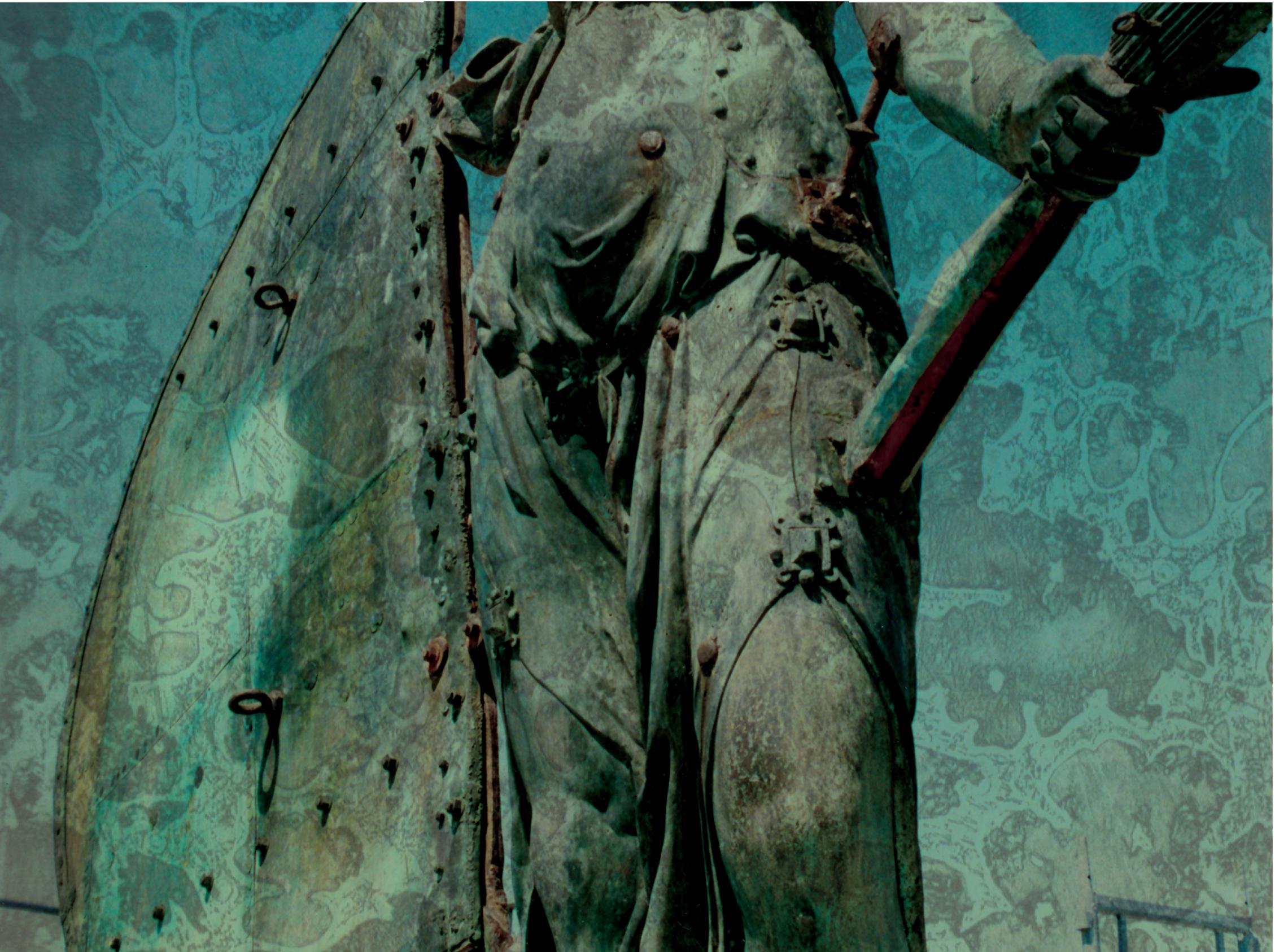


Caracterización de los materiales



Caracterización de los materiales

4.1. Introducción

La importancia de la Ingeniería de Materiales en la restauración del Patrimonio Histórico es reconocida por numerosos autores. Los estudios de caracterización de una pieza son tan importantes para los conservadores como la evaluación del deterioro de la misma, ya que ambos puntos de vista están íntimamente relacionados. En otras palabras, la conservación puede realizarse más apropiadamente cuando se conocen y entienden las técnicas y los materiales que se utilizaron para la fabricación original del objeto.

En el proceso de restauración, la Ingeniería de Materiales debe ser capaz, cuando se integra adecuadamente con la historia y la arqueología, de revelar aspectos del conocimiento y comportamiento del pasado social. Cuando, como en el caso presente, se estudia un objeto concreto, la Ingeniería de Materiales trae a la luz el conocimiento técnico y el nivel de habilidad del artesano que estuvo detrás de la obra: Bartolomé Morel.

Por tanto, la Comisión Técnica de restauración del Giralddillo asumió, desde sus primeras reuniones, el compromiso de profundizar en el conocimiento material de la pieza y de la técnica usada para su realización. Todo ello con dos fines principales: situar la pieza en el contexto técnico y social en que fue producida y establecer el marco de técnicas y materiales a usar en la restauración.

Un estudio científico-técnico de materiales puede hacerse hoy día con una multitud de técnicas que permiten conocer muy variados aspectos del mismo: desde observaciones visuales o con lupas de bajos aumentos hasta determinaciones del estado de enlaces entre átomos, contándose por decenas las técnicas a disposición del especialista. Para la evaluación de un objeto de arte se emplearán técnicas preferentemente no destructivas, es decir, que no alteren y, en ocasiones, ni siquiera toquen el objeto. A veces los equipos necesarios para llevar a cabo dichos ensayos no son fácilmente accesibles, o la propia pieza, como en el caso del Giralddillo, no tiene el tamaño apropiado para llevar a cabo el

análisis, siendo en estos casos necesaria la toma de muestra. Para salvaguardar la integridad del Bien Cultural, dichas muestras deben ser de tamaño mínimo o bien tomadas en zonas ocultas del objeto. Es posible también aprovechar el propio proceso de restauración, en el que a veces se hace necesario consolidar la obra mediante uniones o refuerzos.

En el curso de la primera reunión de la Comisión Técnica de restauración de El Giralddillo, los días 18 al 22 de octubre de 1999, se sentaron las bases de lo que debía de ser el estudio científico y técnico de la parte material del Giralddillo. Las líneas maestras las trazó el recordado Sergio Angelucci; cómo clasificar las pátinas para obtener una visión completa con la máxima economía en la toma de muestras; de dónde analizar la composición del bronce; qué partes estudiar con mayor profundidad y cuáles podían, considerando sus características morfométricas y organolépticas, ser sometidas a un análisis más general, etc. El punto de vista del restaurador y experto reconocido hubo de fundirse con la disponibilidad de técnicas y procedimientos que se exponían por parte de los investigadores y técnicos que constituían el grupo de trabajo de estudios científico-técnicos.

Como resultado de la reunión se inició una campaña de recogida de muestras, análisis y estudios que fue prolongándose en el tiempo durante la práctica totalidad del periodo de restauración. Así, en cada nueva sesión de la Comisión Técnica se iban exponiendo los resultados hallados hasta el momento y se proponían nuevas campañas de recogida de muestras, lógicamente de menor alcance progresivo, para poder dibujar una imagen lo más completa y precisa posible de la realidad material de El Giralddillo y sus elementos adjuntos.

Finalmente, se tomó la decisión de proceder a los estudios siguientes:

- Observación visual y con lupa de bajos aumentos de la superficie del bronce para caracterizar la morfología de las pátinas o, en su caso, de la corrosión de la estatua.

José M^a Gallardo Fuentes
*Escuela Técnica Superior de Ingenieros
Universidad de Sevilla*

Auxiliadora Gómez Morón
*Instituto Andaluz del
Patrimonio Histórico*

(Foto página anterior: José M^a Gallardo)



Figura 4.1. Aspecto general de las pátinas del Giraldo antes de la restauración.

(Foto: José María Gallardo)

- Análisis, mediante difracción de rayos X (XRD), de los compuestos cristalinos presentes en muestras de las pátinas tomadas por raspado.
- Análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de algunas de las muestras anteriores para la confirmación de resultados.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX) de algunas de las muestras estudiadas mediante XRD.
- Metalografía mediante la técnica de réplicas superficiales en diversos puntos de la piel del Giraldo y elementos accesorios.
- Determinación de la composición química de muestras del metal tomadas mediante minúsculas perforaciones de todo el espesor de las piezas de bronce y hierro. Los análisis se llevaron a cabo mediante diversas técnicas, como fluorescencia de rayos X (XRF), emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE), espectrometría de absorción atómica (AAS) y espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Junto a estos estudios, las medidas de espesor, gammagrafías y otras determinaciones, han permitido establecer una visión comprensiva de los objetos estudiados y establecer las correspondientes conclusiones acerca de la técnica de los artífices en la elaboración del conjunto.

4.2. Los colores del Giraldo: pátinas

Los metales expuestos a la intemperie sufren de forma espontánea procesos de corrosión que transforman unas pocas micras de la superficie del metal. Estos metales recuperan la forma original en la que habitualmente se encuentran en la naturaleza, es decir forman sulfatos, sulfuros, óxidos, etc. que son compuestos mucho más estables termodinámicamente que el metal en su estado elemental, aunque en algunos casos, como los cloruros, pueden ser perjudiciales para la escultura. Estos procesos son

reacciones de oxidación-reducción cuya cinética depende de muchos factores, como la humedad relativa, la temperatura, contaminantes atmosféricos, composición del material metálico, etc.

Entre todos estos factores juega un papel muy importante la humedad, ya que para que se dé corrosión debe existir una película de electrolito recubriendo la superficie del metal que reacciona. También son importantes los contaminantes presentes en la atmósfera, como el SO_2 , partículas sólidas en suspensión, cloruros u otras especies capaces de reaccionar con la superficie metálica. Normalmente los procesos de corrosión en materiales metálicos expuestos a la intemperie en atmósferas poco contaminadas no suelen ser graves y no llegan a afectar a la integridad estructural del objeto.

En otras ocasiones las esculturas se recubren intencionadamente con algunos productos artificiales con fines exclusivamente estéticos o de protección, confiriéndole el aspecto que estamos acostumbrados a observar en las esculturas a la intemperie.

Todos estos compuestos que recubren la escultura, sean naturales o artificiales, se deben caracterizar para conocer su historia material y garantizar la estabilidad química de la obra para poder conservarla en el futuro. Es esta segunda piel denominada pátina, la que le confiere al Giraldo ese aspecto verdoso como prueba de los numerosos años expuesto a la intemperie (figura 4.1).

Antes de acometerse la restauración, El Giraldo presentaba una tonalidad verdosa, con algunas zonas más oscuras y depósitos terrosos por toda la superficie. Las deyecciones de aves se detectaban claramente en algunos puntos y en otros habían dejado rastro, adivinándose las zonas donde preferentemente se posaban. En otras regiones, localizadas en el lado izquierdo, predominaban las pátinas de color rojizo.

Este aspecto no es el que ha presentado siempre, documentándose a lo largo de su historia al menos cinco dorados; en 1568 se doró y se pintó de azul, en 1592 se sisó, pintó de colores y barnizó, en

1685 se doró y barnizó, en 1696 se vuelve a dorar y de nuevo en 1751. El último dorado documentado se realizó en 1770 en una de las mayores intervenciones que hasta el momento se había realizado en El Giraldillo, con motivo de los desperfectos provocados por el terremoto de Lisboa, que tuvo lugar en 1755. En general, estos recubrimientos desaparecen con el tiempo, pudiendo quedar trazas en zonas resguardadas de las lluvias y viento, o bien dar lugar a subproductos más duraderos que hayan perdurado en el tiempo.

También se debía tener en cuenta, al identificar los productos de la superficie de la escultura, los acontecimientos de los que ha sido partícipe en los últimos veinte años. Los ensayos a los que ha sido sometida para comprobar su estado, como la prueba de líquidos penetrantes para identificar las grietas en el bronce, o la reproducción de moldes a partir del original, han puesto en contacto con la superficie del bronce diversos compuestos químicos que hay que tener en cuenta a la hora de discutir los resultados de los análisis de las pátinas.

Todas estas intervenciones suponen una dificultad añadida para caracterizar los productos que recubren El Giraldillo, resultando bastante complicado conocer su origen y formación. Estas pátinas pueden haberse formado como consecuencia de los procesos de oxidación-reducción de la aleación y posibles reacciones secundarias con otros compuestos existentes en una atmósfera cada día más contaminada, aunque en parte también pueden proceder de esos otros compuestos empleados en intervenciones históricas.

Desde la primera reunión de la Comisión Técnica se estimó conveniente realizar una clasificación de la alteración superficial de las diversas partes metálicas basándose en la coloración de los productos presentes en la superficie.

Además, iniciada la inspección visual sistemática, se estimó la conveniencia de llevar a cabo la clasificación y estudio de los diversos rasgos morfológicos que presenta la superficie de la figura. Así, desde el punto de vista de la coloración de la pátina, podían

distinguirse hasta cuatro coloraciones diferenciadas:

- Verde claro localizada principalmente en el lado izquierdo de la figura (a barlovento).
- Rojizo oscuro, en el lado izquierdo de la frente, mejilla, cuello y bíceps del mismo lado.
- Verdoso oscuro, en el antebrazo izquierdo.
- Verde intenso, azulado, situado bajo el vuelo de la capa.
- Otras pátinas verdosas del lado derecho (hombro, pecho y muslo)

Antes de la toma de muestras para el análisis de pátinas se limpió cuidadosamente la superficie con acetona con el fin de eliminar la posible capa de polvo y suciedad depositada sobre ella. A continuación se realizó un delicado raspado superficial empleando la punta del bisturí para no dañar la superficie del metal. La pátina rescatada con este método era un polvo tan fino que debía ser atrapado aprovechando la carga estática de una lámina de acetato evitando que se perdiera tan preciada muestra (figura 4.2).

Para la caracterización de las pátinas se emplearon técnicas como la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido con microanálisis o la espectrometría infrarroja con transformada de Fourier. Estas técnicas permitieron conocer la composición química y mineralógica de las pátinas a partir de cantidades ínfimas de materia sin afectar al aspecto de la escultura.

La difracción de rayos X permite determinar la composición mineralógica de los productos de corrosión, aunque sólo es aplicable a sustancias con carácter cristalino. La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier complementa el análisis de compuestos minerales mediante la identificación de grupos funcionales característicos de las sustancias y para complementar a las anteriores técnicas, la microscopía electrónica de barrido con microanálisis proporciona la composición química elemental. La información conjunta de todas estas técnicas caracteriza correctamente los compuestos que recubren al Giraldillo. Los análisis de difracción de rayos X fueron realizados por el Prof. Dr. Ángel Justo, del Instituto de Ciencias de los Materiales de Sevilla (CSIC).



Figura 4.2. Toma de muestras de pátina mediante raspado con bisturí.

(Foto: José Manuel Santos Madrid)



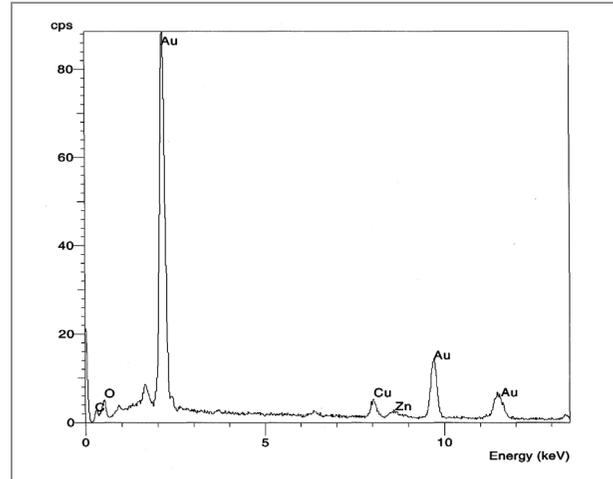
Figura 4.3. Aspecto de la pátina de color verde claro localizada en el lado izquierdo de la escultura. Vista general (a) y detalle (b).

Figura 4.4. Aspecto de la pátina de color verde desarrollada en la zona del antebrazo izquierdo.

(Fotos: José Manuel Santos Madrid)

Figura 4.5. Microanálisis por EDX de la pátina localizada bajo la capa, donde se ha identificado restos de oro.

(Autora: Auxiliadora Gómez Morón)



Siguiendo el criterio de las tonalidades de las pátinas, según se ha comentado anteriormente, se tomaron y analizaron distintas muestras.

4.2.1. Pátinas sobre la escultura

En el lado izquierdo de la escultura se localizan pátinas de color verde claro, siendo ésta la cara expuesta al viento. Una vez analizadas se determina que el compuesto más abundante es del grupo de los fosfatos, en concreto una sal doble con anión fosfato y cloruro denominada piromorfita ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) y que también aparece en la práctica totalidad de la superficie del Giraldillo.

También se identifican contenidos medios o bajos de cloruros superficiales a este lado izquierdo de la figura, salvo en la red de la pierna izquierda donde no se han encontrado. Estos cloruros se presentan de dos formas alotrópicas, como atacamita y paratacamita ($Cu_2(OH)_3Cl$). Apparently la corrosión comenzaría en forma de picaduras y terminaría cubriendo casi toda la superficie afectada. (figura 4.3). La presencia más marcada de cloruros en esta zona se puede explicar por ser este lado de barlovento el

que recibe los vientos cargados de sales, que ascienden por el Guadalquivir cuando soplan vientos del sur-suroeste. Cuando el lado derecho se orienta hacia el mar, los vientos procedentes del norte limitan la llegada de aires salinos desde el sur.

Los óxidos se identifican en cantidades bajas en forma de cuprita (Cu_2O) y no aparecen en la palma ni en la red de la pierna izquierda. En general se detectan pequeñas cantidades de depósitos terrosos en toda la superficie. Por último los sulfatos aparecen localizados sobre todo en la zona de la red de la pierna izquierda, donde se detectan brocantita ($Cu_4SO_4(OH)_6$) y anglesita ($PbSO_4$). En la zona del antebrazo izquierdo se localiza pátina de color verde oscuro con un aspecto distinto a las pátinas de tonalidades verdosas descritas en la escultura. Una vez analizada se detecta como componente mayoritario óxidos en forma de cuprita (Cu_2O) y en cantidades medias se identifican sulfatos (brocantita ($Cu_4SO_4(OH)_6$)) y carbonatos (cerusita ($PbCO_3$)) (Figura 4.4).

En resumen el color verde de la parte izquierda viene justificado fundamentalmente por la presencia de dos tipos de compuestos, a saber, cloruros en forma de atacamita y paratacamita y, en la parte baja de la pierna izquierda, así como en el brazalet del antebrazo izquierdo, por los sulfatos.

En el lado derecho de la escultura aparecen también coloraciones verdosas, compuestas mayoritariamente por piromorfita y cloruros en forma de atacamita y paratacamita. En esta parte del Giraldillo, como se ha justificado anteriormente, las cantidades de cloruros son relativamente bajas.

En cuanto a la pátina de color verde intenso localizada bajo la capa, se compone mayoritariamente de piromorfita, destacando la detección de trazas de oro. Estos restos se han conservado posiblemente por localizarse en un lugar menos accesible a los agentes atmosféricos y contaminantes, dejando así testimonio de recubrimientos dorados que a lo largo de su historia ha tenido El Giraldillo (Figura 4.5).

Las pátinas de color rojizo se localizan en la zona de la mejilla izquierda, lado izquierdo de la frente, bíceps izquierdo y en la zona del cuello. Están compuestas mayoritariamente por óxidos, en concreto cuprita, y en menor cantidad piromorfita. En el cuello se detectan, además de estos compuestos, óxidos de hierro, cuya presencia se explica por la anterior ubicación de un dogal de hierro en este punto, y que con toda probabilidad ha sufrido procesos de corrosión dando lugar a óxidos de hierro (figura 4.6).

Prácticamente en toda la superficie de la estatua, incluso en zonas resguardadas de la lluvia (interior de la oreja, bajo la cola del manto) aparece piromorfita, una sal doble de fosfato y cloruro de plomo (figura 4.7). Las únicas zonas en las que no se detecta piromorfita son las situadas bajo la belzona, lo que indica que este compuesto o su precursor ha sido aplicado con posterioridad a la belzona. Probablemente sea el resultado de la inspección con líquidos penetrantes o la aplicación de alguna pintura durante las restauraciones del año 80.

En resumen, El Giraldillo a lo largo de estos siglos ha demostrado tener una buena resistencia ante la corrosión atmosférica. Únicamente las zonas de barlovento con elevada presencia de cloruros podrían requerir una mayor atención durante el proceso de limpieza, por el carácter agresivo de estos aniones. En todo caso, por las observaciones realizadas durante la limpieza, no se considera que la patología observada tenga la gravedad de la patología denominada cáncer del bronce.

De mayor importancia resultan las corrosiones observadas en las estructuras auxiliares de hierro. Éstas han sufrido las consecuencias de la corrosión galvánica debido al contacto físico entre dos materiales, el hierro y el bronce con distinto potencial de corrosión (figura 4.8).

Esta situación se agrava en zonas como la de los pies. Al estar cerrada la escultura en este punto, se han acumulado materiales higroscópicos, como arenas de moldeo o restos orgánicos, que

prolongaban los periodos de corrosión activa en la estructura interna (figura 4.9). En cambio la superficie de la escultura, aún estando expuesta al exterior en periodos de lluvia, se lavaba y secaba relativamente rápido, por lo que no ha sufrido procesos graves de corrosión.

4.2.2. Pátinas sobre los accesorios del Giraldillo

4.2.2.1. Palma

La palma presenta una superficie irregular, con una pátina negruzca en las zonas no atacadas y de color verde claro en otras zonas atacadas, en la que se aprecia pérdida de material. La morfología del ataque es por picaduras interconectadas y poco profundas que afectan a una zona bastante amplia (figura 4.10).

En un principio se pensó que estos depósitos oscuros podían ser restos carbonáceos, responsables de la corrosión observada. Su análisis mineralógico descartó su naturaleza carbonácea, siendo

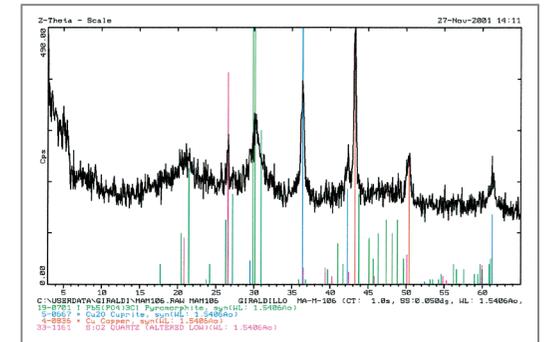


Figura 4.6. Localización de algunas pátinas de color rojizo, posibles restos de la corrosión de un dogal de hierro que estuvo ubicado en el cuello.

Figura 4.7. Difractograma de la pátina localizada en el muslo de la pierna izquierda donde se identifica abundante piromorfita, cuprita en cantidades medias y paratacamita como componente minoritario. (Autor: Ángel Justo Estebaranz)

Figura 4.8. Corrosión galvánica producida por el contacto entre el hierro y el bronce.

Figura 4.9. Zona de los pies de la escultura que ha sufrido graves procesos de corrosión.

(Fotos: José Manuel Santos Madrid)

Figura 4.10. Aspecto general de la palma con problemas de cloruros en su superficie.

Figura 4.11. Detalle de la superficie irregular de la palma donde se muestra la morfología del ataque.

Figura 4.12. Aspecto general de las pátinas de la peana.

Figura 4.13. Localización de focos de cloruros en la peana.

(Fotos: José Manuel Santos Madrid)



su composición una mezcla de estannita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), compuesto responsable de su color negruzco, cuprita, atacamita y restos de tierra (figura 4.11).

Todas las pátinas analizadas contienen cloruros en forma de atacamita y paratacamita, en cantidades altas o medias. En los fenómenos de corrosión el anión cloruro siempre ha sido uno de los más temidos debido a su modo de actuar. Cuando se encuentra en el medio, y siempre que se den condiciones de humedad que favorezcan la corrosión, el cloruro en contacto con la superficie metálica interviene en reacciones cíclicas que dan lugar a cloruros de cobre. Estos compuestos, en lugar de formar estratos compactos que protejan la superficie, forman compuestos pulverulentos que dejan el núcleo metálico descubierto y expuesto a repetidos ataques, permitiendo a los cloruros penetrar aún más hacia el núcleo metálico. Este fenómeno ocurre con frecuencia en el interior de las picaduras típicas por ataque por cloruros, lo que hace que una simple observación visual externa no revela la gravedad del ataque. A esta patología se la conoce como el cáncer del bronce y solo aparece cuando los cloruros se encuentran en cantidades elevadas y condiciones de humedad relativa alta.



Mientras que en la escultura las cantidades de cloruros eran despreciables y no representaban un peligro, en la palma los cloruros sí se encontraban en cantidades significativas, y por lo tanto debían ser eliminadas. El problema de los cloruros se acentuó durante la primera fase de estancia de la palma en los talleres de Arqueología del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, cuando se observó la aparición de focos de ataque puntuales de color verde brillante y aspecto pulverulento. Este proceso se interrumpió a partir de la instalación de deshumidificadores para controlar la humedad relativa en el recinto. El problema de cloruros se solucionó de forma definitiva realizando repetidas limpiezas con papetas hasta la eliminación completa de estas sales.

No se ha detectado piromorfita en la palma, siendo el único accesorio del Giraldillo libre de este compuesto.

4.2.2.2. Peana

El aspecto de la peana es muy parecido al del Giraldillo, con una tonalidad verdosa generalizada (figura 4.12).

Prácticamente en toda la superficie de la peana aparece piromorfita, mientras que los cloruros como la atacamita y la paratacamita aparecen preferencialmente en la zona orientada hacia el suroeste. Esto se explica porque esta zona suroeste está orientada y expuesta a los vientos procedentes del mar que arrastran los cloruros que reaccionan con la superficie dando lugar a esta pátina. Al igual que en la palma, estos cloruros se eliminaron por resultar perjudiciales para el bronce (figura 4.13).

También se detectaron partículas de oro en la superficie de la peana, posiblemente restos del dorado con que en algunas épocas fue ornamentado El Giraldillo y otros elementos del conjunto.

4.2.2.3. Tinaja

La tinaja presenta una pátina bastante homogénea y bien formada en toda su superficie. Las zonas donde predominan las tonalidades

verdosas contienen cloruros en cantidades media-abundante y se presentan en forma de paratacamita. Las pátinas de color negruzco están compuestas por óxido de cobre y fosfatos, en concreto cuprita y piromorfita. Al igual que en la peana, esta región con presencia de cloruros coincide con la expuesta a los vientos procedentes del mar.

4.2.2.4. Banderín

El banderín está cubierto por una pátina que contiene mayoritariamente piromorfita en toda su superficie, acompañada en algunas zonas por óxidos de cobre, tenorita y cuprita, y en otras por carbonatos, cerusita e hidrocerusita.

4.2.2.5. Lábaro

El lábaro según fuentes históricas estuvo policromado y dorado, lo que explica el hallazgo de pigmentos variados en su superficie. En todos ellos se detectan restos de arcilla, probablemente empleada como carga en la técnica de preparación de los pigmentos usados en su policromía (figura 4.14).

Los productos de color azul-verdoso contienen como pigmento responsable del color piypita ($K_2Cu_2(SO_4)_2O$) (figura 4.15).

Los productos de color ocre y rojizo analizados están compuestos por óxidos de cobre, mayoritariamente cuprita, y restos de arcilla. Los cloruros aparecen en muy baja proporción.

También se detectaron restos de oro que han servido de testigo del dorado que exhibió el lábaro, y que probablemente el viento y la lluvia fueron eliminando casi por completo.

4.3. Los Materiales de El Giralddillo: las aleaciones

El examen científico se encuentra sin duda entre las primeras actuaciones en todo proceso de restauración de una obra de arte.

El conocimiento del material que constituye nuestra obra va a condicionar cada una de las etapas en el proceso de intervención y va a asegurar que se lleve a cabo con total garantía.

La distribución de los elementos químicos en las diferentes zonas de la obra puede ser determinante para discernir entre elementos originales de la obra y otros añadidos en restauraciones posteriores e incluso puede ser decisivo para conocer la técnica de ejecución de la obra. En el caso del Giralddillo se puede desvelar si la pieza fue fundida en una sola colada o si se trata de varias piezas fundidas de forma independiente y posteriormente ensambladas.

Otro aspecto importante en la restauración es emplear materiales que sean compatibles con los originales, para lo que resulta esencial poseer un profundo conocimiento de la naturaleza química de los materiales que se ponen en contacto.

El proceso analítico que aporta el conocimiento químico del material implica cierta interacción con la obra, aunque ésta suele ser mínima y compensa frente a la información obtenida a cambio. Actualmente se dispone de un gran número de técnicas analíticas de alta sensibilidad y límites de detección bajísimos que proporcionan información química a partir de micromuestras o incluso sin toma de ella (ensayos no destructivos) que permite el desarrollo del estudio analítico aplicado a Patrimonio Artístico.

4.3.1. Procedimiento Experimental

Para la determinación de la composición química del metal de la colada original del Giralddillo, se tomaron un total de diecinueve muestras equidistantes a lo largo de la vertical de la escultura, tanto de la parte anterior como de la posterior.

En los accesorios se tomaron muestras en zonas seleccionadas representativas de la composición química. En los mismos pun-

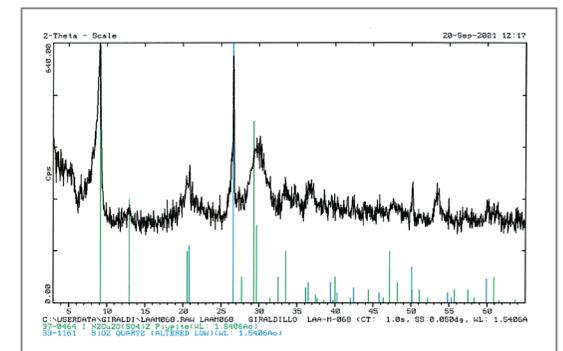


Figura 4.14. Aspecto general del lábaro donde se conserva parte de la policromía decorativa de siglos anteriores.

(Foto: José Manuel Santos Madrid)

Figura 4.15. Difractograma del recubrimiento del lábaro donde se identifica piypita y cuarzo.

(Autor: Angel Justo Estebarez)



Figura 4.16. Extracción de muestra para la determinación de la composición química de la aleación.

(Foto: José Manuel Santos Madrid)

tos se realizaron los estudios metalográficos para determinar la correlación entre la estructura y la composición química.

En concreto se han tomado dos muestras de la palma, una en la sección transversal del corte lateral, y la segunda de una de las hojas del extremo opuesto. En la peana se han extraído tres muestras; dos de la parte superior, siendo una de ellas de un adorno, y la tercera de la parte inferior. En la tinaja se tomaron dos muestras correspondientes una a la parte superior y otra a la inferior. Por último, se tomó una muestra del lábaro correspondiente a una de las planchas remachadas que lo conforman.

Las muestras fueron obtenidas mediante taladrado con broca de 1 mm, de acuerdo con procedimientos usados por otros investigadores con anterioridad. Mediante esta técnica se obtuvieron muestras representativas de todo el espesor del bronce, requiriendo una cantidad mínima pero suficiente de bronce, del orden de 100 mg, por lo que podría considerarse de carácter no destructivo. Posteriormente estas virutas han sido limpiadas bajo lupa de forma cuidadosa para eliminar cualquier resto de productos de corrosión, restos de arena, tierra, orgánicos, etc. que puedan alterar los resultados (figura 4.16).

La determinación de la composición elemental se realizó por dos técnicas en paralelo, partiendo de la muestra en disolución. En primer lugar se realizó un análisis general en el que se detecta-

ban todos los elementos por espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) para clasificarlos como elementos mayoritarios y minoritarios. A continuación se procedió a la determinación cuantitativa del Cu, Pb y Bi por espectrometría de absorción atómica (AAS), mientras que el Sn, Sb, Ag, As, Fe y Ni se analizaron por ICP-MS. El azufre y el fósforo presentan ciertas dificultades técnicas para ser analizados por ICP-MS o AAS, por lo que no han sido cuantificados, aunque serían de gran utilidad para poder corroborar algunas hipótesis sobre los minerales empleados para la obtención de la aleación. En todo caso, el contenido de estos elementos se presume bajo, de acuerdo con los análisis EDX realizados en las muestras metalográficas.

4.3.2. Composición química de la escultura

Los análisis químicos de la escultura de El Giraldivo indican que está constituida por una aleación de composición no homogénea, cuyos elementos mayoritarios son el cobre, el plomo, el bismuto y el estaño. El estaño no supera el 1,5% en ninguno de los casos y los elementos trazas tampoco alcanzan valores que superen en total el 1%. De todos ellos, el antimonio es el más abundante, variando su contenido entre 0,48% y 0,25%. En la tabla 4.1, se indican los valores máximos y mínimos para cada uno de los elementos medidos y su valor medio.

Tabla 4.1. Valores máximos, mínimos y medios de los análisis de la aleación original

	Cu	Pb	Bi	Sn	Sb	Fe	Ni	As	Ag
Valor medio (%)	83,8	12,2	2,5	0,96	0,36	0,016	0,053	0,096	0,093
Valor máximo (%)	90,7	26,1	4,7	1,5	0,49	0,05	0,07	0,145	0,169
Valor mínimo (%)	67,6	6,5	1,35	0,71	0,25	0,01	0,03	0,039	0,010

Los datos analíticos se han observado siempre bajo un punto de vista crítico, teniendo en cuenta el grado de representatividad de las muestras. Debido a la elevada segregación local del plomo y la alta porosidad en la estatua no siempre ha sido posible evitar el muestreo en zonas con nódulos de plomo o poros, lo que pudiera conducir a valores discordantes en los análisis con respecto al conjunto total de muestras.

Para facilitar la discusión de los resultados analíticos, dado el elevado número de datos obtenidos y la heterogeneidad en la composición química observada en toda la escultura, se han estudiado las posibles correlaciones o tendencias entre los contenidos de dos o más elementos químicos. Estas relaciones se estudian mediante gráficos bivariantes en los que se representan los contenidos de un elemento químico (a veces relaciones entre varios elementos químicos) frente a otro, en cada uno de los puntos analizados a lo largo de la vertical de la escultura. Este método de reconocimiento de pautas entre los datos analíticos puede ser de gran utilidad para obtener conclusiones acerca del tipo de liga y el tipo de mineral de partida para la fundición de El Giralillo.

En la discusión debe recordarse que se trata de múltiples análisis realizados a una misma pieza a lo largo de su vertical, desde el punto más alto (mano derecha y cabeza) hasta el más bajo (pies). En estas condiciones cuando dos elementos muestran cierta asociación positiva o contraria, sería consecuencia de que ambos se encuentran formando una aleación o un compuesto, entre sí o con terceros elementos. En este sentido cabe mencionar que los estudios microestructurales del bronce han puesto de manifiesto la presencia de dos fases principales, a saber, una matriz de bronce cobre-estaño y unos glóbulos o red de plomo-bismuto, además de ciertas inclusiones de sulfuros.

Si se observan los valores de **plomo y bismuto** en las muestras de la aleación original se comprueba que existe una correlación entre los dos. De este modo, cuando se representan los contenidos de plomo frente a los de bismuto (figura 4.17) hay una tendencia

lineal con pendiente positiva, lo que indica que cuando una de las variables crece, también lo hace la otra.

Esta relación se explica debido a la baja solubilidad del plomo y el bismuto en el cobre, ya desde elevada temperatura, mientras que ambos elementos, plomo y bismuto, son completamente solubles entre sí en estado líquido hasta unos 220°C (para una aleación Pb- 25% Bi). Por otra parte, la procedencia del bismuto puede estar asociada al mineral empleado para la obtención del plomo, puesto que no son raros los minerales tipo sulfuro, donde ambos metales se encuentran presentes. Aunque desde el siglo XIV se empleaba el bismuto en su estado metálico, no fue hasta el siglo XVIII cuando comenzó a tenerse una clara descripción del bismuto como elemento distinto y por lo tanto a obtenerlo como tal elemento a partir de minerales. Esto, junto a la dificultad para separarlo del plomo en su mena, hace pensar que la presencia de bismuto no sea en ningún momento intencionada. El hecho de que el plomo contenga impurezas de bismuto puede ser un indicativo de la mina de origen de este metal.

Todo esto permite considerar de forma conjunta los valores de plomo y bismuto en posteriores discusiones.

Cuando se representa el **cobre frente al plomo**, o frente a la suma del **plomo y bismuto**, se observa una tendencia lineal de pendien-

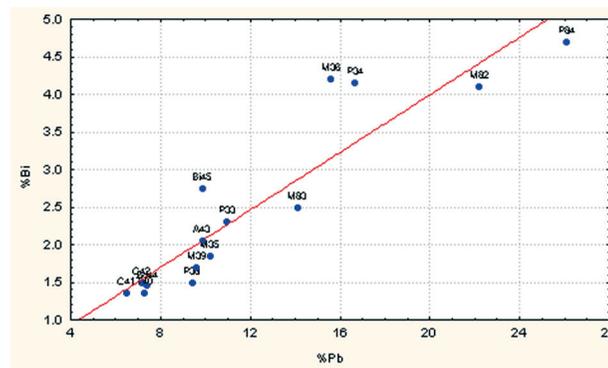


Figura 4.17. El plomo y el bismuto se añadieron probablemente asociados como una materia prima. (Autora: Auxiliadora Gómez Morón)

te negativa (decreciente), es decir cuando aumenta la cantidad de cobre, disminuye la de plomo (o plomo+bismuto). El índice de correlación es muy elevado, esto es consecuencia del bajo contenido de otros elementos en la aleación distintos del cobre, plomo o bismuto (< 2,5%, prácticamente el 98% del total de la aleación está formada por cobre, plomo y bismuto). Además, el comportamiento observado refuerza la hipótesis de que El Giralddillo se fundiera a partir de una única colada.

Por otra parte, el hecho de que la composición de la estatua muestre composiciones en (plomo+bismuto)/cobre tan variadas se explica perfectamente por la fuerte segregación del plomo con la altura. Aunque se hubiera partido de una colada con fusión homogénea, debido a la insolubilidad del plomo-bismuto en el cobre y a la muy distinta densidad de las fases, se produce una fuerte segregación o sedimentación en alturas mientras el caldo no llegue a solidificar dentro del molde. Esto aparece más marcado cuando se representa la proporción de cobre o de plomo+bismuto frente a la altura (figura 4.18), en donde se observa una marcada tendencia creciente en el primer caso y decreciente en el segundo. En el gráfico es evidente la disminución del porcentaje de plomo y bismuto conforme se asciende desde los pies hasta la cabeza, tanto en las muestras de la zona anterior como posterior. Los porcentajes de plomo+bismuto oscilan entre el 30,8% en el talón del pie izquierdo hasta el 7,85% en el casco, debido a la marcada segregación de este elemento. Todo esto parece indicar que la fundición se realizó en posición vertical de la escultura, en una única colada y a partir de un mismo caldo líquido, a pesar de la gran envergadura de la misma.

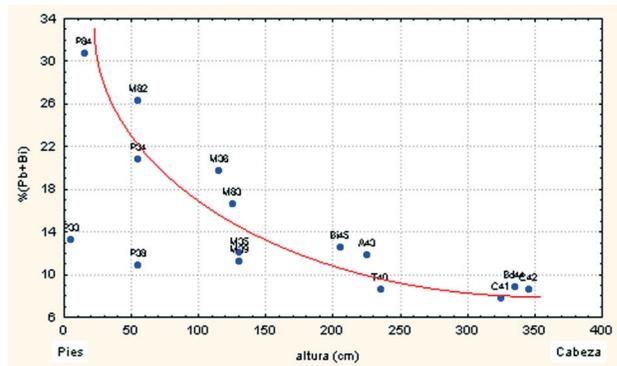
Esta decantación de la fase plomo-bismuto en la aleación puede que tuviera lugar o se iniciara en el propio horno donde se realizó la fundición. Como referencia, en cuanto a la geometría de los hornos empleados en fundiciones similares realizadas en la misma época, se puede tomar el caso del Perseo de Cellini, en el que se ha encontrado una asombrosa similitud con El Giralddillo. El propio Benvenuto Cellini describe el horno construido para la

fundición del Perseo, y que fue empleado por numerosos artistas durante el Renacimiento y posteriormente en el Barroco. A este horno se le practicaba un orificio en su fondo, donde se colocaba un tapón que permitía en su momento liberar la colada hacia el molde, que era enterrado en un hoyo para resistir el vertido de material fundido. La colada se debe verter de manera rápida y sin parar el chorro hasta que el molde esté totalmente lleno. De este modo, y teniendo en cuenta la insolubilidad del plomo-bismuto en el cobre, ya en el propio horno se podría haber decantado esta fase y, por lo tanto, la primera fracción que salió del horno al abrir el tapón inferior y fluyó hacia la zona inferior del molde, es decir, los pies del Giralddillo, pudo ser una aleación enriquecida en fase plomo+bismuto.

Puede que esta decantación se hubiese producido en el propio molde una vez colada la aleación, teniendo en cuenta que la solidificación y enfriamiento de tan enorme cantidad de bronce debió ser lenta. La fase plomo-bismuto fue concentrándose en las zonas más bajas del molde, los pies, mientras que la viscosidad de la colada se lo permitiera y terminara solidificando.

Quizás en realidad se diesen ambas hipótesis, que la decantación se iniciara en el horno y continuara en el molde hasta que solidificara la colada.

Si se recuerdan las dificultades que encontró Cellini durante la fundición del Perseo de una sola pieza y en una colada continua por la técnica de la cera perdida, se puede encontrar un gran paralelismo con la colada del Giralddillo. Debido a la complejidad del proceso de vaciado de figuras de gran envergadura, una vez desmoldeada la pieza, ésta debe ser sometida a múltiples reparaciones antes de su exhibición, como relata el propio Cellini en su experiencia con el Perseo. De igual modo, El Giralddillo presentaba signos evidentes de fallos en la fundición, como grietas o falta de material en la parte inferior de la escultura (pies y vuelo de la capa), posiblemente porque la colada se enfriara al alcanzar la zona inferior del molde, copiando con más dificultad los detalles.



En la representación del arsénico frente al antimonio, se observa una clara relación con pendiente positiva. La situación es similar a la referida anteriormente con el plomo y el bismuto. El arsénico y el antimonio son completamente solubles entre sí y muestran una solubilidad limitada con el cobre ($\leq 5\%$ As y $\leq 2\%$ Sb, a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y no son solubles con el plomo-bismuto. Por otra parte, una representación del arsénico+antimonio frente al cobre (figura 4.19) presenta, salvo excepciones, una correlación positiva. Esto lleva a pensar que ambos elementos, arsénico y antimonio, no se encuentran disueltos en la fase plomo+bismuto, sino en alguna asociación con el cobre, bien disueltos en aquél, bien formando un compuesto, probablemente de tipo sulfuro.

La explicación más razonable a la presencia de estos elementos puede relacionarse con los minerales del arsénico, antimonio o cobre. En efecto, no es extraño que las menas de cobre de tipo sulfuro puedan contener pequeñas cantidades de arsénico y antimonio. Este es el caso de las mineralizaciones del suroeste de la Península Ibérica. Por otra parte, estas impurezas de antimonio y arsénico son difíciles de eliminar durante el proceso de extracción.

Las cantidades de hierro en los análisis son muy bajas, no observándose una tendencia definida en su representación frente al cobre ni al plomo y bismuto (ya que el hierro puede disolverse en ambos). Su procedencia puede ser debida al empleo de metal

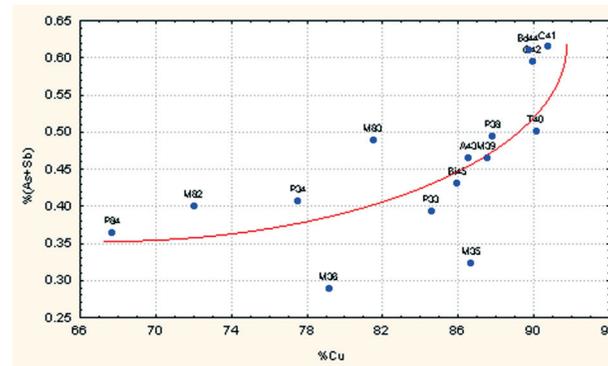


Figura 4.18. La mayor densidad del plomo produjo una decantación del mismo hacia los pies de la figura.

Figura 4.19. La asociación entre el arsénico+antimonio con el cobre podría deberse al uso de minerales de partida del tipo de los encontrados en la franja pirítica del suroeste español.

(Autora: Auxiliadora Gómez Morón)

reciclado con fragmentos férricos (chatarra), o bien estar asociado a un mineral de cobre de tipo sulfuro que contenga algo de hierro, como la pirita o calcopirita, y que son difíciles de afinar completamente.

Al igual que en el caso del hierro, el níquel se encuentra en cantidades muy bajas y su origen podría deberse a la asociación con el arsénico como mineral del tipo AsNi (niquelita), o bien con el hierro como mineral del tipo $(\text{Fe,Ni})_3\text{S}_8$ (pentlandita).

Las cantidades de plata son muy pequeñas, y resulta difícil sacar conclusiones de su relación con otros elementos. Durante el proceso de fundición se disuelve tanto en el plomo como en el cobre. La presencia de plata puede deberse a la adición de restos en metales reciclados conteniendo plata, o bien que ésta estuviese presente en el mineral de extracción de metal, tanto del de cobre como del de plomo. Puede ser útil para identificar la mina de extracción de los minerales en futuras investigaciones.

4.3.3. Conclusiones sobre la composición química de El Giralillo

Es muy probable que la estatua se fundiese en una única colada en vertical de metal que podría contener algo de chatarra con

hierro y níquel. Posiblemente se emplearon lingotes de plomo de una mina que llevaba asociado bismuto.

De acuerdo con los contenidos de arsénico, antimonio, níquel y plata presentes, es muy probable que el cobre proceda, al menos parcialmente, de minerales de tipo sulfuro, del tipo de las mineralizaciones de la franja piritica del suroeste español.

4.3.4. Composición de los accesorios: Peana, lábaro, tinaja y palma

De acuerdo con algunas investigaciones históricas, los accesorios originales del Giralddillo conservados en la actualidad son la peana y la tinaja, mientras que el lábaro y la palma corresponden a la restauración acometida en el año 1770. Las diferencias cronológicas de la fundición de los distintos accesorios pueden servir como adelanto para adivinar las notorias diferencias que se aprecian en la composición química de las aleaciones empleadas. A esto se añade el hecho de que cada accesorio se haya fundido de forma independiente a partir de una colada distinta.

Tabla 4.2. Valores medios de los análisis realizados en el Giralddillo y resto de elementos accesorios

	Cu	Pb	Bi	Sn	Sb	Fe	Ni	As	Ag	Zn
Giralddillo	83,8	12,2	2,5	0,96	0,36	0,016	0,053	0,096	0,093	-
(%)	67,6/90,7	6,5/26,1	1,35/4,7	0,71/1,5						
Tinaja	81,60	3,70	0,38	12,3	0,62	0,015	0,115	0,425	0,170	0,410
(%)										
Peana	90,350	3,850	1,660	3,250	0,385	0,018	0,130	0,124	0,045	0,057
(%)										
Palma	92,500	1,500	0,015	4,650	0,270	0,040	0,047	0,488	0,043	0,285
(%)										
Lábaro	98,930	0,490	0,017	0,036	0,310	0,010	0,042	0,110	0,045	0,010
(%)										

En la tabla 4.2 se recogen los valores medios de los análisis realizados en los diversos elementos de bronce que sirven como accesorios a la figura del Giralddillo. En el caso de la propia figura se incluyen además de los valores promedios analizados, los márgenes de composición para los elementos mayoritarios.

La aleación empleada en la tinaja, peana y la palma es ternaria, siendo el cobre, el plomo y el estaño los elementos mayoritarios. El lábaro se compone prácticamente de cobre puro con un pequeño contenido de hierro, plata, arsénico, níquel y antimonio como impurezas propias de este elemento. Las proporciones detectadas de cada componente difieren bastante en cada uno de los accesorios, destacando en todos los casos los contenidos de estaño mayores que en El Giralddillo.

Destaca que, en las piezas fundidas por Morel casi coetáneamente con El Giralddillo, la tinaja y la peana, los contenidos de estaño difieran tanto con los empleados en el cuerpo de la escultura. Este hecho puede sugerir que la intención inicial de Morel durante la fundición del Giralddillo fue la de conseguir una aleación de similares características a la que empleó en la colada del resto de las piezas (la tinaja y la peana, en este caso). Puede que, debido a complicaciones durante el complejo proceso de colada de la escultura, al tener que manejar cantidades de bronce muy superiores, necesitara tiempos muy prolongados de calentamiento de la colada y por este motivo sufriera importantes mermas en el contenido de estaño. Continuando con esta hipótesis, el elevado porcentaje de plomo en contraste con los contenidos analizados en la tinaja y la peana, puede que se debiera a una adición de este elemento intencionada y de urgencia durante la colada para aumentar la fluidez de la misma y evitar defectos en la fundición.

Por otro lado, se debe tener en cuenta que, aunque tanto la tinaja como la peana fueron fundidas por Bartolomé Morel, el encargo originario fue hecho a Juan del Pozo, quien con anterioridad rea-

lizara la estructura interna encargada de la sujeción y giro de El Giraldillo. Debido al fallecimiento de Juan del Pozo en 1566 antes de llegar a fundir ningún accesorio, su viuda traspasó el material a Bartolomé Morel, quien prosiguió con la obra.

Morel recibió el traspaso de las materias primas para la fundición de la tinaja y la peana, mientras que en el caso de la escultura fue él mismo el encargado de adquirir todo lo necesario para su ejecución.

Ésta sería una causa complementaria a la expuesta en el párrafo anterior para explicar el distinto porcentaje de estaño en las aleaciones del Giraldillo y de los accesorios originales, aunque parece más improbable que la primera hipótesis emitida.

Los accesorios originales contienen similares porcentajes de plomo y bismuto, sobresaliendo el elevado contenido de estaño detectado en la tinaja y que posiblemente sea el responsable de las grietas observadas, producidas por la fragilidad que el estaño en concentraciones elevadas confiere a la aleación.

La palma contiene porcentajes de estaño equiparables a los de la peana, aunque con un contenido menor de plomo.

Destaca el hecho de que todos los accesorios contienen cantidades apreciables de cinc, elemento que no ha sido detectado en el bronce del Giraldillo.

Los elementos traza tampoco alcanzan valores que superen en total el 1%, en términos generales. De todos ellos, el antimonio es el más abundante, variando su contenido entre 0,77% y 0,27%.

El diagrama bivariante de los contenidos de plomo frente al bismuto representado para todos los accesorios del Giraldillo, pone de manifiesto la existencia de una relación aproximadamente lineal entre el Pb y el Bi, lo que permitiría decir que ambos ele-

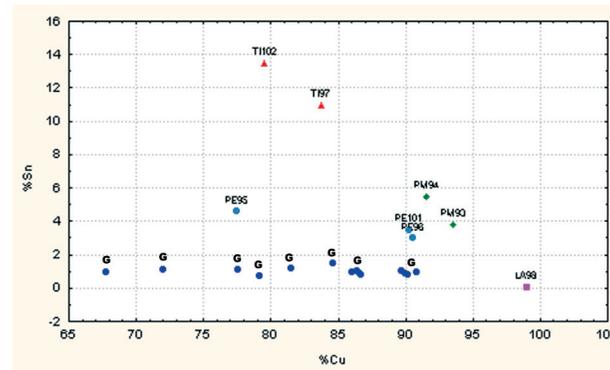


Figura 4.20. Las aleaciones cobre-estaño usadas en la colada de la peana (PE), tinaja (TI), lábaro (LA), palma (PM) y Giraldillo (G) no son el resultado de una misma liga.

(Autora: Auxiliadora Gómez Morón)

mentos se introducen en todas estas aleaciones como una sola materia prima. A mayor cantidad de plomo añadido, mayor contenido en bismuto presenta la aleación. Además en el periodo de tiempo desde 1568 a 1770, en que se funden los diversos elementos, la fuente de aprovisionamiento de plomo sería de yacimientos similares.

El diagrama bivariante para los contenidos de cobre frente a los de estaño revela que prácticamente cada elemento auxiliar presenta una relación Cu/Sn distinta y a su vez distinta a la del Giraldillo (con un contenido de estaño bastante constante del 1%). Este hecho confirma que cada uno de ellos fue fundido a partir de aleaciones madre diferentes, en coladas o épocas diferentes (figura 4.20).

Un diagrama bivariante de contenido de arsénico frente a antimonio presente en los accesorios muestra cierta correlación Sb/As. Este hecho puede interpretarse como consecuencia de la asociación de ambos elementos en las menas de cobre y en la buena solubilidad de ambos entre sí, tal como quedó explicado en el apartado sobre El Giraldillo. Habría que pensar que todos los elementos auxiliares fueron fundidos usando menas con elevado contenido de estos elementos (Sb-As), probablemente procedentes del suroeste español.

4.3.5. Conclusiones sobre la composición química de los accesorios de El Giraldillo

Aparentemente el Pb y el Bi se introducen en todas estas aleaciones como una sola materia prima a partir de una fuente de aprovisionamiento de yacimientos similares. Los elementos auxiliares, sobre todo la Tinaja, tienen mayor cantidad de estaño que el bronce del Giraldillo. Parece probado que todos los elementos auxiliares fueron fundidos usando menas con elevado contenido de Sb y As, propiedad característica de las piritas complejas probablemente procedentes del suroeste español. A diferencia del bronce del Giraldillo todos los elementos auxiliares contienen pequeñas cantidades de cinc, lo que podría ser consecuencia del uso de ciertas cantidades de chatarra o de menas de sulfuros polimetálicos.

La palma, peana y tinaja son de bronce mono o bifásicos, en todos los casos con contenidos de estaño sensiblemente mayores que El Giraldillo. En el caso de la tinaja el relativamente elevado contenido de estaño y su posible baja velocidad de enfriamiento da lugar a una estructura con componentes frágiles causantes, entre otros factores, del agrietamiento de esta pieza.

4.4. Estudio metalográfico

Muchos de los utensilios que usamos cotidianamente poseen una estructura interna que resulta desconocida a una mayoría de nosotros. Unos alicates, un cazo esmaltado o un bronce muestran una fina estructura al microscopio, que puede relacionarse con sus propiedades. La Ingeniería de Materiales estudia dichas relaciones y, en este caso, permite discutir sobre el éxito de la restauración del Giraldillo para la vuelta a su funcionamiento como veleta.

Los metales poseen una estructura interna que es fácilmente observable mediante un simple microscopio óptico. Se llama

microestructura a los diversos elementos que describen el orden en que se agrupan los átomos de un metal cuando se observan con aumentos que oscilan entre 50 y 1000. También pueden usarse técnicas más sofisticadas, como microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, microscopía electrónica de alta resolución, etc. Lo más interesante es que del estudio de la estructura microscópica o microestructura, pueden deducirse muchas de las propiedades que presenta el material: la dureza, la fragilidad, la resistencia a la corrosión, la conductividad eléctrica son propiedades que frecuentemente tienen una relación con la microestructura. Por ello, es importante saber cómo puede obtenerse una determinada microestructura actuando sobre el proceso de fabricación de la pieza, ya que de esta forma pueden diseñarse materiales con propiedades específicas.

La metalografía de los metales usados en el conjunto de elementos que conforman El Giraldillo iba a permitir al equipo de investigación conocer ciertos detalles del proceso de fabricación. En efecto, cuando un metal se somete a un proceso de fusión, colada y solidificación, o bien a una deformación en frío o en caliente o a ciertos procesos de tratamiento, su estructura íntima puede variar considerablemente.

Comoquiera que la microestructura se ve afectada por la composición, velocidad de solidificación, etc., siempre es conveniente estudiar zonas extensas de las piezas. Con ello se evita obtener conclusiones parciales. En el caso de este bronce monumental, un estudio extenso debería confirmar si la pieza se obtuvo de una sola vez o fundida en trozos independientes.

Para poder observar la microestructura es necesario preparar una pequeña porción del metal, digamos de unos milímetros de diámetro. En primer lugar, la superficie de la muestra debe quedar completamente plana y pulida. Posteriormente la microestructura se revela aplicando un reactivo adecuado, observándose al microscopio y realizándose la microfotografía.

Sin embargo, el uso de esta útil técnica en el ámbito del Patrimonio Histórico siempre topa con el mismo problema: su carácter destructivo, puesto que es necesario cortar la muestra a preparar. Para evitar la referida toma de muestras, se ha hecho uso de la técnica de réplicas metalográficas. Con este procedimiento sólo se estudia la superficie externa del metal, que es la que se somete al mencionado proceso de preparación metalográfica. Un patinado posterior de la zona preparada, le devolverá la protección y el aspecto envejecido al metal subyacente. Cierto es que el estudio que se realice se ciñe a la superficie del metal y no a su estructura interna, lo que habrá de ser tenido en cuenta en las correspondientes conclusiones. Además, las réplicas metalográficas tomadas del original pulido en el bronce, no copian los colores del metal; todo aparece en tonos verdoso-amarillentos. Por ello, la identificación de lo que se observa al microscopio puede resultar algo confusa para ojos no acostumbrados. Aún advertidos de todos los inconvenientes, la Comisión Técnica consideró de enorme importancia realizar el estudio de la microestructura del Giraldillo por medio de réplicas metalográficas (figura 4.21).

4.4.1. Zonas preparadas para la observación metalográfica

El equipo de trabajo debía decidir los lugares en que se habrían de realizar las réplicas. Para ello, sería conveniente tener algunas ideas previas del proceso de fundición de la escultura. En publicaciones anteriores las investigadoras Isabel González y Teresa Laguna consideraban que El Giraldillo se había fundido de una sola pieza, al igual que el coetáneo Perseo, de Cellini. Los documentos en los que basan sus afirmaciones también dan a entender que se había construido para ello un horno ex profeso en la casa de Bartolomé Morel del barrio de San Vicente por un precio declarado de 57.520 maravedíes. Además, durante la inspección a que fue sometido el taller de Morel para comprobar los gastos extraordinarios producidos durante la fundición de la figura, los enviados del Cabildo afirman que Bartolomé Morel había incurrido en gastos



para “hacer el hoyo pàmeter El modelo y...”. Dicha expresión parece confirmar la idea de una fundición en una sola pieza.

En las condiciones anteriores, podría argumentarse a priori que la composición del metal sería relativamente homogénea en toda la escultura y que, por tanto, la microestructura vendría afectada sólo por la velocidad de enfriamiento de las distintas partes del metal, es decir, atendiendo fundamentalmente al grosor de bronce en las distintas zonas. Ahora bien, según las mismas fuentes anteriores, el molde completo se encontraba enterrado en su correspondiente hoyo, así que el tiempo completo para la solidificación y el enfriamiento hubo de ser necesariamente largo, quizás de varios días (en el Perseo, Cellini reconoce que la pieza se desmoldea a los 3 días). Este hecho, junto a la existencia de un solo horno de fusión, aseguraría una microestructura muy similar a lo largo de toda la escultura.

Sin embargo algo diferente debió ocurrir ya que, como se ha indicado, la composición de la escultura varía considerablemente entre la cabeza y los pies. Cabe esperar, consecuentemente, que la

Figura 4.21. Proceso de obtención de metalografías *in situ* mediante réplicas.

(Autor: Jesús Pinto Quintana)

microestructura tampoco sea idéntica en diversos puntos. Permítasenos a los autores proponer la hipótesis de que el paralelismo ya indicado entre el Perseo y la Giganta fuese algo más completo. En efecto, existe un aspecto no documentado hasta el momento en la fundición del Giraldillo y que en el caso del Perseo afectó a su solidificación. Se trata de la temperatura de colada, que está asociada a la composición y a la fluidez del caldo. Según relato del propio Cellini, estando abatido en cama, oyendo gritos en el taller, comprendió que se había prendido fuego a la casa y que los obreros, desatendiendo el horno, a punto habían estado de permitir la solidificación del caldo en su interior. Para disminuir la temperatura de solidificación del caldo y aumentar así la fluidez del mismo, sin necesidad de aumentar la temperatura del horno, mandó arrojar toda la vajilla de estaño en su interior. Aún así el Perseo mostraba en el desmoldeo un fallo de llenado en el talón del pie izquierdo, como si el caldo, enfriado prematuramente en su recorrido hasta el fondo del molde, se hubiera solidificado anticipadamente. Algunos detalles de la fundición del Giraldillo, permiten sugerir ciertas similitudes entre aquellos dos momentos separados apenas quince años. Se conoce que la casa de Morel también ardió durante la fundición, por lo que probablemente se vivirían momentos angustiosos y de toma de decisiones apresuradas. En el caso del Giraldillo la disminución de la temperatura de solidificación del caldo se habría conseguido con la adición de plomo, lo que ya se ha comentado al estudiar la composición del bronce, excesivamente pobre en estaño y muy rico en plomo.

El estudio de la microestructura debe aconsejarse, a la luz de las consideraciones realizadas en párrafos anteriores, a lo largo de toda la figura. Por ello, se han preparado réplicas metalográficas desde la mano derecha hasta el dedo mayor del pie izquierdo; en total 20 posiciones repartidas por la escultura. El resto se tomaron en la tinaja, peana, lábaro y palma, identificándose las metalografías con números del 1 al 28.

Además, durante la limpieza y restauración, se habían localizado diversas soldaduras. De su realización se hace mención en el tex-

to de Alfonso Jiménez y José María Cabeza, Turris Fortísima. Tales soldaduras trataban de consolidar los numerosos agrietamientos encontrados en el bronce durante la intervención llevada a cabo en el periodo 1980/81, acometida después de muchas décadas, si no siglos, de no haberse producido inspección o restauración alguna. La Comisión Técnica consideró conveniente caracterizar las zonas soldadas y determinar las alteraciones que podría haber sufrido el metal en las cercanías de los cordones. Para ello, se tomaron cinco réplicas metalográficas en los cordones de soldadura y zonas aledañas.

4.4.2. Microestructura característica del Giraldillo

Una imagen típica de la microestructura del bronce del Giraldillo aparece en la figura 4.22. Se aprecia un constituyente de color cobrizo que ocupa el fondo o matriz de la estructura. Es el bronce, una mezcla íntima de átomos de cobre y átomos de estaño. En el caso del bronce del Giraldillo, existen hasta 3 átomos de estaño por cada 100 átomos de cobre. No obstante, esa disolución no está perfectamente homogeneizada, lo que es típico de los materiales a los que se les ha dado su forma por colada del metal líquido en un molde apropiado. Aparecen entonces en la matriz algunas manchas, un poco más oscuras, donde la concentración de estaño es mayor. También es propio de los materiales obtenidos por fundición que puedan aparecer poros de tamaño muy pequeño, que se ven en la microfotografía de color negro intenso. Para completar la descripción de la estructura del bronce del Giraldillo falta por describir la presencia del plomo. Este elemento se añadía con frecuencia a los bronce estatuarios para mejorar la colabilidad, es decir, la facilidad con la que el bronce líquido penetra y copia todos los detalles del modelo o molde en el que se cuela. El plomo, por su bajo punto de fusión, actúa disminuyendo la temperatura de solidificación final del metal. Sin embargo, igual que ocurre al agua y el aceite, el plomo no se disuelve en el bronce. Todo el plomo queda, por tanto, separado de la matriz de bronce, pudiendo verse en la microfotografía como parches

aislados de un tono marrón oscuro. Los análisis realizados, indican que el contenido en plomo más bismuto del Giraldillo está entre el 8 y el 31 por ciento en peso. Estas diferencias ponen de manifiesto que la falta de homogeneidad no se circunscribe a la escala atómica (recuérdese la segregación del estaño descrita más arriba) sino que también se produce a escala macroscópica. En otras palabras, suelen existir diferencias de composición y microestructura dependiendo de la zona de la figura que se analice. Otros constituyentes pueden observarse, como los sulfuros de cobre que aparecen en forma de pequeñas perlas de color gris claro (figura 4.22).

La micrografía descrita en el párrafo anterior, se ha obtenido por observación directa al microscopio de una muestra del metal, de ahí que puedan observarse los colores reales de los distintos constituyentes. Sin embargo, en las réplicas que se han tomado el color es uniforme y verdoso, del color de la lámina que se usa para extraer las réplicas, por lo que la distinción de los constituyentes descritos debe hacerse más bien por la morfología de los mismos.

La microestructura del bronce del Giraldillo está constituida, por tanto, por una matriz o fondo de bronce muy pobre en estaño y de una segunda fase formada por plomo/bismuto. En las microestructuras también son aparentes zonas oscuras que corresponden a porosidades usuales en los productos conformados directamente por solidificación de un metal en estado líquido. El tamaño, la forma y la distribución de estos tres constituyentes microestructurales dictan en buena medida las propiedades del metal de la piel del Giraldillo (figura 4.23).

El efecto de la porosidad parece evidente: conforme mayor sea su presencia menor volumen de material sano se tendrá y la fundición mostrará una menor resistencia mecánica. En las réplicas preparadas la cantidad de porosidad no supera en general el 10% y habitualmente se mantiene por debajo del 3%. No hay diferencias de porosidad apreciables entre las réplicas preparadas en la parte inferior y superior de la escultura, aunque podría haberse

esperado que, igual que ocurre con la composición, hubiese algún cambio en la porosidad entre la parte alta y la zona inferior del bronce al solidificar en un molde único. A decir verdad, es en la zona central, entre las pantorrillas y el estómago donde la porosidad observada es ligeramente superior. Es sabido que la porosidad aumenta al incrementarse la velocidad de solidificación (menor temperatura de colada del caldo, respecto a su temperatura de solidificación), conforme mayor es el rango de solidificación de la aleación (en el bronce, al incrementar el contenido de estaño), y al disminuir la cantidad de fases de bajo punto de fusión (en este caso, al disminuir el contenido de plomo). Un exceso de humedad en la arena de fundición o una defectuosa eliminación de la cera, también producirán un exceso de porosidad. En todo caso, en aquellas últimas semanas de 1567, Bartolomé Morel, conscientemente o por puro azar en la vorágine que imaginamos aquel día en su taller, dispuso la operación de fundición de forma que la porosidad microscópica resultante en la fundición fuese relativamente poca y bastante uniforme en todo el metal de la figura.

No puede olvidarse que, además de la porosidad microscópica observable en las réplicas metalográficas, el bronce del Giraldillo presenta también otras porosidades y rechupes de gran tamaño.

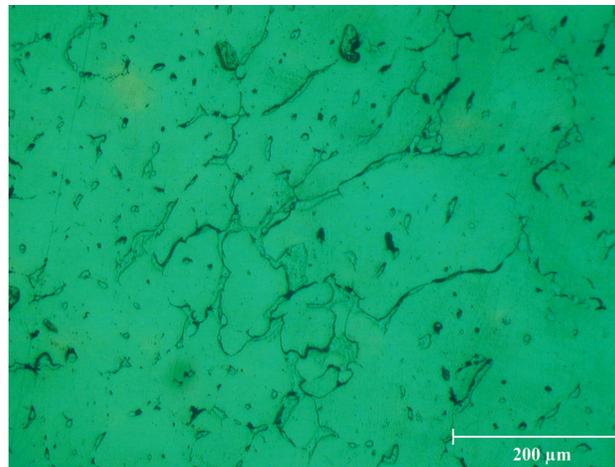


Figura 4.22. Metalografía de una muestra tomada bajo el manto en la restauración de 1980-81.

Figura 4.23. Metalografía correspondiente a la réplica tomada de la mano derecha.

(Autor: José María Gallardo)

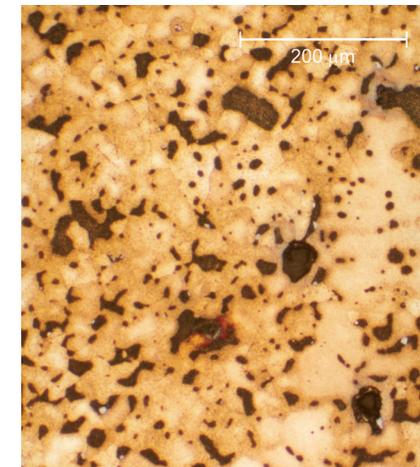
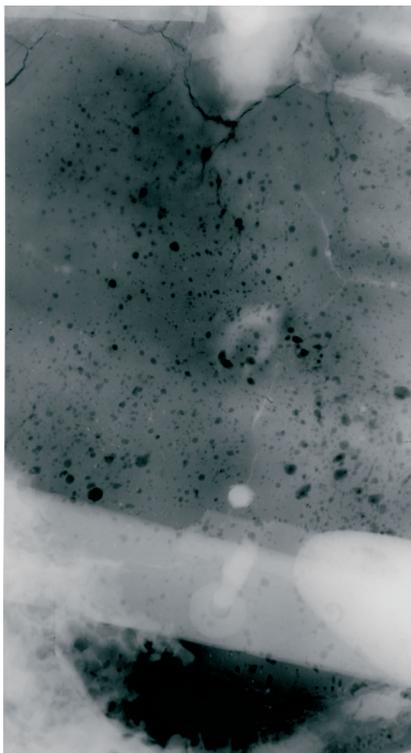
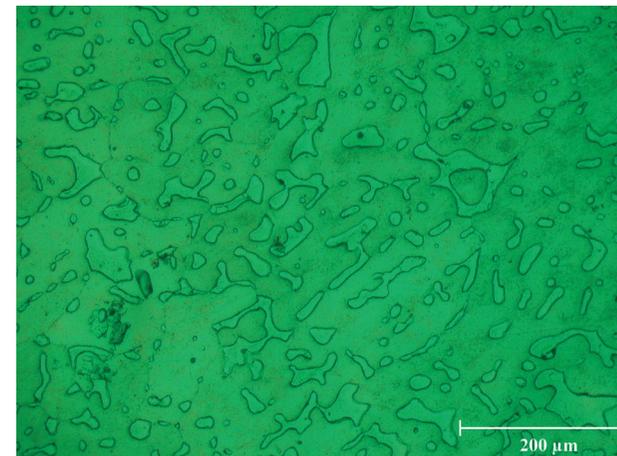
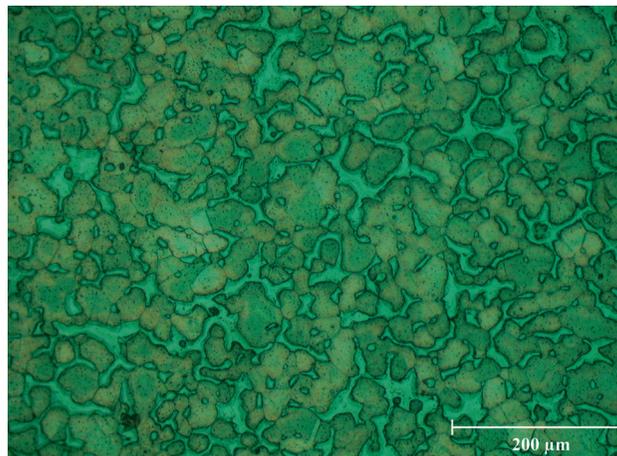


Figura 4.24. Gammagrafía mostrando porosidad

Figura 4.25. Metalografía correspondiente a la réplica tomada del talón del pie izquierdo. (izquierda).

Figura 4.26. Metalografía correspondiente a la réplica tomada del vuelo de la capa. (dedecha).

(Autor: Jesús Pinto Quintana)



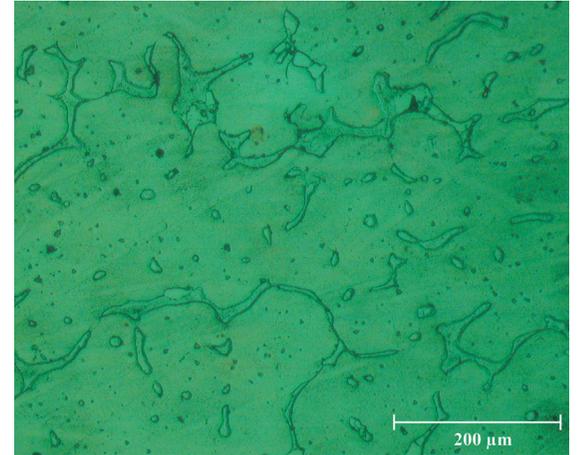
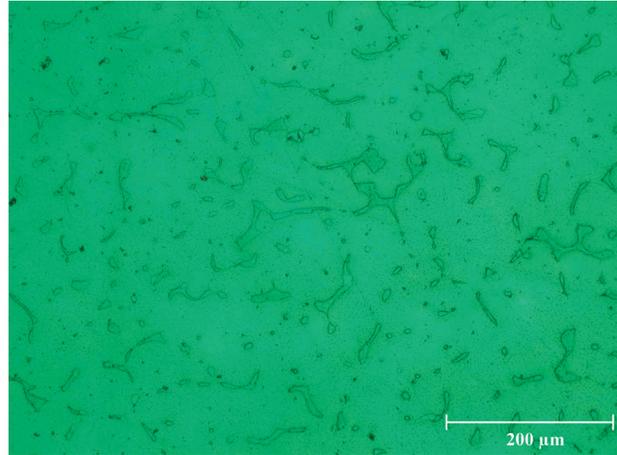
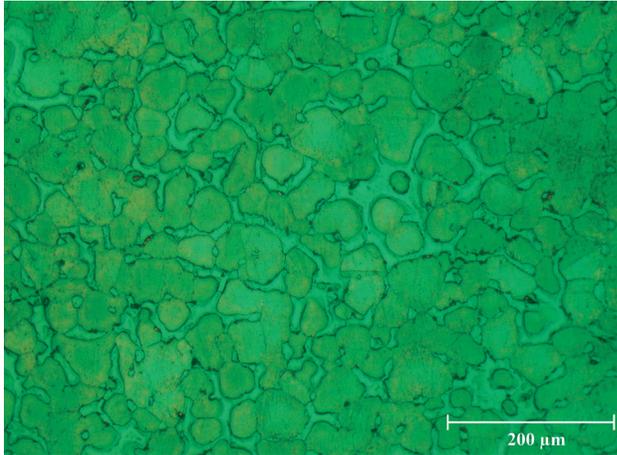
Las gammagrafías realizadas así lo evidencian (figura 4.24). En algunos puntos, además, estos poros afloran a la superficie del metal y son fácilmente apreciables. Verdaderamente, las porosidades microscópica y macroscópica no son tan abundantes que puedan suponer un peligro para la capacidad resistente del bronce.

En las fotomicrografías que se acompañan de las réplicas realizadas, se observa cómo la fase plomo-bismuto muestra una abundancia relativa variable, lo que ya había sido determinado por los análisis químicos. La cantidad mayor de fase plomo-bismuto (equivalente a un 31% en peso) se ha observado en la réplica preparada en la cara externa del pie izquierdo. Las réplicas preparadas más arriba en la figura muestran cantidades progresivamente menores de plomo, siendo la muestra tomada en el pulpejo del dedo pulgar de la mano derecha la que presenta una cantidad inferior (equivalente a un 9,7% en peso). Estas cifras se corresponden bien con los valores analizados químicamente y corroboran el hecho de que la figura fue fundida de una sola vez y en posición vertical.

Es interesante reparar en la diversa morfología de la fase plomo/bismuto en la estructura. Debe tenerse en cuenta que dicha fase tiene una resistencia muy inferior a la del bronce, por lo que la

formación de una red continua de plomo podría permitir la rotura del metal de la estatua a través de esta fase, sin afectar al bronce. Allí donde es menos abundante se presenta como nódulos o glóbulos redondeados y aislados. Es el caso de las réplicas obtenidas en el brazo derecho o en la cabeza. El efecto de esta disposición del plomo sobre las propiedades mecánicas debe ser pequeño. Sin embargo, conforme se incrementa la cantidad de plomo, comienza a formarse una red, más o menos cerrada, de dicha fase, que rodea a la matriz de bronce. Algunas de las réplicas obtenidas en la parte baja de la escultura así lo ponen de manifiesto. Se ha realizado un análisis de las réplicas obtenidas, en el que se ha cuantificado qué grado de cierre muestra la red de plomo.

A continuación se describen sucintamente las principales características de las réplicas tomadas en zonas alejadas de las soldaduras. Metalografías como la de la réplica 18 tienen una red muy cerrada de plomo (figura 4.25). El contenido de la fase Pb-Bi en esta zona es muy elevado, del 30,8%. Otras estructuras con una red bastante cerrada se encuentran en las muestras 19 (figura 4.26) o 21 (figura 4.27). Por el contrario, cuando la cantidad de plomo es pequeña éste aparece como una agrupación de glóbulos distribuidos, como en las muestras 2 (figura 4.28) o 24 (figura



4.29). En el resto de las muestras se encuentran grados de cierre en la red de plomo variables.

4.4.3. Microestructura cerca de las zonas soldadas

Por su parte, las réplicas obtenidas en las zonas soldadas ponen de manifiesto que se ha producido una unión metálica entre el bronce y el latón de aportación, si bien que no exento de faltas de fusión o, en algún caso grandes agrietamientos (figura 4.30). El metal adyacente a la soldadura resulta afectado por la pérdida de plomo (aproximadamente unos 0,3-0,5 mm de espesor), cierre de la red de plomo alrededor de los brazos dendríticos y exudación del plomo dejando los huecos en los espacios interdendríticos. De estos dos últimos fenómenos, el segundo es más importante y puede llegar a afectar hasta distancias de unos 5 cm, al menos, del cordón de soldadura. No obstante, no puede olvidarse que las réplicas muestran la estructura superficial y no la del espesor completo del bronce.

Es interesante comparar las observaciones metalográficas realizadas durante la restauración con las conclusiones de algunos de los informes previos a la misma. Se advierte enseguida la existencia de discre-

pancias respecto a la forma o incluso a la naturaleza de las regiones ricas en plomo. Ciertos estudios concluyen que la microestructura del Giraldillo es básicamente similar a la que se ha descrito en los párrafos anteriores en zonas alejadas de las soldaduras. De una forma muy simple, valdría decir que el material está constituido por una red o esqueleto de bronce que engloba pequeños “islotes” aislados de plomo, tal como se representa en la figura 4.30B. Sin embargo existen otros informes que muestran una situación contraria: el plomo se encuentra formando una red alrededor de “islas” constituidas por el bronce (figura 4.30A). Se afirma, además, que parte o toda la red de plomo está en realidad oxidada, formando minio u otros óxidos.

La cuestión de cuál de las dos estructuras es la verdadera no es trivial. En la figura 4.31 se ha señalado cómo en la estructura (B) una grieta podría producir la rotura completa de la pieza sin más que afectar al óxido de plomo, constituyente que es de por sí muy frágil y deleznable. Incluso considerando que la red de plomo no estuviese oxidada, la grieta sólo tendría que afectar a este metal, cuya resistencia es aproximadamente diez veces menor que la del bronce, para producir la rotura completa de la pieza. En el caso contrario –esque-ma (A)– una grieta propagándose por el material tendría que afectar necesariamente al bronce, cuya resistencia es aceptable.

Figura 4.27. Metalografía correspondiente a la réplica tomada de la rodilla de la pierna derecha. (izquierda).

Figura 4.28. Metalografía correspondiente a la réplica tomada del pulpejo de mano derecha. (centro).

Figura 4.29. Metalografía correspondiente a la réplica tomada del casco. (derecha).

(Autor: Jesús Pinto Quintana)

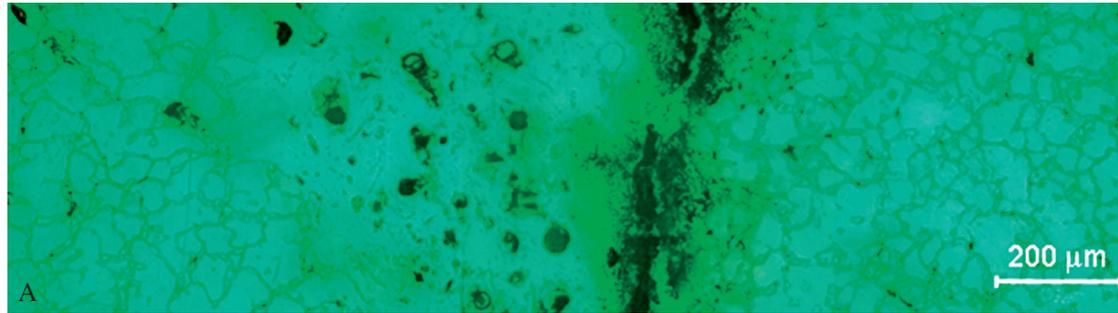


Figura 4.30. Metalografía correspondiente a la réplica tomada en una soldadura y proximidades.

(Autor: Jesús Pinto Quintana)

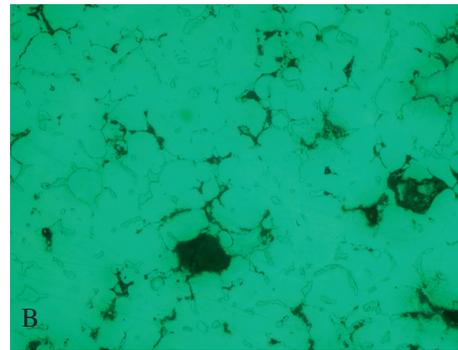
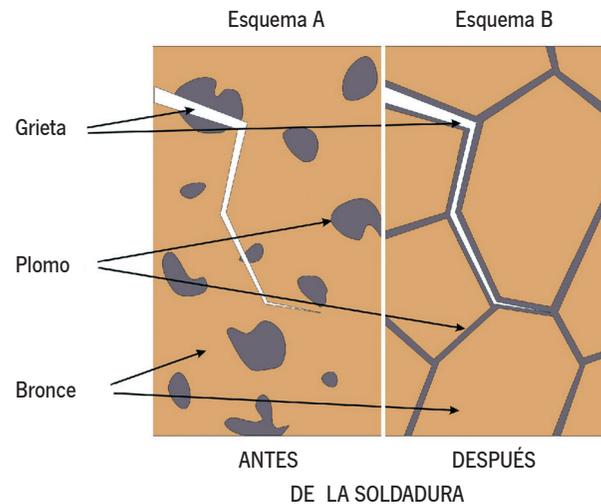


Figura 4.31. Dibujo esquemático de la estructura del bronce antes y después de la soldadura.

(Autor: José María Gallardo)



Por los antecedentes conocidos y los ensayos efectuados se sabe que ambas estructuras coexisten en la estatua. Para explicarlo conviene conocer que la formación de una red de plomo alrededor de las islas –o más propiamente, en la terminología científica se debería decir granos– de bronce puede producirse (i) cuando el contenido de plomo es muy elevado, (ii) cuando la solidificación de la aleación se realiza muy lentamente o (iii) cuando la aleación sufre un calentamiento prolongado a elevada temperatura, después de la solidificación. La primera posibilidad es cuestionable puesto que se tiene constancia de estatuas con un contenido de plomo de hasta el 30% que aparentemente no muestran problemas de fragilización, gracias a que la velocidad de solidificación ha sido probablemente elevada. La segunda posibilidad tampoco es probable. Se presume que la temperatura de colada del Giralillo no debió ser muy alta, por lo que el enfriamiento y solidificación fueron relativamente rápidos. Aparentemente, el material se solidificó antes de llenar completamente el molde, lo que se observa, por ejemplo, por la falta de bronce entre los tobillos de la estatua, en una zona que está disimulada externamente por parches. La tercera posibilidad –un calentamiento prolongado a elevada temperatura– se conoce que se produjo en algunas zonas de la figura durante las operaciones de consolidación y soldadura que se realizaron durante el invierno de 1980/81. Para conseguir soldar el bronce plomado, se recurrió a un profundo calentamiento previo de la zona a soldar, para obligar a la exudación del plomo y poder soldar así el bronce. Pero en dicha operación se produjo, probablemente, la formación local de la red de plomo. Es también posible que el plomo se oxidase durante el prolongado calentamiento al aire; el bronce de la matriz habría resistido la oxidación debido al carácter más noble o resistente del metal. De esta forma, todas las zonas adyacentes al cordón de soldadura, afectadas por el calor, habrían quedado muy fragilizadas. Tres hechos vienen a confirmar esta hipótesis. Primero, durante los trabajos de soldadura realizados en 1980/81 no era extraño que se “...debilitaran cordones próximos si estaban recién hechos”, tal como reconoce el propio Maestro Mayor de la Catedral en el libro *Tvrris Fortissima*. Segundo, algunos cordones han vuelto a

romperse cuando se han sometido a esfuerzos suplementarios durante las operaciones de bajada en Abril de 1997, como es el caso de la soldadura del pie derecho y la del brazo del mismo lado. Roturas tan evidentes no se han apreciado en el metal que no fue sometido a soldadura. Por último, en tercer lugar, algún informe que menciona la microestructura con la red de plomo indica que el análisis se realizó en un trozo afectado por una soldadura, posiblemente uno de los trozos que se utilizaron en 1980/81 para realizar las pruebas de soldadura, lo que explicaría la microestructura observada.

Todavía existen otros ensayos que en algún momento han sido utilizados como prueba de la existencia de una corrosión interna del plomo en forma de red, las radiografías obtenidas a lo largo de 1997, de las que se dice que muestran craquelados y agrietamientos en tela de araña (sic). Hay que afirmar que es imposible que los supuestos agrietamientos observables en las radiografías correspondan a la red de plomo oxidado descrita más arriba. Basta tener en cuenta el tamaño de la red de plomo, tal como puede deducirse de la fotomicrografía y esquemas que se acompañan: los detalles tienen un tamaño de media décima de milímetro. Debido a que las gammagrafías fueron realizadas con una fuente radioactiva de Ir^{192} , la borrosidad inherente que produce este tipo de fuente impide dilucidar con precisión detalles de tamaño inferior a 1,5 décimas de milímetro. Por tanto, las observaciones de las gammagrafías no pueden corresponder al fenómeno de agrietamiento por formación de la red de plomo/minio.

En resumen, la microestructura de El Giraldillo consiste en una matriz de bronce pobre en estaño con una fase plomo-bismuto que se distribuye con diversas morfologías según la cantidad de plomo y la cercanía de soldaduras. De las estructuras descritas, las de menor resistencia deben corresponder, en orden de menor a mayor a: a) las faltas de fusión continuas en el borde del cordón, b) las que presentan pérdidas masivas de plomo por exudación a una distancia inferior a 1 mm del borde del cordón, siempre que se demuestre que todo el espesor está afectado

por el fenómeno, c) las que muestran cierre de la red de plomo alrededor de los brazos dendríticos de bronce. No obstante, puede afirmarse que las soldaduras realizadas consiguen una cierta unión entre los labios de las grietas que se perseguía cerrar. Por otra parte, tales grietas, existentes desde antiguo, se encuentran aseguradas por duelas internas que, precisamente, han sido renovadas en el curso de esta restauración.

4.4.4. Metalografía de accesorios

La estructura de la Palma es propia de un bronce monofásico plomado. Presenta abundante porosidad superficial (figura 4.32). En la réplica obtenida sobre el corte realizado en 1996 (figura 4.33) se aprecia una estructura recristalizada como consecuencia del calor (incluso superior a unos 500°C) producido durante el corte. En esta zona se aprecia un grano poligonal con un tamaño de unas $150\ \mu\text{m}$.

La peana también está constituida por un bronce monofásico plomado. La fase plomo está bien distribuida y se observa claramente una microsegregación interdendrítica. Ambas caracteris-

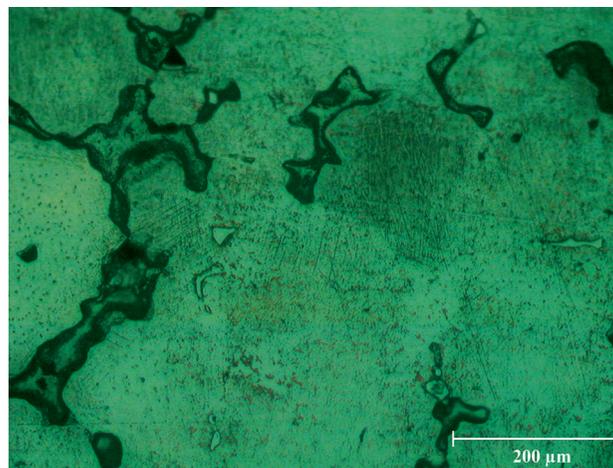


Figura 4.32. Metalografía correspondiente a la réplica tomada de la palma típica de un bronce monofásico plomado. (Autor: Jesús Pinto Quintana)

Figura 4.33. Metalografía correspondiente a la réplica tomada de la palma obtenida sobre el corte realizado en 1996. (arriba, izquierda).

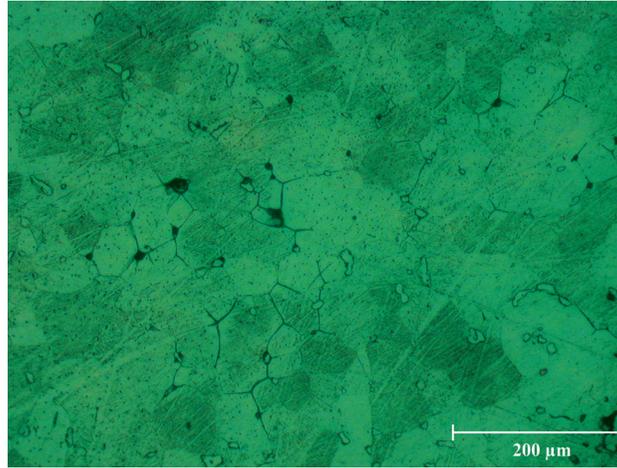


Figura 4.34. Metalografía correspondiente a la réplica tomada de la peana. (arriba, derecha).

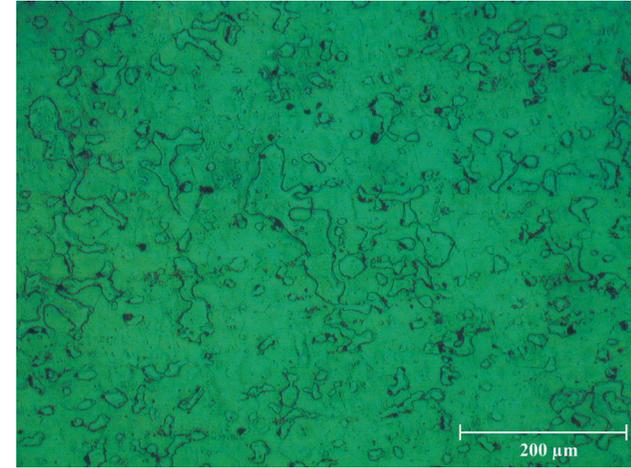


Figura 4.35. Metalografía correspondiente a la réplica tomada de la tinaja. (abajo, izquierda).

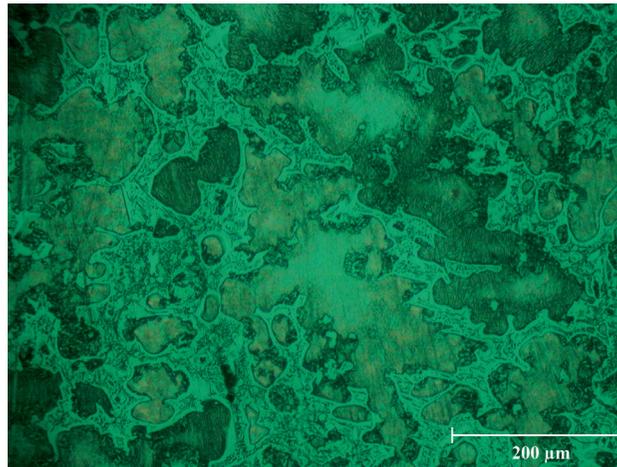
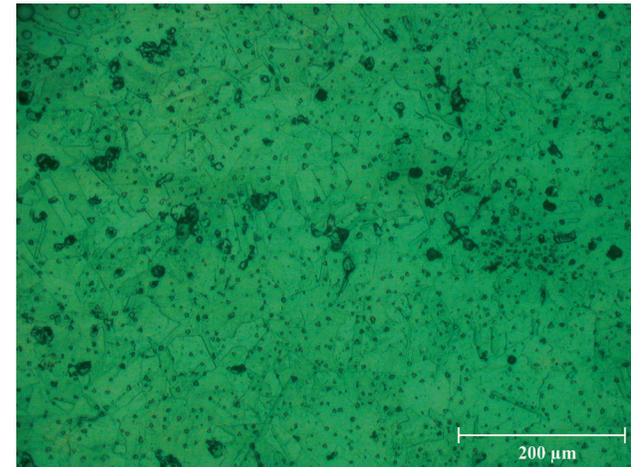


Figura 4.36. Metalografía correspondiente a la réplica tomada de lábaro. (abajo, derecha).



(Autor: Jesús Pinto Quintana)

ticas son propias de una elevada velocidad de enfriamiento. El tamaño dendrítico es superior a 800 μm (figura 4.34).

La tinaja, con mayor contenido de estaño, está constituida como un bronce bifásico $\alpha+\beta$, lo que debe darle mucha mayor dureza y menor ductilidad. Probablemente ésta es la causa de la multiplicidad de agrietamientos observados. Además, puede afirmarse

que estas estructuras sólo se obtienen, para la composición analizada cuando las condiciones de enfriamiento son especialmente lentas. El tamaño dendrítico es nuevamente mayor de 800 μm (figura 4.35).

El Lábaro está constituido por cobre prácticamente puro, con abundantes inclusiones (figura 4.36).

4.4.5. Conclusiones sobre la metalografía

Aparentemente el Pb y el Bi se introducen en todas estas aleaciones como una sola materia prima a partir de una fuente de aprovisionamiento de yacimientos similares. Los elementos auxiliares, sobre todo La Tinaja, tienen mayor cantidad de estaño que el bronce del Giraldillo. Aparentemente, todos los elementos auxiliares fueron fundidos usando menas con elevado contenido de Sb y As, probablemente procedentes del suroeste español. A diferencia del bronce de la escultura todos los elementos auxiliares contienen pequeñas cantidades de cinc, lo que podría ser consecuencia del uso de ciertas cantidades de chatarra o de menas de sulfuros polimetálicos.

La palma, peana y tinaja son de bronce mono o bifásicos, en todos los casos con contenidos de estaño sensiblemente ma-

yores que El Giraldillo. En el caso de la tinaja el relativamente elevado contenido de estaño y su posible baja velocidad de enfriamiento da lugar a una estructura con componentes frágiles causantes, entre otros factores, del agrietamiento de esta pieza. El lábaro tiene una estructura de un cobre probablemente deformado en frío en una última etapa. El contenido de inclusiones es abundante.

El bronce del Giraldillo muestra microestructuras variables según el contenido en plomo. En la parte más alta de la figura, éste aparece como una fase discontinua de morfología aproximadamente globular. Hacia los pies de la estatua, el plomo adopta forma de red que engloba a la fase de bronce. Una estructura parecida a esta última, en la que además existe oxidación y abundante porosidad, aparece en las inmediaciones de los cordones de soldadura realizados en la restauración de 1980-81.

Bibliografía

MABUCHI, H. *Review*, Studies in Conservation, Vol. 36 (1991), 122-124.

KILLICK, D. *Review*, American Antiquity, Vol.57, nº 3 (1992), 560-561.

OTERO HUERTA, E. *Corrosión y degradación de materiales*, Madrid: Síntesis, 1997.

POURBAIX, MARCEL. *Lecciones de corrosión electroquímica*, Madrid: Instituto Español de Corrosión y Protección, 1987.

FERNÁNDEZ ESPINOSA, A.J. *Especiación química y física de metales en la materia particulada atmosférica: Aplicación al estudio de la contaminación ambiental de la ciudad de Sevilla*, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1998

JETT, P. and DOUGLAS, J.G. *Chinese Buddhist Bronzes in the Freer Gallery of Art: Physical Features and Elemental Composition*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 267 (1992), pp.205-215.

CELLINI, B. *Tratado de orfebrería, escultura, dibujo y arquitectura*, 1989, Ediciones Akal

CABEZA MÉNDEZ, J.M. y JIMÉNEZ MARTÍN, *Turris fortissima documentos sobre la construcción, acrecentamiento y restauración de la Giralda*. Sevilla: Colegio Oficial de Aparejadores y Arquitectos Técnicos, 1988

El Giraldillo. *Textos y fotografías sobre la restauración de 1981*, Sevilla: Monte de Piedad y Caja de Ahorros de Sevilla, 1981.

ANGELUCCI, S. La Restauration de la Fontaine des Tortues a Rome, en Conservation of Metal Statuary and Architectural Decoration in open-air exposure, Roma: ICCROM, 1987.

ANGELUCCI, S. *Il restauro della Pigna Vaticana*. Roma: Bollettino dei Musei e Gallerie Pontificie, Vol. 6, 1986

CLIVER, E.B. *The Statue of Liberty: a Monument of Metal*, en Conservation of Metal Statuary and Architectural Decoration in open-air exposure, Roma: ICCROM, 1987

MARABELLI, M. *Characterization and conservation problems of outdoor metallic monuments*, en Conservation of Metal Statuary and Architectural Decoration in open-air exposure. Roma: ICCROM, 1987.