolução de 133eV para 5,9keV e resolução espacial de 1 a 2µm de área e 1,5 a 5µm de profundidade, dependendo das características do feixe e da densidade da fase analisada.

As imagens microscópicas produzidas no MEV foram geradas por detetor de elétrons retro-espalhados (BSD), que produz níveis de coloração cinza proporcionais ao peso atômico médio do material analisado; assim, quanto maior o seu peso atômico, mais claras as fases aparecem na imagem. Não houve recobrimento das amostras, o feixe operou em 20kV e a corrente do filamento foi de 1200pA. Para as análises quantitativas o banco de dados quantitativos foi calibrado com cobalto até obter contagens indicativas de feixe eletrônico estável.

As análises foram gentilmente realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica, situado no Setor de Caracterização Tecnológica e Ambiental (SCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT). A seleção das peças para análise teve por critérios as dimensões dos objetos, em vista da limitação da câmara do MEV (9,0x4,0)cm e a localização das peças, se na superfície externa do instrumento ou como componente interno.

A observação da microestrutura das demais peças selecionadas foi realizada através de réplicas metalográficas, pois apresentavam dimensões incompatíveis com a câmara do MEV. As réplicas foram produzidas no MAST e as observações ao microscópio ótico realizadas no laboratório do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (COPPE/UFRJ).

Após a preparação da superfície para a obtenção da réplica foi utilizada película plástica, basicamente formada por uma folha (base) de alumínio, revestida num dos lados por uma película de acetato. A imagem da estrutura foi obtida da seguinte forma: aplicaram-se algumas gotas de solvente sobre a camada de acetato e esta foi em seguida pressionada contra a superfície. A película foi então fixada à superfície através de fita adesiva, onde permaneceu por cerca de 15-20 minutos. A fita foi então retirada e a película pode ser destacada da superfície da peça para em seguida ser fixada sobre uma lâmina de vidro. A réplica então pode ser levada ao microscópio ótico para avaliação.

## 2.2 - Pesquisa Histórica

A pesquisa sobre os aspectos históricos relacionados ao objeto de estudo utilizou fontes diversas para obtenção de informações. Um amplo levantamento bibliográfico foi realizado em bibliotecas especializadas (*Istituto Museo di Storia della Scienza/ Florença, Fondazione Scienza e Tecnica/ Florença, Musée des Arts e Métiers/ Paris, Boerhaave Museum/ Leiden, Science Museum/ Londres, National Maritime Museum/ Londres, MAST/ RJ, Biblioteca Nacional/ RJ, Observatório Nacional/ RJ*) onde foram encontradas referências bibliográficas que sintetizavam grande número de informações de interesse. Assim, em relação ao fabricante, ao funcionamento do instrumento, sobre a história do desenvolvimento técnico de instrumentos similares e sobre os processos de produção de ligas metálicas no período histórico de interesse as fontes foram bibliográficas.

Em relação ao histórico de utilização do instrumento, foi realizado um levantamento de fontes primárias nos seguintes arquivos históricos:

- Arquivo do Observatório Nacional sob guarda do MAST:  
Ofícios Remetidos dos anos de 1890 a 1904, 1907 a 1921, 1923 e 1925 a 1931;  
Ofícios Recebidos dos anos de 1890 a 1896, 1901 a 1921;
- Arquivo Lélío Gama sob guarda do MAST, entre 1923 e 1930;
- Ministério das Relações Exteriores, relatórios de atividades do Ministério entre 1895 e 1900, disponível na homepage da Chicago University;
- Ministério da Agricultura, relatórios de atividades do Ministério entre 1860 e 1960, disponível na homepage da Chicago University;
- Ministério do Império, relatórios de atividades do Ministério entre 1832 e 1888, disponível na homepage da Chicago University;
- Biblioteca Nacional, busca pelos relatórios das comissões de limites;;
- Arquivo Histórico do Ministério das Relações Exteriores, Palácio do Itamarati, Rio de Janeiro;
- Arquivo Nacional.

Finalmente, foi realizada uma ampla pesquisa na internet sobre o tema. A partir da documentação, foi analisado o seu conteúdo e destacadas as informações consideradas de interesse para o estudo, que estão resumidas no texto apresentado.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 – Caracterização dos materiais

##### 3.1.1 - Análises por microscopia eletrônica de varredura

Após a desmontagem do instrumento foram selecionadas algumas peças para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O objetivo das análises foi determinar, de forma não destrutiva e sem provocar danos às peças, a composição dos materiais constituintes e avaliar a morfologia da superfície. Foi utilizada a técnica de Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) para análise da composição e o detector de elétrons retroespalhados (*backscattered electron detector* – BSD).

Os resultados obtidos a partir da observação e análise são os seguintes: o material constituinte de um grupo de peças é uma liga de cobre, o latão (Cu - Zn), apresentando inclusões contaminantes com forte presença de chumbo. Pequenas quantidades de chumbo são adicionadas a alguns latões para melhorar a maquinabilidade [3].

Os resultados das microanálises realizadas em várias partes da superfície. Apresentou valor médio de **68,7%** de cobre e **31,3%** de zinco, composição bastante aproximada à do latão comum (70% e 30% respectivamente).

A consulta ao diagrama de fases das ligas Cobre/Zinco [4] permite constatar que na composição determinada pela análise realizada encontra-se apenas uma fase que se denomina de fase  $\alpha$ , constituindo-se na solução sólida do zinco na matriz de cobre e confirmando os resultados obtidos. Esse tipo de liga de cobre é muito adequado para trabalho a frio, como a trefilação, sendo em geral produzido a partir dos metais componentes em sua forma purificada [5].

Um outro grupo de peças apresentou aspecto diverso, mais avermelhado, indicando a possibilidade de serem fabricadas em bronze. As mesmas análises

demonstraram a existência de duas fases. A matriz e a segunda fase a apresentaram, respectivamente, as seguintes composições médias: 86% (Cu), 4% (Zn), 10% (Sn); 65% (Cu), 1% (Zn), 34% (Sn). O resultado médio da liga foi de 85% (Cu), 3% (Zn), 12% (Sn)

A aparente presença de chumbo permite levantar duas possibilidades; a primeira relacionada à adição voluntária, visando tornar a liga mais fácil de ser trabalhada mecanicamente e a outra relacionada a impurezas presentes no zinco, adicionado para produzir a liga desejada. Sugere-se que a presença de chumbo nesta amostra deve estar em menor quantidade que nas duas outras.

A fase predominante encontrada nas análises microscópicas realizadas deve se constituir na fase  $\alpha$ , que é uma solução sólida de estanho na matriz de cobre. A estrutura cristalina é cúbico de face centrada, representada por cristais mistos de cobre com baixo teor de estanho. A estrutura cristalina do cobre permite dissolver até 14,2% de estanho sem alteração da mesma [6]. A cor da fase depende do teor de estanho, variando do vermelho associado ao cobre até o amarelo dourado. No caso em questão, estamos com teor de estanho que permitiu a obtenção da coloração dourada. A segunda fase, que se espalha pela matriz, apresenta um teor bem mais elevado em estanho, resultando numa maior resistência à corrosão e permitindo a obtenção de alto grau de polimento. Essa nova fase ( $\beta$ ), apresenta estrutura cristalina hexagonal compacto.

A adição de zinco não altera a ordem cristalina na matriz do bronze, pois seu comportamento em relação a esse aspecto é similar ao do estanho. A adição de zinco ao bronze destina-se a melhorar a maleabilidade do produto [6].

### 3.1.2 – Réplicas Metalográficas

Quatro peças distintas foram separadas para produção de réplicas metalográficas, selecionadas a partir da importância estrutural de suas dimensões, de tal forma que permitissem a aplicação da metodologia de obtenção das réplicas, e da possibilidade de encontrar diferentes materiais. As peças selecionadas foram a parte superior do disco horizontal, a haste central de sustentação do instrumento, o tubo de luneta e o contra-peso.

A análise das imagens obtidas (**Figura 1 a, b, c e d**), como verificado em imagens encontradas em bibliografia específica de amostras desse tipo de liga de cobre [5, 7, 8, 9], permite supor que o material constituinte das peças foi o seguinte:

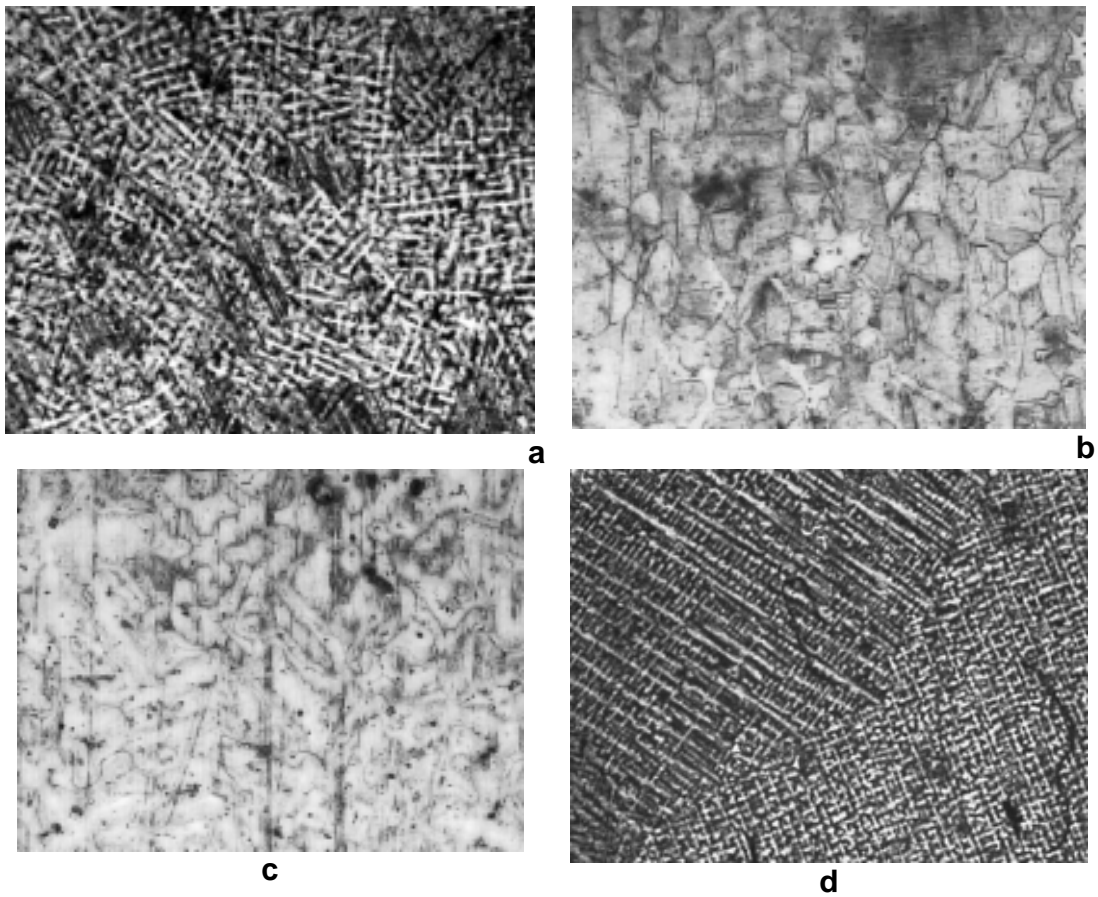
- Contra-peso - bronze, Nos bronzes fundidos aparece freqüentemente a forma de crescimento cristalino em dendritas e o tipo de peça analisado (contra-peso) pode ter sido produzido pela fundição de bloco seguida de usinagem para obtenção do formato final desejado [10].
- Tubo de luneta - latão (fase  $\alpha$ ). A entrada dos átomos de zinco, maiores do que os do cobre, na rede do cobre, promove uma deformação na matriz original, responsável pelo aumento na dureza da liga resultante [8]. O tipo de microestrutura observada permite supor que o metal passou por um processo de recozimento para alívio de tensões [10].



- Haste central – latão.

- Círculo horizontal – bronze. O tipo de crescimento dendrítico permite supor que a peça foi obtida pela fundição e posterior usinagem de bloco de bronze.

A análise dos resultados apresentados mostra que o instrumento possui peças fabricadas em materiais diversos, sendo as ligas de cobre (latão e bronze) a quase totalidade. A exceção fica por conta do suporte central, do eixo do círculo vertical, que deve ser constituído de aço carbono, e dos círculos graduados, que devem ser em liga de prata.



**Figuras 1 (a, b,c e d)** – Micrografias das réplicas metalográficas (contra-peso, tubo de luneta, haste central e círculo horizontal), aumento de 25x.

### 3.2 – Contextualização histórica do objeto

#### 3.2.1 – O Fabricante (casa Brunner)

Os fabricantes de instrumentos científicos entre os séculos XVII e XIX formavam um grupo seleto de artesãos que orgulhava-se de produzir instrumentos belos e funcionais. Brenni publicou um trabalho [11] apresentando a trajetória da família Brunner na fabricação de instrumentos científicos. As palavras da Comissão

de Fabricantes Franceses de Instrumentos resumem o julgamento vigente sobre os objetos que foram exibidos pelos irmãos Brunner na exposição de Paris de 1867.

*“Pour la construction des instruments de précision, construction et fini, c’est la maison Brunner frères qui peut prendre le premier rang”.*

De fato, a qualidade e elegância de seus instrumentos, a precisão de suas escalas gravadas e a exatidão de suas partes mecânicas representaram os padrões mais elevados da atividade francesa nessa área.

Johann Jakob Brunner (1769-1850) foi um respeitado serralheiro da vila suíça de Balsthal no Cantão de Solothurn. Um de seus filhos, Johann Josef Brunner (1804-1862), tornou-se um famoso fabricante de instrumentos em Paris. Em 1853, Jean Brunner tornou-se *artiste adjoint* do *Bureau des Longitudes*. Foi uma grande honra, pois somente os melhores fabricantes poderiam esperar ser designados por essa prestigiosa instituição. Logo antes de sua morte Jean Brunner participou e foi premiado em várias exposições, por exemplo a Exposição Universal de Londres (1862), expondo, além de vários instrumentos de topografia e de ótica, um círculo meridiano (42cm) fabricado para o vice-rei do Egito. Morreu no mesmo ano e seus filhos Émile (1834-1895), que foi diretor da firma por alguns anos, e Léon (1840-1894) continuaram suas atividades. O nome oficial da firma se alterou para **Brunner Frères** e os dois irmãos trabalharam muito juntos, seguindo a tradição de seu pai. Em 30 anos de atividades, os irmãos Brunner continuaram a inventar, desenvolver e aprimorar instrumentos astronômicos, de topografia e de Geodésia. Os irmãos Brunner fabricaram alguns dos melhores instrumentos de astronomia franceses, localizados nos Observatórios de Paris, Nice, Toulouse, Lisboa, Cairo, Lion, Argélia etc. Desses instrumentos, um dos mais importantes era o grande círculo meridiano para o Observatório de Nice (abertura de 20cm, distância focal 320cm), instalado em 1887. Léon Brunner morreu em 1894 e seu irmão Émile um ano mais tarde. Infelizmente eles não deixaram sucessores e a firma assim desapareceu.

### 3.2.2 - A utilização do Instrumento e sua Importância Histórica

O teodolito selecionado para o estudo de caso deve ter sido comprado pelo Observatório entre 1865 e 1890, mas não foi encontrado qualquer testemunho documental que identificasse a data exata de encomenda, da compra e da chegada do instrumento ao Brasil. A documentação analisada até permite identificar essas datas para alguns instrumentos, inclusive pertencentes à casa Brunner Frères, mas não é possível correlacionar a esse instrumento estudado.

A leitura dos documentos que fazem referência a instrumentos do Observatório, pesquisados nos diversos arquivos históricos, permite constatar que a instituição emprestava com muita frequência esses objetos para outras repartições e instituições, tanto no período do Império quanto na República. As finalidades eram as mais diversas e o trecho de documentos citado a seguir permite essa constatação.

Documento [12] datado de 20/10/1904, ofício do Imperial Observatório, referente a solicitação *“para que seja posto temporariamente á minha disposição o theodolito fotografico de Laussedat, pertencente ao Observatório, e cedido ao Ministério das Relações Exteriores para trabalhos da Comissão de limites com a Republica Argentina. Este instrumento acha-se actualmente nessa Secretaria, e é destinado á Commissão de Limites com a Bolívia. Esta repartição precisa do mesmo instrumento para executar um trabalho de levantamento photo-topographico, e logo*

*que este for concluído, será o referido theodolito restituído ao Ministério das Relações Exteriores.” Assinado: “L. Cruls”. Direcionado: “Exm<sup>o</sup> Snr. Visconde de Cabo Frio”.*

Aparentemente, o Observatório funcionava muitas vezes como depósito de instrumentos que eram solicitados por outras instituições para utilização. Por outro lado, alguns documentos encontrados mostram que o Observatório possuía uma oficina que fazia reparos em instrumentos e mesmo fabricava peças sob requisição de outras repartições.

Quanto ao teodolito de Brunner Frères, que constitui o foco principal de interesse, é difícil identificar nos documentos informações que possibilitem a correlação direta com o objeto, pois os mesmos são vagos em relação a detalhes que poderiam permitir essa identificação.

Por outro lado, a leitura do objeto, com base nos preceitos da cultura material, permite constatar, a partir de suas condições de desgaste e corrosão, principalmente nas partes que são mais sujeitas à manipulação, que o instrumento foi muito utilizado. Portanto, esse objeto teve amplo emprego e deve ter produzido dados importantes. Naqueles documentos em que ocorre a citação de um instrumento científico que tenha sido comprado, recebido, enviado para manutenção ou utilizado/emprestado, pouca informação sobre o mesmo está presente, quando muito o nome do instrumento, e com sorte o seu fabricante. Na maioria dos casos, nem mesmo o tipo do instrumento, se um teodolito repetidor ou portátil, é citado. Dessa forma, não é possível definir em que eventos o teodolito em análise foi utilizado. Serão aqui apresentadas, portanto, informações relacionadas a teodolitos fabricados pelos irmãos Brunner, que pertenceram ao Observatório e sua utilização em alguns eventos históricos importantes selecionados .

Comissão Astronômica da Secretaria de Estado dos Negocios da Agricultura, Commercio e Obras, 1876 a 1879 [13 e 14] – comissão formada em 11 de fevereiro de 1876 pelo Imperial Observatório do Rio de Janeiro e encerrada em fevereiro de 1879. A criação dessa comissão está relacionada à implantação do prolongamento da estrada de ferro Santos – Rio Claro. Aproveitando a necessidade de determinar as posições geográficas para a estrada de ferro, foi criada uma comissão de engenheiros e astrônomos para a realização concomitante de um vasto estudo científico. Verifica-se uma citação sobre a utilização de 4 teodolitos topográficos de Brunner [15] e de 1 teodolito de Brunner Frères [16]. O programa de trabalhos astronômicos e geodésicos da comissão está descrito a seguir:

Comissão Punta Arenas-Estreito Magalhães, uma das três comissões instituídas pelo Imperial Observatório do Rio de Janeiro para observação da passagem de Vênus pelo disco solar em 06/12/1882. As outras duas foram à Olinda - Província de Pernambuco e à Ilha de S. Thomaz (Antilhas). Organizadas durante a gestão interina de Luis Cruls no Imperial Observatório. Verifica-se uma citação sobre a utilização de um teodolito de Brunner [17] na Comissão Punta Arenas-Estreito Magalhães, na qual esteve à frente o diretor interino do Imperial Observatório Luis Cruls, auxiliado por seus ajudantes os 2<sup>o</sup> tenentes Eduardo Ernesto Midosi e Carlos de Castilho Midosi [18].

Comissão de Saneamento da Capital do Império – comissão organizada em 14 de agosto de 1886 pelo Ministério do Império, chefiada pelo engenheiro J. J. Levy

visando o melhoramento sanitário da capital do Império. Foi encontrada uma citação sobre a utilização de 2 teodolitos de Brunner nº 5 [19] em suas atividades.

Comissão de Limites Brasil / Guiana Francesa – comissão estabelecida em 1900, pelo Ministério das Relações Exteriores, para definição dos limites com a Guiana Francesa. Foi encontrada uma citação sobre a utilização de um teodolito astronômico portátil Brunner Frères [20] em suas atividades. A Comissão mista era destinada a dois fins: A Comissão pôde pouco fazer em relação à exploração dos rios, pois não dispôs dos recursos necessários para tal, mas foi bem sucedida na segunda tarefa devido à harmonia entre seus comissários e à sua prudência.

As informações aqui apresentadas demonstram que o teodolito estudado, ou instrumentos similares, foram utilizados em atividades historicamente importantes.

### 3.3 - Restauração

#### 3.3.1 – Diagnóstico

O aspecto do instrumento antes das intervenções caracterizava-se por vastas áreas totalmente desprotegidas da cobertura de verniz original. Nesses mesmos locais, os agentes ambientais determinaram o desenvolvimento de processos de corrosão generalizada, produzindo camadas de produtos de oxidação de cor marrom escura, típica do óxido de cobre.

Por outro lado, mesmo em algumas áreas ainda protegidas de verniz, observou-se a incidência de pontos de corrosão por pit, que se aprofundavam na matriz das ligas de cobre. Algumas peças apresentavam a cobertura de verniz intacta, com a superfície ainda protegida. Em pior estado de conservação estavam a coluna central de sustentação do instrumento, o contra-peso, o nível de bolha fixo e a luneta, entre outros. Verificou-se também a falta de algumas peças originais (nível de cavalete, a lente ocular, a lente objetiva e dois vidros jateados do círculo horizontal).

A partir da constatação de que várias partes do instrumento estavam em situação grave, podendo resultar em sua perda, decidiu-se intervir de forma mais profunda no objeto, caracterizando um processo de restauro. Esse processo foi dividido em 5 fases, a desmontagem de suas várias partes, a conservação das mesmas, a restauração daquelas peças que exigiam um tratamento mais intensivo, a substituição de peças originais ausentes e a remontagem.

#### 3.3.2 - Desmontagem

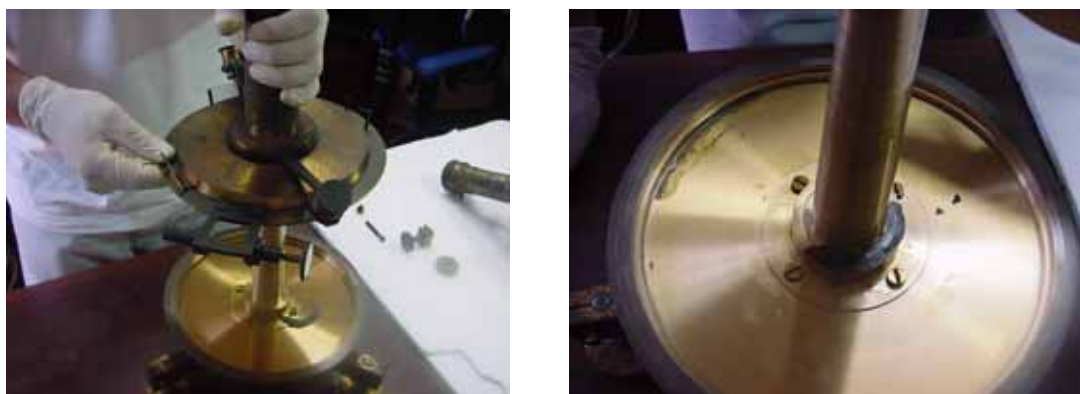
Antes de iniciada a desmontagem, foram colocadas placas de isopor para disposição das peças após o desmonte, de forma a protegê-las de impactos, permitindo também a sua ordenação seqüencial. As ferramentas a serem utilizadas na desmontagem foram separadas e providenciado o registro digital das imagens, além da gravação dessas informações no processo.

O processo de desmontagem foi dividido em 3 etapas, de acordo com as partes principais do objeto:

- a superior (luneta, o círculo vertical e um nível de bolha),
- a intermediária (haste central de sustentação do instrumento, a parte superior do disco horizontal e os microscópios de leitura desse disco ) e
- a inferior

Em toda essa fase foram separadas as diversas peças componentes das partes, identificadas, observadas, limpas e analisadas quanto à necessidade de restauro. Além disso, foram observados detalhes, marcas e inscrições que fossem de interesse para a pesquisa.

Algumas imagens apresentadas a seguir, são representativas desse processo. Na **Figura 2**, observa-se uma etapa da desmontagem da parte inferior, onde está sendo desmontado o círculo horizontal.



**Figura 2 (a e b)** – Retirada da parte superior do círculo horizontal através do cone central.

A **Figura 3** apresenta imagens da desmontagem da parte superior do instrumento, com a luneta sendo separada do círculo vertical.



**Figura 3 (a e b)** – Liberação da parte superior do círculo vertical onde se situa a luneta e da parte inferior do círculo vertical.

Após essa etapa podemos realizar algumas observações bastante interessantes. A análise do instrumento permitiu verificar que algumas intervenções anteriores foram realizadas. Observando a luneta do teodolito, comparando com os desenhos esquemáticos do instrumento e com o outro teodolito similar existente na coleção, verificou-se que foram realizadas duas adaptações *a posteriori* da fabricação, não sendo, portanto, partes originais do instrumento. A primeira foi a introdução de duas hastes metálicas, em forma de ponteira, sendo uma próxima à lente objetiva e outra na extremidade oposta do tubo da luneta. As duas ponteiras

estavam alinhadas e parafusadas no tubo de luneta. Observaram-se resquícios de pintura em cor branca nessas partes.

A segunda intervenção foi a introdução, na extremidade próxima à lente ocular e imediatamente conjugada ao parafuso de ajuste do foco da ocular, de uma peça em formato de mira, com regulagem por parafusos.

Verificou-se também que a tampa da luneta não deve ser original, pois o material parece ser diverso do restante do instrumento, de cor avermelhada, mais parecido com um bronze e possuindo soldas na parte interna que estão fora do padrão de qualidade do restante da peça. A tampa estava coberta por uma camada depositada especialmente para proteção da peça e não deverá ser tratada.

Durante o processo de desmontagem e avaliação das peças do teodolito verificou-se a presença de algumas marcas nas peças. A avaliação do círculo horizontal com lente de aumento permitiu descobrir a inscrição do fabricante, onde se lê:

*Brunner Freres à Paris N° 1*

A inscrição mostra que o instrumento foi fabricado em Paris, por Brunner Frères, e que se trata do teodolito de número 1. Por outro lado, foram encontrados em diversas oportunidades números marcados em peças do instrumento. No círculo vertical e em diversas outras peças da parte superior do objeto encontrou-se o número “5”. Examinando o outro teodolito da coleção, que é igual ao de estudo, verificou-se que o número marcado em suas peças é o número “6”. Conclui-se que o teodolito em estudo é composto por várias partes que não são originais do teodolito Brunner Frères N° 1. Portanto, depreende-se que o teodolito de número “1” poder ter sido intensivamente utilizado e, por conta disso, algumas partes foram danificadas, determinando que um outro teodolito idêntico fosse canibalizado, o de número 5, para reposição das peças necessárias. Outra conclusão possível é que foram enviados, talvez no mesmo lote, pelo menos seis teodolitos iguais ao estudado.

A observação visual do instrumento e a análise de suas partes permitiu verificar que estão ausentes o nível de cavalete, as lentes objetiva e ocular e dois vidros despolidos utilizados como anteparo para observação dos valores na leitura dos círculos graduados. As lentes e o cavalete são partes integrantes que comprometem a integridade do objeto, sem as mesmas não é possível considerar o instrumento completo, comprometendo irreversivelmente o seu funcionamento.

Várias peças do objeto encontravam-se em estados variados de comprometimento pela ação da corrosão. Aquelas partes relacionadas com a manipulação do instrumento para seu uso, como a haste central e a luneta, estavam em pior estado de conservação, sendo que a haste perdeu praticamente toda a cobertura de verniz. O nível de bolha fixo no instrumento também estava com a superfície bastante oxidada, mas a câmera de vidro estava preservada, assim como o líquido no seu interior. O contrapeso encontrava-se com corrosão pontual em toda a superfície, apesar do verniz estar preservado. O círculo horizontal estava bastante danificado e o vertical bem conservado, com o verniz protetor mantido.

O nível de bolha fixo no teodolito não é o original, já que o formato é ligeiramente diferente daquele apresentado **no projeto do instrumento [ ]**. Apesar das dimensões serem iguais às da peça original, verificaram-se diferenças na comparação com o nível existente no teodolito 1994/154, idêntico ao instrumento em

estudo. Os parafusos existentes na face inferior do suporte do nível não estavam faceando a superfície, indicando que não são os parafusos originais de fixação da peça. Uma análise mais atenta, com lupa, mostrou que o tubo de vidro do nível também é diferente daquele do teodolito 1994/154. A peça original deve ter sido danificada durante o uso e descartada, sendo substituída por outra similar. O estado das superfícies dessa peça sobressalente, bastante deteriorado, mostrou também que esta deve ter sido bastante manuseada, fato a que um nível fixo não deveria ser submetido.

Apesar desse nível não ser mais original, será mantido no objeto, pelo fato de fazer parte da sua história, tendo sido substituído enquanto o instrumento ainda estava em uso. Será realizado, no entanto, um registro na ficha do instrumento identificando essa peça como de substituição.

### 3.3.3 – Plano de Intervenção

Após a desmontagem do instrumento, as partes foram avaliadas de acordo com a necessidade específica de intervenção. Algumas peças exigem uma limpeza superficial que denominaremos conservação, outras ainda necessitariam de intervenções mais profundas, às quais denominaremos restauração e, finalmente, algumas peças estavam faltando no instrumento, determinando uma avaliação das possibilidades de substituição por réplicas.

As peças que necessitarem de conservação serão limpas com uma cera de proteção específica, muito utilizada pelos museus em geral e cuja composição é a seguinte: cera microcristalina (100g), cera de polietileno (25g) e aguarrás (250ml). As partes envernizadas não deverão ser enceradas, visto que a camada de verniz poderá ser comprometida.

As peças que serão restauradas, se possuírem resquícios de verniz, deverão ser limpas com solução de cloreto de metileno. Em seguida, deverão ser lavadas com água em abundância, para retirada da solução removedora anterior, e secadas. As partes oxidadas deverão ser tratadas para eliminação das camadas de produtos de oxidação utilizando processos mecânicos, como pastas de polimento e lixas de granulometria fina. Também poderá ser utilizado o bisturi, nos casos de corrosão pontual por pite ou localizada em áreas específicas que não justificarem o tratamento da superfície total da peça.

Aquelas peças que foram produzidas em torno mecânico e originalmente possuam as marcas de fabricação deverão ser tratadas no torno para eliminação das camadas de produtos de corrosão, de forma a restabelecer os círculos característicos.

Após a eliminação dos produtos de corrosão, as peças sem verniz deverão ser limpas com solução para remoção de gorduras (tricloroetileno) e em seguida protegidas por uma camada da cera citada anteriormente. Todas as peças que forem tratadas e possuírem proteção por camada de verniz deverão passar por uma fase final constituída da mesma remoção de gorduras e posterior e imediata aplicação de nova camada de verniz. Após a aplicação do verniz a peça deverá ser aquecida levemente em estufa (60°C) para acelerar a polimerização da resina. O verniz utilizado deverá ser o similar àquele empregado nos instrumentos desse período histórico.

Quanto às peças que estão ausentes, deverá ser avaliada a possibilidade de sua reprodução exata. Caso isso seja possível, as réplicas produzidas deverão ser marcadas de forma a permitir sua fácil identificação. Os materiais utilizados na fabricação deverão ser os mais próximos possíveis dos originais.

#### 3.3.4 – Conservação de Peças

O instrumento como um todo foi limpo e, paralelamente, foram identificadas as peças que exigiriam uma intervenção mais aprofundada. A primeira peça a ser tratada foi o círculo horizontal, que foi higienizado utilizando-se algodão e óleo fino (mamona). A parte inferior da peça necessitou apenas de limpeza e a escala de prata foi tratada observando-se em lupa, para que fosse assegurado que as marcas da escala não fossem danificadas. A parte de latão contígua à escala, onde se situa a marca do fabricante, estava escurecida por camada de oxidação superficial, que foi retirada na limpeza. A parte superior da base do círculo apresentava-se bem conservada, com exceção de uma área em um dos cantos do disco. Na base do disco inferior identificaram-se algumas áreas com oxidação superficial que foram apenas limpas.

Todas as peças do círculo horizontal foram limpas seguindo o mesmo procedimento (algodão e óleo). O sistema de chamada do círculo horizontal, o suporte do disco, a alma da coluna central de latão, os microscópios do círculo horizontal e seus suportes exigiram apenas limpeza geral. Por outro lado, o tripé de sustentação, o disco superior do círculo, algumas faces dos parafusos niveladores, os parafusos de fixação do círculo e a coluna central exigiram o restauro.

A parte superior do instrumento apresentou áreas que só necessitaram conservação. A retirada de peça do suporte de sustentação do círculo vertical somente foi possível com a utilização de um sacador, pois encontrava-se aderido fortemente ao eixo. Todo esse conjunto estava bastante bem preservado exigindo apenas a limpeza das peças.

A base do círculo vertical apresentou o círculo mais externo, contíguo à escala de prata, coberto por camada de sujeira ressecada, provavelmente de graxa, que foi retirada com o auxílio de bisturi e lupa, para não danificar a superfície da peça.

Retirada a camada de sujeira, descobriu-se o número “5” marcado no círculo, determinando a descoberta de mais uma parte que não é original do teodolito de número 1, aqui estudado.

O eixo de aço do sistema do círculo vertical estava plenamente preservado, exigindo apenas uma limpeza superficial. Uma peça do suporte desse eixo apresentou uma camada marrom fosca em uma das faces, como citado anteriormente, tendo sido colocada ali propositalmente, não podendo ser eliminada no processo de limpeza.

#### 3.3.5 – Restauração de Peças

A primeira etapa do restauro constituiu-se na retirada da camada de produtos de corrosão existente na superfície das peças selecionadas. Os processos mecânicos foram priorizados em detrimento dos químicos. Aquelas peças de formato circular foram tratadas em torno mecânico, na oficina mecânica do CETEM; as demais foram trabalhadas na oficina de conservação do MAST.



O primeiro grupo de peças selecionadas foi constituído do círculo horizontal, da coluna central de sustentação, do contrapeso, do parafuso de freio do círculo horizontal e de dois parafusos recartilhados. A primeira a ser trabalhada foi a coluna central, a partir de sua fixação ao torno mecânico. O estado da coluna era muito ruim, completamente coberta de produtos de corrosão. Para sua melhor fixação ao torno foi confeccionada uma peça em alumínio que acompanhava o formato cônico da base da coluna. Assim, os mordentes de fixação do torno não foram ajustados à peça do teodolito e sim à de alumínio, não causando quaisquer danos à peça original.

O início dos trabalhos de remoção da camada oxidada utilizou lixa d'água de granulometria 180 e óleo para lubrificação. Para o acabamento final, foram empregadas lixas 320 e 400. Não foram utilizadas lixas mais finas (600, 720) para não produzir uma superfície muito brilhante, que seria muito diferente do acabamento utilizado em peças desse tipo. Periodicamente, a superfície do suporte foi limpa com algodão para retirada da suspensão de óleo com produtos de oxidação. A técnica adotada possibilitou a reprodução das linhas de fabricação da peça, condição importante a ser alcançada num processo de restauro desse tipo.

A cor da coluna, bem amarelada, confirma a composição indicada pelo processo de caracterização, sendo realmente um latão. A intervenção sobre o círculo horizontal, peça seguinte a ser tratada, foi realizada fixando-se o círculo na coluna suporte, de forma a possibilitar a utilização da peça de alumínio, já citada, como base de fixação do conjunto no torno mecânico.

O procedimento utilizado no disco horizontal foi o mesmo descrito anteriormente e sua cor, ligeiramente avermelhada, confirma a composição indicada na caracterização, como sendo um bronze. O círculo mais externo, em nível mais baixo que o restante da peça, não foi trabalhado no torno para não danificar as escalas de prata existentes em cada pólo da peça.

A próxima peça a ser trabalhada foi o contrapeso, utilizando-se uma fita de alumínio em torno da peça para impedir danos durante a fixação no torno mecânico. O trabalho foi feito em duas etapas, invertendo-se a extremidade de fixação da peça para possibilitar o tratamento total da mesma.

O tratamento dos parafusos recartilhados foi iniciado pela fixação ao torno, utilizando-se um suporte que foi rosqueado ao parafuso para evitar danos ao recartilhamento e à rosca. O procedimento de remoção da camada de oxidação foi o mesmo já citado. Cada parafuso foi trabalhado de forma similar, produzindo o mesmo aspecto final, o recartilhamento não foi tratado para evitar danos.

A finalização do procedimento para o primeiro grupo de peças ocorreu com o parafuso de freio do círculo horizontal. Utilizou-se uma fita de alumínio em torno da parte rosqueada do parafuso, para evitar danos durante sua fixação no torno mecânico. Após o tratamento, verificou-se que a cabeça do parafuso era constituída de latão, apresentando cor amarelada característica e que a base do parafuso, antes da parte rosqueda, era constituída de aço, apresentando cor prateada acinzentada típica.

O tratamento realizado no segundo grupo de peças separado para restauro foi o mesmo descrito anteriormente, destacando-se as seguintes observações:

- Tubo de luneta – após a intervenção, a peça apresentou cor amarelada, típica do latão, confirmando o que foi concluído na etapa de caracterização. As marcas mais

profundas foram mantidas para não desgastar o metal original e foi descoberto um número 5, marcado na peça, mostrando que o tubo pertencia ao teodolito de número 5; a **Figura 4 (a, b e c)** apresenta imagens características do procedimento utilizado.



**a** – aspecto inicial do tubo fixado no torno.

**b** – utilização da lixa no tratamento mecânico.

**c** – finalização da retirada dos produtos de corrosão.

**Figura 4 (a, b e c)** - Imagens da remoção mecânica dos produtos de corrosão presentes na superfície do tubo de luneta.

Tubo do nível de bolha – mesmo procedimento, utilizando uma fita de alumínio para proteção da superfície e tratamento de 2/3 do tubo, para posterior inversão e tratamento do restante;

Haste cônica do círculo vertical – somente a face mais externa foi tratada, pois a haste central propriamente dita é constituída de aço e estava em boas condições, Dois parafusos do mordente do círculo vertical, 2 parafusos da haste que posiciona o nível fixo, 1 parafuso de ajuste do microscópio do círculo vertical, 1 parafuso de ajuste da ocular e o suporte da lente ocular da luneta – tratados de maneira similar, destaca-se que o suporte da ocular é constituído de bronze;

Dois microscópios do círculo vertical – as peças foram tratadas excetuando-se a parte rosqueada utilizando-se peça de PVC para a montagem, a fim de evitar danos pela fixação ao torno mecânico.

Tampa do visor da luneta – foi necessário montá-la numa peça de PVC para impedir danos à sua superfície.

O tripé do instrumento foi tratado manualmente, pois as linhas de fabricação precisavam ser respeitadas e a utilização do torno não representava a melhor opção de intervenção. Nas faces da peça, o lixamento foi realizado de forma diferenciada, dependendo da haste do tripé. A direção de passagem da lixa foi sempre centrípeta, mas em duas das hastes sem alcançar a área central. Foi utilizada uma fita adesiva sobre essa parte para isolamento da área. Já a terceira haste apresentava linhas que se prolongavam por toda a extensão da parte central e assim foi realizado o tratamento de remoção da camada de produtos de corrosão. As partes laterais foram tratadas verticalmente, acompanhando a espessura da peça.

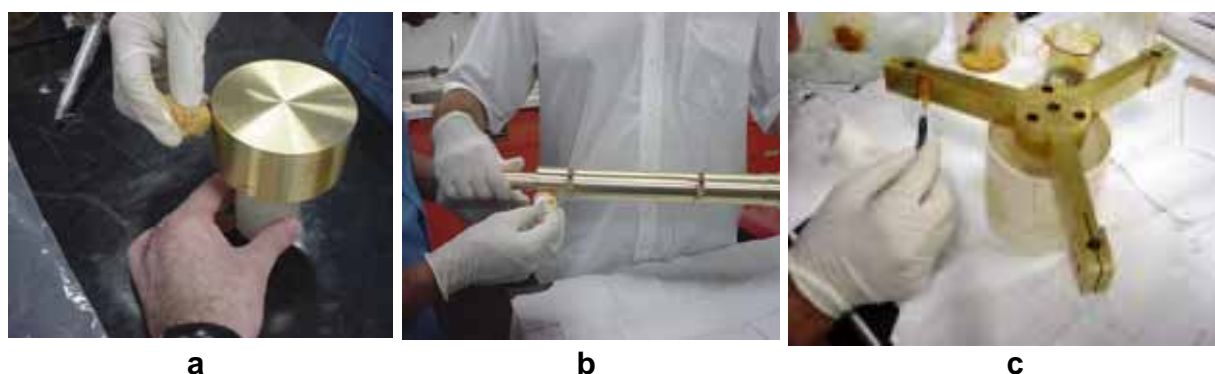
O último grupo de peças separado para a remoção da camada de produtos de corrosão foi constituído dos três parafusos de nivelamento que suportam o tripé de base do teodolito e mais dois parafusos recartilhados. As intervenções seguiram os mesmos procedimentos utilizados e descritos anteriormente.

Todas as peças, após a etapa de eliminação das camadas de produtos de corrosão, foram limpas com álcool absoluto e desengorduradas com tricloroetileno,

seguindo-se da aplicação da solução de verniz nas peças originalmente protegidas dessa forma. Essa etapa final foi dividida em duas fases:

- a primeira consistiu em espalhar o verniz sobre a superfície metálica a ser protegida, de forma a produzir uma camada uniforme e sem defeitos. Para tal, foram utilizados apetrechos os mais diversos (espátulas, hastes de madeira, pincéis, suportes diferentes, chumaços de algodão de formatos variados etc.), pois cada peça exigiu uma abordagem diferente, relacionada diretamente ao seu formato;
- a segunda, realizada imediatamente após a primeira, consistiu em colocar a peça em uma estufa por 5 a 10 minutos à temperatura entre 60 e 80°C, de forma a permitir a cura do verniz para a produção do acabamento final desejado.

As imagens apresentadas na **Figura 5 (a, b e c)** são típicas da primeira fase dessa etapa, mostrando a aplicação do verniz no contrapeso, na luneta e no tripé de sustentação do instrumento.



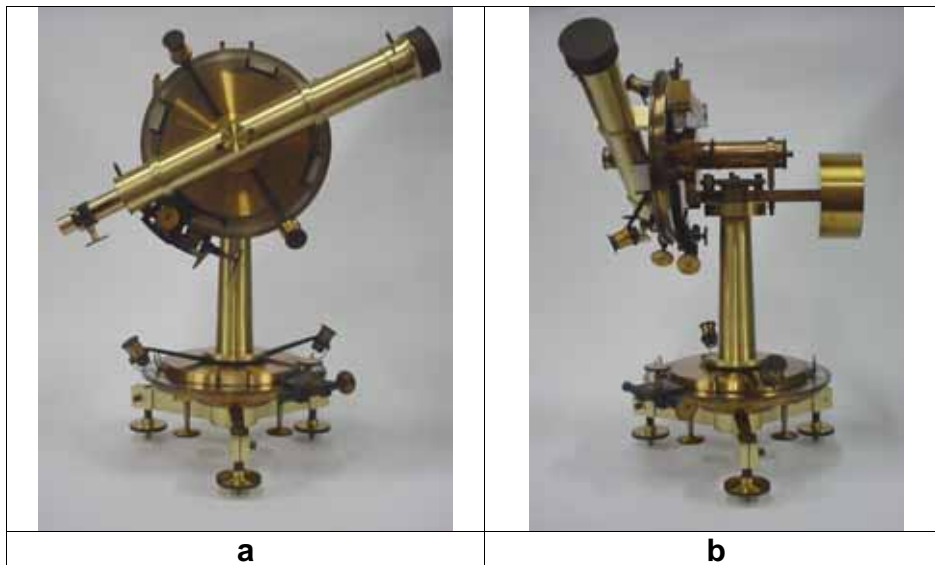
**Figura 5 (a, b e c)** – Aplicação da solução de verniz no contrapeso, na luneta e no tripé, utilizando apetrechos diversos (algodão, espátula etc.).

Algumas vezes foi necessário utilizar várias técnicas de aplicação na mesma peça como, por exemplo, foi o caso da coluna central de sustentação do instrumento. A parte central, de formato cônico, foi sustentada por uma haste de madeira, colocada através da passagem central da coluna, que permitiu girar a peça e viabilizar a passagem uniforme do algodão embebido na solução de verniz. Já a parte situada na extremidade superior foi envernizada tendo a peça apoiada numa superfície.

A aplicação manual caracterizou-se por ser artesanal, quase artística, dependendo inteiramente da habilidade de quem a realiza. Por outro lado cabe ressaltar que os vernizes constituídos de componentes orgânicos apresentam um fenômeno de envelhecimento, que muitas vezes traz o escurecimento da camada de proteção com o tempo [21].

Inicialmente, procurou-se seguir as instruções de G. Biraud [22], que indicavam que a temperatura de secagem na estufa seria determinante para a coloração final do verniz, variando de amarelo claro (60°C) até dourado escuro (88°C). Tal não aconteceu, não se observando qualquer variação na cor final, mesmo ampliando o tempo de secagem até uma hora.

O resultado final do processo de restauro pode ser visualizado na **Figura 6 (a e b)** apresentada a seguir.



**Figura 6 (a e b,) - Teodolito restaurado em duas perspectivas.**

Pelas características intrínsecas da aplicação, relacionadas a uma técnica quase perdida, foi muito difícil obter a qualidade desejada. Brenni *et al.* [23] discutem o problema e indicam a utilização de aerógrafos ou *spray* para obter mais facilmente a qualidade desejada. Muitos testes foram realizados tentando a utilização de dois modelos de aerógrafos nacionais, mas sem o sucesso esperado. A qualidade do acabamento obtido deixou sempre a desejar.

### 3.3.6 – Substituição de Peças Ausentes

A avaliação inicial realizada no instrumento identificou três peças importantes que não estão no objeto: a lente ocular, a lente objetiva e o nível de cavalete. Também estão ausentes dois vidros jateados empregados na leitura das medidas de ângulos.

Tully *et al.* [24], no Observatório de Nice, defrontando-se com o mesmo problema, decidiram por não refazer as partes que faltavam, mas as partes em funcionamento foram mantidas dessa forma. Aqui, decidiu-se que as peças consideradas fundamentais para a integridade do objeto, se possível, deveriam ser replicadas. Para tal, seria necessário ter o projeto detalhado das mesmas ou identificar um instrumento igual que possuísse essas peças. Felizmente, a coleção possui um outro teodolito, exatamente igual a esse (1994/0154), que possui as duas lentes que estão ausentes no objeto de estudo. Quanto ao nível de cavalete, este também está ausente nesse instrumento. Por outro lado, em referência bibliográfica [25], foi possível verificar o desenho detalhado do instrumento e identificar as formas e dimensões exatas e necessárias.

A experiência de especialistas desse setor demonstra que, dentro de uma coleção, muitas vezes as peças de um instrumento estão separadas do mesmo e até catalogadas como se independentes fossem. Assim, a primeira providência para verificar a existência de tais peças foi uma “busca ao tesouro”, dentro da própria coleção. Verificou-se a existência de sete níveis de cavalete, bastante diferentes

entre si em forma e dimensões. Essas peças foram separadas e analisadas à luz do próprio instrumento e possível adaptação ao local de colocação dos mesmos no instrumento e, também, à luz da figura detalhada do instrumento, obtida na fonte bibliográfica citada. De todos os níveis avaliados, somente um apresentou-se como real candidato para continuidade dos estudos de identificação, o de número 1994/0254. Procedeu-se então a uma análise de dimensões, de projeto do nível e de aspecto geral da peça.

Verificou-se que as dimensões existentes no desenho e as medidas na peça selecionada eram iguais. O projeto também era idêntico ao do desenho e também de mesmo estilo daquele nível fixado ao instrumento. Observando o aspecto externo verifica-se que a cor, resultado do material utilizado na confecção da peça e do verniz de proteção, é idêntica àquela predominante no objeto como um todo. Além disso, também apresenta áreas da superfície com processos de corrosão e essas áreas são predominantes em um lado da peça, que corresponde, quando montada no instrumento, ao mesmo lado em que o mesmo apresenta-se mais comprometido por processos de corrosão. Pode-se afirmar, assim, que o nível de cavalete encontrado faz parte de um instrumento como aquele de interesse desse estudo. Em princípio, não seria possível afirmar de forma peremptória que a peça é desse instrumento, pois existe um outro teodolito igual na coleção e que também não possui um nível de cavalete. No entanto, há indícios materiais muito fortes de que essa peça pertence a esse instrumento, principalmente pela coincidência na predominância das áreas de corrosão em um dos lados da peça e do instrumento. A leitura do objeto e a comparação entre os dois teodolitos iguais permitiram afirmar que esse comportamento das áreas de corrosão somente se adequa ao instrumento em estudo, portanto pode-se afirmar que a peça pertence a esse instrumento.

Em face do constatado, não se torna necessário produzir qualquer réplica do nível de cavalete. Quanto às lentes ocular e objetiva, procedeu-se ao mesmo expediente. Foram identificadas nove lentes objetivas e dezessete oculares na coleção. Como o teodolito 1994/0154 possui as lentes ausentes no 1994/0153, bastou comparar as lentes existentes na coleção com as do instrumento citado. Verificou-se que nenhuma das lentes testadas adequava-se ao teodolito em análise. Uma delas parecia-se com a lente objetiva original mas uma diferença de 2mm na largura eliminou essa possibilidade. Assim, não foram encontradas as lentes originais do instrumento.

A alternativa foi tentar obter as informações técnicas desejadas a partir das lentes do teodolito que se encontra na coleção e é igual ao objeto de interesse desse estudo. As lentes foram separadas e tentou-se determinar a composição, o índice de refração do vidro componente e os parâmetros óticos das mesmas. Tal não foi possível, pois seria necessário desmontar as lentes de seus suportes metálicos para as medições necessárias. As tentativas de desmontagem sempre foram infrutíferas e seria necessário destruir os suportes para viabilizar as medidas, o que não se justifica. Essas peças não foram então replicadas.

Os vidros despolidos foram fabricados a partir de lâmina de vidro tipo *pyrex* com espessura de 1mm, como a original. O tipo de vidro foi escolhido por ser o único disponível no mercado com a espessura desejada. A lâmina foi submetida a um processo de jateamento com óxido de alumínio na granulometria 320# para obtenção da superfície despolida desejada. Em seguida, as placas foram cortadas nas

dimensões necessárias com caneta de diamante e, finalmente, marcadas com verniz para serem identificadas como réplicas.

As réplicas foram colocadas no instrumento após sua montagem completa. O resultado final alcançado permitiu preservar o instrumento selecionado, obter uma série de informações históricas valiosas, restando ainda obter a homogeneidade desejada na aplicação do verniz com cor similar à original, presente nas peças do instrumento. Esse objetivo será alcançado, mesmo que seja necessário um novo estágio em laboratórios do exterior que viabilize o funcionamento completo do laboratório de restauro de instrumentos científicos que será montado no novo prédio anexo do MAST.

#### **4 - CONCLUSÕES**

A caracterização dos materiais constituintes do objeto mostrou que o latão ( $Cu = 68,7 \pm 0,8$ ;  $Zn = 31,3 \pm 0,8$ ) era o componente predominante, seguido do bronze em fases  $\alpha$  e  $\beta$  (composição média geral da liga de 84,6% de cobre, 3,7% de zinco e 11,7% de estanho), em menor escala estavam a prata (escalas) e a alma de aço da coluna principal do instrumento e de partes de alguns parafusos.

Foi possível relacionar uma série de eventos importantes na história da ciência e da técnica no Brasil em que foram utilizados teodolitos fabricados pela Casa Brunner (Carta Geral do Império, Comissão Astronômica da Secretaria de Estado dos Negócios da Agricultura, Commercio e Obras, Comissão de Olinda, Comissão Punta Arenas-Estreito Magalhães, Comissão de Saneamento da Capital do Império, Comissão de Limites Brasil / Guiana Francesa). Pelas condições em que se encontrava o objeto de estudo dessa monografia, pode-se afirmar, com base nos conceitos da cultura material, que o mesmo foi muito utilizado e que é provável que tenha participado de vários dos eventos citados. Concluiu-se também que um grupo de pelo menos seis teodolitos do mesmo fabricante foi enviado ao Observatório. Desses, somente dois restaram na coleção e, mesmo assim, o teodolito estudado (de número 1) apresentava partes que não eram originais e sim do teodolito de número 5 do mesmo grupo.

A avaliação das peças do teodolito permitiu verificar que o nível fixo existente não era original, não pertencendo a esse tipo de instrumento fabricado por Brunner Frères. Por outro lado, pesquisas realizadas com base na cultura material permitiram identificar um nível de cavalete existente na coleção do MAST como pertencente a esse teodolito e reintegrá-lo ao instrumento. Das peças ausentes (vidros, lente objetiva e lente ocular), somente os vidros despolidos puderam ser replicados.

A aplicação de verniz foi realizada de forma particular para cada peça, pois as exigências para uma melhor qualidade da camada de verniz estavam relacionadas ao seu formato. A temperatura de secagem do verniz não se mostrou determinante na obtenção da coloração desejada. Por outro lado, o verniz produzido segundo a receita proveniente do período histórico de fabricação do instrumento apresentou cor muito clara, necessitando de mistura com soluções concentradas de pigmentos (sangue de dragão e goma gota) para atingir a cor desejada.

O processo de restauro realizado foi multidisciplinar exigindo a interação entre várias áreas para que o melhor resultado fosse alcançado. Já o procedimento de intervenção propriamente dito foi completamente artesanal e exigiu o emprego de mão de obra especializada e muito treinada nas particularidades dessa arte. O grau

de dificuldade envolvido foi muito elevado e pode ser avaliado nas inúmeras tentativas realizadas com o intuito de dominar as técnicas envolvidas.

## 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRENNI, P. Instruments in South America: the collection of the Museu de Astronomia e Ciências Afins of Rio de Janeiro. *Bulletin of the Scientific Instrument Society*, n.65, p. 25-28, 2000.
2. GRANATO, M. SANTOS, L. R. Dos, MIRANDA, L. R. M. de. Conservação/restauração de instrumentos científicos históricos da coleção do MAST. In: 1º Congresso Latino-americano de Restauração de Metais, 2003, Santiago do Chile, 2003, CD-Ron.
3. SMITH, W. F. *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. 3.ed. Lisboa : McGraw-Hill, 1999.
4. METALS HANDBOOK. 8.ed., ASM, 1976.
5. WRIGHTON, H.; GREAVES, R. H. *Metalografia Microscópica Practica*. Bilbao : Ediciones Urmo, 1966.
6. STAMBOLOV, T. *The Corrosion and Conservation of Metallic Antiquities and Works of Art*. Amsterdam : CL Publication. 1985.
7. METALLOGRAPHIC Supplies. Düsseldorf : P.F.Dujardin & Co., 1959.
8. Metalurgia e Metalografia do cobre e suas Ligas. [S.l.] : CEBRACO. 1996. v.2. Apostila de Curso.
9. NUTTING, J.; BAKER, R. G. *The Microstructure of Metals*. London : Institute of Metals, 1965. (Monograph and Report Series, 30)
10. SCOTT, D. *Metallography and Microstructure of Ancient Metals*. Los Angeles : Getty Conservation Institute. 1991.
11. BRENNI P. 19<sup>th</sup> Century French Scientific Instrument Makers: The Brunners and Paul Gautier. *Bulletin of the Scientific Instrument Society*, n. 49, p. 38, 1996.
12. ARQUIVO DO PALÁCIO DO ITAMARATI. *Documento nº 7489 (numeração do Ministério das Relações Exteriores), datado de 20/10/1904*.
13. RELATÓRIO anual de atividades da Secretaria de Estado dos Negócios da Agricultura, Commercio e Obras, 1876-1, p. 339. Disponível em <http://www.crl-jukebox.uchicago.edu/bsd/bsd/hartness/minopen.html>
14. RELATÓRIO anual de atividades da Secretaria de Estado dos Negócios da Agricultura, Commercio e Obras, 1876-2, p. 152-158. Disponível em <http://www.crl-jukebox.uchicago.edu/bsd/bsd/hartness/minopen.html>
15. MUSEU DE ASTRONOMIA E CIÊNCIAS AFINS. Coordenação de Documentação em História da Ciência. Serviço de Arquivo de História da Ciência. *Fundo: ON, Doc.: 1/1, datado de 28 de junho de 1879, Ofícios recebidos*.
16. MUSEU DE ASTRONOMIA E CIÊNCIAS AFINS. Coordenação de Documentação em História da Ciência. Serviço de Arquivo de História da Ciência. *Fundo: ON, Documento sem numeração, datado de 28 de junho de 1879, Ofícios recebidos*.
17. MUSEU DE ASTRONOMIA E CIÊNCIAS AFINS. Coordenação de Documentação em História da Ciência. Serviço de Arquivo de História da Ciência. *Fundo: ON, Cruls, L., Comissão Punta Arenas - Estreito Magalhães, Annales de l'Observatoire Imperial de Rio de Janeiro, Tomo III, (1882)*.
18. RELATÓRIO do Ministério dos Negócios do Império, maio de 1883, p 70. Disponível em <http://www.crl-jukebox.uchicago.edu/bsd/bsd/hartness/minopen.html>

19. MUSEU DE ASTRONOMIA E CIÊNCIAS AFINS. Coordenação de Documentação em História da Ciência. Serviço de Arquivo de História da Ciência. *Fundo: ON, Doc.: 9/1, datado de 18 de outubro de 1886, Ofícios recebidos.*
20. MUSEU DE ASTRONOMIA E CIÊNCIAS AFINS. Coordenação de Documentação em História da Ciência. Serviço de Arquivo de História da Ciência. *Fundo: ON, Doc.: 3, datado de 19 de maio de 1900, Ofícios recebidos.*
21. BARRIO, N. *O Exame da Fluorescência da Pintura.* In: Mendes, M. e Baptista, A., C. N. *Restauração: Ciência e Arte.* Rio de Janeiro: Ed. UFRJ/IPHAN, 1996. p. 285 – 322.
22. BIRAUD, G. *La Restauration et la Conservation des Appareils Scientifiques de Collection.* Société Historique de Radio. Paris : Edition Biraud. 1987. 400 p.
23. BRENNI, P., CHINNICI, I. and FODERÀ SERIO, G. *The Restoration of Three Large Instruments of the Palermo Astronomical Observatory,* *Bulletin of the Scientific Instrument Society* 71 (December 2001), 11-16.
24. TULLY, F. Le G., FRANÇOISE, J., MOUREY, W. et al. *L'Observatoire de Nice Côte d'Azur, site de Nice. Projets e Réalisations.* In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALS CONSERVATION, 1998, Draguignan-Figanieres. *Proceedings...* James&James Ltd., London, 1998. p. 22–25.
25. GUILHOBEL, J. C. *Tratado de Geodésia, Typographia à vapor.* [S.l.] : Livraria e Encadernação de Lombaerts & Cia, 1879.

#### AGRADECIMENTO

Esse projeto foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).







**Análisis, conservación y restauración: El caso de un  
Cristo Nazareno chileno y um angel quiteño.**

Giolj F. Guidi, Johanna M. Theile - Chile



## **ANALISIS, CONSERVACION Y RESTAURACION: EL CASO DE UN CRISTO NAZARENO CHILENO Y UN ANGEL QUITENO.**

Giolj Francesco Guidi  
ENEA, C.R. Casaccia, S. Maria di Galeria, Rome (Italy),  
Profesor de Mineralogía Aplicada, Facultad de Letras,  
Universidad Suor Orsola Benincasa de Naples. [guidigiolj@hotmail.com](mailto:guidigiolj@hotmail.com)

Johanna María Theile  
Coordinadora Postítulo de Restauración,  
Profesora área museología, conservación y restauración,  
Facultad de Artes, Universidad de Chile y Universidad del Desarrollo.  
[nanna51@mi.cl](mailto:nanna51@mi.cl), [theile@udd.cl](mailto:theile@udd.cl)

### **Resumen**

En este trabajo se presenta la conservación y restauración de un Cristo Nazareno chileno y un ángel quiteño ambos de la época colonial (siglo XVIII). También se analizaron y se estudiaron los hilos de metal (latón y cobre plateado) usados en la bellísima decoración de los trajes de ambas figuras religiosas. El diagnóstico se realizó con un Microscopio Electrónico SEM con sistema EDS y nos permitió identificar la composición de la aleación del metal y la técnica de fabricación de los hilos como también identificar el estado de conservación.

**Palabras clave:** conservación, hilos metálicos

### **Abstract**

In this work we have done the conservation and restoration of a Chilean Christ and an angel from the school of Quito, both from the colonial time (XVIII century). It has been studied and analyzed some metallic fragments in brass and silvered copper, coming from the threads used in the embroidered decoration of the costumes of these two religious sculptures. The diagnostics, carried out by means of a Scanning Electron Microscopy (SEM) with EDS system, has allowed to define the elemental composition of the alloy, in order to identify the execution technique and, also to define the degree of conservation of the work of art.

**Key-words:** conservation, metallic threads

### **Procedencia histórica de los objetos:**

San José del Carmen en el Huique:

En los años 2002 y 2003 tuve el gusto de trabajar en el “Museo San José del Carmen de el Huique” ex hacienda del Huique y actualmente convertido por su belleza en Monumento Nacional.



Jardines del El Huique.

La propiedad tiene sus orígenes en la gran hacienda Larmagüe que abarcaba 30.000 hectáreas enmarcados entre los ríos Cachapoal y Tiguiririca (zona central de Chile cerca de la ciudad de Santa Cruz).

El fundo era propiedad de Doña M Paula Mercedes de Lecaros y Lecaros, casada con Don Pedro Gregorio de Echeñique, la propiedad estuvo en poder de una misma familia por seis generaciones. Larmagüe fue por primera vez dividido en el siglo XVIII, entre los 2 hijos de Don Pedro Lecaros.

El Huique para Don Miguel de Echeñique y el Almahue para su hermano Antonio, la casa patronal que actualmente es el museo reconstruido a principios de siglo XIX. Después Don Miguel dividió su parte entre sus tres hijos varones. El menor de ellos recibe la hacienda bautizándola San José del Carmen del Huique, comienza a construir la casa inmediatamente en 1829 llegando a alcanzar los 20.000 metros cuadrados entre patios y dependencias.

El Huique es importante para nuestro Patrimonio Cultural no solo por representar una típica hacienda del siglo XIX sino también porque fue propiedad de uno de los presidentes de Chile, el presidente Federico Errazuriz Echaurren vestido presidente de Chile entre 1871-1876, el cual pasaba el caluroso verano en el Huique acompañado por su familia.

Podemos suponer que grandes decisiones que marcaron nuestra historia se conversaron en los almuerzos y cenas realizados en este lugar. Actualmente el Huique pertenece al Ejército de Chile el cual realiza una gran labor en la conservación y restauración del edificio y de las piezas del Museo. La hacienda se

mantiene con la misma distribución como lo tenían los últimos dueños por lo cual uno entra al museo y siente como si el tiempo se paro y el dueño acaba de salir de la casa. Además el persona del museo son descendientes de los mismos empleados de antes por lo cual cuando trabajé allí obtuve mucha información exacta sobre los tratamientos anteriores realizados a los objetos del museo.



El dormitorio del presidente Federico Errazuriz.

El Huique además posee una preciosa iglesia. La fachada tiene una torre de 23 metros, coronada por una cúpula de cobre, gestor de la iglesia fue Juan José Echeñique Bascañan aproximadamente en 1857, de estilo barroco, altares tallados en madera con aplicaciones en pan de oro y marmoteado destacando también los balaustros con cristal de Murano. Para mí la iglesia de campo más bonita de Chile. Entre la decoración de la iglesia tenemos esculturas de gran valor artístico y históricos me gustaría resaltar los ángeles quiteños, el Cristo Nazareno chileno, San Federico y Santa Magdalena ambos santos de la escuela del Cuzco Toda las esculturas son de la época colonial comprados por la familia a través del tiempo para decorar la iglesia.

Siguiendo con mi inquietud de saber mas sobre los hilos de metal usados en la decoración de esculturas religiosa me atreví a pedir a Loreto Lucar, conservadora del museo , analizar también los trajes de los santos y ángeles que iba a conservar y restaurar durante mi estancia en el fundo.



Interior de la iglesia del Huique

### **Análisis de los hilos de metal del Cristo Nazareno y del ángel quiteño:**

Antes de restaurar y conservar el Cristo Nazareno y el ángel quiteño se han analizado los hilos metálicos que adornaban el traje de estas figuras. Para el diagnóstico se usó un Microscopio electrónico con scanner y microanálisis X. El trabajo realizado con SEM – EDS ha permitido determinar la composición química elemental de la estructura morfológica (en particular el estado de conservación de la superficie, el tipo de aleación de la lamina de metal y la técnica de fabricación de cada pieza).

Los análisis han evidenciado la presencia de plata sobre cobre (cobre plateado) en el caso de las muestras de hilo del traje del Cristo y en el caso de las muestras de hilo del traje del ángel se ha podido observar cinc cubierto de cobre (latón??). En orden a los datos relativos a la composición cualitativa de los diferentes hilos el análisis SEM (Microscopía Cambridge 250 MK3, Revelador Ge (HP) planear, Resolución de energía 120 e V a 5,9 Ke V, Sistema de microanálisis Link-Isis con dispersión de energía) nos han dado un resultado acertado de un sistema novedoso y muy particular en el “alluciolato” usado en el envolvimiento de las laminas tanto en el caso del Cristo como en el caso del ángel. El hilo está constituido de una lamina de cobre plateado en secciones rectangulares de dimensiones extremadamente regulares tanto en el ancho como en su espesor de la pieza (0,6 x 0,02 mm) Tales hilos están colocados en forma de una espiral a una masa de estructura filiforme y de naturaleza orgánica (hilo de seda, lana?).

En el caso del ángel el hilo de metal fue realizado usando una lamina de cobre que luego fue cubierta por zinc (o bien una lamina obtenida directamente de un fragmento de latón? con las mismas características de regularidad de la lamina plateada.)

El enrollamiento es realizado en modo tal que se vislumbra un sometimiento de la fibra en cuanto existe un espacio de separación (del orden de casi 0,25mm) entre una rosca y la sucesiva.

El dato más singular emerge del estado de los materiales, el resultado es el fruto de una notable habilidad y fineza tecnológica. La asombrosa precisión y el cuidado de la ejecución del trabajo se puede observar con las técnicas modernas de microscopía pero no observables en la época de la fabricación de estos hilos ya que no existían en este tiempo microscopios con un sistema de precisión de hoy día. Ellos indican un nivel de Standard cualitativo superior a aquellos de los medios de controles ahora disponibles y además superiores a las exigencias microscópicas. El trabajo de fabricación es perfecto, sobresaliente, lo que se puede apreciar en la homogeneidad de la lámina, la regularidad del ancho, el enrollamiento de la espiral, la ausencia de rebabas a lo largo de los bordes de la lámina y cada vez más relevante, notable, según vamos aumentando el poder de análisis del microscopio SEM. Podemos observar detalles que en caso contrario no se podían haber observados.

En la tabla 1 se observa un resumen de los datos morfológicos obtenidos en las muestras examinadas, obteniendo además dato sobre cuantas veces la lamina metálica gira alrededor del hilo y también se entrega la documentación fotográfica correspondiente, en la cual nuevamente se provee al lector una comparación visible, inmediata de los exámenes comparativos realizados y de los datos que figuran en la tabla del resumen.

Surgen varias preguntas:

Cómo lograron obtener una perfecta manufactura en el ancho y en el espesor, tanto en la fabricación de las láminas plateadas como en las láminas cubiertas de zinc?

Que material orgánico usaron como base para realizar el "alluccionato" (envolvimiento) de las laminas?

**Tabla 1 -**

Muestra	Descripción	Ancho de la lamina (mm)	Numero de espiral / cm	Ref. foto
Ángel	Envolvimiento	0,6 x 0,02	Alrededor de 15?	1 - 4
Cristo	Envolvimiento	0,6 x 0,02	Alrededor de 15?	6 - 11

Al recibir un número muy limitado de muestras el laboratorio no ha podido contestar todas las preguntas pero si visualizar las diversas tipografías y aportar con algunas novedades en el tema. Las consideraciones realizadas invitan también a seguir profundizando el tema y verificaciones los datos obtenidos en este trabajo analizando en el futuro más hilos que provienen de la decoración de trajes usados en esculturas religiosas.

Se han encontrados diferencias en su fabricación (referente a otros hilos analizados anteriormente) las cuales corresponden a la particular fabricación de cada uno de los hilos analizados y como resultado una habilidad y perfeccionamiento tecnológico asombroso, por lo cual este trabajo es un aporte nuevo al conocimiento de nuestro Patrimonio Cultural.

**Tabla 2 - Análisis elementales (valores expresados en % peso)**

Muestra	Ag	Cu	Zn
<b>Ángel</b>			
1 Hilo		90	10
2 Área figura 3		100	
<b>Cristo</b>			
1 Malla	10	90	
2 Lamina	10	90	
3 Hilo	10	90	

Imágenes obtenidas en los análisis del ángel:



El hilo del ángel presentaba una matriz construida por Cu 90% y Zn 10% (¿o latón?) La imagen de los electrones back-scattered permite observar la presencia de diferentes áreas; en particular las imagen 3 y 4 son un detalle de área central de la imagen 2. La área blanca de la figura 4 contiene 100% de Cu.

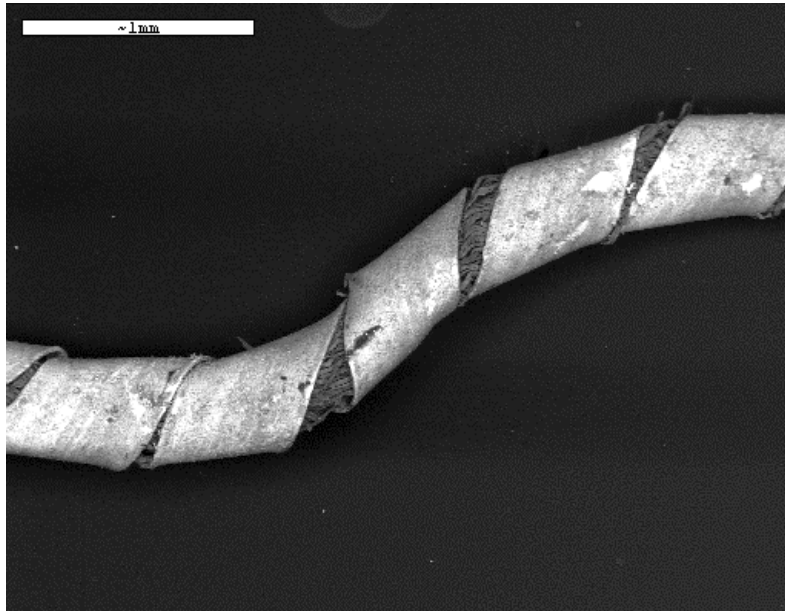


Fig. 1 - Hilo del traje del ángel, Back-scattered Image 30X.

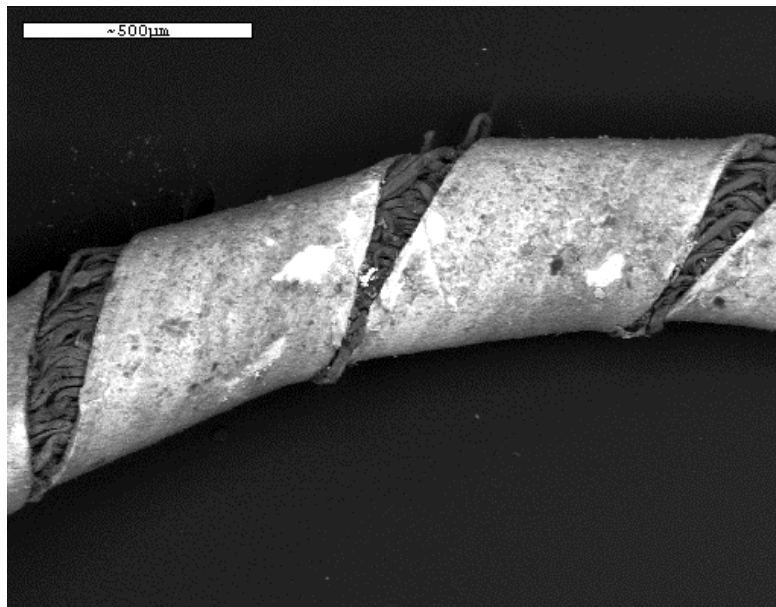


Fig. 2 – Hilo del traje del ángel, Back-scattered Image 60X.

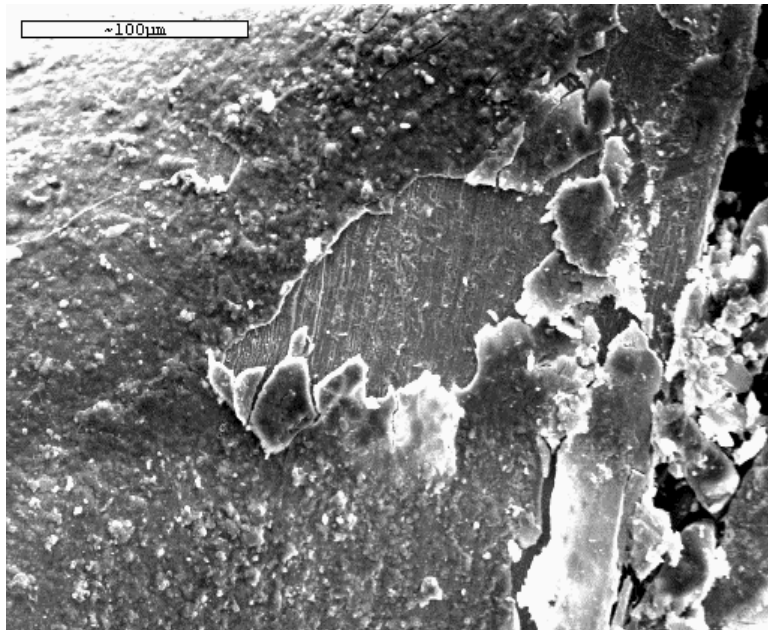


Fig. 3 – Hilo del traje del ángel, Secondary Electron Image 300X particolare.

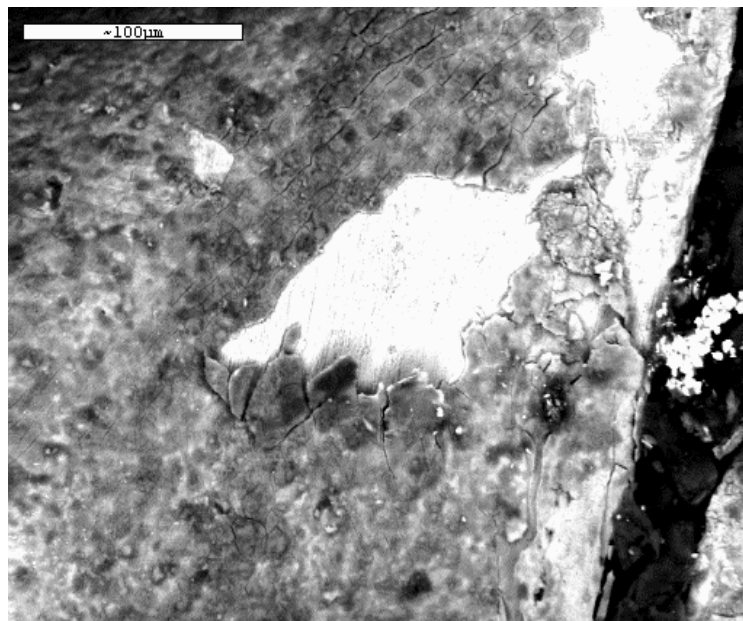


Fig. 4 – Hilo del traje del ángel, Back-scattered Image 300X particolare.

**Imágenes obtenidas en los análisis del Cristo Nazareno:**

El fragmento de Cristo presentaba una matriz construida por Cu 90% y Ag 10 % (cfr. Tabella 2).

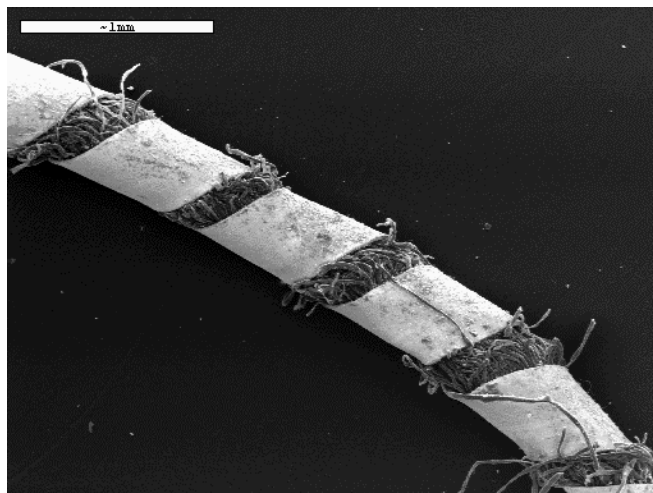


Fig. 5 – Hilo del traje del Cristo, Secondary Electron Image 30X.



Fig. 6 – Lamina del hilo del traje del Cristo, Back-scattered Image 25X.

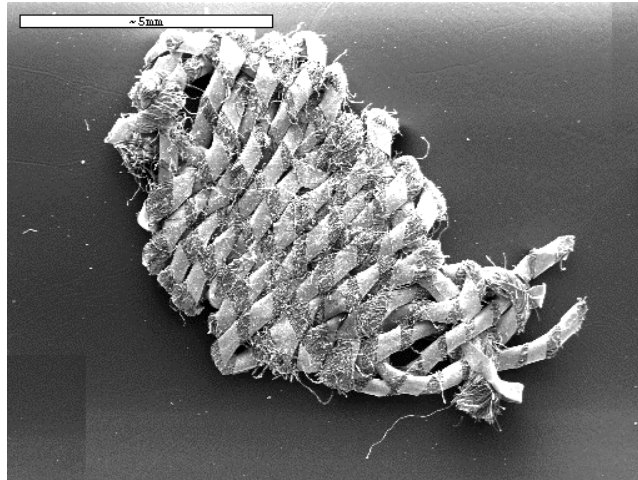


Fig. 7 – Malla del hilo del traje del Cristo, Secondary Electron Image 8X.

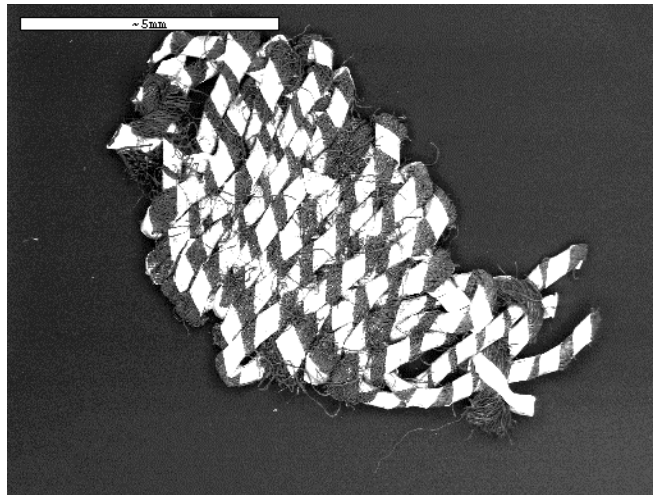


Fig. 8 – Malla del hilo del traje del Cristo, Back-scattered Image 8X.

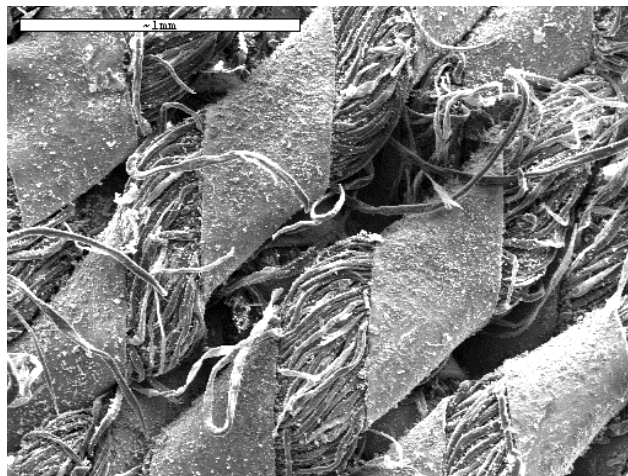


Fig. 9 – Malla del hilo del traje del Cristo, Secondary electron

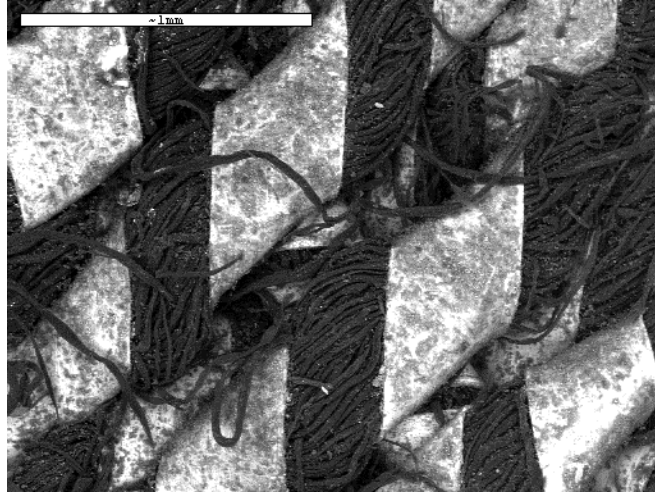


Fig. 10 – Malla del hilo usado en el traje del Cristo, Back-scattered image 45X.

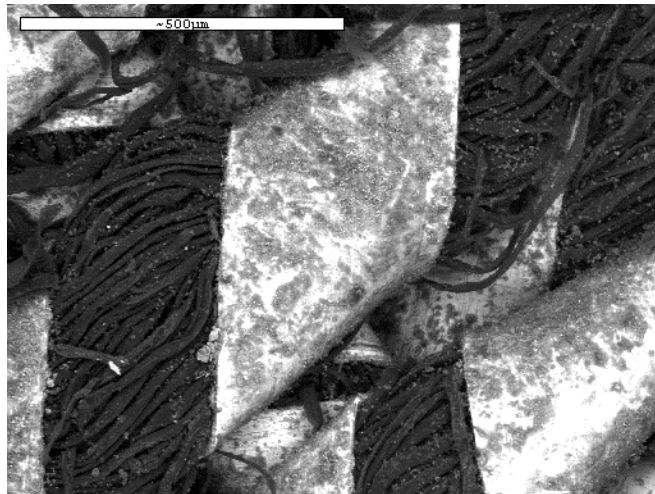


Fig. 11 – Malla usada en el hilo del traje del Cristo, Back-scattered image 100X particolare.

### Restauración del Cristo Nazareno:



Imágenes del Cristo donde se puede apreciar su belleza.

Al desmontar el Cristo pudimos observar que el Cristo por dentro solo tenía una estructura de madera lo que se puede observar también en otras esculturas religiosas, solo se trabaja la cabeza, manos y pies sujetos por un trozo de madera localizado en el interior, técnica que se diferencia del sistema más común que es hacer una escultura de cuerpo entero y posteriormente vestir la imagen.



Interior del Cristo.

Para conservar mejor el Cristo y además restaurar su traje se realizaron los siguientes procesos:

a.- limpieza con un pincel suave de pelo de camello eliminando el polvo del traje y de la peluca de pelo humano largo y ondulado.



Imagen de la limpieza realizada.

b.- Se fija el hilo de plata nuevamente con el sistema couching usando hilo de seda y agujas medicas.

La restauración del Cristo Nazareno.



Después de la restauración se colocó el Cristo a una altura en la cual el público ya no podía tirar de su traje. No se si el público tocaba el Cristo por veneración o solo por ser impetuoso pero en todo caso era necesario impedir un nuevo daño.

### **Cristo Nazareno;**

Imagen del Cristo nazareno en la iglesia del Huique



### **Conservación de un ángel quiteño:**



Cara del ángel quiteño.

En realidad este ángel de la colección del Museo del Huique no presentaba mayores daños ni por maltrato, ni presentaba daños causados por termitas pero si estaba muy sucio así que se limpió la imagen con un pincel suave de pelo de camelo y se colocó nuevamente en su lugar en la iglesia.





### Agradecimientos

Queremos dar los agradecimientos al Dr. Fabrizio Pierdominici por la realización de las imágenes SEM y a Loreto Lucar, conservadora del Museo del Huqie por facilitarnos el Cristo Nazareno y el ángel quiteño.

### **Bibliografía**

AA. VV., 1988, *Oreficerie e smalti translucidi nei secoli XIV e XV*, in Bollettino d'Arte, Suppl. 43, Roma.

A.M. Hacke, C.M. Carr, A. Bown: Characterisation of metal threads in Renaissance tapestries, University of Manchester, United Kingdom, Actas del Congreso ICOM-CC Metal, Canberra 2004, 415 – 426.

Lechtman H., 1984, *Metallurgia delle superfici nell'America precolombiana*, Le Scienze, 192, 22-29.

Lechtman H., 1988, *Traditions and Styles in Central Andean Metaworking*, in The Beginning of the use of Metals and Alloys, Robert Maddin Editor, MIT Press, 344-378.

Shimada I., Merkel J. F., 1991, *Metallurgia delle leghe di rame nel Perù antico*, Le Scienze, 277, 66-75.

Shimada I., Griffin J. A., 1994, *Oggetti di metalli preziosi del medio periodo Sicán*, Le Scienze, 310, 78-86.

Theile J.M. S.O.S. Gabriel Guarda, E. Croquevielle: Analysis, conservation and restoration of the metal threads used in Latin American colonial saints robes. Actas del Congreso ICOM-CC Metal, Canberra 2004, 501 – 513.



**Restauración integral de una iglesia metálica construida  
a principios de siglo XX  
– iglesia de aquires, Turrialba, Costa Rica.**

José Segura Garita, Carlos Mesen – Costa Rica



## RESTAURACIÓN INTEGRAL DE UNA IGLESIA METÁLICA CONSTRUIDA A PRINCIPIOS DE SIGLO XX IGLESIA DE AQUIRES, Turrialba - Costa Rica

Ing. José Segura Garita M.S; Asociación Restauradores sin Fronteras A-RSF;  
[cjose@crtotal.com](mailto:cjose@crtotal.com), [costarica@restauradores-sinfronteras.org](mailto:costarica@restauradores-sinfronteras.org)

Arq. Carlos Mesen, [Canadulce@racsa.co.cr](mailto:Canadulce@racsa.co.cr)

### Resumen

En medio de una hacienda cafetalera de 900 hectáreas, se encuentra una pequeña ciudad llamada Quires. La mayor parte de los habitantes se dedican a tiempo completo a las labores relacionadas con la producción de café. En medio de la hacienda y coronando el punto más alto, se encuentra una Iglesia, hecha bajo pedido en una fábrica de estructuras APOLLO en USA. Las estructuras costarricenses, de principios de siglo, debían contemplar un código sísmico y de seguridad recién establecido luego de un severo terremoto en 1910, por lo que la iglesia fue construida de madera y metal, la cubierta externa esta totalmente constituida por acero galvanizado en caliente.

La iglesia, se deterioro principalmente en su estructura de madera interna, por lo que debió ser desmantelada, lámina por lámina, y reensamblada nuevamente, considerando aspectos de ubicación, catalogación de las partes y reacondicionamiento de las partes metálicas.

El estado de las láminas era muy bueno, teniendo intacto el galvanizado original, por lo que el tratamiento de reacondicionamiento se diseño para protegerlo y la aplicación de la protección final considera la compatibilidad con esta capa de galvanizado. El trabajo es el resultado de 4 años de trabajo de restauración, el involucramiento de la comunidad en las tareas, y en general el trabajo integral con muy diversos materiales.

**Palabras-clave:** iglesia metálica, restauración, Costa Rica







## **SESSÕES TÉCNICAS**



### **SESSÃO TÉCNICA IV**

*Tema: Estudos Diversos*





**A coleção numismática do Museu Histórico Nacional.  
Em busca de condições ideais de acondicionamento.**

Rejane Maria Lobo Vieira, Eliane Rose Vaz Cabral Nery, Juarez  
Fonseca Guerra, Carlos Eduardo Brito Pereira, Rosa B. Scorzelli -  
Brasil





## A COLEÇÃO NUMISMÁTICA DO MUSEU HISTÓRICO NACIONAL – EM BUSCA DE CONDIÇÕES IDEAIS DE ACONDICIONAMENTO

GUERRA, Juarez da Fonseca<sup>1</sup>; NERY, Eliane Rose Vaz Cabral<sup>1</sup>; VIEIRA, Rejane Maria Lobo<sup>1</sup>; GUERRA, Maria Filomena<sup>2</sup> e SCORZELLI, Rosa Bernstein<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Numismática, Museu Histórico Nacional, Praça Marechal Âncora, s/nº, Centro, Rio de Janeiro, 20.021-200, [arjlobo@terra.com.br](mailto:arjlobo@terra.com.br); <sup>2</sup>C2RMF Palais du Louvre, Porte des Lions 14, Quai François Mitterrand, 75001 Paris, [maria.guerra@culture.gouv.fr](mailto:maria.guerra@culture.gouv.fr); <sup>3</sup>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Xavier Sigaud 150, 22290-180, Rio de Janeiro, [scorza@cbpf.br](mailto:scorza@cbpf.br).

### Resumo

Desde 1924, o Departamento de Numismática do Museu Histórico Nacional do Rio de Janeiro detém uma coleção que conta atualmente com cerca de 85 mil moedas e que, incluindo extensas séries de moedas gregas e romanas da Antigüidade, é considerada a mais importante de seu gênero na América Latina. Constituídas de metais diferentes, as moedas dessa coleção são na maior parte mantidas em dois tipos de medalheiros de aço revestidos de tinta à prova de fogo sobre etiquetas de papel-cartão com seus dados de identificação, sem a separação do acervo por metais e sem climatização constante. Apesar de apresentarem boas condições de conservação quando consideradas em conjunto, algumas moedas da coleção revelaram problemas específicos de corrosão, cuja origem foi claramente estabelecida pelos resultados de análises por microscopia óptica e eletrônica realizadas no CETEM no início de 2004. Considerando que certas características intrínsecas das moedas, como o peso, são essenciais para seu estudo, nosso objetivo é estabelecer, com o auxílio de especialistas e dos métodos de análise fornecidos pela Física Aplicada, as melhores condições para a manutenção desta coleção sem a necessidade de higienizações freqüentes.

### Abstract

Since 1924, Rio de Janeiro's Museu Histórico Nacional Coin Department holds a collection numbering now 85 thousand coins which, including large series of Ancient Greek and Roman coins, is considered as the most important of its kind in Latin America. Made of different metals, these coins are mostly kept in two sorts of fire-proof painted steel plate coin cabinets over small cardboard sheets with their identification data, without the separation of the coins by constituent metals and constant room air-conditioning. Even presenting a good conservation pattern as a whole, some coins of this collection revealed specific corrosion problems which origin was clearly showed by the results of optical and electronic microscopy analyses performed at CETEM in the beginning of 2004. Considering that intrinsic characteristics of the coins, as the weight, are essential to their study, our aim is to find, with the help of specialists and of the analysis methods provided by Applied Physics, the best conditions for keeping this collection without the need of frequent cleaning.

**Palavras-chave:** Moedas. Metal. Corrosão. Conservação.

## **1 – INTRODUÇÃO**

Inicialmente a peso, em pepitas ou lingotes, e mais tarde sob a forma de moedas, desde a Antigüidade alguns metais foram utilizados como meio de pagamento, padrão de equivalência e reserva de valor.

Os metais empregados com maior freqüência para a fabricação de moedas foram a prata, o cobre e suas ligas. A prata, e mais raramente o cobre, foram o padrão em que se basearam muitos sistemas monetários. O ouro foi em geral cunhado como múltiplo da prata em moedas de grande valor usadas para pagamentos ou entesouramento.

Na Grécia antiga, por exemplo, a prata era o padrão, e em Roma a cunhagem inicial de cobre foi acrescida de uma unidade de prata, considerada mais adequada para o comércio.

O zinco, o ferro e o alumínio foram algumas vezes utilizados para cunhagens, quase sempre de emergência, e o chumbo foi um metal importante para a produção de moedas na Índia na época da dinastia Andhra (c. 100 a.C.-200 d.C.), e no Egito, sob os imperadores romanos, no século III d.C. Por ser de fácil fundição, o chumbo também foi muito usado para a cunhagem de medalhas.

Moedas de liga de estanho circularam na Inglaterra e na Gália no século I a. C., e também Índia e na Malásia em emissões coloniais portuguesas e inglesas dos tempos modernos.

A Rússia e a Espanha chegaram a emitir, respectivamente, séries de moedas e de provas de cunho de platina, sobretudo na primeira metade do século XIX, que logo foram abandonadas por serem economicamente inadequadas e que tornaram-se muito raras.

Entretanto, o ouro, a prata e o cobre permaneceram como os metais mais utilizados para cunhagens, embora, a partir de meados do século XX, o níquel, o cuproníquel, o bronze-alumínio e o aço inoxidável tenham passado a ser empregados com freqüência cada vez maior para moedas de pequeno valor.

## **2 – COLEÇÕES DE MOEDAS – HIGIENIZAÇÃO E CONSERVAÇÃO**

As moedas são documentos originais, acessíveis em função de sua multiplicidade e durabilidade – são “objetos produzidos em série”. Devido à sua importância como fontes primárias ricas em informações sobre a história, as técnicas, a economia, a metrologia, a arte e a cultura das sociedades que as produziram e utilizaram, muitos museus, especialmente os de História, detêm coleções de moedas. E, de maneira diferente dos critérios que podem ou não ser adotados por colecionadores particulares, eles se deparam com problemas específicos: a preservação desse patrimônio pelo maior tempo e nas melhores condições possíveis e os cuidados exigidos por seu manuseio, guarda e apresentação ao público.

Embora a maior parte dos profissionais de museus que trabalham com coleções de moedas prefira não interferir no aspecto exterior das peças, a limpeza para fins de estudo, exposição, fotografia ou armazenamento torna-se necessária, e muitas vezes imprescindível.

O objetivo da higienização de uma moeda é devolvê-la tanto quanto possível a seu estado original por meio da remoção de sujeira, areia ou corrosão. Na maioria dos casos, mesmo moedas com corrosão acentuada provenientes de tesouros e escavações arqueológicas podem ser limpas o suficiente para serem identificadas. Conforme K. A. Howes - técnico especializado em conservação ligado ao Departamento de Moedas e Medalhas do Museu Britânico, os processos mais adequados à higienização de moedas em condições habituais de museus são:

- . a *limpeza química* – em que a camada de corrosão é dissolvida por imersão da moeda em uma solução química líquida;
- . a *redução eletroquímica* ou *eletrolítica* - em que hidrogênio é produzido e reage com os produtos de corrosão, reduzindo-os a metal e removendo a camada de corrosão durante a reação;
- . a *limpeza ultra-sônica* – em que a moeda é posta na solução química ou na água destilada normalmente empregadas em alguns processos de limpeza, e em seguida tratada com vibrações de alta frequência que forçam o líquido para o interior das fissuras na superfície da peça, eliminando a corrosão e outros depósitos – num processo que não deve ser utilizado para moedas finas ou quebradiças; e
- . a *limpeza mecânica*, indicada quando não é possível ou seguro empregar processos de limpeza química líquida, e na qual devem ser evitados utensílios metálicos - que poderiam deixar marcas irreversíveis nas peças.

Tem-se atualmente muito clara a noção de que a higienização de moedas é um processo que requer grande perícia e, sobretudo, uma avaliação criteriosa, que só são adquiridas com a experiência, e que as técnicas a serem adotadas não precisam ser necessariamente complicadas, mas sim adequadas aos recursos e condições de cada instituição. Por outro lado, como a higienização exige tempo, além de recursos, a maioria dos museus precisa limitar esse trabalho a conjuntos considerados prioritários. Por essas razões, a conservação preventiva, ou seja, a adoção e manutenção de condições de acondicionamento, guarda e exposição que minimizem o desgaste e os efeitos da oxidação ou da corrosão sobre as moedas e medalhas de coleções tem sido considerada a melhor maneira de reduzir a necessidade de higienizações mais ou menos freqüentes.

### **3 – A COLEÇÃO NUMISMÁTICA DO MUSEU HISTÓRICO NACIONAL – CARACTERÍSTICAS E PROCEDIMENTOS ADOTADOS QUANTO À CONSERVAÇÃO**

Iniciada na Biblioteca Nacional em 1880, a então chamada “coleção oficial” brasileira foi transferida por decreto do Presidente Epitácio Pessoa para o Museu Histórico Nacional quando de sua criação, em agosto de 1922, e efetivada em 1924. Ainda hoje considerada como a mais importante de seu gênero na América Latina devido aos importantes conjuntos de moedas gregas e romanas da Antigüidade que engloba (mil e quinhentas e sete mil peças, respectivamente), esta grande coleção, que abrange, em seus diversos segmentos, principalmente moedas dos diversos continentes e períodos históricos, mas também medalhas, selos, sinetes e condecorações, conta atualmente com cerca de 130 mil peças.

Em 1999, depois do término das obras de restauração da Casa do Trem, as coleções sob a guarda do Departamento de Numismática do MHN voltaram a ser

reunidas no terceiro pavimento desse edifício, que data de 1762 e é o mais antigo do conjunto arquitetônico ocupado pelo Museu. O primeiro e o segundo pavimentos foram destinados a exposições permanentes e temporárias, e, desde dezembro de 2002, encontram-se expostas no segundo pavimento cerca de três mil moedas que compõem a mostra “As Moedas Contam a História” – que traça a trajetória da moeda no mundo desde o seu surgimento na Ásia Menor, na Índia e na China, até adoção do euro pelos países da União Européia.

Além de algumas peças inseridas nos módulos de exposição permanente sobre a História do Brasil, os outros núcleos da coleção estão armazenados em medalheiros de aço dispostos ao longo das paredes de dois cofres e de uma ampla sala do terceiro andar da Casa do Trem. Os medalheiros são de dois tipos: 10 deles são de chapa de aço revestida com tinta esmaltada à prova de fogo e foram fabricados na Inglaterra na década de 1910. Com 30 gavetas cada, têm uma estrutura interna de compartimentos estanques para cada gaveta e de pequenas hastes móveis que formam, nas lâminas, escaninhos isolados para cada moeda. Com raras exceções, as condições do acervo neles armazenado mostram-se excepcionalmente boas apesar da proximidade do mar, da poluição do entorno, da climatização não contínua da sala em que se encontram e da não separação do acervo por metais.

O mesmo não ocorre em relação aos 34 medalheiros de aço fabricados no Brasil a partir de 1970 e que se encontram no interior dos cofres. As moedas armazenadas nesses últimos medalheiros - que não dispõem de compartimentos estanques para as gavetas nem de hastes que separem as moedas entre si, e em cujo interior as peças também não estão separadas por metal, exigem maior controle e higienizações muito mais frequentes do que o acervo guardado no equipamento fabricado na Inglaterra.

Durante o mês de março deste ano foram aferidos, em duas medições diárias, pela manhã e à tarde, os índices de umidade relativa e temperatura dos dois cofres por meio de termo-higrômetros digitais, higrômetros analógicos e psicrômetro, com o objetivo de verificar se condições específicas dos cofres também poderiam, além do armazenamento nos medalheiros de aço fabricados no Brasil, ter algum efeito sobre a conservação do acervo ali conservado. No primeiro cofre, onde são mantidas as coleções de moedas portuguesas e brasileiras, a temperatura média registrada foi de 26,2 graus centígrados, e a umidade relativa, de 60%. No segundo cofre, onde encontram-se sobretudo medalhas, a temperatura média foi de 26,6 graus e a umidade relativa de 54%. A diferença climática média entre esses dois ambientes de guarda de acervo é de 4 décimos de temperatura e de 6% de umidade relativa, sendo as condições do segundo cofre um pouco melhores do que as do primeiro. Nesses cofres, que possuem somente uma abertura gradeada de pequenas dimensões voltada para a área de circulação do terceiro andar, não há climatização ou mecanismo de controle ambiental. Ainda assim, as condições verificadas são quase constantes e enquadram-se nas comumente aceitas para a guarda de acervos metálicos em regiões tropicais úmidas.

No interior de todos os medalheiros, as moedas são mantidas sobre etiquetas de papel-cartão com a identificação das peças, e estão, em sua quase totalidade, dispostas sobre lâminas de chapa de aço pintadas e revestidas com feltro para evitar o atrito com o metal do suporte.

Como procedimentos habituais adotados para o manuseio do acervo no Departamento de Numismática do MHN, estão o uso permanente de luvas - para evitar que os ácidos graxos das mãos marquem a superfície das peças; a limpeza rápida, quando necessário, apenas com escova de cerdas naturais ou flanela de algodão; a higienização mecânica das peças com uma pequena quantidade de carbonato de cálcio em granulação muito fina - removida com acetona pura - apenas quando necessário e como procedimento de rotina antes da saída de peças para exposição; e a não utilização de quaisquer utensílios metálicos no acervo. A guarda provisória das peças é feita em dois tipos de envelope de papel de gramatura elevada e dimensões aproximadamente adequadas a moedas ou medalhas.

No entanto, apesar de todos esses cuidados básicos, as “raras exceções” mencionadas anteriormente quanto à conservação de algumas peças do acervo acontecem. Um problema específico foi detectado em certas moedas gregas cunhadas em colônias do sul da Itália, exibidas na exposição “As Moedas Contam a História”.

Poucos meses depois de terem sido expostas, essas peças começaram a apresentar sinais de corrosão no ponto de contato com os pinos de suporte adquiridos na Inglaterra e fabricados pelo mesmo fornecedor do Museu Britânico com aço anodizado a 99%. A análise de moedas do mesmo período e da mesma região das peças afetadas, examinadas em março de 2004 no microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura, confirmou claramente a origem do problema de corrosão.

#### **4- ANÁLISE DE MOEDAS COM CORROSÃO DA COLEÇÃO DO MHN - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS PRELIMINARES**

Quatro moedas ditas de cobre e prata da coleção do MHN foram analisadas num microscópio óptico (MO) que permite um aumento de até 220 vezes e num microscópio eletrônico de varredura (MEV).

O objetivo deste estudo é analisar as zonas de corrosão que aparecem na superfície das moedas, de forma a compreender, entre outros, o fenômeno de oxidação das moedas da Magna Grécia expostas na vitrine do MHN.

Foram estudadas as seguintes moedas: 1) Dióbolo de prata de Tarento, Calábria, datado do século IV a.C; 2) Moeda de bronze de Tarento, Calábria, datada de 350-228 a.C; 3) Estáter de prata de Metaponto, Lucânia, datado de 510-480 a.C; 4) Didracma de prata de Tarento, Calábria, datada de 281-272 a.C.

Todas as moedas foram primeiramente observadas no MO, com aumentos entre 9 e 55 vezes e em seguida no MEV para observar os detalhes. A moeda 3 (Estáter de prata de Metaponto), antes de ser observada por microscopia, foi analisada por espectroscopia Mössbauer, o que permitiu identificar a presença de vários compostos de ferro. Apresentamos abaixo os resultados obtidos.

##### **Moeda 1.**

##### **Dióbolo em prata de Tarento, Calábria, datada do séc IV a.C.**

Foram observadas por microscopia ótica as zonas de corrosão (1 e 2) no anverso e reverso da moeda. É possível perceber uma região onde o núcleo de cor

avermelhada da moeda aparece sob a camada de prata que forma a superfície. A corrosão parece ser devida à oxidação das camadas internas da moeda (o seu núcleo) que chega à superfície de prata. A imagem do bordo da moeda mostra o núcleo avermelhado e a camada de prata.



*Figura 1: Imagem com microscópio óptico (aumentada 9 vezes) do anverso e do reverso da moeda, onde foram indicadas as diversas zonas de observação.*

A zona de interface entre a região de corrosão e a região de prata foi também observada no MEV com aumento de 500x. Em cada uma das zonas em que o aspecto da moeda parecia ser diferente foram realizadas análises de composição, através de espectros de raios-X, para identificar os diferentes compostos.

Na região correspondente à cratera de corrosão, observa-se a presença de óxido de ferro e de cloro. Esta composição é a do núcleo da moeda, que parece ser constituído de ferro. O oxigênio e o cloro aparecem certamente devido a corrosões mais recentes deste metal. A zona de corrosão devida às camadas internas apresenta exatamente os mesmos elementos da anterior, sendo apenas as proporções ligeiramente diferentes. Na região correspondente à camada de prata da moeda, pode-se observar a presença clara de quantidades de prata, quase pura, sendo o oxigênio e o ferro pequenas contribuições devidas à cratera de ferro muito próxima. A presença de enxofre pode ser devida a uma corrosão da prata.

Podemos, assim, concluir que a moeda 1 é constituída de um núcleo de ferro forrado com uma camada de prata. Tipicamente uma moeda com adulteração do seu teor metálico devido, certamente da época, fabricada com uma técnica conhecida (moeda forrada) mas na qual a constituição do núcleo, o ferro, é pouco habitual.

## **Moeda 2.**

### **Moeda de bronze de Tarento, Calábria, datada de 350-228 a.C.**

Após a observação das diferentes zonas de corrosão por MO, esta moeda foi analisada no MEV, mostrando o aparecimento de grãos brancos e de zonas cinzentas mais ou menos escuras. Em cada uma das zonas em que o aspecto da moeda parecia ser diferente, foram realizadas análises de composição para identificar os diferentes compostos. A cada uma das referências corresponde um espectro de raios-X.

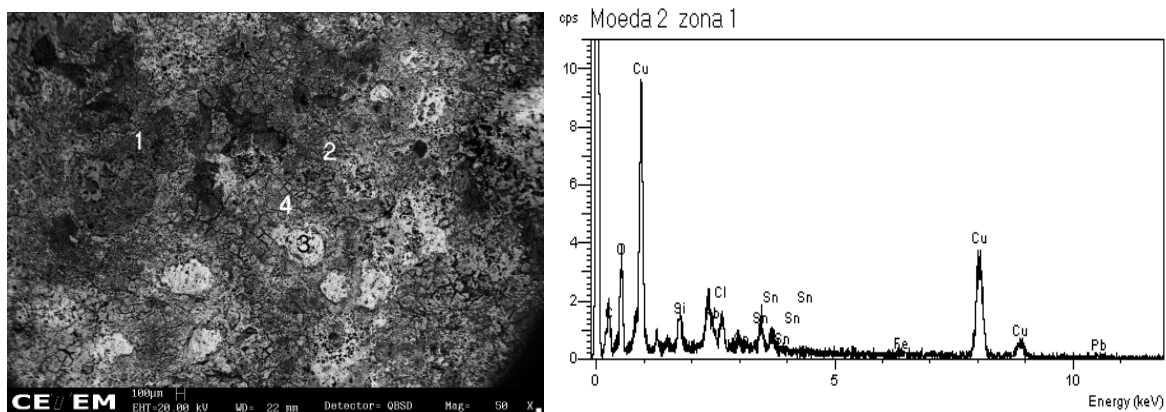


Figura 2: Imagem do MEV (aumento de 500x) da zona de interface entre a região de corrosão e a região de prata e espectro de raios-X da região 1.

Este espectro corresponde à zona cinzenta escura 1, cuja composição é a de um bronze (cobre e estanho). O silício, o oxigênio, o cloro e o carbono devem ser provenientes da corrosão e de produtos de limpeza da moeda

A zona 2 é equivalente à zona 1, mas com menos estanho. O bronze tem duas fases, uma com menor quantidade de estanho e que se oxida mais facilmente, sendo então removida do objeto (é o desaparecimento desta fase que produz os erros de análise elementar para os bronzes), e de uma fase mais rica em estanho que é mais resistente à corrosão. É possível observar o aparecimento de uma pequena quantidade de chumbo.

A zona 3 corresponde às zonas mais claras na imagem obtida no microscópio eletrônico. A sua composição mostra a presença de chumbo. Estes “grãos” de chumbo, correspondem apenas à presença do chumbo, que produz no bronze a formação de uma fase à parte, não miscível nesta liga.

A zona 4 corresponde a uma região cinzenta suficientemente perto da inclusão de chumbo para que a sua composição seja a de um bronze com chumbo (por vezes chamado bronze pesado).

Podemos concluir que esta é uma moeda de composição “clássica”, pois a adição de chumbo ao bronze permitia não só baixar o ponto de fusão da liga (economia de fusão) mas também acrescentar um metal branco de valor bem inferior ao estanho, que era por vezes raro.

### Moeda 3.

#### **Estáter de prata de Metaponto, Lucânia, datada de 510-480 a.C.**

Nesta moeda da coleção do MHN que apresentava problemas de corrosão, foi possível recolher, no suporte de papel-cartão da moeda, fragmentos de corrosão para serem analisados. Estes fragmentos foram então analisados por espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ . O resultado obtido foi surpreendente, pois os espectros resultantes correspondiam a óxidos de ferro. Até onde estava registrado, esta moeda não deveria ter ferro. A seguir a moeda da qual foram retirados estes produtos de oxidação foi então analisada por MO e MEV. Os resultados podem ser vistos a seguir:



Os resultados obtidos para esta moeda são semelhantes aos já apresentados para a Moeda 1 e vêm confirmar os resultados fornecidos pela espectroscopia Mössbauer. Com efeito, a corrosão parece ser devida à oxidação das camadas internas da moeda (o seu núcleo) que chega à superfície de prata. É possível observar uma região onde o núcleo de cor avermelhada da moeda aparece sob a camada de prata. Várias imagens foram obtidas no MO, no bordo da moeda, mostrando o núcleo avermelhado e a camada de prata que forma a sua superfície.

A zona 1 da figura 3, entre a região de corrosão e a região de prata, foi também observada no MEV com um aumento de 50 x. Nas zonas em que o aspecto da moeda parecia ser diferente, foram realizadas análises de composição para identificar os diferentes compostos. A cada uma das referências corresponde um espectro de raios-X.

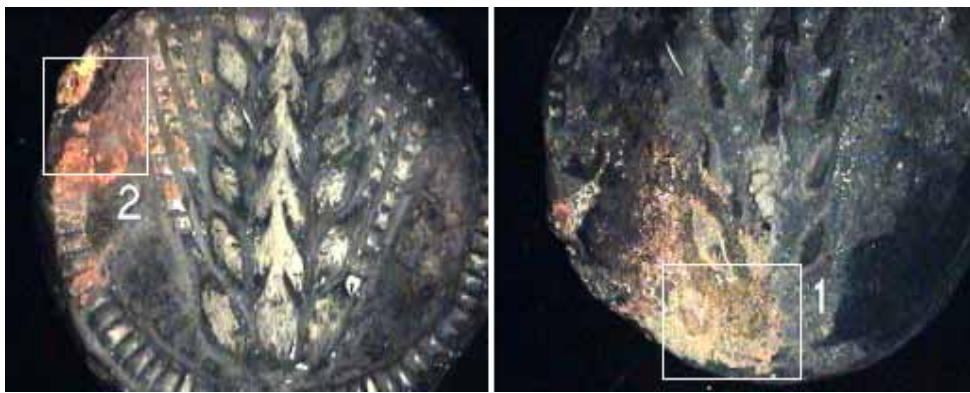


Figura 3: Imagem com MO (aumento de 9x) do anverso e do reverso da moeda, onde foram indicadas as diversas zonas de observação.

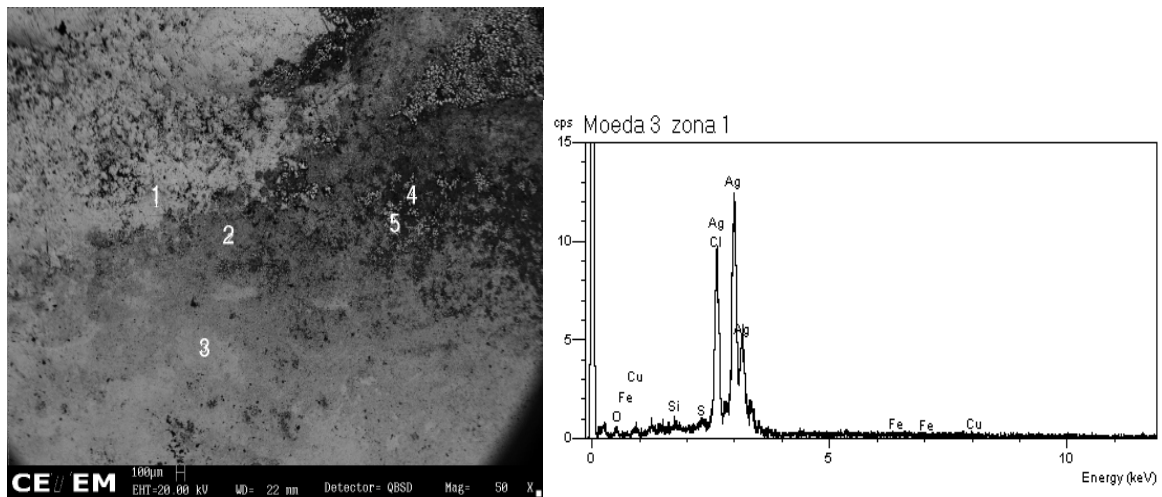


Figura 4: Imagem com MEV (aumento de 50x) entre a região de corrosão e a região de prata e espectro de raios X da região 1.

A região 1 corresponde à camada de prata da moeda. Pode-se observar no espectro de raios X a presença clara de quantidades de prata, quase pura, correspondendo o oxigênio e o ferro apenas a pequenas contribuições devidas à corrosão muito próxima.

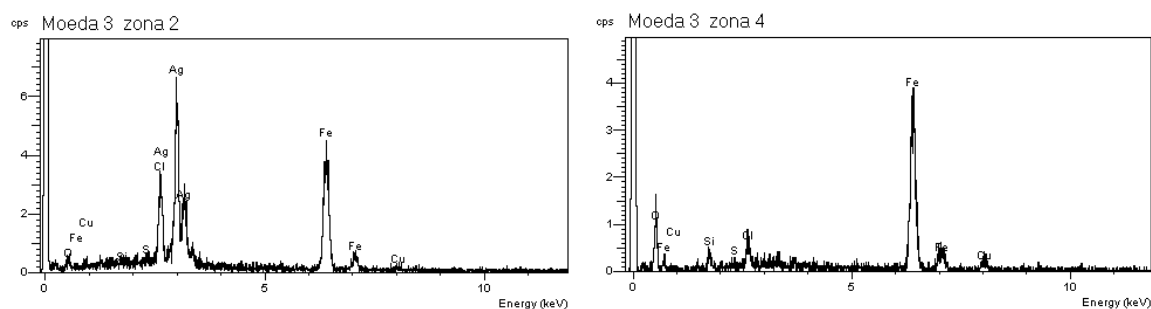


Figura 5: Espectros de raios-X correspondentes às zonas 2 e 4 da figura 4.

A região 2 (Fig. 5) corresponde à zona de corrosão e apresenta ainda uma certa quantidade de prata, mas começa a aparecer uma grande quantidade de ferro. Este espectro permite avançar a hipótese de um núcleo de ferro sobre o qual foi aplicada uma folha de prata. O oxigênio mostrando a existência de óxidos certamente de ferro e a presença de cloro de outras corrosões.

A região 3 corresponde a uma zona da camada superficial de prata, mas onde se pode observar uma pequena contribuição do ferro do núcleo da moeda e grandes quantidades de cloro (corrosão da prata?).

A zona 4 (Fig. 5) parece corresponder à região onde a camada superficial de prata "rasgou" devido à corrosão. Este ponto correspondendo claramente ao núcleo de ferro, mas onde curiosamente aparecem alguns % de cobre que ainda não podemos justificar. Observa-se ainda a presença de grande quantidade de oxigênio, certamente devida à presença de óxidos de ferro, assim como a presença de cloro, certamente devida à corrosão.

A zona 5, como se esperava, corresponde aos restos de prata que ficaram ainda agarrados ao ferro do núcleo após a camada superficial de prata ter "rasgado".

Podemos assim concluir que a moeda 3 é constituída por um núcleo de ferro forrado com uma camada de prata. Tipicamente uma moeda com a sua composição original adulterada, certamente da época, fabricada com uma técnica conhecida (moeda forrada) mas em que a constituição do núcleo, o ferro, é pouco habitual.

#### Moeda 4.

##### Didracma de prata de Tarento, Calábria, datada de 281-272 a.C.

As diversas zonas de corrosão foram observadas no microscópio ótico para tentar-se compreender a composição desta moeda.



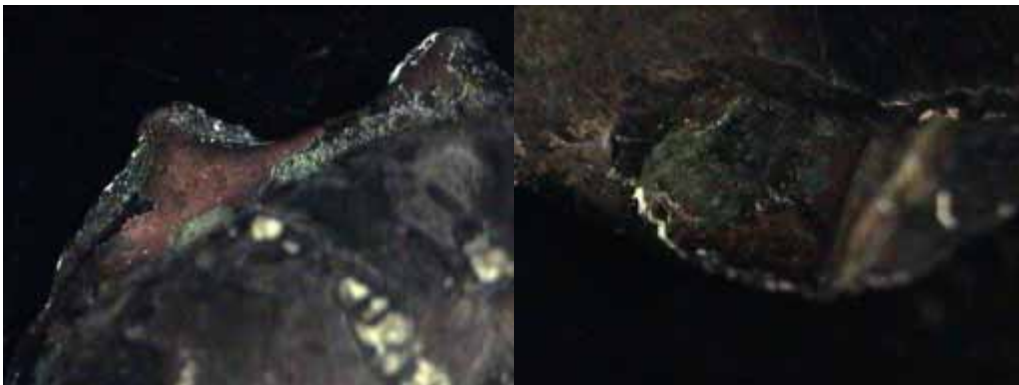
*Figura 6: Imagem com MO (aumento de 9x) do anverso e do reverso da moeda, onde foram indicadas as diversas zonas de observação.*

As observações foram feitas com um aumento inicial de 25x, e depois de 55 x para as diferentes zonas.

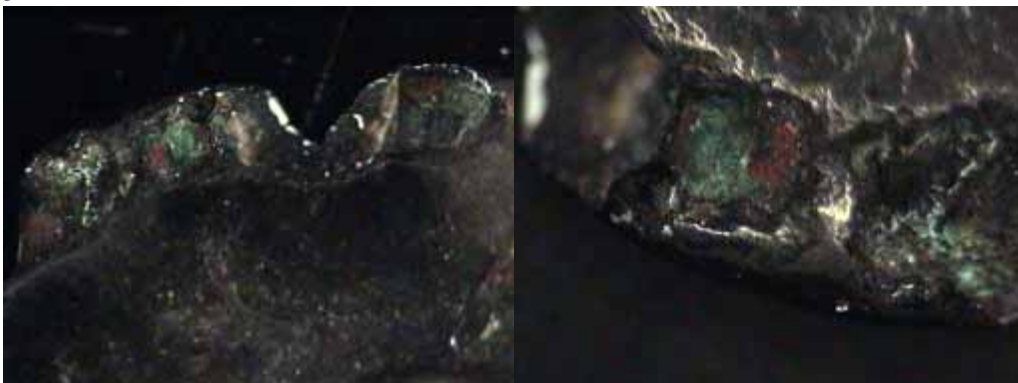
zona 1



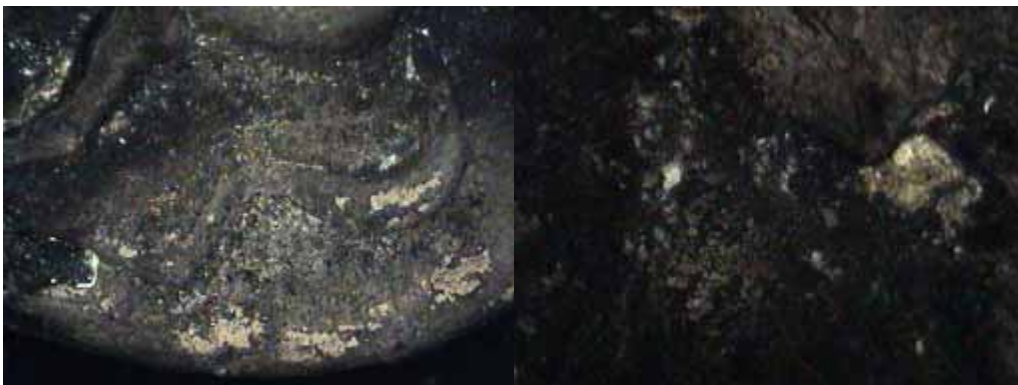
zona 2



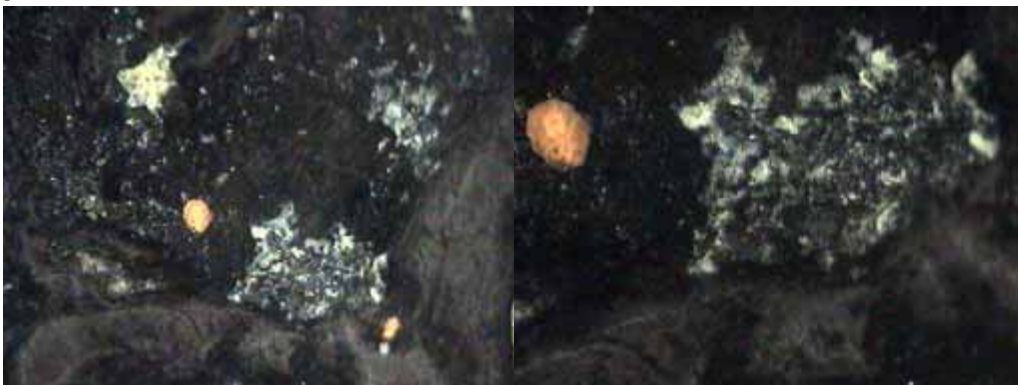
zona 3



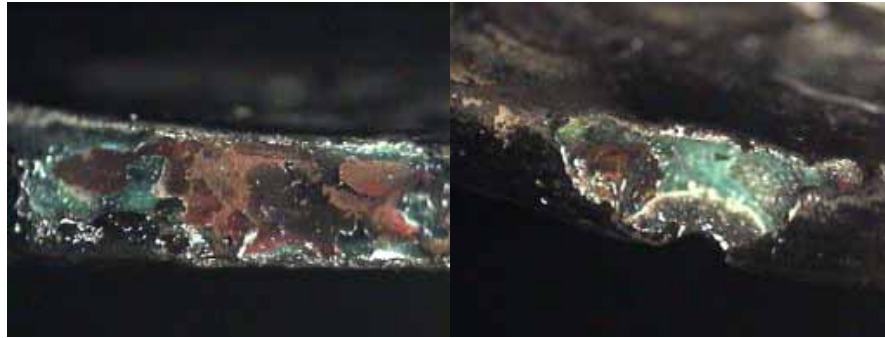
zona 4



zona 5



Parece, a partir destas observações, que a moeda 4 é fabricada como as moedas 1 e 3, isto é, um núcleo recoberto de prata. Esta hipótese parece confirmada pelas imagens obtidas no MO sobre o bordo da moeda, onde aparece claramente uma "casca" de prata que, na zona onde desaparece, faz surgir uma zona avermelhada (imagens com aumentos de 25 x e 55 x.)



A zona 1 da figura 6, entre a região vermelha e a região de prata, foi também observada no MEV com um aumento de 100 x. Em cada uma das zonas em que o aspecto da moeda parecia ser diferente, foram realizadas análises de composição para identificar os diferentes compostos. A cada uma das referências corresponde um espectro de raios X.

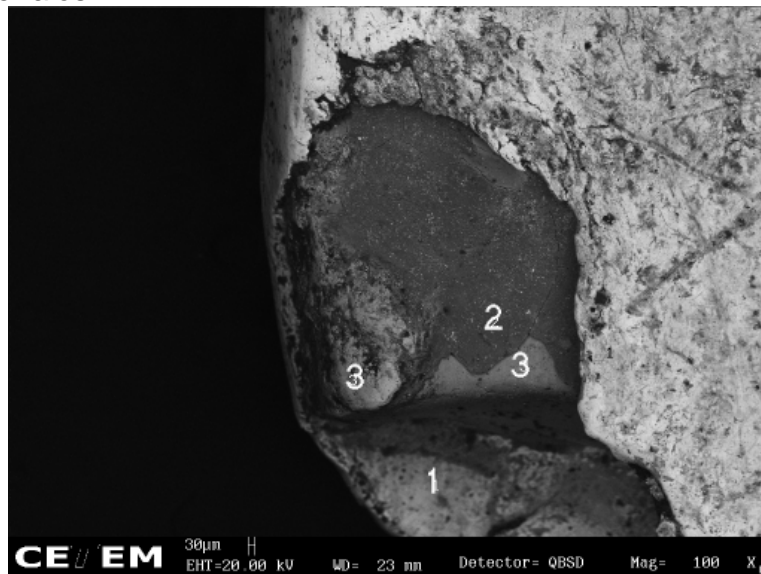


Figura 7: : Imagem com MEV (aumento de 100x) entre a região vermelha e a região de prata.

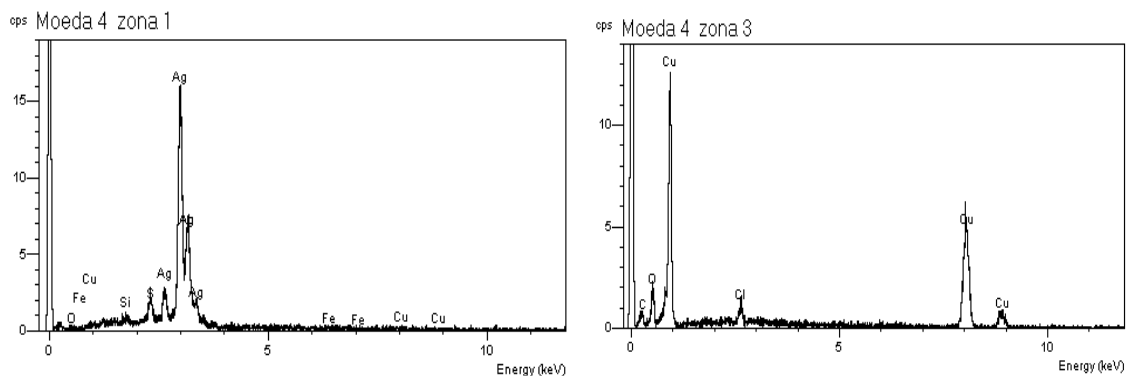


Figura 8: Espectros de raios-X correspondentes às zonas 1 e 3 da figura 7.

A região 1 corresponde à camada de prata que cobre a moeda. O espectro de raios X mostra claramente a presença de grandes quantidades de prata, semelhante ao espectro de uma prata quase pura.

A zona 2 da moeda corresponde a uma zona de coloração diferente. Esta zona parece corresponder ao núcleo de cobre desta moeda, que apresenta também grandes quantidades de oxigênio e de cloro. Esta região parece, assim, corresponder a uma zona de corrosão ou à acumulação de compostos formados devido aos produtos de limpeza utilizados

A zona 3 corresponde ao núcleo de cobre da moeda. O espectro de raios X mostra, apesar da presença de um pouco de cobre e de um pouco de oxigênio, um cobre puro.

Outras zonas onde o núcleo de cobre se destaca da camada superficial da prata foram também observadas.

Podemos, assim, concluir que a moeda 4 é constituída por um núcleo de cobre forrado com uma camada de prata. Esta moeda foi fabricada de modo idêntico às moedas 1 e 3, mas, enquanto estas possuem um núcleo de ferro, a moeda 4 possui um núcleo de prata, prática bem mais corrente. Tipicamente uma moeda com sua composição teórica adulterada, certamente da época, fabricada com uma técnica conhecida (moeda forrada).

Por intermédio desta experiência preliminar, extraordinariamente enriquecedora, utilizando técnicas físicas para a análise de peças da coleção do MHN, constatamos claramente que pode existir uma grande afinidade de interesses e preocupações entre especialistas de áreas muito diversas, que não raro desembocam no estudo e preservação do patrimônio cultural. Por outro lado, também pudemos confirmar que, em grande parte devido à rapidez dos progressos nas diversas áreas do conhecimento, já não é possível encontrar as melhores soluções para os problemas de conservação desse patrimônio sem a formação de equipes multidisciplinares.

#### **Referências:**

- FAU, F. *Art objects, their care and preservation. A handbook for museums and collectors*. La Jolla, California, Lawrence McGilver, 1973.
- FRÈRE, H. *Numismática, uma introdução aos métodos e à classificação*. Bélgica/São Paulo. Séminaire de Numismatique Marcel Hoc, Louvain-la-Neuve, 1984. Tradução e adaptação de Alain Costilhes e Maria Beatriz Florenzano.
- MACDOWALL, D. W. *Coin collections, their preservation, classification and presentation*. Paris, UNESCO, 1978.
- PROVINCIAL MUSEUM OF ALBERTA. *Housekeeping our Heritage – Practical Advice for Alberta Collections, Alberta Culture*, outubro de 1984.
- VIEIRA, R.M.L. *et Al*. Uma grande coleção de moedas no Museu Histórico Nacional?, *Anais do Museu Histórico Nacional*, vol. 27, 1995.





**Eliminación de productos de corrosión de objetos  
facturados en plata sobredorada.**

María del Pilar T. López e Jannem C. Vargas - México





## **ELIMINACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN DE OBJETOS FACTURADOS EN PLATA SOBREDORADA**

M. en C. María del Pilar Tapia López

Lic. Jannen Contreras Vargas

Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía "Manuel del Castillo Negrete", INAH, SEP.

General Anaya 187, col. San Diego Churubusco, Delegación Coyoacán, C.P. 04120.

pilartap@yahoo.com

jannencv@hotmail.com

### **Resumen:**

La limpieza o eliminación de productos de corrosión supone un proceso hasta cierta forma sencillo, donde por medio de sales quelantes, ácidos y otros medios, tales productos son atacados y transformados, provocando su eliminación. El problema se acentúa cuando se trata de obras con recubrimientos metálicos, como se ha visto de forma sistemática en piezas de plata recubiertas de oro. Como es lógico, debido a una reacción de pares galvánicos la plata comienza a corroerse mientras que el oro permanece intacto. Entonces se crea una capa intermedia de productos de corrosión de plata entre este metal y el recubrimiento de oro, promovida por los poros de este, lo que trae como consecuencia que al eliminar la corrosión, el recubrimiento de oro sea también retirado.

El siguiente trabajo presenta un diseño experimental en el cual, placas de plata fueron cubiertas con oro para posteriormente ser corroídas en un medio sulfuroso y aplicarles 3 diferentes medios de eliminación de corrosión de plata: tiourea ácida, limpieza electroquímica y gel de nitrato de quitosan. El fin de la investigación es determinar cual de estos medios arroja mejores resultados, y evaluar su efecto y eficiencia.

### **Abstract:**

Corrosion products elimination requires processes in which acids, salts and other substances are used. These processes could have problems if they are use in cultural heritage which are covered with metals. This is clear in silver objects which are covered with gold. As is known, silver and gold have different electro negativity properties, so a galvanic pair corrosion system is produced. Silver starts its corrosion while gold is conserved. Because the gold layer is porous, silver corrosion products are produced between silver and gold. As a consequence of galvanic corrosion, during silver cleaning processes gold layers are eliminated too.

In this project silver plates were gild and then corroded in a sulphurous media. After that, the plates were cleaned by the use of acid thiurea, electrochemical cleaning and chitosan nitrate gel. The aim of this research is to determine which of these conservation techniques have the best results and to evaluate the efficiency and final effects of each one.

**Palabras llave:** Limpieza, Corrosión, Plata, Dorado

## **INTRODUCCIÓN**

La presente investigación surgió ya que al intervenir en la Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía de México, diversas de objetos de plata sobredorada, se observó la carencia de un método seguro para la eliminación de productos de corrosión de plata sin afectar el oro.

Los escasos tratamientos que fueron consultados exigían de material y equipo inaccesibles, por lo que se tomó decisión de intervenirlos con técnicas usadas para la limpieza de objetos de plata, tomando precauciones extras en su aplicación para controlar las reacciones y evitar la pérdida del recubrimiento. En consecuencia la intervención de estas piezas fue muy lenta.

En este artículo se ilustra las consecuencias que podría tener la aplicación arbitraria de un proceso que no ha demostrado ser eficiente y seguro, tanto para el metal del soporte como para el de recubrimiento.

Los tratamientos que se ocuparon fueron la aplicación por papetas e inmersión de tiourea ácida, reducción electroquímica con carbonato de sodio y gel de nitrato de quitosan. Estas sustancias fueron usadas en diversas concentraciones y de acuerdo a la experiencia en su uso que se ha tenido en el taller de restauración de metales de la ENCRyM y diversas fuentes consultadas.

## **ANTECEDENTES**

El color, lustre, resistencia a la corrosión y las propiedades de trabajo únicas del oro: excelentes maleabilidad y ductilidad, han hecho que la mayoría de las sociedades lo hayan colocado como el más valuado de los metales; destinándolo especialmente a usos relacionados con lo divino y clases de elite<sup>1</sup>, convirtiéndolo en símbolo de poder.

Debido al costo y dificultad para obtener objetos de este metal, gran cantidad de materiales han sido recubiertos con delgadas capas de oro. La plata es uno de los materiales que con más frecuencia han sido dorados, en parte por su carácter de metal noble y por su facilidad de trabajo. En México, las obras de platería dorada pueden contarse por miles, debido entre otras razones a la gran cantidad de plata extraída de su subsuelo, y que le ubica como uno de los principales productores de este metal.

La variedad de objetos de plata dorada es enorme, sin embargo, tal vez la mayor cantidad de aquellos elaborados durante la época colonial estén relacionados con la liturgia católica. Los cuales deben estar recubiertos con oro por ser un metal no corruptible, y por lo tanto digno de estar en contacto con “las sagradas formas”. También debían dar la impresión de suntuosidad y belleza para agradar a Dios<sup>2</sup>, lo cual se lograba a través de una capa brillante y uniforme de oro.

Antes del desarrollo de los recubrimientos electrolíticos –ocurrido hacia la segunda mitad del siglo XIX-, las dos formas más empleadas para lograr recubrimientos de oro eran: el dorado por amalgamación y el dorado a fuego<sup>3</sup>.

El dorado a fuego consiste en colocar delgadas láminas de oro sobre la superficie a recubrir y calentarlas hasta llevarlas a punto de fusión, en este proceso, la adhesión se ve favorecida por ligeras irregularidades en el área recubierta<sup>4</sup>.

El dorado por amalgamación, también conocido como dorado al mercurio, tiene su fundamento en el bajo punto de ebullición de este metal. Implica aplicar

sobre las superficies una amalgama formada principalmente de mercurio y oro, y calentar hasta que el mercurio se pierde por evaporación, dejando únicamente la capa de oro<sup>5</sup>. La aplicación de este proceso es relativamente sencilla, y brinda muy buenos resultados, pues permite recubrir formas grandes y complejas, al tiempo que logra penetrar en los detalles de la decoración,<sup>6</sup> por lo que era el más empleado.

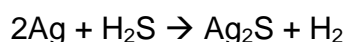
Cualquiera que haya sido el método empleado, las piezas doradas reciben un pulido final, para homogeneizar la superficie y abrillantar, para lo cual podían emplearse arenas muy finas, piedras ágata y/o cuero<sup>7</sup>.

## PROBLEMÁTICA

Lo común es que los metales empleados para recubrir sean más nobles que aquellos sobre los que son aplicados, es decir, son químicamente menos activos y por lo tanto menos susceptibles de corroerse. De forma que, si los recubrimientos fueran del todo compactos y homogéneos, el metal de soporte no se corroería, pero en general tienen poros que permiten el contacto del metal de soporte con el medio, aún más cuando el dorado se logró mediante la técnica de amalgamación, ya que durante la pérdida del mercurio se producen más poros.

La diferencia de la actividad química del metal de soporte y el metal del recubrimiento, expresada comúnmente con el término de potencial de electrodo, causa la llamada corrosión galvánica en la que el metal menos noble se oxida, corroyéndose, mientras el más noble se protege –se reduce -.

Por ello, en el caso de la plata sobredorada, la plata subyacente reacciona formando productos de corrosión que migran a través de los microporos de la capa de oro. Si bien la plata no forma óxidos en condiciones atmosféricas, es muy susceptible a la acción del azufre; el sulfuro de plata es el primer y más extendido producto de corrosión de la plata, ya que hay muchas fuentes de azufre y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) en el ambiente<sup>8</sup>:

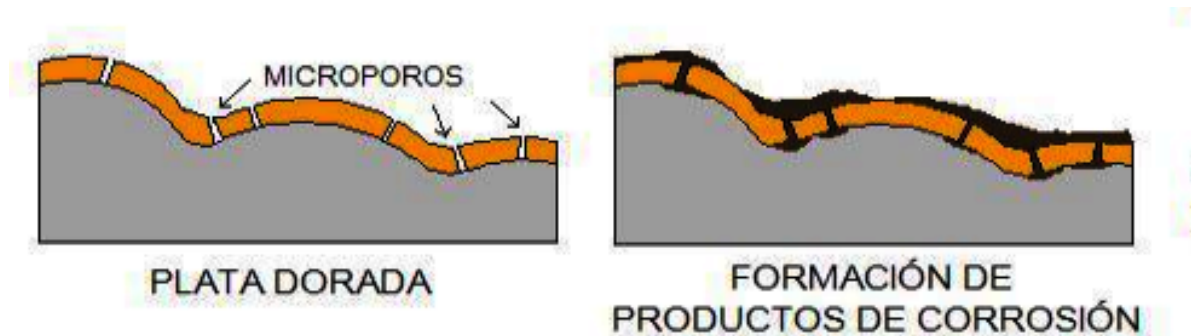


Aún cuando los productos de corrosión formados en estas obras son pasivos, no ocasionan nuevas reacciones de corrosión, y su eliminación no es una prioridad para la conservación material de las piezas, su presencia y la pérdida diferencial de dorado, causan una apariencia heterogénea en colores y brillo, poco agradable, que hace pensar que se encuentran sucias y descuidadas, impidiendo que las obras actúen como transmisoras de su particular mensaje de lujo, diseño y trabajo orfebre relacionado con el esplendor, la riqueza o la pureza en el culto, aún cuando ya sean objetos de museo.

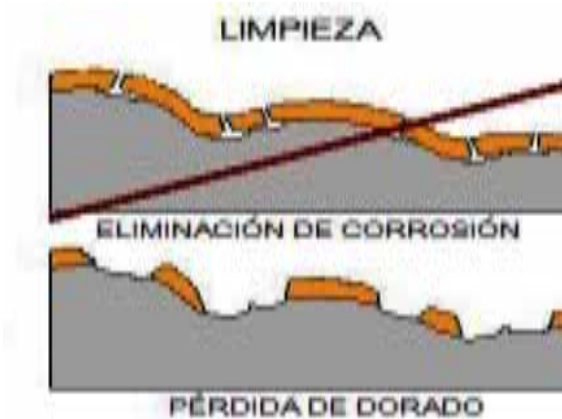
Con el objetivo de eliminar las manchas de productos de corrosión, comúnmente se realizan limpiezas mecánicas que causan la disminución del grosor de la capa de oro, y en consecuencia su pérdida, pues al ser de sólo unas cuantas micras de espesor no resiste el ataque de los abrasivos. La pérdida de la capa de recubrimiento hace al objeto particularmente susceptible a la corrosión galvánica, pues los remanentes de oro actúan como zonas catódicas que incrementan la corrosión de la plata en las zonas de faltantes, y por lo tanto, la apariencia desigual.

Lo más grave en realidad es que al avanzar la corrosión, el recubrimiento puede quedar sostenido únicamente por productos de corrosión, y no hay modo de saberlo, ya que exteriormente no puede apreciarse diferencia alguna, pues la capa de sulfuros impide la visibilidad.

Si se aplica una limpieza química no selectiva, en un medio líquido que penetre por los poros de la capa de oro, se eliminan los productos de corrosión con todo el recubrimiento que estén soportando.



**Imagen 1.** Los microporos de la capa de dorado permiten la corrosión de la plata de soporte.



**Imagen 2.** Al someter a limpieza no sólo se eliminan los productos de corrosión, sino que se eliminan junto con el recubrimiento.

## DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental se desarrolló con 10 probetas realizadas a partir de una lámina de plata 0.925 que fue cortada en secciones de 5 x 2 cm, con un espesor de .90 mm, par posteriormente ser lijadas y pulidas con pasta abrasiva de grano fino y borla.

## DORADO

Para realizar el dorado de las probetas primero fue necesario lavar las láminas con un detergente alcalino, que eliminara la mayor cantidad posible de material graso de la pasta abrasiva, y limpiar con acetona.

Debido a la dificultad y toxicidad que representaba la aplicación del dorado por amalgamación, el recubrimiento de oro se logró mediante una reacción de electrodeposición, que se realizó sumergiendo las probetas en una solución comercial de cianuro de oro, de nombre ASTEG®, y empleando como ánodo un recipiente de aluminio. La inmersión duró 20 minutos, en los cuales fue necesario girar constantemente las placas a fin de lograr que la deposición fuera lo más homogénea posible.

Cada una de estas probetas fue pesada en una balanza analítica de rango 0.0001gr.



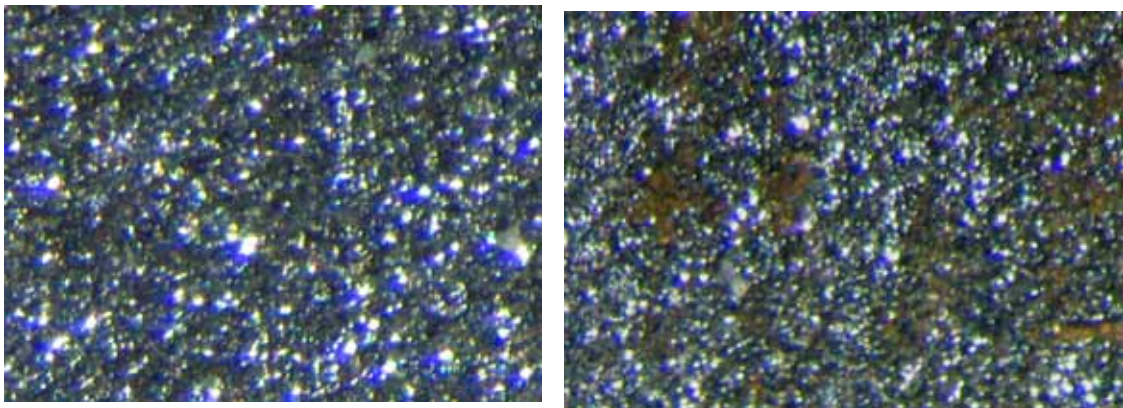
**Imagen. 3.** Apariencia de las probetas luego del proceso de dorado.

## CORROSIÓN

Las láminas recubiertas fueron colocadas en una atmósfera de ácido sulfúrico, durante un periodo de un mes. Sin embargo, no mostraron corrosión, así que fue necesario corroerlas mediante la inmersión en una solución de sulfuro de amonio en grado reactivo analítico, de marca Reasol®, en concentración 20% v/v en agua destilada, durante 4 días en los que se voltearon algunas veces para lograr una capa uniforme de productos de corrosión. La capa de sulfuro de plata logrado por este medio, resultó ser muy compacta y bastante continua.



**Imagen. 4.** Apariencia de las probetas doradas, luego del proceso de corrosión.



**Imagen. 5.** Vista al microscopio estereoscópico. La capa de corrosión muestra una apariencia concoide continua, como de pequeñas burbujas rotas. A la derecha, un detalle donde se puede ver la capa de dorado.

Cada placa fue nuevamente pesada, para consignar la diferencia de peso causada por la formación de sulfuros, y posteriormente verificar la cantidad de éste removida por los diferentes métodos a emplear.

Probeta	Peso (gr) Placa dorada	Peso (gr) Después del proceso de corrosión
1	3.8060	3.8522
2	5.2896	5.3498
3	5.2854	5.3607
4	5.7208	5.8150
5	5.7251	5.8151
6	5.8335	5.9464
7	5.2574	5.3530
8	5.6823	5.7452
9	5.4967	5.5880
10	5.2509	5.3059

## MÉTODOS DE LIMPIEZA

De estas 10 probetas, una se eligió como muestra patrón y las nueve restantes fueron divididas en grupos de tres, a fin de aplicar a cada grupo un método de limpieza diferente.

Los métodos usados fueron:

Limpieza electroquímica con carbonato de sodio aplicado al 2%, 3% y 5% p/v.

Limpieza con tiourea ácida aplicada al 3%, 5% y 8% p/v, en solución de ácido fosfórico 5% v/v.

Limpieza con nitrato de quitosan 0.5%, 1%, y 2% p/v.

## LIMPIEZA ELECTROQUÍMICA

La corrosión de los metales es una reacción electroquímica, la limpieza electroquímica busca detenerla, e incluso revertirla mediante la reducción del metal, que se basa en la asociación de dos metales que ocupan diferentes posiciones en la serie electromotriz o serie galvánica sin corriente eléctrica aplicada exteriormente.

El método más simple consiste en envolver el objeto en papel aluminio como ánodo, y colocarlo en un recipiente de vidrio con una solución de electrolito, comúnmente:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5-10 % o NaOH al 1-2%. El objeto se deja en la solución hasta que esté limpio o el Al se oxide por completo, la reacción puede ser acelerada calentando la solución. El proceso puede ser repetido hasta lograr el resultado deseado.

El electrolito no reacciona con la pieza, si bien se encuentra disociado, sus iones no reaccionan formando sal alguna, funcionan solamente permitiendo el flujo de electrones entre los electrodos, aunque después de un lapso de reacción el aluminio oxidado puede llegar a reaccionar con los iones carbonato, por ejemplo, pero no con la plata.

Al final el objeto debe ser enjuagado para eliminar cualquier resto del electrolito que provoque eflorescencias salinas, ligeramente pulido con una tela suave o mota de algodón (o incluso con abrasivos muy finos) para que recupere el brillo.

Cuando se aplica sobre plata únicamente, tiene la ventaja de no eliminar material, sin embargo cuando se trata de recubrimientos metálicos tal característica no resulta útil, ya que la producción de hidrógeno que sucede durante la reacción de reducción, puede provocar daños al recubrimiento.

En este caso, el método fue aplicado por inmersión en tres diferentes concentraciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 2, 3 y 5% p/v, empleando papel aluminio como ánodo. Las probetas en tratamiento fueron revisadas cada periodo de 5 minutos hasta llegar a los 15 minutos, luego de los cuales fueron retiradas y enjuagadas con agua destilada.

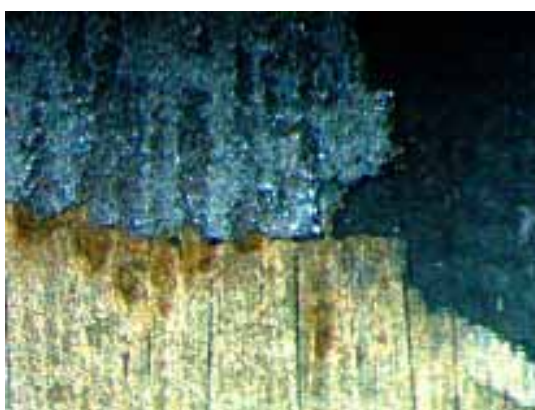
Los resultados fueron los siguientes:



Limpieza electroquímica	Observaciones
Probeta 2 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 2%	Los productos de corrosión no fueron eliminados en su totalidad, dejando una capa homogénea de éstos sobre la superficie de la placa. Hay escasas zonas donde es posible observar el dorado.
Probeta 3 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 3%	Los productos de corrosión no fueron eliminados en su totalidad, dejando una capa heterogénea de éstos sobre la superficie de la placa. Hay escasas zonas donde es posible observar el dorado.
Probeta 4 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 5%	Los productos de corrosión fueron eliminados de forma heterogénea, dejando ver zonas del dorado, zonas en las que se conserva el total de los productos de corrosión y otras donde el dorado presenta ampollas.

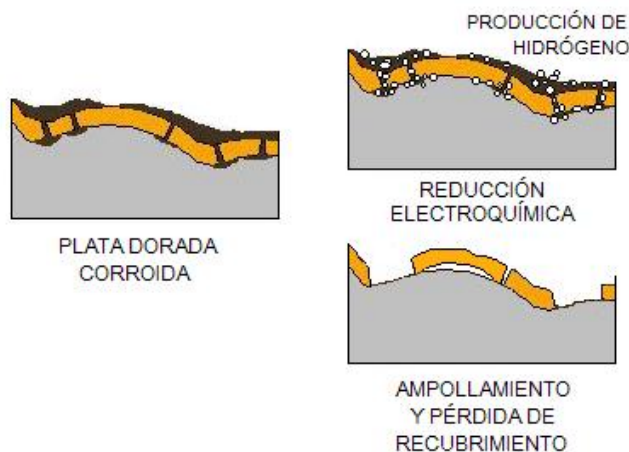


**Imagen. 6.** Vista al microscopio estereoscópico. La probeta tratada con la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , al 2% p/v, muestra un adelgazamiento de la capa de corrosión, y el desprendimiento de esta en algunos puntos, que permiten apreciar el dorado.



**Imagen. 7.** Vista al microscopio estereoscópico. La probeta tratada con la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , al 5%, puede verse la capa de sulfuros sobre el dorado, así como el desprendimiento del oro a partir de la plata base ya parcialmente descubierta.

Los resultados observados en la probeta tratada con la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 5%, se deben a que mientras más fuerte es el electrolito, la reacción será más rápida y mayor la producción de hidrógeno, mismo que causará daño por cavitación.



**Imagen. 8.** Esquema del ampollamiento y pérdida de recubrimiento causadas por la producción de burbujas de hidrógeno, durante la reducción electroquímica.

Las probetas 2 y 3 no presentaron variación considerable en su peso, ya que la remoción de productos de corrosión fue muy superficial y hasta cierto punto controlada, mientras que la probeta número 4 perdió gran parte de la corrosión, así como de la capa de dorado, por lo tanto, la disminución en su peso es mayor.

Probeta	Peso (gr) Placas doradas	Peso (gr) Tras el proceso de corrosión	Peso (gr) Tras limpieza electroquímica
2	5.2896	5.3498	5.3251
3	5.2854	5.3607	5.3503
4	5.7208	5.8150	5.5098

### LIMPIEZA CON TIOUREA ÁCIDA

El empleo de tiourea para la limpieza de plata y de plata dorada es uno de los más habituales, debido a que la tiourea en un pH ácido disuelve eficientemente los sulfuros de plata. El pH ácido, generalmente en un intervalo entre pH 1 y 3, favorece la disolución del producto de corrosión, permitiendo a la tiourea quelar los iones disueltos.

Se menciona con frecuencia que la limpieza con este método es fácilmente controlable ya que la reacción es suave, también hay que agregar que por lo general la solución requiere ser aplicada con hisopo, e ir avanzando en espacios muy pequeños ya que es necesario tallar ligeramente y cambiar los hisopos de manera constante para prevenir la redepositación del producto de corrosión.

Tradicionalmente la tiourea ácida se preparaba en solución al 5% p/v, mezclada con un detergente no iónico 1%, y se acidificaba agregando gotas de ácido clorhídrico. Debido a la acidez y la presencia de iones  $\text{Cl}^-$ , se hacía necesario enjuagar con alguna solución con carbonato, bicarbonato o sesquicarbonato de sodio para neutralizar, y luego con agua o agua-alcohol.

Debido a que la neutralización por este medio no es del todo exitosa y algunos iones de Cl<sup>-</sup>, permanecen y tienen remanencia, las superficies que en un principio lucían limpias, al cabo de unos meses estarán cubiertas de corrosión violeta-tornasol, de cloruros de plata. Un ejemplo de esto puede ser observado en algunas piezas de la colección del Museo Franz Mayer, en México, que presumiblemente fueron intervenidas hace ya largo tiempo con esta técnica, y actualmente muestran una superficie totalmente violeta-tornasol.

Por esta razón, en la actualidad se usan otras formulaciones que en lugar de ácido clorhídrico incluyen ácido fosfórico 3-5% v/v o cítrico en diferentes concentraciones, y también con diferentes cantidades de tiourea, que van desde el 1 hasta el 8%<sup>9</sup>.

En los últimos años en la ENCRyM se ha empleado una solución de ácido fosfórico 5% v/v con la que se prepara una concentración al 8% p/v de tiourea, a la que se agregan un par de gotas de surfactante no iónico: Canasol o Tritón. Los mejores resultados se logran con ácido en grado químicamente puro o reactivo, por su menor contenido de contaminantes, como iones Cl<sup>-</sup>.

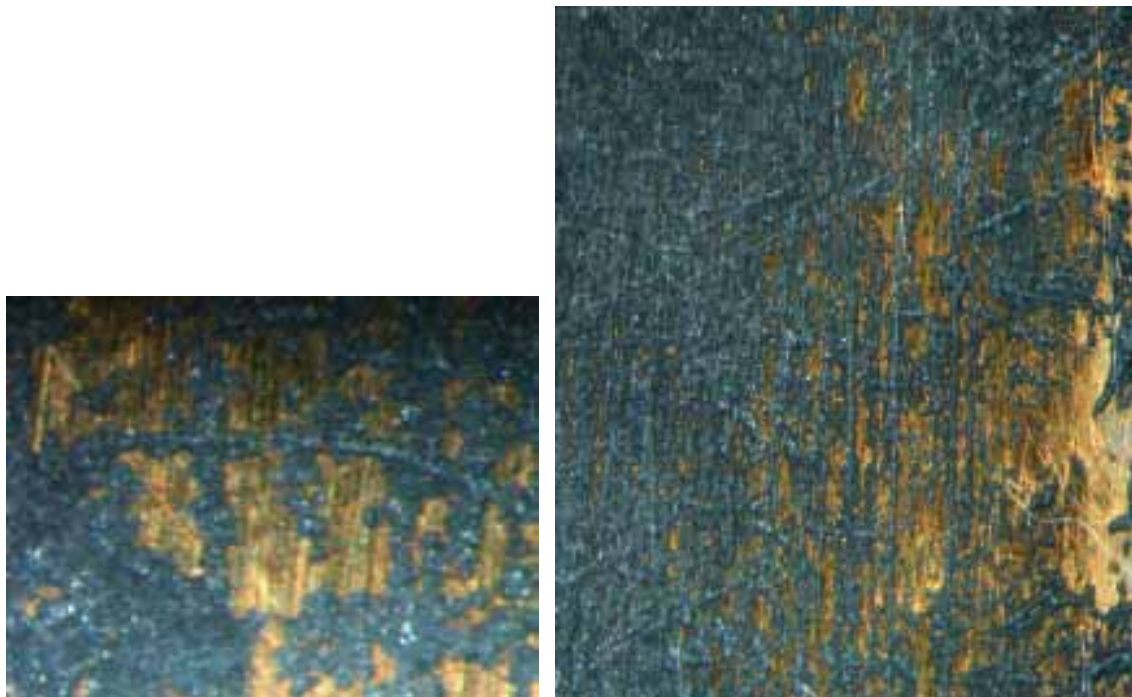
Con esta solución aplicada por hisopo rodado, los sulfuros requieren alrededor de 1 minuto para reaccionar obteniéndose resultados aceptables en su eliminación y conservación del oro.

En este caso la solución de tiourea ácida se preparó con tiourea grado reactivo marca Baker, en proporciones de 3%, 5% y 8% siempre en combinación con ácido fosfórico al 5%, también en grado reactivo de la marca Baker. Esto quiere decir que para cada concentración se tenía la cantidad de tiourea necesaria para lograr la concentración peso-volumen (3, 5 y 8 gr), y se agregó ácido fosfórico al 5% v/v hasta aforar a 100ml.

Las diferentes concentraciones de tiourea ácida fueron aplicadas mediante papetas, las placas en tratamiento era revisadas cada 5 minutos hasta completar 15 minutos, tras lo que las papetas fueron retiradas y las placas enjuagadas con agua destilada.

Los resultados fueron los siguientes:

<b>Limpieza con tiourea ácida</b>	<b>Observaciones</b>
<p>Probeta 5 3%</p>	<p>En un primer momento los sulfuros adquieren un color más oscuro, y parecen reblandecerse, sin embargo, al retirar las papetas no hay cambio evidente. Al secar, los sulfuros recobraron su color original.</p>
<p>Probeta 6 5%</p>	<p>Al igual que la probeta 5, al principio los sulfuros adquieren un color más oscuro, y parecen reblandecerse, sin embargo, al retirar las papetas tampoco cambio evidente. Al secar, algunas secciones de la capa de sulfuros permanecieron más oscuras, lo que podría ser resultado de la redepositación del producto de corrosión.</p>
<p>Probeta 7 8%</p>	<p>Tuvo una limpieza bastante heterogénea, que permite apreciar la capa de dorado, sin embargo alrededor de ella, los sulfuros presentan color oscuro resultado de la redepositación.</p>



**Imagen. 9.** Vista al microscopio estereoscópico. La probeta tratada con la solución de tiourea ácida al 8%, causó la disolución parcial de la capa de sulfuros y ocasionó una superficie muy irregular, pero sin causar daño al dorado.

Los resultados de la limpieza con este método fueron tan limitados, que la variación de peso de las placas antes y después del tratamiento, son insignificantes.

Probeta	Peso (gr) Placas doradas	Peso (gr) Tras el proceso de corrosión	Peso (gr) Tras tratamiento con tiourea ácida
5	5,7251	5.8151	5.8082
6	5.8335	5.9464	5.9287
7	5.2574	5.3530	5.3044

#### LIMPIEZA CON NITRATO DE QUITOSAN

El quitosan es un polielectrolito de origen orgánico, que en soluciones acuosas ácidas reaccionan como un polión<sup>10</sup> que adquiere numerosas cargas positivas por molécula, responsables de su naturaleza catiónica<sup>11</sup> que junto con los grupos funcionales amino permiten aplicaciones más específicas, como su capacidad de intercambio iónico,<sup>12</sup> y de quelante selectivo de iones metálicos.<sup>13</sup>

Los polielectrolitos de alto peso molecular, son empleados como resinas de intercambio iónico. Lo que quiere decir que pueden intercambiar sus iones móviles positivos o negativos, por iones de similar carga presentes en el medio.<sup>14</sup> El grado de reacción dependerá de la selectividad de la resina, la cual dependerá a su vez de los grupos funcionales presentes a reaccionar con los diferentes iones metálicos,<sup>15</sup> y por lo tanto de las interacciones eléctricas que puedan establecer.

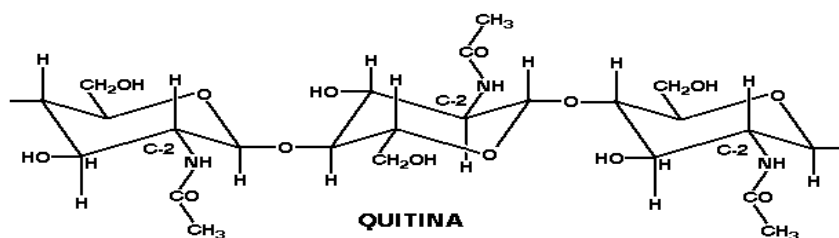
Por lo anterior se postulan dos principales formas en las que el metal se enlaza a la resina: quimisorción y fisorción. La quimisorción implica interacciones

fuertes e incluye el intercambio iónico, coordinación y quelación. La fisorción implica interacciones débiles, como las atracciones bipolares, o atrapamiento en tamices moleculares.<sup>16</sup>

Ya que las sales metálicas son compuestos inorgánicos que ionizados en agua pueden ser removidos por contacto con resinas de intercambio iónico, son muy empleadas en la industria para el tratamiento de aguas residuales de procesos de minería, donde la recuperación de cantidades mínimas de metales es necesaria.<sup>17</sup>

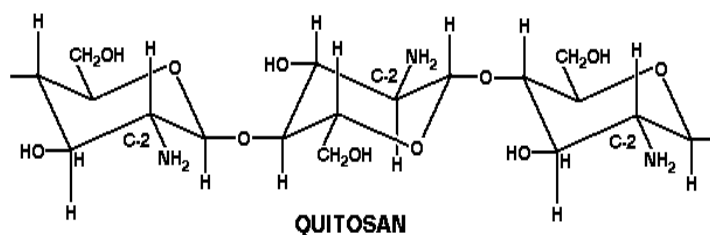
Las resinas de intercambio iónico pueden clasificarse por su estructura de red polimérica o por su tipo de grupo funcional. Según su estructura de red en: tipo gel, resinas macroporosas y resinas isoporosas. De acuerdo al grupo funcional, en resinas catiónicas de ácido fuerte, resinas catiónicas de ácido débil, resinas aniónicas de base fuerte, resinas aniónicas de base débil, y resinas quelantes.<sup>18</sup>

El quitosán se obtiene a partir de reacciones de hidrólisis de los grupos N-acetil<sup>19</sup> de la quitina, consiguiendo que su grupo amino se encuentre libre constituyendo una amina primaria.<sup>20</sup> La quitina es uno de los principales componentes de la glicoproteína formadora de caparazones, exoesqueletos, material cuticular y tegumentos de crustáceos e insectos, así como la pared celular de algunos hongos<sup>21</sup>. Es un polímero de alto peso molecular del tipo N-acetilglucosamina, con una ligera pérdida de grupos N-acetil, es un glicano  $\beta(1-4)$ , compuesto de 2-acetamido-2-deoxi-D-glucosa (N-acetilglucosamina).<sup>22</sup>



**Imagen. 10.** Estructura de la molécula de quitina.

El quitosán se compone principalmente de glucosamina, 2-amino-2 deoxi-D-glucosa.<sup>23</sup>



**Imagen. 11.** Estructura de la molécula de quitosán.

Experimentalmente, el quitosán se puede distinguir de la quitina por su solubilidad en ácidos mono y dicarboxílicos, alfa-hidroxiácidos, y ácidos minerales diluidos<sup>24</sup>, con pH menor a 6, y puede formar geles de sales solubles a partir de estos ácidos.

El quitosano puede actuar de dos formas, adsorbiendo o por intercambio iónico, conociendo tales capacidades, y sabiendo que es empleado para el tratamiento de aguas residuales de procesos fotográficos, para recuperación de plata a partir de soluciones de tiosulfato de sodio,<sup>25</sup> se pensó que una opción viable para la limpieza de plata dorada fuera la aplicación de un gel de nitrato de quitosano, con un pH lo suficientemente bajo para permitir la disolución del sulfuro de plata, y que el gel pudiera posteriormente absorber los iones.

Adicionalmente el interés en emplear geles radica en que al tener una alta tensión superficial, no penetran por los microporos del recubrimiento, de forma que en teoría no afectarían los productos de corrosión pasivos subyacentes.

Para este experimento se prepararon tres concentraciones de nitrato de quitosano: 0.5%, 1% y 2%, empleando las cantidades necesarias para cada caso y agregando una solución previamente preparada de ácido nítrico aproximadamente al 1% v/v, de forma que el gel obtenido tuvo un pH de 1.

Cada placa se colocó en un vidrio de reloj, y se agregó la cantidad de gel necesario para cubrir las por todas sus caras, al igual que las otras probetas, fueron dejadas en tratamiento por un periodo de 15 minutos durante el cual eran revisadas cada 5 minutos. Las placas fueron enjuagadas y ya que no presentaban cambio alguno, vueltas a poner en los diferentes geles durante otros 15 minutos.

Con esta técnica de limpieza no se obtuvo cambio alguno, a excepción del oscurecimiento de la capa de sulfuros, incluso las variaciones en el peso de las placas antes y después del tratamiento son irrelevantes.

Probeta	Peso (gr) Placas doradas	Peso (gr) Tras el proceso de corrosión	Peso (gr) Tras tratamiento con nitrato de quitosano
8	5.6823	5.7452	5.6902
9	5.4967	5.5880	5.5287
10	5.2509	5.3058	5.3075

## CONCLUSIONES

La limpieza electroquímica y la tiourea ácida son tratamientos empleados con frecuencia en México para la eliminación de productos de corrosión en plata sobredorada. Los resultados obtenidos en esta investigación dejan claro que la forma de aplicación, el cuidado en la intervención y la combinación con la limpieza mecánica –hisopo rodado–, son indispensables para la obtención de resultados óptimos.

La aplicación simple de papetas e inmersión no genera características aceptables, ya que las placas presentan una superficie heterogénea la cual sería inconveniente en un bien cultural, no solo desde el punto de vista estético, también su estado de conservación estructural sería amenazado por la eliminación del dorado y la creación de zonas susceptibles a la corrosión.

El tratamiento con gel de quitosano no aportó resultados favorables aun que su empleo como resina de intercambio iónico, en teoría, es viable; sin embargo se requiere encontrar una sustancia compatible con él, a fin de lograr la disolución adecuada de los sulfuros de plata. Se requerirá también ubicar también las

situaciones adecuadas de pH, temperatura, concentración y tiempo, que permitan el intercambio iónico entre los productos de corrosión y el gel de quitosan.

Debido a que la literatura que trata acerca de la limpieza de productos de corrosión sobre objetos de plata dorados es escasa, esta investigación constituye solo un primer paso que deberá ahondarse hasta obtener métodos eficientes que permitan la limpieza sin eliminar la delicada capa de dorado, estos procesos y sus consecuencias deberán ser estudiados para tener un fundamento científica de su efectividad o ineficiencia, y de esta manera evitar consecuencias desagradables en el patrimonio cultural.

#### Notas:

1. La Niece, Susan y Nigel Meeks, "Diversity of Goldsmithing Traditions in the Americas and the Old World" en *Precolumbian Gold, Technology, Style and Iconography*, p 220.
2. Virginia Armella de Aspe, "Ornamentos litúrgicos para la celebración solemne de la sagrada misa" en *Primer Simposio Internacional de Arte Sacro en México*, p 213.
3. Alarcón Cedillo, Roberto y Lutteroth Armida Alonso, *Tecnología de la Obra de Arte en la Época Colonial*. Pintura Mural y de Caballete, Escultura y Orfebrería, p 101. Estos nombres pueden provocar confusión si se consultan en un texto en idioma inglés ya que el dorado por amalgamación recibe del nombre de *fire gilding* y el dorado a fuego: *diffusion gilding*.
4. Oddy Andrew, "Gilding of metals in the Old World", en *Metal Plating and Patination*, p 177.
5. Maryon, Herbert, *Metalwork and Enamelling*, p. 262.
6. La Niece Susan, "Silvering" en *Metal Plating and Patination*, p 206-207.
7. Maryon, Herbert, *Op cit*, p. 257.
8. Cushings, Daniel, "Corrosion and Corrosion Products in Ancient Non-Ferrous Metals", en *Application of Science in Examination of Works of Art*. Proceedings of the Seminar: September 15-18, p.124.
9. Cfr. Wharton, Glenn, "The Cleaning and Lacquering of Museum Silver", en *Western Association for Art Conservation, WAAC Newsletter, Vol. 11, No. 1*, enero 1989, pp.4-5, disponible en <http://palimpsest.stanford.edu/waac/wn/wn11/wn11-1/wn11-103.html>, consultado en Julio de 2004 y *Recollections Caring for Cultural Material*, disponible en <http://amol.org.au/recollections/2/5/03.htm>, consultado en Agosto de 2004.
10. Leuba J. L., y P. Stossel, "Chitosan and other polyamines: antifungal activity and interaction with biological membranes", en *Chitin in Nature and technology*, p 215-220.
11. Allan, G.G., et. al, *Chitosan Coated Fibers*", en *Chitin in Nature and technology*.
12. Tecnociencia, diciembre 2001, Resinas de intercambio iónico, disponible en [http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio\\_ionico/clasificacion.htm](http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/clasificacion.htm), consultado en octubre de 2004.
13. Sandford, Paul. A. *Chitosan: Commercial Uses and Potential Applications*, en *Chitin in Nature and Technology*, p 51.
14. Remco Engineering ,Summary Report: *Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry Ion Exchange*, USEPA EPA 625/-81-007 June 1981 pp

- 4-10, disponible en <http://www.remco.com/ix.htm>, consultado en octubre de 2004.  
Remco Engineering, *Op. Cit.*
15. Flores Vásquez, Jaime A., et. al, “*Bioremediación de Metales Tóxicos en Efluentes Mineros Aplicando Biosorción*”, en Revista del instituto de investigación de la facultad de geología, minas, metalurgia y ciencias geográficas, Vol 4, No. 07,
  16. Lima, Enero-junio 2001, disponible en:  
[http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/publicaciones/geologia/Vol\\_IVN%C2%B07/biore\\_metal.htm](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/publicaciones/geologia/Vol_IVN%C2%B07/biore_metal.htm), consultado en marzo 2005.
  17. Flores Vásquez, Jaime A., et. Al
  18. Flores Vásquez, Jaime A., et. al, *Op. Cit.*
  19. European Comisión for Biotechnology competitiveness in pharmaceutical cosmetics, disponible en <http://dg3.eudra.org/F3/> consultado en febrero de 2003, y Muzzarelli R. A., Chitin, p 94-96
  20. Muzzarelli R. A., p 92.
  21. Jolles, P. y R.A.A Muzzarelli, Chitin and Chitinases, p 18.
  22. Ibidem, p 87.
  23. Sandford, *Op. cit.*, p 52 y Lamg, G. et. al., “*Chitosan derivatives: Water soluble products by reaction with epoxides*”, en Chitin in Nature and technology., p. 328.
  24. Jolles y Muzzarelli, *Op. cit.*, p 328.
  25. Songkroah C. et. al. “*Recovery of silver-thiosulphate complexes with chitin*”, en Process Biochemistry XXX, 2003 disponible en: <http://www.elsevier.com/locate/procbio>, consultado en marzo 2005.

## FUENTES CONSULTADAS

- Alarcón Cedillo, Roberto y Lutteroth Armida Alonso, *Tecnología de la Obra de Arte en la Época Colonial*. Pintura Mural y de Caballete, Escultura y Orfebrería, Universidad Iberoamericana, México, 1994.
- Allan, G.G., et. al, “Chitosan Coated Fibers”, en *Chitin in Nature and technology*, Ricardo Muzzarelli Ed., Plenum, Nueva York, 1986.
- Virginia Armella de Aspe, “Ornamentos litúrgicos para la celebración solemne de la sagrada misa” en *Primer Simposio Internacional de Arte Sacro en México*, Comisión Natural de Arte Sacro A.C., Secretaría de Desarrollo Social, México, 1992.
- Cushings, Daniel, “Corrosion and Corrosion Products in Ancient Non-Ferrous Metals”, en *Application of Science in Examination of Works of Art*. Proceedings of the Seminar: September 15-18. Research Laboratory Museum of fine Arts, Boston, Boston, 1959.
- European Comisión for Biotechnology competitiveness in pharmaceutical cosmetics, disponible en <http://dg3.eudra.org/F3/> consultado en febrero de 2003.
- Flores Vásquez, Jaime A., Martha Ly, Nelson Tapia Huanambal, y Holger Maldonado García, “*Bioremediación de Metales Tóxicos en Efluentes Mineros Aplicando Biosorción*”, en *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas*, Vol 4, No. 07, Lima, Enero-junio 2001, disponible en:  
[http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/publicaciones/geologia/Vol\\_IVN%C2%B07/biore\\_metal.htm](http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/publicaciones/geologia/Vol_IVN%C2%B07/biore_metal.htm), consultado en marzo 2005.



- Jolles, P. y R.A.A Muzzarelli, *Chitin and Chitinases*, Muzzarelli Ricardo, ed., Plenum, Nueva York, 1986.
- La Niece, Susan, "Silvering" en *Metal Plating and Patination*. Susan La Niece y Paul Craddock, eds., Butterworth-Heinemann, Londres, 1993.
- La Niece, Susan y Nigel Meeks, "Diversity of Goldsmithing Traditions in the Americas and the Old World" en *Precolumbian Gold, Technology, Style and Iconography*, Colin Mac Ewan .Ed. British Museum Press, Londres, 2000.
- Leuba J. L., y P. Stossel, "Chitosan and other polyamines: antifungal activity and interaction with biological membranes", en *Chitin in Nature and technology*, Muzzarelli, Ricardo, ed., Plenum, Nueva York, 1986.
- Maryon, Herbert, *Metalwork and Enamelling*, Dover Publications Inc, Quinta edición, Nueva York, 1971.
- Muzzarelli R. A., *Chitin*, Pergamon, Oxford, 1977.
- Oddy, Andrew, "Gilding of Metals in the Old World", en *Metal Plating and Patination*, Susan La Niece y Paul Craddock, eds., Butterworth-Heinemann, Londres, 1993.
- Ogden, Jack, "Aesthetic and technical considerations regarding the colour and texture of ancient goldwork" en *Metal Plating and Patination*, Susan La Niece y Paul Craddock, eds., Butterworth-Heinemann, Londres, 1993.
- Recollections Caring for Cultural Material, disponible en <http://amol.org.au/recollections/2/5/03.htm>, consultado en Agosto de 2004.
- Remco Engineering ,Summary Report: Control and Treatment Technology for the Metal Finishing Industry Ion Exchange, USEPA EPA 625/-81-007 June 1981 pp 4-10, disponible en <http://www.remco.com/ix.htm>, consultado en Octubre de 2004.
- Sandford, Paul. A. Chitosan: Commercial Uses and Potential Applications, en *Chitin in Nature and Technology*, Ricardo Muzzarelli, ed., Plenum, Nueva York, 1986.
- Songkroah C., W. Nakbanpote y P. Thiravetyan, "Recovery of silver-thiosulphate complexes with chitin", en *Process Biochemistry XXX, 2003*, disponible en: <http://www.elsevier.com/locate/procbio>, consultado en Marzo 2005.
- Tecnociencia, diciembre 2001, *Resinas de intercambio iónico*, disponible en [http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio\\_ionico/clasificacion.htm](http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/clasificacion.htm), consultado en Octubre de 2004.
- Wharton, Glenn, "The Cleaning and Lacquering of Museum Silver", en *Western Association for Art Conservation, WAAC Newsletter, Vol. 11, No. 1*, enero 1989, pp.4-5, disponible en <http://palimpsest.stanford.edu/waac/wn/wn11/wn11-1/wn11-103.html>, consultado en Julio de 2004.



**Avaliação da degradação de vernizes e ceras para  
proteção de metais em ambientes do MAE-USP por meio  
de espectroscopia de impedância eletroquímica.**

Hercílio G. de Melo, Augusto C. Neiva, Rocio del Pilar Bendezú  
H., Silvia C. Lima - Brasil



## **AValiação DA DEGRADAÇÃO DE VERNIZES E CERAS PARA PROTEÇÃO DE METAIS EM AMBIENTES DO MAE-USP POR MEIO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

Hercílio Gomes de Melo, Augusto Camara Neiva, Rocio del Pilar Bendezú Hernández, Ana Flávia Costa Ribeiro

*Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil*

*Silvia Cunha Lima*

*Laboratório de Conservação e Restauo, Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, Brasil*

**Correspondência:** Augusto Camara Neiva, Escola Politécnica da USP, Av. Luciano Gualberto, trav. 3, n. 380, CEP 05508-900, e-mail acneiva@usp.br.

### **Resumo**

Ceras e vernizes, que são freqüentemente utilizados para a proteção de peças metálicas do patrimônio cultural, sofrem degradação ao longo do tempo, através de processos que dependem da presença de umidade, radiação solar, agentes agressivos, etc. Por meio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, estudou-se a degradação das resinas Paraloid B-72 e B-48 e de uma cera microcristalina, aplicadas sobre plaquetas de prata. Elas foram expostas a dois ambientes do MAE-USP e ensaiadas periodicamente em água deionizada. O contacto das amostras com água durante os ensaios eletroquímicos aumentou seu processo de degradação, concluindo-se ser necessário ensaiar peças diferentes de um mesmo lote para se fazer a comparação de tempos diferentes de exposição. Observou-se degradação já após uma semana de exposição. Verificou-se que o método permite a comparação entre diferentes tipos de revestimento e de ambiente. Esta comparação é apresentada para períodos relativamente curtos de exposição (cinco semanas).

### **Abstract**

Waxes and varnishes, which frequently are used for the protection of metallic pieces of the cultural heritage, suffer degradation along the time due to processes which are affected by umidity, sun radiation, aggressive agents, etc. Through Electrochemical Impedance Spectroscopy, the degradation of the Paraloid B-72 and B-48 resins and of a microcrystalline wax, applied on Ag coupons, was studied. The samples were exposed to two different environments at MAE-USP and periodically essaied in deionized water. The contact of the samples with water increased their degradation, so that it becomes necessary to use different samples of the same batch to compare different exposure times. Degradation was observed even after a week. It was concluded that this method allows the comparison of different kinds of protection and environment. This comparison is presented in the paper for relatively short exposure times (five weeks).

**Palavras-chave:** espectroscopia de impedância eletroquímica, degradação de vernizes

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Materiais metálicos estão sujeitos à corrosão quando expostos à atmosfera. Para evitar ou minimizar este processo, um dos métodos mais utilizados consiste na aplicação de vernizes e ceras protetoras.

Entretanto, as ceras e vernizes sofrem degradação ao longo do tempo, através de processos que dependem da presença de umidade, radiação solar, agentes agressivos, etc.

Em ambientes internos de museus, os produtos protetores mais utilizados são algumas resinas acrílicas Paraloid — marca registrada da Rohm and Haas, que engloba inúmeras formulações diferentes — e as ceras microcristalinas. Para que se possa fazer a escolha e a aplicação adequada destes produtos para peças que vão estar armazenadas ou expostas em diferentes ambientes de museus é importante quantificar o processo de degradação destas camadas protetoras em diferentes condições ambientais encontradas em museus, o que também permitirá que se possa prever a vida útil destes vernizes e ceras, ou ainda que se determinem as principais condições ambientais que devem ser evitadas.

No presente trabalho, avaliou-se o uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o acompanhamento da evolução da capacidade de proteção contra corrosão oferecida pela cera microcristalina e pelas resinas Paraloid B-72 (copolímero de metacrilato de etila) e B-48 (copolímero de metacrilato de metila) em dois ambientes diferentes do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

O método de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica tem sido muito utilizado para a avaliação do comportamento de tintas e vernizes como proteção contra corrosão. Nosso grupo o tem aplicado para avaliação de diferentes tipos de camadas e proteções, inclusive no campo da Conservação e Restauro, onde ele foi utilizado para acompanhar a evolução do caráter protetivo de pátinas artificiais aplicadas sobre cobre e bronze [1].

O método consiste na aplicação de uma variação senoidal ao potencial e na medida da resposta, supostamente também senoidal, da corrente. A relação temporal entre potencial e corrente corresponde à impedância do sistema. Quando a resposta está adiantada em relação ao potencial, o sistema tem características capacitivas e a impedância tem um componente imaginário. Quando não há defasagem, a impedância tem apenas um componente real, e o comportamento é resistivo. Estes diferentes comportamentos e a sua variação ao longo de uma varredura de frequências podem ser associados a características do processo eletroquímico.

A impedância é dada por

$$Z = E(t) / I(t) = V_0 \cos(\omega t) / I_0 \cos(\omega t - \phi),$$

onde  $\phi$  é o ângulo de fase, ou seja, a defasagem entre  $V$  e  $I$ , determinada pelos processos de relaxação.

Como mencionado, a impedância pode ser descrita por um componente real e um imaginário:

$$Z(\omega) = Z_{\text{real}}(\omega) + j Z_{\text{imaginário}}(\omega)$$

O módulo da impedância, por sua vez, é dado por:

$$|Z| = (Z_{\text{real}}(\omega)^2 + Z_{\text{imaginário}}(\omega)^2)^{1/2}$$

Estes valores usualmente são representados por meio dos diagramas de Nyquist (impedância imaginária versus impedância real, para diferentes frequências) e de Bode (módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência). Os diagramas de Nyquist são úteis para reconhecer o tipo de processo envolvido. Os diagramas de Bode, por sua vez, usualmente utilizam uma escala logarítmica para a frequência, o que pode ser particularmente interessante quando estão presentes processos que ocorrem em escalas de tempo muito diferentes.

### **Metodologia**

As resinas e a cera foram dissolvidos em acetona e aplicados por meio de imersão sobre plaquetas de prata de 1 mm x 10 mm x 60 mm. Para cada um dos três produtos protetores, a aplicação foi feita de uma só vez para todas as plaquetas a serem utilizadas no estudo (Figura 1), de modo a se garantir reprodutibilidade da espessura da camada entre as diferentes plaquetas. Após retiradas das soluções, as plaquetas eram mantidas na mesma posição aproximadamente vertical em que eram imersas, para que o excesso de solução escorresse de modo uniforme. Foram feitos ensaios eletroquímicos comparativos entre diferentes plaquetas recobertas, logo após o recobrimento, obtendo-se adequada reprodutibilidade de resultados.

As plaquetas revestidas foram então colocadas em expositores (Figura 2) montados em dois ambientes do MAE-USP: uma sala de exposição com piso de borracha e painéis de madeira, e a câmara selada da Reserva Técnica. Estes ambientes serão mencionados nas figuras do presente trabalho através das siglas “SE” (Sala de Exposição) e “RT” (Reserva Técnica).

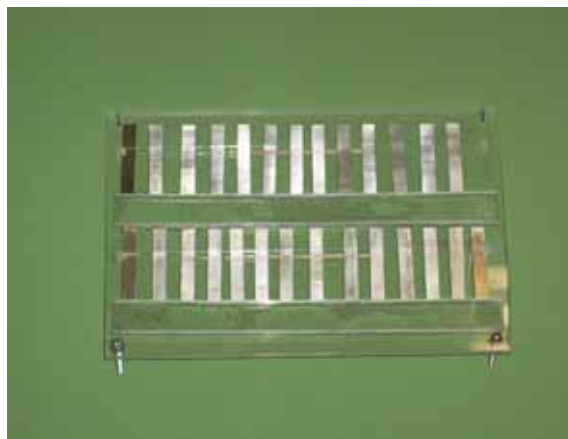
Em intervalos regulares, as plaquetas eram retiradas para a realização dos ensaios eletroquímicos, e depois recolocadas nos mesmos expositores.

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizados na faixa de frequência entre 0,3 Hz e  $10^5$  Hz, em potencial de circuito aberto, com taxa de aquisição de 10 pontos de frequência por década. A amplitude de perturbação foi de 10 mV (rms). Antes e depois da obtenção dos diagramas, o potencial de circuito aberto das amostras era acompanhado de modo a se verificar se o sistema permaneceu estável durante a realização dos experimentos. Utilizou-se uma célula especial (Figura 3), na qual o eletrólito é mantido em um tecido microporoso colocado entre o eletrodo de trabalho — ou seja, a plaqueta de prata revestida — e um contraeletrodo de aço inoxidável. O contraeletrodo possui um furo

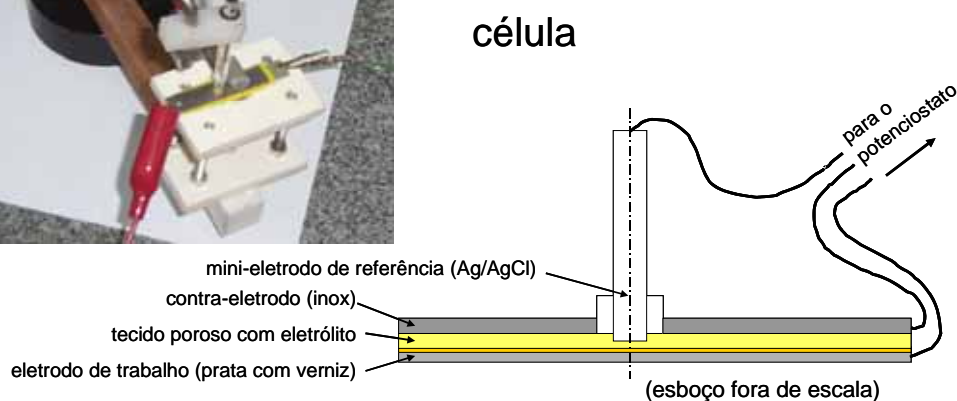
de 4 mm de diâmetro, no qual se insere um mini-eletrodo de referência de Ag/AgCl. Como eletrólito, utilizou-se água destilada e deionizada. Os ensaios foram realizados em dois diferentes potenciostatos. Um deles foi o potenciostato/galvanostato SOLARTRON modelo 1287 acoplado ao analisador de resposta de freqüências SOLARTRON 1260, ambos controlados por computador através do software *CorrWare*. O outro equipamento foi o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30, controlado pelo software GPES e FRA.



**Figura 1** – Imersão das plaquetas de prata no verniz



**Figura 2** – Exposição das plaquetas revestidas em sala de exposição no MAE-USP



**Figura 3** – Foto e esboço da célula eletroquímica especial

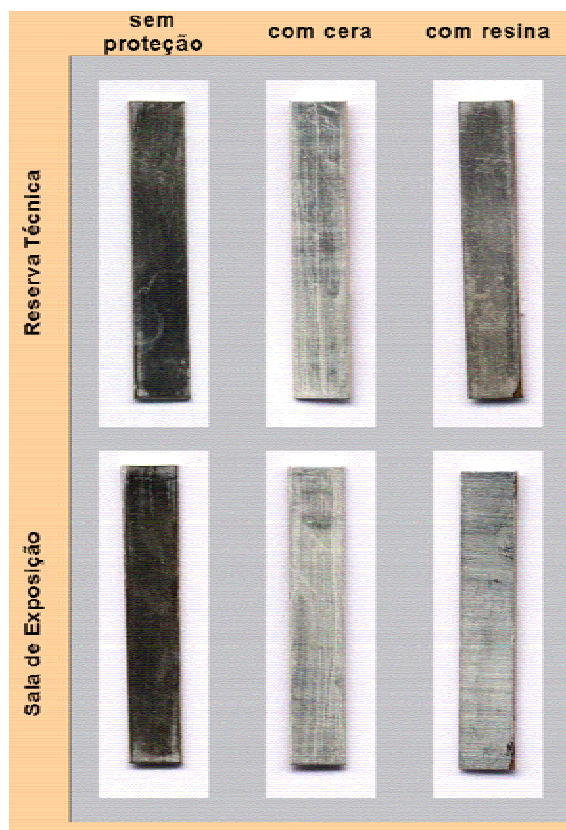
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 mostra o aspecto das plaquetas após duas semanas de exposição aos dois ambientes do MAE-USP. Observa-se um grande escurecimento da prata não-revestida, e um escurecimento menor das plaquetas revestidas com a cera microcristalina e com a resina B-72. A comparação visual sugere que o efeito protetor da cera é maior que o desta resina. Para tempos maiores de exposição, os revestimentos deixam gradativamente de ser incolores, adquirindo cor amarelada.

São expostos e discutidos a seguir os resultados dos ensaios eletroquímicos. Por questões de brevidade, apresentam-se resultados completos apenas para dois dos revestimentos (B-72 e cera microcristalina, indicada nas figuras com a sigla "CMC"), e apenas no ambiente da Sala de Exposição. Em seguida faz-se uma comparação, ainda com dados da Sala de Exposição, entre os três diferentes revestimentos. Finalmente, esta comparação é estendida aos dois ambientes. Tem-se, assim, os seguintes tópicos:

- Resina Paraloid B-72 exposta ao ambiente da Sala de Exposição
- Cera microcristalina exposta ao ambiente da Sala de Exposição
- Comparação entre os três diferentes revestimentos, na Sala de Exposição
- Comparação entre os diferentes ambientes

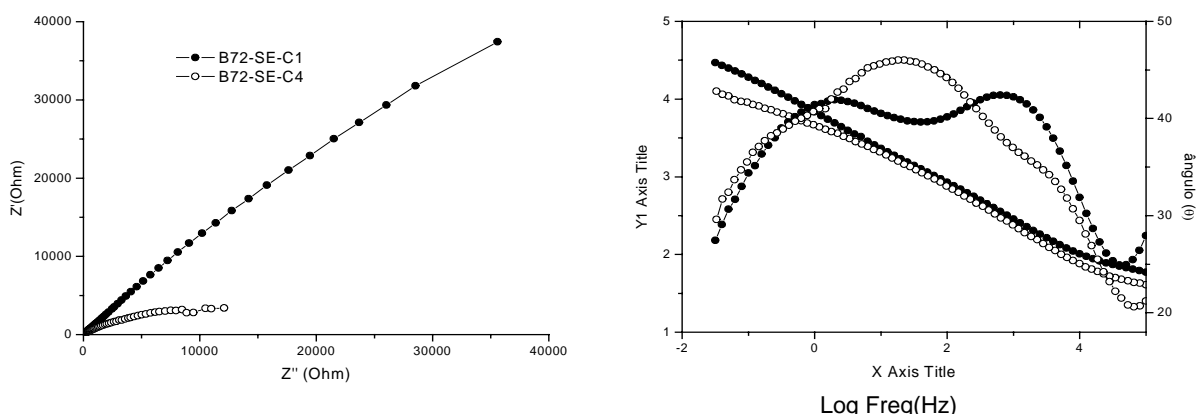
**Figura 4** – Aspecto das plaquetas após duas semanas de exposição aos dois ambientes. À esquerda, plaquetas sem revestimento. No meio, revestidas com cera microcristalina. À direita, revestidas com a resina B-72. As imagens foram obtidas diretamente em um *scanner*.





### Resina Paraloid B-72 exposta ao ambiente da Sala de Exposição

A Figura 5 apresenta os resultados de ensaios realizados após uma semana e após quatro semanas de exposição de uma amostra revestida com a resina B-72 ao ambiente da Sala de Exposição. Observa-se no diagrama de Nyquist uma nítida diminuição da impedância com o tempo de exposição, o que poderia ser atribuído à deterioração da camada. No diagrama de Bode pode-se observar que a amostra com uma semana de exposição apresenta duas constantes de tempo, uma delas aproximadamente em 1 Hz e outra aproximadamente em  $10^3$  Hz. A constante de tempo observada em alta frequência apresenta um ângulo de fase próximo a 45 graus, valor característico de um fenômeno difusivo. Este comportamento poderia ser atribuído à resposta da camada de resina, que apresentaria características de uma camada porosa. Para maiores tempos de exposição, o diagrama de Bode passa a apresentar duas constantes de tempo na região de médias e baixas frequências (uma aproximadamente em  $10^{-1}$  Hz, outra aproximadamente em 10 Hz), ao invés da constante de tempo única observada aproximadamente a 1 Hz com tempos menores de exposição. Este comportamento poderia, por exemplo, estar associado à formação de uma camada de óxido. O tempo maior de exposição ocasiona ainda um aumento no ângulo de fase em médias frequências, o que corresponderia a um caráter mais capacitivo, que poderia ser associado a um comportamento protetor da camada de óxido possivelmente formada. Nas altas frequências, pelo contrário, observa-se uma diminuição do caráter capacitivo, o que poderia estar associado a uma degradação da camada de resina.

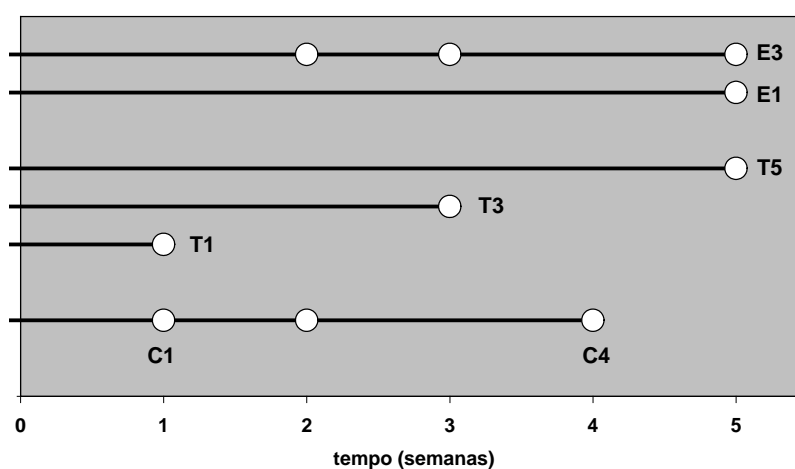


**Figura 5** – Diagramas de Nyquist (à esquerda) e de Bode (à direita) para amostras revestidas com resina B-72 e expostas ao ambiente da Sala de Exposição (SE) por uma semana (B72-SE-C1) e por quatro semanas (B72-SE-C4)

Os resultados após quatro semanas de exposição, contudo, podem refletir não apenas o efeito deste tempo mais longo, mas também o efeito da própria imersão das amostras em água durante os ensaios realizados no período. Para diferenciar um efeito do outro, foram feitos ensaios comparativos entre amostras submetidas a

diferentes números de ensaios ao longo de um mesmo período, ou a um mesmo número de ensaios, mas em períodos diferentes. A Figura 6 exemplifica o esquema. Cada linha horizontal representa uma amostra. Sua extensão indica o tempo de exposição ao ambiente, e os pontos representam os ensaios realizados.

Assim, os pontos C1 e C4 da Figura 6 representam os ensaios da Figura 5, ou seja, uma mesma amostra ensaiada após uma semana e após quatro semanas de exposição, respectivamente (entre os dois ensaios, houve ainda um ensaio com duas semanas de exposição, cujos resultados, por brevidade, não estão sendo apresentados). Os pontos E1 e E3 ilustram amostras submetidas ao mesmo tempo de exposição, mas submetidas a um número diferente de ensaios no período. Finalmente, os pontos T1, T3 e T5 indicam amostras expostas por tempos diferentes, e submetidas a apenas um ensaio, no final destes períodos.

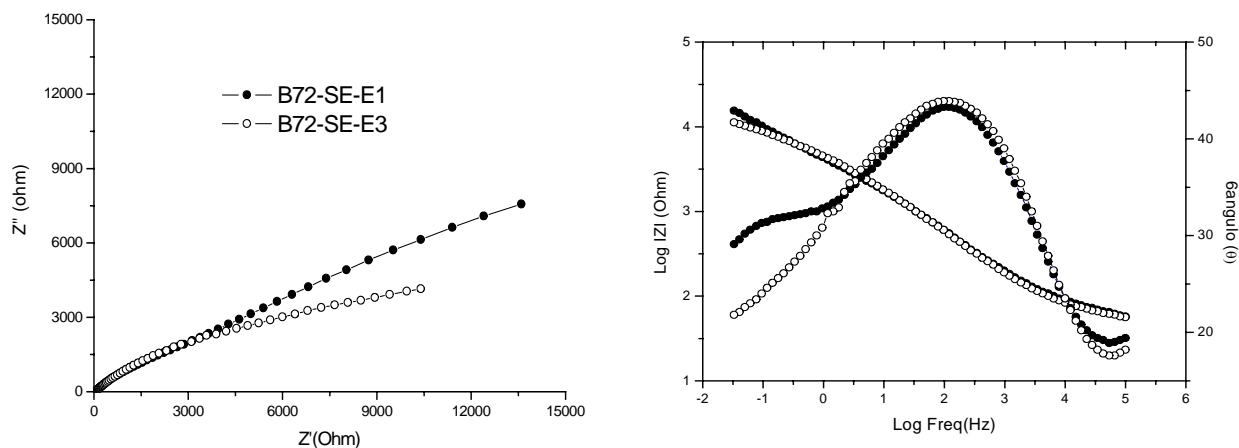


**Figura 6** – Seqüências de exposição ao ambiente e realização de ensaios. Cada linha horizontal corresponde a uma amostra e cada ponto branco corresponde a um ensaio. Os mesmos códigos se aplicam aos três revestimentos e aos dois ambientes.

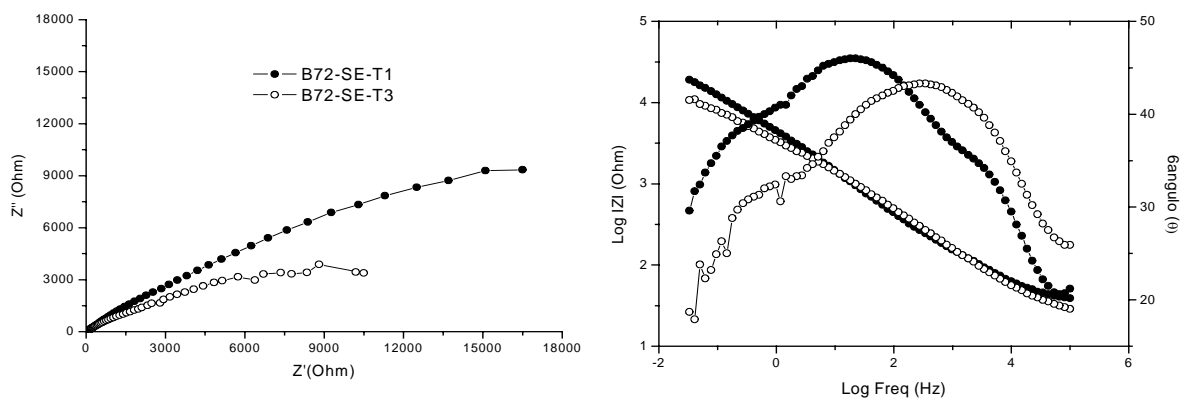
Para as amostras revestidas com a resina B-72 e expostas ao ambiente da Sala de Exposição, a comparação entre diferentes números de ensaios para um mesmo tempo total de exposição (ou seja, E1 versus E3) é feita na Figura 7. Pelo diagrama de Nyquist, observa-se que a amostra submetida a três ensaios tem uma impedância menor que a submetida a apenas um ensaio. O diagrama de Bode permite verificar que o comportamento em médias e altas frequências para as duas amostras é praticamente igual, e que a diminuição da impedância com o aumento do número de ensaios está associado a uma diminuição do ângulo de fase nas baixas frequências, que correspondem aos fenômenos interfaciais.

A comparação entre tempos diferentes, sem realização de ensaios intermediários (T1 versus T3, segundo a Figura 6) é feita na Figura 8. O diagrama de Nyquist indica que o aumento do tempo de exposição da plaqueta ao ambiente da sala de exposição diminui a impedância. No diagrama de Bode, verifica-se que a exposição ao ambiente leva a um comportamento típico de eletrodo poroso na região de altas frequências, passando-se a observar ângulos de fase próximos aos 45 graus, o que sugere um espessamento da camada. Além disso, em médias e altas

freqüências observam-se inicialmente duas constantes de tempo, mas após três semanas observa-se apenas uma, correspondente ao já mencionado ângulo de fase de 45 graus, na região de aproximadamente  $10^3$  Hz.



**Figura 7** – Diagramas de Nyquist (à esquerda) e de Bode (à direita) para amostras revestidas com resina B-72 e expostas ao ambiente da Sala de Exposição (SE) por cinco semanas, submetidas apenas ao ensaio final (B72-SE-E1) ou a três ensaios (B72-SE-E3)

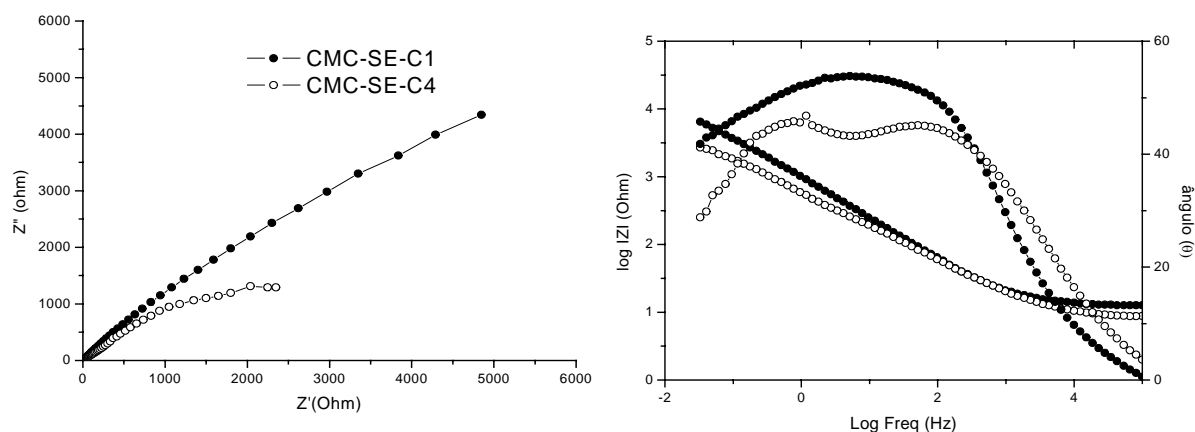


**Figura 8** – Diagramas de Nyquist (à esquerda) e de Bode (à direita) para amostras revestidas com resina B72 e expostas ao ambiente da Sala de Exposição (SE) por uma semana (B72-SE-T1) ou por três semanas (B72-SE-T3). Amostras submetidas apenas ao ensaio final.

### **Cera microcristalina exposta ao ambiente da Sala de Exposição**

Para a cera microcristalina, apresentam-se nas Figuras 9, 10 e 11 comparações semelhantes às feitas para a resina B-72, adotando-se os mesmos códigos apresentados na Figura 6.

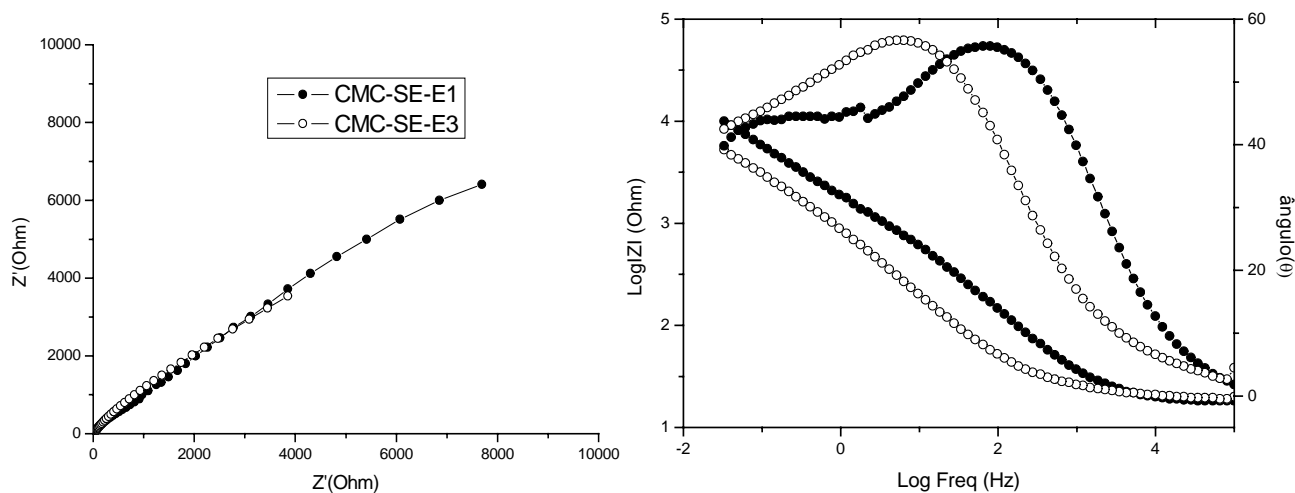
Assim, a Figura 9 apresenta o desempenho de uma mesma amostra exposta por uma semana e por quatro semanas, respectivamente, ao ambiente da Sala de Exposição. Nos dois ensaios, observa-se um comportamento típico de eletrodo poroso, com ângulos de fase próximos aos 45 graus. Quando exposta por uma semana, a amostra apresenta impedâncias muito maiores que quando exposta por quatro semanas. Tal como no caso da resina B-72, o efeito da camada protetora corresponde às impedâncias observadas nas frequências mais altas. Observa-se que o caráter capacitivo das amostras nas altas frequências tende a diminuir com o tempo de exposição, o que sugere que esteja ocorrendo degradação da camada.



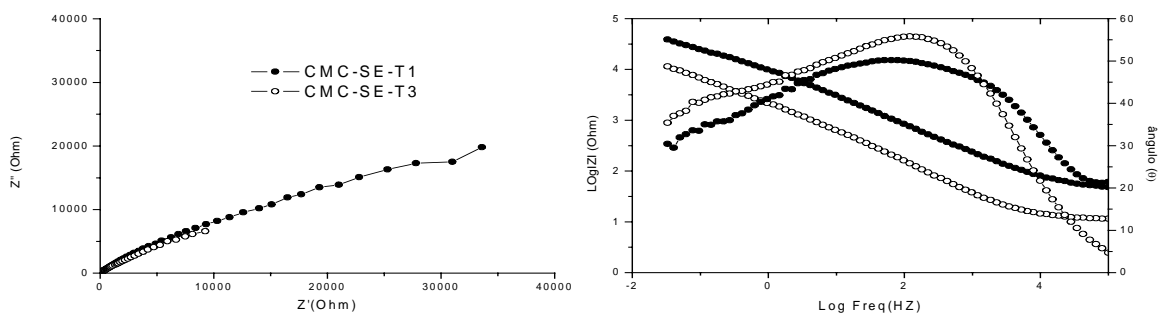
**Figura 9** – Diagramas de Nyquist (à esquerda) e de Bode (à direita) para amostras revestidas com cera microcristalina (CMC) e expostas ao ambiente da Sala de Exposição (SE) por uma semana (CMC-SE-C1) e por quatro semanas (CMC-SE-C4)

Tal como para a resina B-72, compara-se agora, na Figura 10, o efeito do número de ensaios sobre os resultados eletroquímicos, para um mesmo tempo total de exposição ao ambiente (cinco semanas). As duas amostras apresentam comportamento típico de eletrodo poroso, com ângulos de fase próximos de 45 graus. Entretanto, o diagrama de Nyquist mostra que a amostra submetida a três ensaios apresenta impedâncias muito menores que a amostra submetida apenas ao ensaio final. Além disso, na amostra submetida a três ensaios observa-se uma resposta muito mais fraca em altas frequências, o que sugere que a realização dos ensaios acelera a degradação da cera.

A Figura 11 compara diferentes tempos de exposição da cera ao ambiente da Sala de Exposição, em amostras submetidas apenas ao ensaio final (T1 versus T3). O diagrama de Nyquist mostra que, tal como observado para a resina B-72, as amostras revestidas com cera microcristalina sofrem deterioração com o tempo de exposição. No diagrama de Bode, observa-se que a diferença de comportamentos está associada à própria camada protetora, uma vez que é nas altas frequências que a resposta de impedância diminui com o tempo de exposição.



**Figura 10** – Diagramas de Nyquist (à esquerda) e de Bode (à direita) para amostras revestidas com cera microcristalina (CMC) e expostas ao ambiente da Sala de Exposição (SE) por cinco semanas, submetidas apenas ao ensaio final (CMC-SE-E1) ou a três ensaios (CMC-SE-E3)

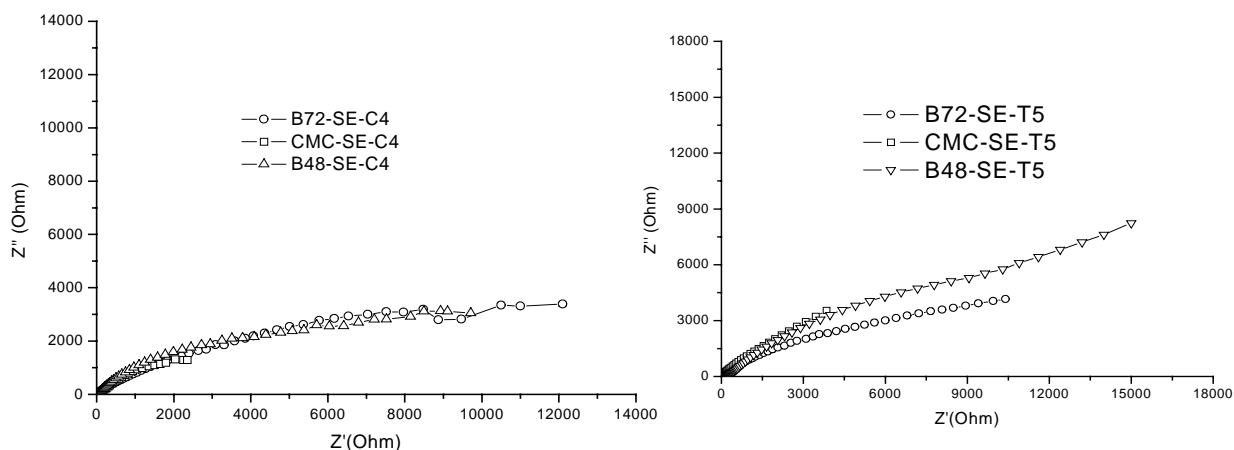


**Figura 11** – Diagramas de Nyquist (à esquerda) e de Bode (à direita) para amostras revestidas com cera microcristalina (CMC) e expostas na Sala de Exposição (SE) por uma semana (CMC-SE-T1) ou por três semanas (CMC-SE-T3). Amostras submetidas apenas ao ensaio final.

### **Comparação entre os três diferentes revestimentos na Sala de Exposição**

Na Figura 12, apresenta-se uma comparação entre três tipos de revestimento: os dois já discutidos (a resina B-72 e a cera microcristalina) e a resina B-48. Por brevidade, comparam-se apenas os diagramas de Nyquist, tanto para amostras submetidas a três ensaios, ao longo de quatro semanas (C4), quanto para amostras submetidas a cinco semanas, com ensaio apenas no final (T5). Observa-se que a

resina B-72 apresenta impedâncias significativamente menores que as dos dois outros revestimentos, em ambos os casos. No caso das amostras submetidas a diversos ensaios (Figura 12-a), o melhor comportamento é o da cera microcristalina. Ainda assim, a resina B-48 apresenta resultados muito superiores aos da B-72. No caso das amostras submetidas apenas ao ensaio final, o melhor comportamento é o da resina B-48. A cera microcristalina, neste caso, apresenta um comportamento intermediário aproximadamente equidistante em relação ao das duas resinas.

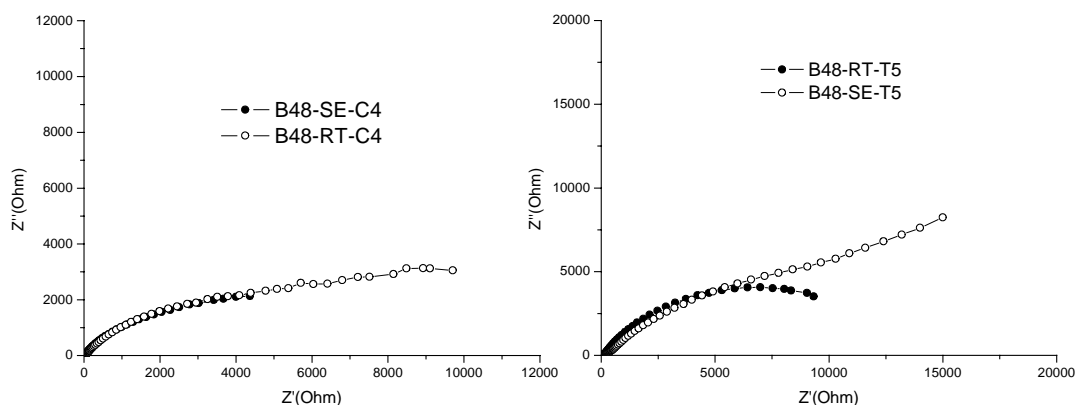


**Figura 12** — Diagramas de Nyquist para amostras revestidas com resina B-72, com cera microcristalina (CMC) e com resina B-48, no ambiente da Sala de Exposição (SE): a) amostras submetidas a três ensaios, ao longo de quatro semanas (B72-SE-C4, B72-SE-C4 e B72-SE-C4); b) amostras submetidas a cinco semanas, apenas com um ensaio (B72-SE-T5, B72-SE-T5 e B72-SE-T5).

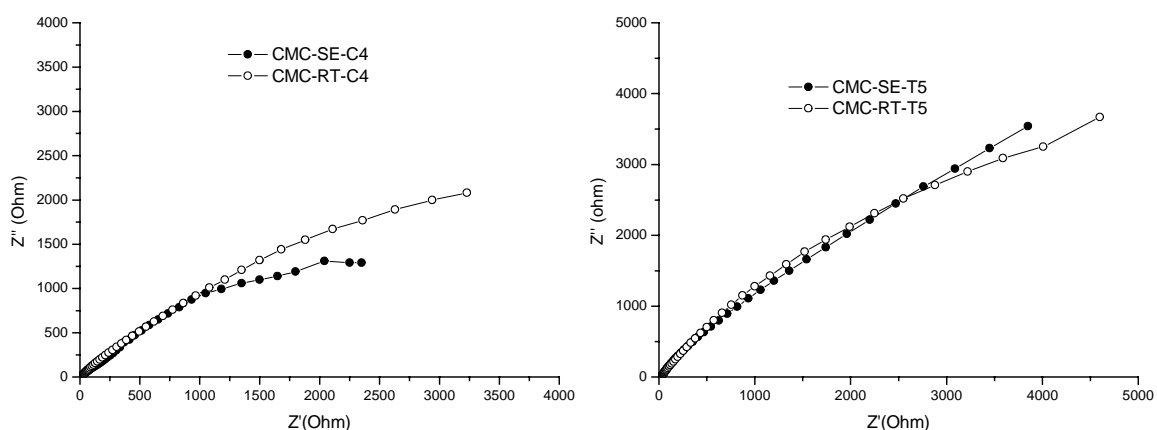
### **Comparação entre os diferentes ambientes**

A comparação entre a Sala de Exposição e a Reserva Técnica é feita nas Figuras 13, 14 e 15 para os para os três tipos de revestimento, respectivamente. Elas correspondem às mesmas condições utilizadas para as comparações da Figura 12.

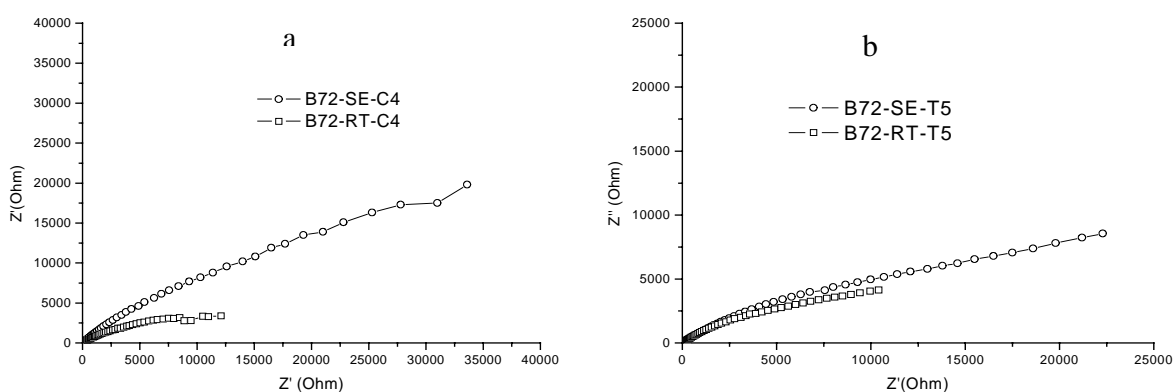
Na Figura 13, observa-se que, contrariamente ao que se poderia esperar, a resina B-72 se degrada menos no ambiente da Sala de Exposição do que na câmara com atmosfera controlada da Reserva Técnica. Para a cera microcristalina (Figura 14) e para a resina B-48 (Figura 15), o contrário acontece, ou seja, a degradação é menor na Reserva Técnica. A diferença de comportamentos pode talvez ser atribuída ao efeito protetor que seria exercido pela camada de óxido formada no caso da resina B-72, como aventado na discussão da Figura 5. No ambiente mais agressivo da Sala de Exposição, esta camada se formaria mais facilmente, fazendo com que a degradação da resina fosse menos acentuada.



**Figura 13** – Diagramas de Nyquist para amostras revestidas com resina B-72 na Sala de Exposição (SE) e na Reserva Técnica (RT): a) amostras submetidas a três ensaios, ao longo de quatro semanas (B72-SE-C4 e B72-RT-C4); b) amostras submetidas a cinco semanas, com apenas um ensaio (B72-SE-T5 e B72-RT-T5)



**Figura 14** – Diagramas de Nyquist para amostras revestidas com cera microcristalina (CMC) na Sala de Exposição (SE) e na Reserva Técnica (RT): a) amostras submetidas a três ensaios, ao longo de quatro semanas (CMC-SE-C4 e CMC-RT-C4); b) amostras submetidas a cinco semanas, com apenas um ensaio (CMC-SE-T5 e CMC-RT-T5) .



**Figura 15** – Diagramas de Nyquist para amostras revestidas com resina B-48 na Sala de Exposição (SE) e na Reserva Técnica (RT): a) amostras submetidas a três ensaios, ao longo de quatro semanas (B48-SE-C4 e B48-RT-C4); b) amostras submetidas a cinco semanas, com apenas um ensaio (B48-SE-T5 e B48-RT-T5).

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica pode ser uma técnica eficaz para avaliar o desempenho de vernizes e ceras quando expostos às condições de um museu, sendo capaz de detectar variações na resposta eletroquímica do metal revestido.

Observou-se que o contacto dos revestimentos com água durante a duração dos ensaios eletroquímicos aumenta seu processo de degradação, concluindo-se que é necessário ensaiar peças diferentes de um mesmo lote para se fazer a comparação de tempos diferentes de exposição de um dado revestimento a um dado ambiente.

Observou-se que, tanto para as amostras colocadas em uma sala de exposição como nas colocadas na Reserva Técnica, o efeito de degradação podia ser observado já após uma semana de exposição, com a diminuição da impedância e o surgimento de um comportamento característico de difusão nas frequências elevadas, que podem ser associadas à camada protetora de resina acrílica ou de cera.

Embora o tempo total dos experimentos até o momento tenha sido pequeno para validar estes resultados como absolutos, pode-se delinear uma comparação entre os três revestimentos estudados. Observou-se que, após exposição de até cinco semanas aos dois ambientes, a melhor proteção contra corrosão foi oferecida pela resina B-48. Entretanto, quando havia ensaios intermediários — ou seja, exposição das plaquetas à água em alguns momentos ao longo do período total de exposição —, a cera microcristalina apresentava resultados ligeiramente melhores que a resina B-48. Deve-se destacar, contudo, que estes resultados se referem especificamente aos dois ambientes estudados, e — como já mencionado — a tempos relativamente curtos de exposição, tornando-se necessário estudar o comportamento dos revestimentos nas diferentes condições ambientais a que eles possam estar expostos, e por tempos mais longos.

Com relação ao efeito do tipo de ambiente, verificou-se que, em comparação com o ambiente da sala de exposição estudada, a atmosfera com umidade controlada da Reserva Técnica levou a uma menor degradação da resina B-48 e da cera microcristalina. Para a resina B-72, contudo, os resultados foram opostos: na Reserva Técnica, a degradação foi mais intensa. Este fato talvez possa ser explicado pelo efeito protetor de uma camada de óxido que se forme preferencialmente no ambiente mais agressivo da sala de exposição.

## 5. REFERÊNCIA

1. Rocio del Pilar Bendezú Hernández, “Caracterização Microestrutural e Eletroquímica de Produtos de Corrosão Naturais e Artificiais de Cobre e Ligas de Cobre”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, 23/03/2004.







**Limpieza láser de una Isis egipcia en bronce con lámina  
de oro**

Soledad D. Matínez – Espanha



## LIMPIEZA LÁSER DE UNA ISIS EGIPCIA EN BRONCE CON LÁMINA DE ORO

Soledad Díaz Martínez  
I.P.H.E. (Instituto de Patrimonio Histórico Español)  
Calle El Greco, nº 4, (Ciudad Universitaria)  
28040 Madrid (ESPAÑA)  
[soledad.diaz@iphe.mcu.es](mailto:soledad.diaz@iphe.mcu.es)

### Resumen:

Se ha recuperado una escultura egipcia que representa a la diosa Isis lactante con Horus, fabricada en bronce a la cera perdida y cubierta con una lámina de oro. Los procesos de alteración originaron una gruesa capa de productos de corrosión sobre la lámina del oro. La eliminación de esta costra sin dañar el oro resulta arriesgado. Se ha utilizado radiación láser pulsada, producida por una fuente de Nd:YAG, debido a la alta intensidad y al corto intervalo de la interacción sobre los recubrimientos no metálicos, gruesas costras de sales corrosivas y adherencias, que se vaporizan sin afectar a la lámina de oro ni a la superficie metálica del sustrato. La limpieza es uno de los campos de aplicación más interesante del láser, esta técnica optimiza este procedimiento y al mismo tiempo reduce al mínimo los efectos residuales, colaterales e invasivos de otros métodos, como ocurre con las limpiezas químicas o mecánicas. El grado de control y efectividad de esta técnica, se refleja en la precisión y selectividad estratigráfica, que limita al mínimo la posibilidad de errores manuales. Este método resulta el más idóneo por sus óptimos resultados.

### Abstract:

It has been recovered an Egyptian sculpture that represents the goddess Isis nursing with Horus, manufactured in brass to the lost wax and covered with a sheet of gold. a thick layer of products of corrosion on the sheet of the gold was originated by the alteration processes. The elimination of this scab without damaging the gold is chancy. Pulsed radiation Nd:YAG laser has been used, due to the high intensity and to the short interval of the interaction on thelaps not metallic, thick scabs of corrosive salts and adherences that vaporize without affecting to the sheet of gold neither the metallic surface of the substratum. The cleaning is one of the most interesting fields of the laser application. This technique optimizes this procedure and, at the same time, reduces the residual, collateral effects and attack of other methods, like it happens with the chemical or mechanical cleanings. The control grade and effectiveness of this technique, are reflected in the precision and stratigraphic selectivity that it limits to the minimum the possibility of manual errors. This method is the most suitable for its good results.

**Palabras - llave:** Limpieza láser, bronce, lámina de oro, egipcia.

## 1.- INTRODUCCIÓN

La llegada al IPHE de un lote de piezas de naturaleza metálica procedentes del Departamento de Egiptología del Museo Arqueológico Nacional, entre las que se encuentra la escultura de una Isis lactante con Horus nos brinda la oportunidad de realizar un estudio pormenorizado de la técnica de manufactura, su estructura, composición y el problema que plantea la aplicación de tratamiento de conservación-restauración a esta obra.



Se trata de una representación de Isis entronizada, portando corona de cuernos de vaca alrededor del disco solar, en sus rodillas está sentado su hijo Horus. Isis fue una diosa muy popular en Egipto, se la asoció a las diosas griegas Démeter y Hera y su culto fue también muy extendido entre los romanos. Isis con Horus están asociados a ritos funerarios y de vida eterna.

La pieza, hallada en contexto arqueológico, ha sufrido los procesos lógicos de alteración debido al tiempo que ha estado enterrada, apareció con la superficie original completamente oculta por una gruesa capa formada por depósitos generados por los productos de corrosión, sales metálicas, tierras muy concrecionadas y acumulación de material diverso, todo esto fuertemente adherido al substrato original. Esta costra ocultaba por completo la lámina de oro que la recubría completamente en origen, presentaba una superficie rugosa e irregular en grosor y textura y estaba tintada por sales de cobre de un color verde característico. La figura tiene paralelos topológicos en la cultura egipcia, algunas piezas similares tienen ojos de pasa vítrea, esto quizás explique los profundos huecos en las cuencas oculares que presenta la figura que representa Isis. Algunas zonas de la superficie aparecen con faltas por pérdida de material, disgregación, descohesiones, separación y pérdida de la película dorada. La pátina deformante ocultaba la superficie original de la escultura y le restaba esplendor. Resultaba imprescindible por tanto la eliminación de la adherencia para recupera la legibilidad de la pieza.

## 2.- PROCESO DE FABRICACIÓN

La figura de Isis se realizó con una aleación de base cobre, Las técnicas metalúrgicas utilizadas en su fabricación, fueron las habituales para este tipo de objetos en el Egipto Ptolomeico. La escultura se fundió con la técnica de la cera perdida. En esta época en Egipto resultaba habitual dorar las pequeñas esculturas de bronce, las técnicas de dorado están muy documentadas, una vez obtenida por colada la pieza se trató la superficie con un estuco a base de yeso, calcita magnésica y trazas de cuarzo, el estuco estaba amalgamado con resinas, cera de abejas o adhesivos de origen animal, elementos orgánicos que han desaparecido con el paso del tiempo, sobre esta capa que cubría por completo la figura, se adhirió una delgadísima lámina de oro. El oro es un material asignado a la representación de las divinidades, el laminado de la pieza se realizó superponiendo al objeto de bronce una capa e estuco y sobre esta aún “mordiente” una delgada lámina de oro fabricada por martilleado con un percutor de piedra o hueso según la etapa de la labor, ya que se obtenía sobre una superficie plana (yunque o piedra) y sobre la lámina obtenida, se “mecía” otro instrumento sin aristas, una esfera o con forma de rodillo o esférico para evitar que aparezcan huellas de martilleado. Las laminillas de oro tienen grosores irregulares, sobre todo en las zonas de solapado de las láminas y en los huecos e intersticios, como demuestran las analíticas efectuadas.

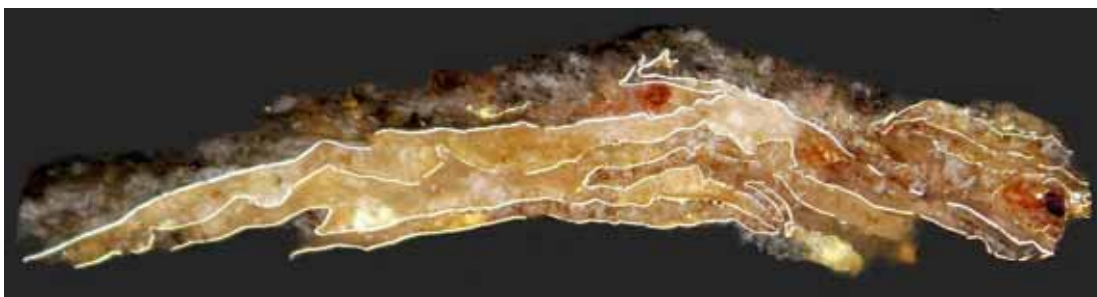
## 3.- EXÁMEN – DIAGNÓSIS

La pieza se ha sometido a diversas pruebas analíticas no destructivas, con el fin de obtener la máxima información que permita la realización de un registro basado en sus características: composición química, técnicas de acabado y fabricación y determinar su estado de conservación. Para ello se han aplicado las siguientes técnicas:

Fluorescencia de Rx (FRX)

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Microscopia óptica: detalles superficiales, defectos de fabricación, trazas de uso, trazas de acabado (pulidos, bruñidos etc.)



Los resultados obtenidos, el estudio estratigráfico, la ejecución de las películas de corrosión, laminado, substratos y núcleo metálico, así como el estudio

microestatigráfico y de caracterización de los diversos materiales que aparecen, han permitido obtener un registro de la información y evaluar el proceso de deterioro.

El núcleo de la pieza es una aleación de base cobre, posiblemente un bronce ternario compuesto por Cu, Sn, Pb. La aparición en las análíticas de calcita magnésica, yeso y cuarzo, determina que el proceso de fabricación y el soporte de la lámina metálica fue realizada, como citan las fuentes, con un estucado previo de la pieza sobre la que se asienta la lámina de oro.

#### **4.- PROPUESTA DE INTERVENCIÓN**

Se acometió la restauración bajo las premisas que recogen las cartas de criterios internacionales:

- Mínima intervención
- Estabilidad
- Compatibilidad de materiales

En los exámenes organolépticos y bajo binocular, se observaron algunos puntos brillantes que indicaban la presencia de dorado bajo la pátina deformante. La limpieza de una pequeña zona para determinar la extensión y características de esta decoración, resultó bastante problemática, puesto que la lámina de oro se encontraba sobre el estuco que había perdido toda su resistencia mecánica. La eliminación de la costra por métodos mecánicos, resultó ineficaz ya que con las partículas de la película superficial se eliminaban pequeñas escamas de oro. Tampoco la limpieza química era una alternativa razonable, además de ser difícil de controlar, deja restos activos y necesita neutralización, puesto que la lámina estaba muy poco adherida debido a la alteración de la capa de preparación, esta no resistiría un proceso de limpieza húmedo. El láser es una técnica de limpieza física en seco, permite salvaguardar las superficies frágiles y elimina capas y materiales, que no pueden eliminarse por otros métodos, además es muy controlable y limita los riesgos por toxicidad, si se mantienen las medidas de protección e higiene adecuadas, guantes, gafas especiales y una mascarilla que evite que el operario inhale las partículas vaporizadas.

#### **5.- TRATAMIENTO APLICADO**

El láser es una fuente de energía lumínica que genera la emisión de un haz extremadamente intenso, unidireccional, monocromático y coherente que se dirige a un punto determinado. Su mecanismo de acción consiste en unos pulsos muy cortos de luz de alto poder energético que provocan la ablación láser, que es la eyección de material vaporizado de una superficie concrecionada como resultado de la irradiación, según la longitud de onda emitida y las características estructurales del material sobre el que se aplica.

Este proceso, denominado ablación permite una eliminación precisa y controlada, previa realización de pruebas y determinación de su acción. Se ha

seleccionado para este trabajo un láser en estado sólido de Nd:YAG que tiene un efecto fotomecánico infrarrojo de baja energía por fotón y produce un aumento puntual de temperatura en el punto de interacción. El mecanismo de limpieza selectivo, se basa en la diferencia de adsorción óptica de los diferentes materiales, las capas de sales corrosivas y adherencias, esta costra absorbe toda la energía que le llega en forma de radiación, mientras que la lámina de oro, absorbe menos energía por la diferencia cromática, de manera que aplicando la densidad adecuada, la limpieza se produce sin dañar la superficie original.

#### **Características de emisión de la fuente de láser Nd:YAG:**

Tipo láser	<b>Nd : YAG</b> bombeado por diodos
Clase	Clase IV
Longitud de onda	1064 nm (infrarrojo)
Energía Regulable	2-12 mJ
Frecuencia repetición	Regulable 10-200 Hz
Potencia media	2,1 W (a 200 Hz width a máximo)
Modo de salida	Multimodo circular
Duración del pulso	50 120 s
	Q:Switch

La limpieza es uno de los campos de aplicación más interesante del láser, esta técnica optimiza este procedimiento y al mismo tiempo reduce al mínimo los efectos negativos de otros métodos, puesto que no ejercer medios de presión inadecuados propios de otro tipo de limpieza, el método ha permitido recuperar la lámina dorada oculta, sin que se pierda parte de la misma ni se altere la capa de preparación original subyacente. El amplio grado de control y efectividad del operador con esta técnica se refleja en la precisión y selectividad estratigráfica, limitando al mínimo la posibilidad de errores manuales. Se utiliza radiación láser pulsada, debido a la alta intensidad y al corto intervalo de la interacción, se mejora la acción del procedimiento humectando con agua destilada las superficies de la costra antes del tratamiento, así los recubrimientos no metálicos, las sales corrosivas y adherencias, se vaporizan sin que afecte a la superficie metálica del sustrato.

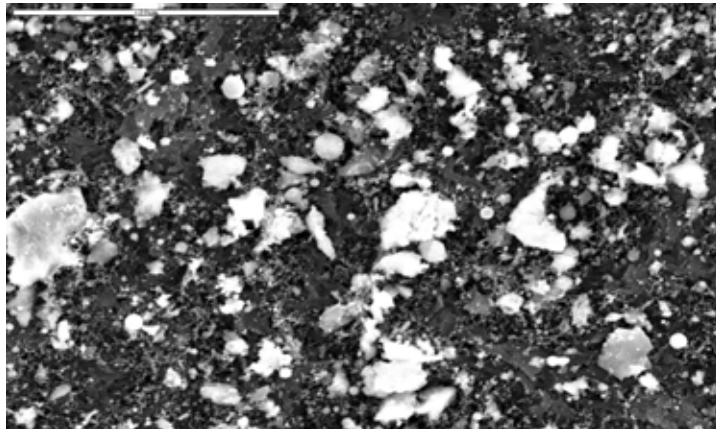
Se estableció un plan de trabajo y su periodización, con la exposición de todas las acciones secuenciales requeridas y el orden lógico de las mismas para las diferentes fases del tratamiento. La elección del método apropiado de limpieza, que es la fase inicial, resultaba por tanto determinante para la conservación de la pieza. La evaluación y cuantificación del riesgo fue uno de los criterios esenciales para la selección del tratamiento, el uso de nuevos métodos debe basarse en estudios científicos y en resultados positivos de las aplicaciones, por esto se realizaron pruebas de viabilidad de este novedoso método de limpieza por radiación láser. Quisimos asegurarnos de la adecuación de la técnica de limpieza láser realizando análisis de la superficie y del material vaporizado. Con este fin D. José Vicente Navarro, técnico del Departamento científico del IPHE, sugirió y realizó el análisis de las partículas desprendidas tras la vaporización, concluyendo que se eliminaban elementos de la costra, sin que apareciesen partículas laminares de oro. Adjunto los



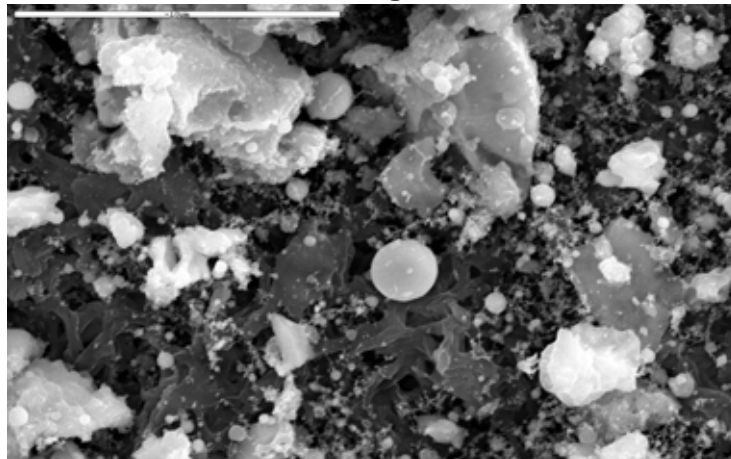
resultados de estos análisis, por considerarlos de un trascendente interés científico e innovadores en este campo.

La técnica utilizada ha sido el análisis del material eliminado durante el proceso de limpieza con láser de la figura de Isis y Orus, partículas de este material vaporizado durante el proceso ha sido recogido, mediante aspiración con bomba de vacío, sobre un filtro de membrana de  $0,45\mu\text{m}$  de tamaño de poro. Se ha procedido con posterioridad al examen y análisis mediante MEB-EDX de las partículas recolectadas.

Los resultados de las partículas examinadas, se aprecian las formas angulosas y texturas similares a las costras de las que proceden, no observándose – en líneas generales- tamaños superiores a  $5\mu\text{m}$  (fig. 1 y 2). Es destacable la presencia de abundantes microesferas cuyos diámetros oscilan entre  $0,1$  y  $2\mu\text{m}$  (fig. 2).

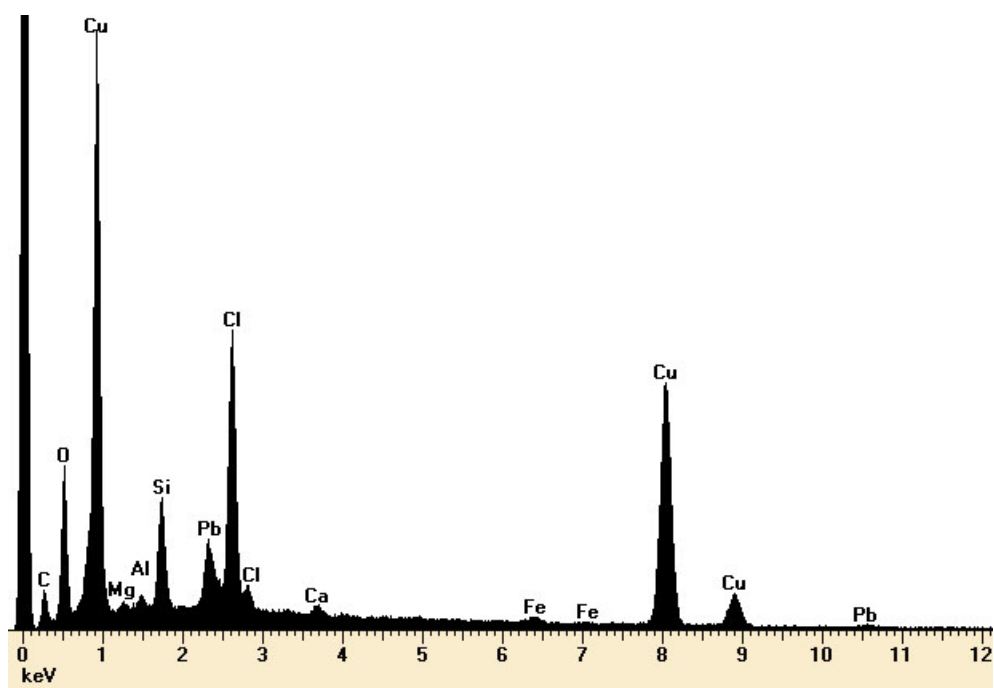


**Figura 1**

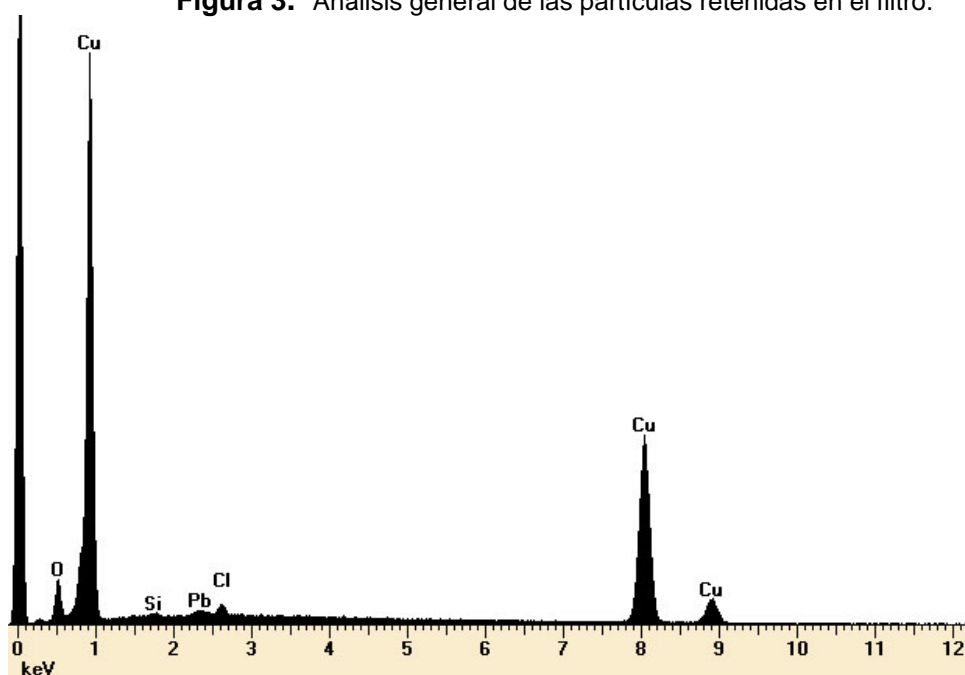


**Figura 2**

Se han realizado análisis globales (fig.3) del conjunto de la muestra y análisis puntuales sobre las partículas angulosas de mayor tamaño así como sobre las cenoesferas.

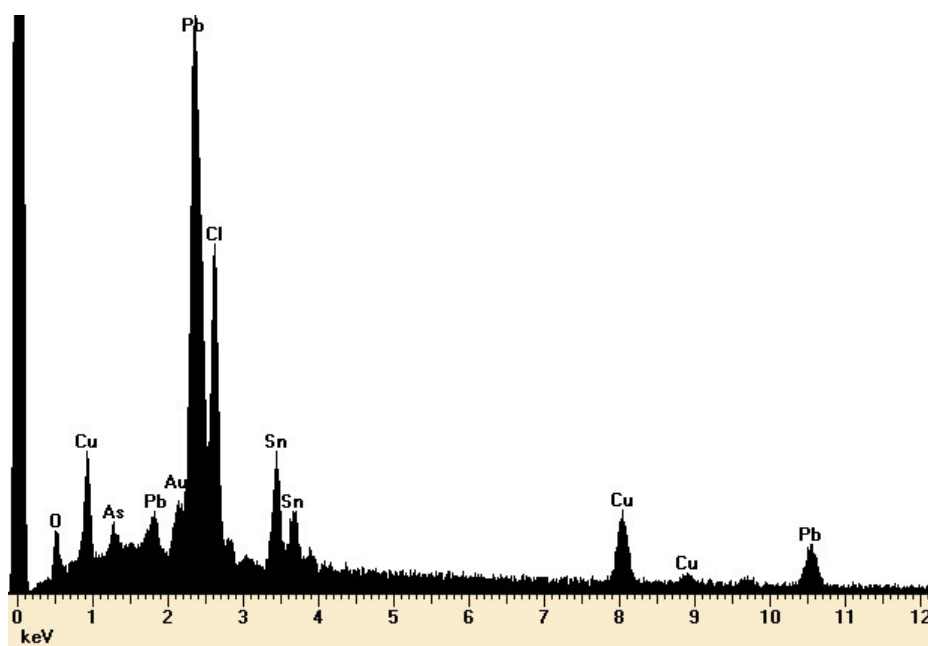


**Figura 3.** Análisis general de las partículas retenidas en el filtro.

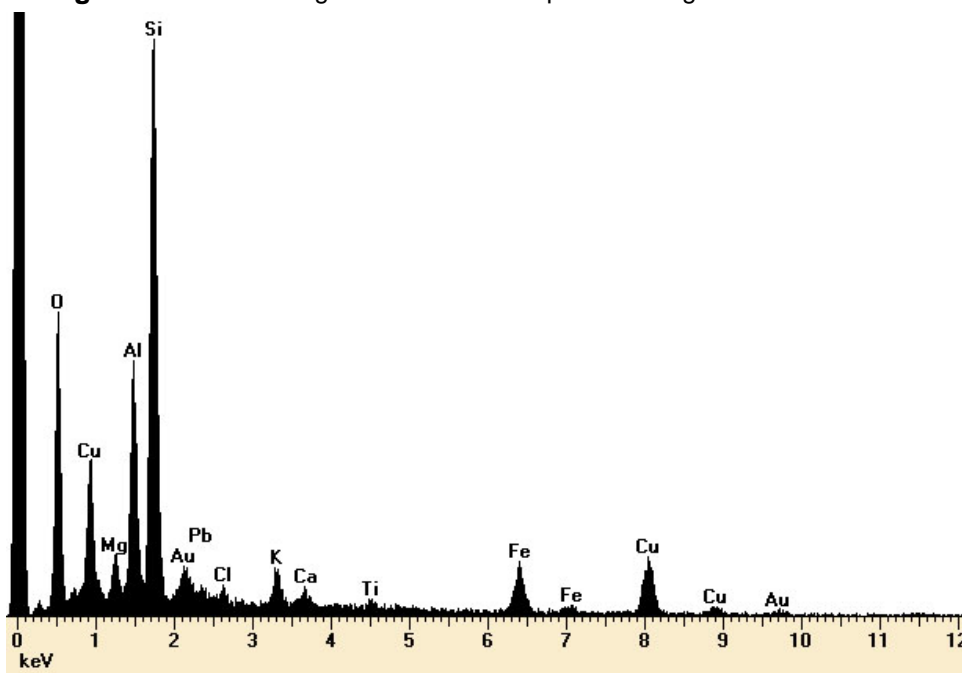


**Figura 4.** Partícula angular con una composición asignable a óxido de cobre.

Entre las partículas angulosas analizadas predominan aquellas en las que los elementos principales son Cu y O (asignables a óxidos de cobre), pudiendo aparecer acompañados por S, Cl, Ca, Fe, ... (fig. 4). En otros casos se han identificado elevadas proporciones de Pb, acompañado por Cl, Cu, Sn y O (fig.5) o partículas silicatadas (depósitos detríticos) acompañados por sales de cobre (fig. 6).

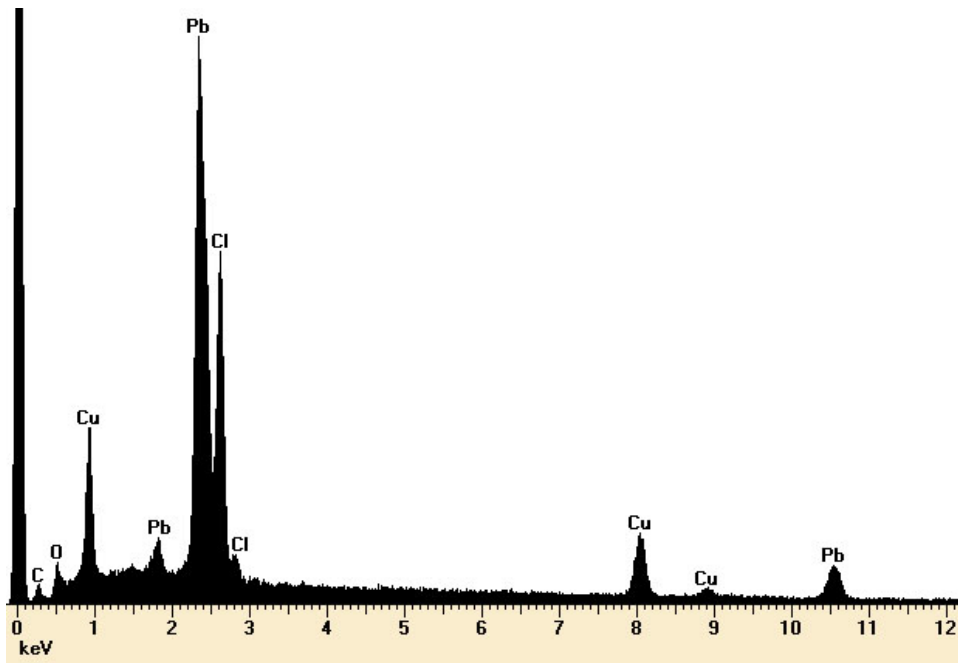


**Figura 5.** Partícula angular con una composición asignable a óxido de cobre.

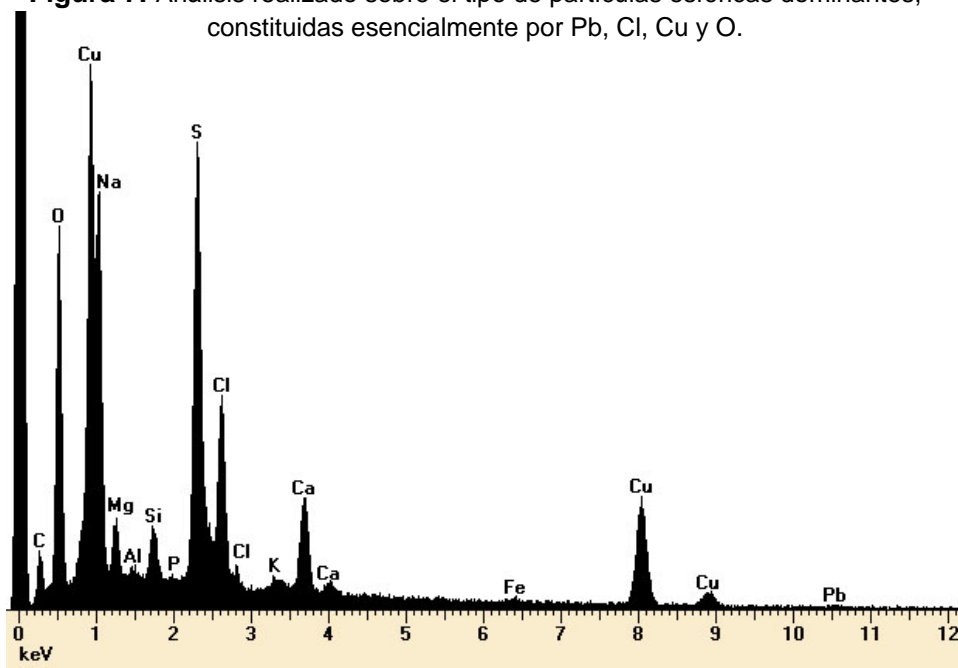


**Figura 6.** Partícula silicatada acompañada junto con la que aparecen sales de cobre.

Los análisis realizados sobre las partículas esféricas señalan como rasgo común la detección de elevados contenidos en plomo, cloro y cobre en la mayor parte de ellas (fig.7). En un segundo tipo de partículas aparece una composición mucho más compleja, identificándose S, O, Cu, Na, Cl y Ca como elementos mayoritarios (fig. 8).



**Figura 7.** Análisis realizado sobre el tipo de partículas esféricas dominantes, constituidas esencialmente por Pb, Cl, Cu y O.



**Figura 8.** Partícula esférica de composición compleja.

Los resultados obtenidos son parcialmente coincidentes con los análisis directos realizados mediante DRX sobre partículas extraídas anteriormente de las costras de alteración de la pieza en los que se identificaban cloruros de cobre (atacamita, paratacamita), posibles cloruros de hierro y sulfatos de cobre, depósitos detríticos (cuarzo, feldespatos), carbonato cálcico (material empleado en el asiendo del dorado) y yeso.

En las partículas analizadas, además de la presencia frecuente de elevadas proporciones de Pb y sales de Cu, se han identificado Sn y, puntualmente, Zn, elementos que no habían sido detectados en los análisis realizados de las costras, mediante fluorescencia de rayos X.

## 6.- CONCLUSIONES

En las analíticas de las partículas vaporizadas, elementos recogidos mediante aspiración en un filtro durante el proceso de limpieza, no se ha detectado oro, este punto resulta determinante para probar la eficacia del método usado, puesto que la acción del láser se detiene al llegar a la lámina oro original.

La aparición de otros elementos no detectados en las analíticas previas, como el Pb o Zn, quizás sean debidos a que el proceso de ablación a veces genera la formación de plasma y elementos del núcleo de la aleación metálica con base cobre que no se detectaron en el estudio de las pátinas superficiales de alteración, al ser eliminadas estas capas, e incidir con láser en zonas que previamente y por los procesos corrosivos, no conservaba lámina de oro, este incide en los sustratos y por los procesos energéticos de la superficie, se hayan podido producir, ligeras microfusiones de algunos elementos de la aleación que tienen puntos de fusión muy bajos.

No obstante las pruebas de limpieza, han resultado muy positivas, pero somos conscientes de que estamos en el inicio de esta técnica aplicada a los metales en nuestro país y por tanto hay un conocimiento insuficiente sobre los procesos de interacción entre las radiaciones láser y las incrustaciones e incluso sobre las superficies metálicas. Si bien en principio la aplicación de energía localizada en el metal pudiera originar retención de parte de esta energía en el núcleo y la consiguiente aceleración de algunos procesos corrosivos, tenemos la ventaja inherente de la estructura de la propia pieza, la lámina de oro es resistente a la corrosión por naturaleza. Además los tratamientos de inhibición, protección y la aplicación de técnicas de conservación preventiva, propios del proceso de conservación-preservación, deben asegurar la estabilidad de la obra.



**Figura 9.-** Detalle del pecho de la figura tras las pruebas de limpieza.



**Estudo dos compostos obtidos na remoção de produtos de corrosão do bronze através da reação com 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazola (AMT).**

João Cura D´Ars de Figueiredo Junior, Vito Modesto De Bellis,  
Luiz A.C. Souza, Vanessa Freitas Cunha Lins - Brasil



## **ESTUDO DOS COMPOSTOS OBTIDOS NA REMOÇÃO DE PRODUTOS DE CORROSÃO DO BRONZE ATRAVÉS DA REAÇÃO COM 5-AMINO-2-MERCAPTO-1,3,4-TIADIAZOLA (AMT)**

João Cura D'Árs de Figueiredo Junior (joaoc@ufmg.br)\*, Vito Modesto De Bellis\*, Luiz A.C. Souza\*\*, Vanessa Freitas Cunha Lins\*\*\*

\* Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais

\*\* LACICOR – CECOR – Escola de Belas Artes - Universidade Federal de Minas Gerais

\*\*\* Departamento de Engenharia Química – Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais

### **RESUMO**

O composto 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazola (AMT) é um composto orgânico capaz de reagir com compostos de cobre e formar complexos metálicos com esse metal. Essa propriedade o torna um agente seqüestrante de Cu e o mesmo é utilizado na limpeza de produtos de corrosão do bronze. O composto, em soluções fortemente ácidas, também reage com a superfície metálica formando um complexo polimérico sobre a mesma, conferindo proteção ao metal. Nesse trabalho foram estudados e caracterizados os produtos formados pela reação do AMT com três principais produtos da corrosão do bronze (paratacamita, malaquita e brocantita) e com os produtos obtidos do ensaio de câmara de névoa salina de um bronze comercial TM 23. A caracterização foi realizada através de Análise Elementar, Espectroscopia Vibracional, Análise Térmica, Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia. Foi possível confirmar a remoção dos produtos de corrosão do bronze através do uso do composto AMT (utilizado em solução de pH=3) e os produtos obtidos foram os complexos  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$  e  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

### **ABSTRACT**

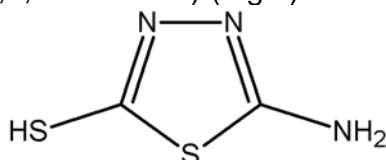
The compound 5-amino-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole (AMT) is an organic compound that reacts with copper compounds and forms metallic complexes with this metal. This property turns it a sequestering agent of Cu and it is utilized for the cleaning of bronze corrosion products. The compound also reacts, in strong acidic solutions, with bronze surface and forms a protective polymeric layer. In this paper it is reported the study and characterization of obtained products through the AMT reaction with three main bronze corrosion products (paratacamite, malachite and brochantite) and with obtained products from (?) of a commercial bronze TM 23. The characterization was carried by Elemental Analysis, Vibrational Spectroscopy, Thermal Analysis, X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscope and Energy Dispersion Spectroscopy. The removal of bronze corrosion products was confirmed through the AMT reaction (pH=3 solution) and the obtained products were the complexes  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$  and  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** Bronze, Produtos de Corrosão do Bronze, AMT, Complexos Metálicos.



## 1 – INTRODUÇÃO

A corrosão do bronze é um tema comum para restauradores e conservadores de obras de arte e artefatos feitos dessa liga. Ela se caracteriza pela formação de diversos produtos, sendo em sua maioria óxidos e sais de cobre. Em muitos casos, a degradação se limita à superfície das obras, formando uma pátina estável, de coloração verde. Em outros casos a corrosão é acentuada e progride até grandes estágios de transformação da obra em óxidos e sais dos elementos presentes na liga. Exemplo do último caso é o fenômeno conhecido como doença do bronze [1], que consiste em um conjunto de reações envolvendo principalmente os metais do bronze e cloretos, presentes em ambientes marítimos e nas atmosferas próximas a esses ambientes (maresias). No primeiro caso é comum evitar a remoção dos produtos de corrosão, pois além do processo estar estabilizado, a pátina formada atribui valores estéticos e históricos à peça [2]. No segundo caso a intervenção é completamente necessária. Vários métodos foram desenvolvidos para o tratamento de peças em situações graves como da doença do bronze, podendo ser citados o uso de soluções de sesquicarbonato de sódio e sais de prata; tratamentos eletrolíticos [3] e o uso de inibidores de corrosão [2] como o BTA (Benzotriazola) e AMT (5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazola) (Fig.1).



**Figura 1** – Fórmula estrutural do 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazola.

O BTA é um composto reconhecido na restauração do bronze como eficiente inibidor de corrosão. Ele forma uma camada de proteção sobre a liga através de um complexo metálico polimérico com Cu(I) [4]. O composto AMT age de forma semelhante ao BTA, ou seja, ele forma complexos metálicos com os átomos de Cu. Em 1998, Ganorkar e colaboradores [5] sugeriram o uso desse composto na restauração de bronzes com duas finalidades: limpeza e proteção. A limpeza é feita pela reação do AMT com os produtos de corrosão do bronze (agindo como um seqüestrante de Cu) e removendo-os das peças tratadas. A proteção é feita pela reação do AMT com a superfície limpa do bronze, formando uma camada protetora constituída pelo complexo metálico. Além de Ganorkar ter relatado a eficiência do método para limpeza de diversas moedas de bronze, o método de restauração empregando AMT não foi muito bem aceito e diversos pesquisadores trataram de estudá-lo [2]. Alguns desses estudos foram voltados para a eficiência do AMT em prevenir a corrosão [6] e poucos foram voltados para o estudo dos compostos formados. O objetivo do trabalho aqui apresentado foi o estudo dos compostos formados pela reação do AMT com alguns produtos de corrosão do bronze sintetizados (sais básicos de cobre(II): paratacamita, malaquita e atacamita) e obtidos pelo ensaio de câmara de névoa salina, permitindo confirmar a eficiência desse na remoção desses compostos. Os compostos foram analisados por Análise Elementar, Espectroscopias Vibracional, Análise Térmica, Difração de Raios-X e Espectroscopia de Dispersão de Energia.

## 2 - EXPERIMENTAL

### 2.1 – SÍNTESES

#### 2.1.1 – 5-Amino-2-Mercapto-1,3,4-Tiadiazola (AMT)

O composto AMT foi sintetizado através da reação de 12 g de dissulfeto de carbono com 9,3 g de tiosemicarbazida sob agitação e refluxo, a 146 °C, com 75 mL de piridina por 2 h. A piridina foi removida a vácuo e o resíduo foi purificado por recristalização em água [7]. O rendimento foi de 73%.

#### 2.1.2 – Sais Básicos de Cobre(II)

O cloreto básico de cobre(II),  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (paratacamita), foi sintetizado através da reação de 12 mmol de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dissolvidos em 30mL de água, com 18 mmol de NaOH dissolvidos em 30mL de água [8]. O sistema foi agitado por 1 hora. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água e seco em dessecador a pressão reduzida. O rendimento foi 73,6%.

O carbonato básico de cobre(II),  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (malaquita), foi sintetizado através da reação de 4 mmol de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , dissolvidos em 30mL de água, com 5,2 mmol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dissolvidos em 30mL de água [9]. O sistema foi agitado por 2 horas. O sólido obtido foi decantado cinco vezes e seco em dessecador a pressão reduzida. O rendimento foi cerca de 90%.

O sulfato básico de cobre(II),  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (brocantita), foi sintetizado através da titulação de 4 mmol de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , dissolvidos em 30mL de água, com uma solução  $0,4 \text{ molL}^{-1}$  de NaOH. O sistema foi mantido em agitação e a titulação prosseguiu até que o pH da solução fosse igual a 8 [10]. O sólido obtido foi decantado cinco vezes e seco em dessecador à pressão reduzida. O rendimento foi 84,6%.

#### 2.1.3 - Ensaio de Câmara de Névoa Salina

Segundo a norma ASTM B-117, uma placa de bronze comercial (TM23) de composição: 72% Cu / 5% Sn / 15% Pb / 8% Zn, e dimensões de  $25\text{cm}^2$  de área e 1cm de espessura foi colocada em um equipamento Corrotest CA-680 – Druckman. A temperatura de saturação era 45° C e, na câmara, era de  $35 \pm 2$  °C, pressão: 0,9 Kgf/cm<sup>2</sup>. Utilizou-se uma solução de NaCl a 5%. O tempo total do ensaio foi de 120 horas (5 dias). Após este período a placa foi retirada e lavada com água destilada.

#### 2.1.4 – Complexos Metálicos Obtidos da Reação com Sais Básicos de Cobre(II)

A 0,5 mmol do sal básico de cobre(II) apropriado (cloreto ou sulfato básico de cobre(II) ) dissolvido em 30mL de água a 60°C foi adicionada uma solução contendo 4,0 mmol de AMT dissolvidos em 30mL de etanol. Após duas horas de agitação, o sólido obtido era verde e foi filtrado, lavado com etanol a frio e depois seco em dessecador à pressão reduzida. A reação com o carbonato básico de cobre segue o procedimento acima, com a diferença que a quantidade do sal básico foi de 1,0 mmol.

### **2.1.5 – Complexos Metálicos Obtidos da Reação com Produtos de Corrosão Obtidos por Ensaio de Câmara de Névoa Salina**

A placa de bronze TM23 submetida ao ensaio de câmara de névoa salina, foi imersa em 50mL de uma solução  $0,015 \text{ molL}^{-1}$  de AMT. Adicionou-se, de acordo com o método descrito na literatura [5], 2 mL de solução 1:1 de  $\text{HNO}_3$  – Água para acelerar a reação. O sistema foi mantido sem agitação à temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . Após 2 horas de reação, a placa foi retirada da solução que continha um precipitado de cor verde amarelado. O precipitado foi separado através de centrifugação, lavado com água destilada e seco em dessecador à pressão reduzida.

## **2.2 – ANÁLISES**

Os pontos de fusão foram determinados utilizando-se um aparelho Mettler FP5.

Carbono, nitrogênio e hidrogênio (análise elementar) foram dosados utilizando-se um analisador CHN Perkin-Elmer 2400 e o Cu foi dosado por absorção atômica, utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica Hitachi Z-8200.

Os espectros vibracionais foram registrados na região de  $4000$  a  $370 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando-se um espectrômetro de infravermelho Perkin – Elmer Spectrum GTX FTIR. Os experimentos foram feitos em pastilhas de KBr ou CsI.

As curvas TG (Termogravimetria), DTG (Termogravimetria Diferencial) e DTA (Análise Térmica Diferencial) foram registradas simultaneamente utilizando-se uma termobalança NETZSCH STA 409EP.

Os difratogramas de raios-x (DRX) foram coletados em um difratômetro Rigaku Geigerflex 2037. As imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em dois equipamentos: o primeiro é um microscópio eletrônico de Varredura JSM-840 A JEOL e o segundo é um microscópio eletrônico JEOL – JSM 5410. Os espectros de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDS) foram registrados em um espectrômetro Noran – Voyager 3050.

## **3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 – AMT e PRODUTOS DE CORROSÃO DO BRONZE**

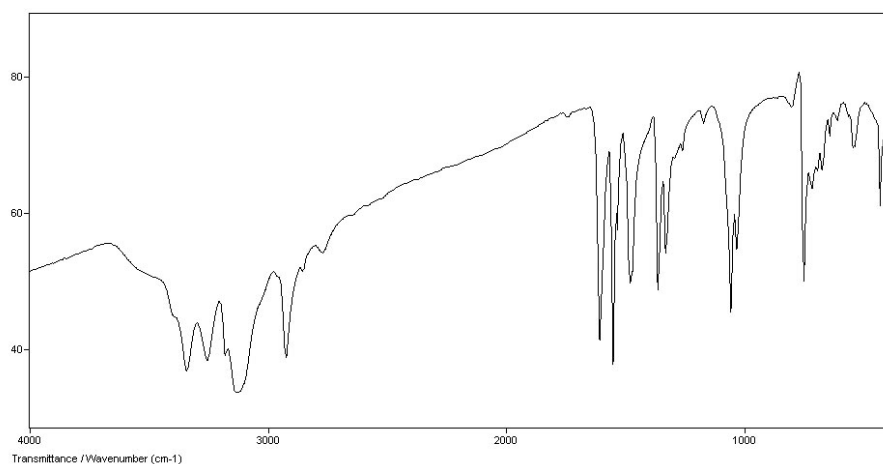
O composto AMT teve sua composição confirmada pela espectroscopia vibracional (Fig.2), análise elementar (%C=17,52; %H=2,05; %N=30,47) e ponto de fusão ( $232^\circ\text{C}$ ). Os produtos de corrosão do bronze sintetizados (paratacamita, malaquita e brocantita) foram caracterizados pela espectroscopia vibracional e difratogramas de raios-x (tabela 1).

TABELA 1 – Valores de absorção dos sais básicos de cobre(II) sintetizados. Valores na região do infravermelho e difração de raios-x.

<b>SAIS BÁSICOS</b>	<b>BANDAS NO INFRAVERMELHO / <math>cm^{-1}</math></b>	<b>PICOS – DRX / Å</b>
Paratacamita ( $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ )	3446(m), 3359(m), 3312(m), 989(f), 924(f), 865(f), 829(f)	5,48 (100), 2,76(80), 2,27(85), 171 (50).
Malaquita ( $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ )	3407(l), 3330(l), 1503(m), 1397(m), 1097(f), 1048(f), 880(m), 820(f).	2,86 (100), 3,70 (60), 5,06 (50)
Brocantita ( $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ )	3565(f), 3587(f), 3390(m), 1128(f), 1087(f), 873(m), 604(f).	2,52 (100), 3,92 (87), 2,68 (57).

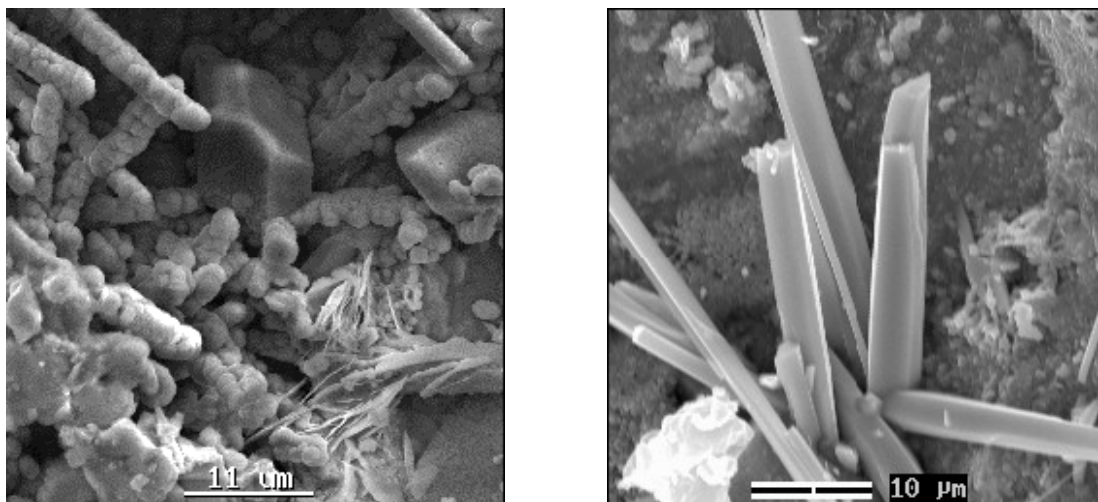
l-largo ; m – médio ; f – fino.

\*Valores em parênteses nos dados de DRX correspondem à intensidade



**Figura 2** – Espectro vibracional do composto 5-amino-2-mercaptop-1,3,4-tiadiazola.

Os produtos obtidos do ensaio de câmara de névoa salina foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Fig.3), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) e Difração de Raios-X (DRX). A combinação dos resultados obtidos (tabela 2) permitiram identificar óxidos e sais básicos de cobre e chumbo.



**Figura 3** – Imagens de MEV dos produtos de corrosão obtidos no ensaio de câmara de névoa salina.

**Tabela 2** – Resultados dos ensaios de MEV, DRX e EDS para os produtos obtidos do ensaio de câmara de névoa salina.

<i>HÁBITO (MEV)</i>	<i>PRINCIPAIS ELEMENTOS PRESENTES (EDS)</i>	<i>COMPOSTO ASSOCIADO (DRX) / Å</i>	
Piramidal	Cu	Cu <sub>2</sub> O (2,55 / 2,31 / 1,86)	
Tabular	Pb	PbO (3,07 / 2,86 / 1,86)	
Brotoidal – Aglomerado	Pb, Cu e Cl	Pb <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> (OH) <sub>8</sub> (4,88 / 2,31)	
Brotoidal – Bastão	Pb, Cu e Cl		
Acicular – Agulha longa	Pb	Pb(OH)Cl (5,77 / 4,88 / 4,03 / 3,30 / 2,86 / 2,79 / 2,31)	
Acicular – Agulha fina	Pb		
.....	.....	CuO (2,55 / 2,31 / 1,86)	CuCl <sub>2</sub> · 3Cu(OH) <sub>2</sub> (2,86 / 2,79 / 2,31 / 1,84)

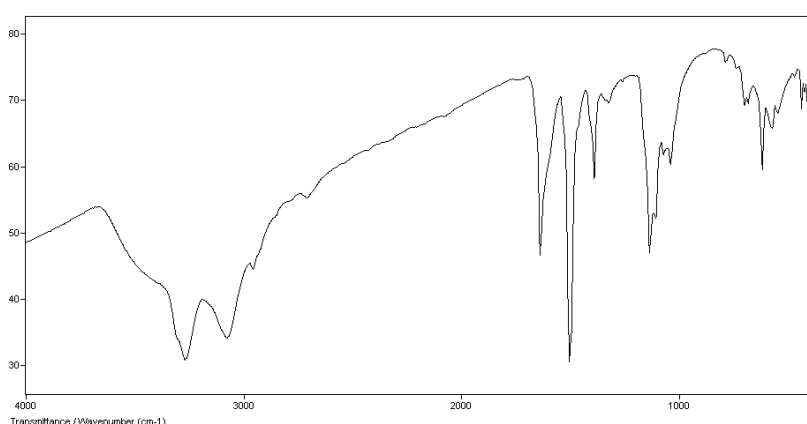
### 3.2 – COMPLEXOS METÁLICOS

Os complexos metálicos foram obtidos da reação do composto AMT com os produtos de corrosão sintetizados e obtidos do ensaio de câmara de névoa salina. Os resultados da análise elementar (tabela 3) permitiram atribuir a fórmula [Cu(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] ao complexo obtido da reação entre o AMT e os produtos de corrosão, com exceção da reação com brocantita.

**Tabela 3** – Resultados da análise elementar do complexo metálico obtido das reações do AMT com os produtos de corrosão do bronze para a fórmula mínima  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ .

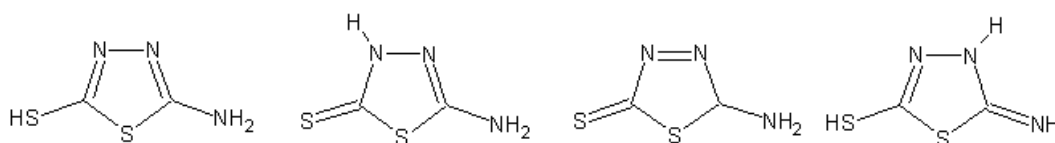
CARBONO		NITROGÊNIO		HIDROGÊNIO		COBRE	
Calc(%)	Exp(%)	Calc(%)	Exp(%)	Calc(%)	Exp(%)	Calc(%)	Exp(%)
13,88	13,91	24,30	23,18	1,73	1,10	19,39	20,94

4). Este mesmo complexo foi caracterizado pela espectroscopia vibracional (Fig. 4).



**Figura 4** – Espectro vibracional do complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$

O espectro vibracional pode ser analisado através do conceito de bandas tioamidas [11] que consistem em vibrações de grupos C-S, C=S, C-N e C=N. São observadas quatro bandas tioamidas nesses espectros vibracionais. Utilizar o conceito das bandas tioamidas é muito importante pois o AMT existe na forma de quatro tautômeros (Fig. 5), sendo alguns com o grupo tiona (C=S).



**Figura 5** – Formas tautoméricas do composto AMT

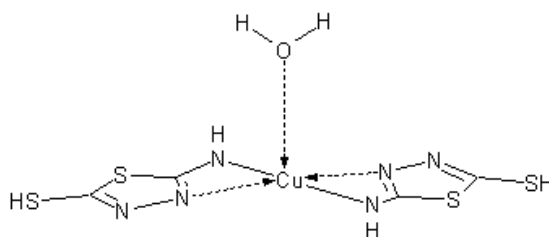
As bandas tioamidas I ocorrem entre  $1650 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  e são atribuídas às vibrações de  $\delta\text{NH}$  (maior contribuição) +  $\nu\text{CN}$  (menor contribuição). As bandas tioamidas (II) ocorrem entre  $1400 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  e são atribuídas às vibrações de  $\delta\text{NH}$  (menor contribuição) +  $\nu\text{CN}$  (maior contribuição). As bandas tioamidas (III) ocorrem entre  $1100 - 900 \text{ cm}^{-1}$  e são atribuídas às vibrações  $\nu\text{N-N}$  + uma contribuição de

$\nu_{CS}$ . As bandas tioamidas (IV) ocorrem entre  $780 - 670 \text{ cm}^{-1}$  e são atribuídas principalmente às vibrações de  $\nu_{CS}$ .

Além das bandas tioamidas, são importantes no espectro as bandas na região de  $3400 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ . Nesta região estão os estiramentos do grupo  $-\text{NH}_2$  e, devido aos tautômeros, há muitas bandas e estas são largas. As bandas em  $3340$  e  $3255 \text{ cm}^{-1}$ , no espectro do ligante, são atribuídas aos estiramentos anti-simétrico e simétrico de  $-\text{NH}_2$  respectivamente. As bandas em  $3127$  e  $2925 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a  $\nu_{\text{NH}}$  dos tautômeros tiona.

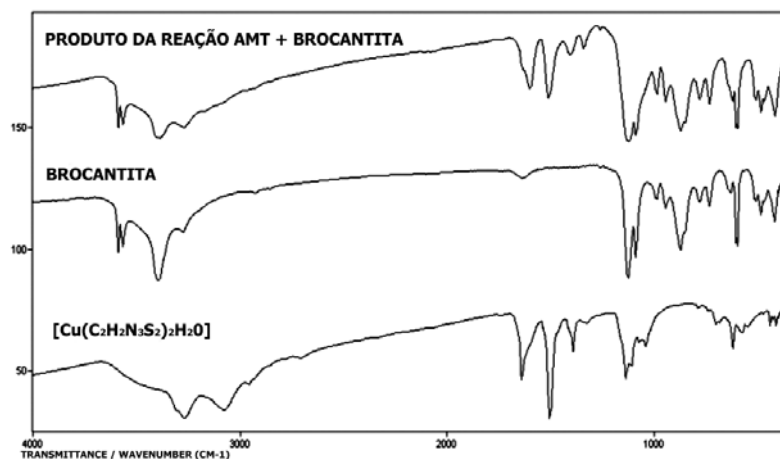
No espectro do complexo metálico observamos um deslocamento de  $3340 \text{ cm}^{-1}$  para  $3267 \text{ cm}^{-1}$  indicando a participação do grupo  $-\text{NH}_2$  na coordenação. Isto pode ser confirmado pela diminuição da banda em  $754 \text{ cm}^{-1}$  (Tioamida III). As bandas tioamidas I e II também sofrem deslocamentos ( $1553 \text{ cm}^{-1}$  para  $1506 \text{ cm}^{-1}$  – Tioamida I e  $1364 \text{ cm}^{-1}$  para  $1390 \text{ cm}^{-1}$  – Tioamida II). Estas bandas estão associadas principalmente a  $\nu_{\text{C-N}}$  e  $\nu_{\text{C=N}}$  do anel. Ainda há duas bandas em  $3540$  e  $1636 \text{ cm}^{-1}$  referentes a vibrações de  $\text{H}_2\text{O}$  participando da coordenação.

De acordo com esses dados é possível sugerir uma estrutura [12] na qual uma geometria possível é a de uma pirâmide de base quadrada para o complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$  (Fig.6).

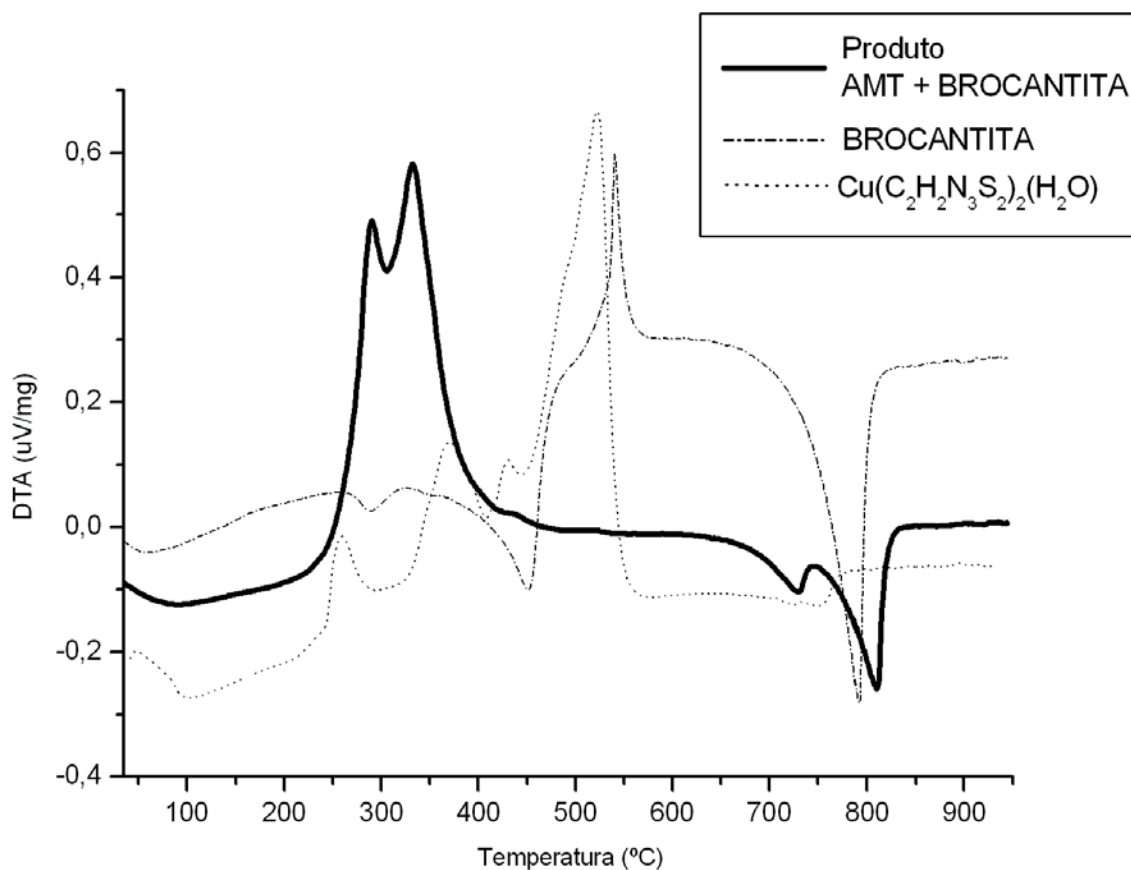


**Figura 6** – Possível geometria proposta (pirâmide de base quadrada) do complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

A reação do composto AMT com a brocantita apresentou resultados diferentes. A análise elementar (%C=5,10; %H=1,27; %N=8,93 %Cu=40,49) apresentou uma composição bem diferente da esperada para o complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$  e o espectro vibracional desse composto mostrou uma combinação de bandas do complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$  com bandas da brocantita (Fig.7). Inicialmente este resultado sugeriu que havia uma mistura do complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$  com brocantita que não havia reagido. A reação foi repetida por um período de 24 horas e obteve-se os mesmos resultados. Para confirmar a existência de uma mistura realizou-se o ensaio de análise térmica diferencial. O resultado obtido excluiu a hipótese da existência de uma mistura pois o padrão de decomposição térmica do produto obtido foi bem diferente dos padrões do complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$  e da brocantita (Fig.8).



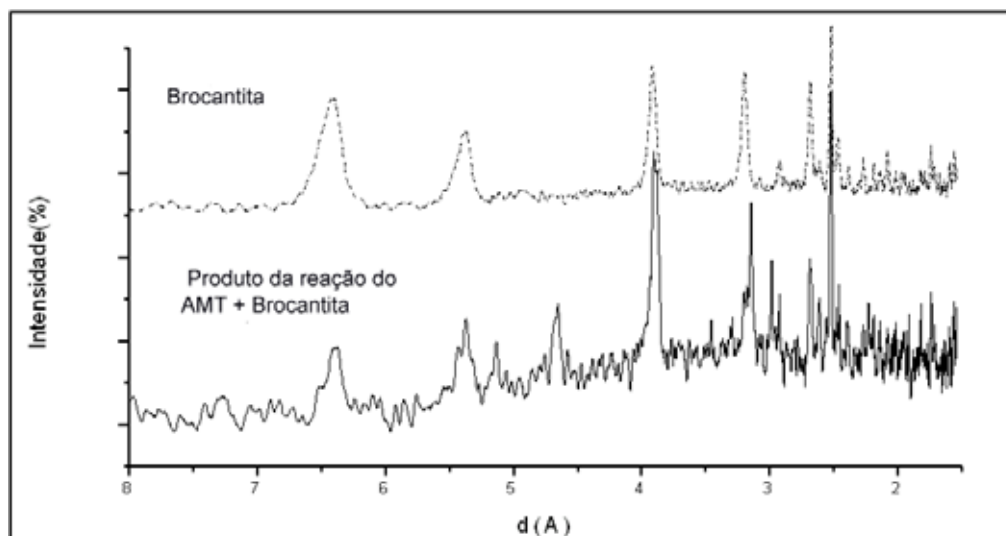
**Figura 7** – Comparação dos espectros vibracionais do produto obtido da reação do AMT com brocantita, brocantita e o complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ .



**Figura 8** – Comparação das curvas DTA (análise térmica diferencial) do produto obtido da reação AMT e brocantita, brocantita e complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ .



Confirmada a existência de um novo composto, exclusivo da reação do AMT com a brocantita, procurou-se obter mais informações da sua estrutura. Para tanto, coletou-se o difratograma de raios-X desse composto (Fig.9) obtendo-se um padrão bem semelhante ao da brocantita. Isto é uma evidência de que grande parte da estrutura cristalina da brocantita é retida durante a reação. Pode-se propor, com base nos dados de todas as análises discutidas, a seguinte fórmula mínima para o composto obtido da reação do AMT com a brocantita:  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .



**Figura 9** - Comparação dos difratogramas de raios-X do produto da reação de AMT + brocantita com o difratograma de pó da brocantita.

#### 4 – CONCLUSÕES

O composto AMT é um composto capaz de reagir com três dos principais produtos de corrosão do bronze: paratacamita, malaquita e brocantita. O produto da reação com os dois primeiros produtos de corrosão é o complexo metálico  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ . A reação com a brocantita, por sua vez, leva à formação do composto  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Este composto possui um padrão no difratograma de raios-X bem semelhante ao da própria brocantita. Esses dados demonstram que o AMT é um ligante para cobre, ou em termos mais comuns, um agente seqüestrante.

Foi estudada, também, a ação do AMT em um ensaio com características mais semelhantes ao trabalho do restaurador de metais. Este consistiu na reação do ligante, em meio ácido (pH=3), com uma liga de bronze (TM 23) submetida ao ensaio de câmara de névoa salina que simula condições que geram um padrão de corrosão semelhante ao da doença do bronze em condições naturais. Durante a reação é possível observar a remoção dos produtos de corrosão na forma de um precipitado verde amarelado. Este precipitado foi caracterizado como o complexo  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Além dos produtos de corrosão obtidos nesse ensaio terem

sido sais e óxidos de chumbo e cobre, não foi possível caracterizar nenhum complexo metálico com chumbo, o que não exclui a possibilidade de que o AMT tenha reagido com os compostos de chumbo formados.

O AMT demonstrou ser eficiente para remover os produtos de corrosão do bronze estudados. O mesmo pode ser utilizado pelo restaurador de metais em situações nas quais as pátinas formadas não são estáveis e permitem a degradação dos bens culturais e artefatos corroídos.

## 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BURGESS, D. *Chemical Science and Conservation*. Macmillan. London. England. (1990)
- 2 SCOTT, D. A. *Copper and bronze in art – corrosion, colorants, conservation*. The Getty Conservation Institute. Los Angeles. USA (2002)
- 3 WALKER, R. Corrosion and Preservation of Bronze Artifacts. *Journal of Chemical Education*. 57 (4) : 277 – 280 (1980)
- 4 SANAD et al. *Benzotriazole as corrosion inhibitor for brass*. *Surface Technology*. 25 (1985) 39 – 48
- 5 GANORKAR, M.C., RAO, V.P., GAYATHRI, P., RAO, T.A.S. *A Novel Method for Conservation of Copper – Based Artifacts*. *Studies in Conservation*. 33: 97-101 (1988)
- 6 FALTERMEIER, R. *Testing Corrosion Inhibitors for the Conservation of Archaeological Copper and Copper Alloys*. *Journal of Conservation & Museum Studies*. 3 (1997). Disponível em:  
<http://palimpsest.stanford.edu/jcms/issue3/falter.html> (janeiro 2004)
- 7 SANDSTROM, J. *Cyclization of thio-carbohydrazide and its mono-hydrazones*. *Acta Chem. Scand*. 15 (1961) 1300.
- 8 SHARKEY, J.B. LEWIN, S.Z. *Thermochemical Properties of the Copper (II) Hydroxychlorides*. *Thermochemica Acta*. 3 : 189-201 (1972)
- 9 TANAKA, H., YAMANE. M., *Preparation and Thermal Analysis of Synthetic Malachite CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>*. *J. Thermal Analysis*. 38 : 629-631 (1992)
- 10 TANAKA, H., KOGA, N. *Preparation and Thermal Decomposition of Basic Copper (II) Sulfates*. *Thermochemica Acta*. 133: 221 – 226 (1988)
- 11 GAJENDRAGAD, M.R., AGARWALA, U., *Complexing Behaviour of 5-Amino-2-thiol-1,3,4-thiadiazole : Part (II)I – Complexes of Cu(I), Zn(II), Ag(I), Cd(II), Tl(I), Pb(II), Pd(0) & Pt(0)*. *Indian Journal of Chemistry*. 13 : 1331-1334 (1975)
- 12 CHUFÁN, E.E. et al. *Spectroscopic Behaviour of Metal-Drug Complexes. Infrared Spectra of Cu(II) Complexes with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (Hatm)*. *Vibrational Spectroscopy* 15:191 – 199 (1997)

## AGRADECIMENTOS

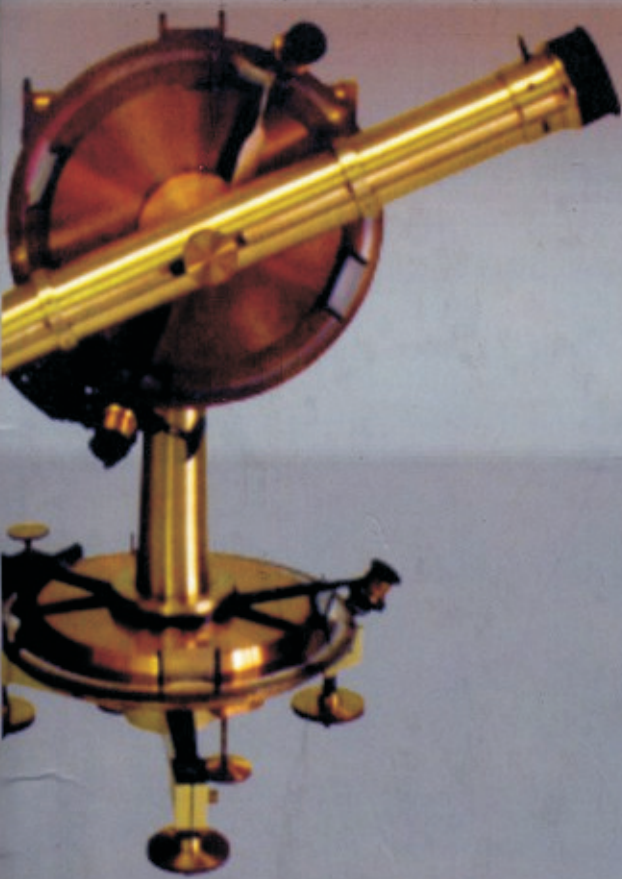
Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG

CNPq – Rede Recicor

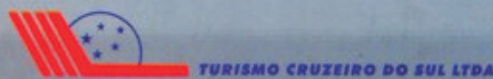
Escola de Engenharia – Laboratório de Ensaios de Corrosão e Laboratórios de Micro-análises (Depto de Engenharia de Minas, Depto de Engenharia Mecânica).

Laboratório de Micro-análises – Depto de Física, Biologia, Química e Geo-ciências.





Apoio



Realização



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



ISBN 85-86388-24-6

