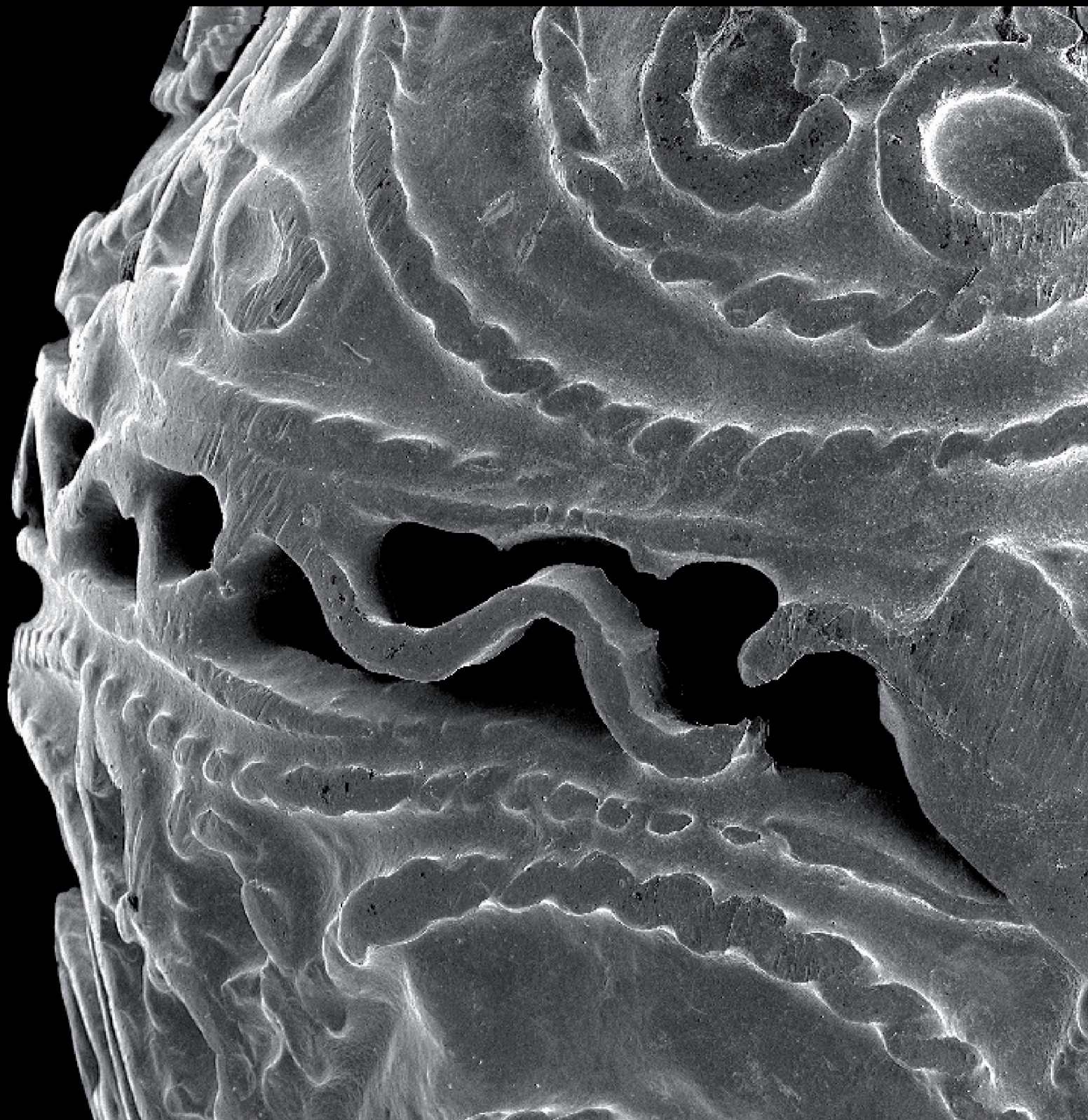


IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal

Ministerio
de Educación, Cultura
y Deporte



IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal

Madrid, del 13 al 17 de septiembre de 2011

Coordinación científica

Soledad Díaz

Enma García

Consejo editorial del IPCE

Isabel Argerich

Félix Benito

Ana Carrassón

Soledad Díaz

María Domingo

Guillermo Enríquez de Salamanca

Adolfo García

Lorenzo Martín

Alfonso Muñoz

María Pía Timón

Corrección de textos

Educación y Patrimonio



MINISTERIO
DE EDUCACIÓN, CULTURA
Y DEPORTE

Editan:

© SECRETARÍA GENERAL TÉCNICA

Subdirección General

de Documentación y Publicaciones

© GRUPO ESPAÑOL DE CONSERVACIÓN

© De los textos y las fotografías: sus autores

NIPO: 030-13-009-5

ÍNDICE

Pág.

Introducción	9
Can open-source methodologies and web based technologies be used to shrink the world and increase the rate of treatment development in metals conservation? How can the ICOM-CC Metals WG help?	10
David Hallam	
Caracterización microanalítica de los ornatos y de la escultura del águila de la cobertura de cobre del Teatro Municipal de Río de Janeiro	17
Guadalupe do Nascimento Campos, Marcus Granato y Otávio da Fonseca Martins Gomes	
Estudio de tres láminas de plomo escritas del yacimiento ibérico del Tossal de Sant Miquel de Lliria	28
M. ^a Amparo Peiró Ronda, Antonio Domenech Carbó y Teresa Domenech Carbó	
Estudio de plata Ruolz mediante espectroscopía láser	41
Pilar Ortiz, Vanessa Antunez, Rocío Ortiz, José María Martín, M. ^a . Auxiliadora Gómez, Manuel Bethencourt Ignacio López, Víctor Piñón, M. ^a Paz Mateo y Ginés Nicolás	
Datación de pecios de los siglos XVIII y XIX a través de la caracterización de los forros de cobre.....	51
Manuel Bethencourt, Abel Bocalandro y Julia Romero-Pastor	
Datación de plomo arqueológico mediante métodos electroquímicos	63
Antonio Doménech-Carbó, María Teresa Doménech-Carbó y María Amparo Peiró-Ronda	
Evaluación del estado de conservación del patrimonio arqueológico subacuático mediante las velocidades y potenciales de corrosión. Protección con ánodos de sacrificio	72
Manuel Bethencourt	
Análisis mediante XRF de una cruz procesional medieval de plata originaria de Italia central	80
Clodoaldo Roldán García, Marco Ferretti, Claudia Polese e Irene Sabatini	
Caracterización del proceso de patinación en frío de bronce de segunda fundición	88
Mariano Pérez, Gemma M. ^a González-Mesa, Maurizia Calvisi y Luis Galindo	

	Pág.
Aportes de los conservadores-restauradores a otras disciplinas como la arqueometría	97
Gabriela Peñuelas Guerrero e Ingrid Karina Jiménez Cosme	
«Atlas de Patologías de Materiales»	103
Montserrat Pugès, María José Alcayde, Laia Fernández y María Molinas	
Proyecto de restauración del transbordador Nicolás Avellaneda	110
Antolin Magallanes, Fernando Fornas y Ricardo Domingo Marchese	
Análisis y conservación del <i>copilli</i> de la Virgen de Guadalupe	
procedente de Tayata, Oaxaca, México	120
Katia Perdigón Castañeda, Victor Santos Vasquez y José Luis Ruvalcaba Sil	
Redescubriendo a los plateros chimúes e incas	129
Luis Enrique Castillo Narrea	
Degradación del patrimonio metálico causada por ácidos orgánicos en museos y exposiciones:	
el caso del Museo de América (Madrid)	141
Diana Lafuente, Emilio Cano y Teresa Gómez	
El pueblo mapuche y su platería. Análisis y restauración de collares y pectorales de plata	
de los siglos XVIII-XIX	153
Johanna María Theile y Ana Bustamante	
Aproximación social del patrimonio industrial, el caso de un tranvía	
del Museo de Transportes Eléctricos del D.F.	162
Patricia Ruiz Portilla, María del Pilar Tapia López, Gabriela Peñuelas, Jannen Contreras Vargas e Ingrid Jiménez Cosme	
Aluminio. Duraluminio: patologías y posibles tratamientos	
de estabilización y restauración	169
Ignacio César Sanz	
Estudio, clasificación y criterios para la intervención en los elementos metálicos de las	
reparaciones-restauraciones antiguas de cerámica	180
Carmen Dávila Buitrón	
Estudio de las intervenciones de mantenimiento en un conjunto de bronce de época romana	207
Fede Petri Sancha	
Restauración de instrumentos científicos: experiencias desarrolladas en el MAST (Brasil)	220
Marcus Granato	

Restauración del conjunto de ocho leones de bronce dorado del Museo Nacional del Prado.

Aportaciones a su historia a través de su restauración 233

Elena Arias

Restauración de las luminarias del antiguo Palacio de Correos de Buenos Aires, Argentina 251

Ricardo Domingo Marchese

Análisis de cloruros en la zona grafitizada de un cañón de hierro procedente del pecio Bucentaure

(La Caleta, Cádiz) tratado mediante polarización catódica de baja intensidad 256

Manuel Bethencourt y Luis Carlos Zambrano

Técnicas de láser en la restauración en objetos de plomo y aleaciones blandas de procedencia

arqueológica 271

Joaquín Barrio, Ana Isabel Pardo, Elena Catalán, Patricia Carolina Gutiérrez y M.^a Cruz Medina

Estudio preliminar de la efectividad de la pre-consolidación de hierro arqueológico para estabilizar

los iones cloruro durante su almacenamiento 284

Francisco Rodríguez Calás y Montserrat Lastras Pérez

Estudio sobre la conservación de los materiales metálicos de la fachada principal de la estación

de Atocha (Madrid) 292

M.^a Ángeles Villegas, Fernando Agua, Juan Félix Conde, Manuel García-Heras, V. López y J. Contreras

Metalurgia y momificación: la conservación de estuches portaamuletos egipcios 306

Soledad Díaz y Elena Mora

Funcionalidad versus conservación en piezas de orfebrería destinadas al culto:

el ejemplo del estudio y restauración de la cruz procesional de Tibi 315

Inmaculada Traver Badenes

Estudio de la corrosión del hierro tratado con recubrimientos de polímeros clorados 327

Mauricio Benjamín Jiménez y Juana María Miranda

Láser e inmersión en soluciones líquidas para la limpieza de metales arqueológicos: el caso del

anillo tardorromano del Pago de las Pizarras en Coca, Segovia 336

Cristina Escudero, Mercedes Barrera, Rufo Martín, Cesáreo Pérez y Olivia Reyes

	Pág.
Armas africanas del Museo Nacional de Antropología de Madrid:	
estudio, conservación-restauración y almacenaje	345
Durgha Orozco Delgado	
Apuntes sobre tecnología y conservación de monedas de vellón	359
Enrique Echevarría Alonso-Cortés	
Corrosión en cobre dorado de cultura Vicús (0 a. C.-700 d. C.)	368
Sara Montero Moure	
Daños antrópicos que afectan al patrimonio metálico: las reconstrucciones	379
Emma García Alonso	
Apuntes sobre la evolución histórica de la metalurgia armamentística española de los siglos	
xvii a xix a través de la caracterización de balas de cañón	391
Manuel Bethencourt, Miguel Ángel Hernández, Enrique Augusto Martínez y Carmen María Abreu	
Estudio y aplicación del agente quelante DTPA (ácido dietilentriamino pentaacético) como	
tratamiento de conservación y restauración a una obra de orfebrería con esmaltes	400
M. ^a Llanos Flores Madrona y Livio Ferrazza	
Estudio analítico-estructural de un espejo romano del siglo iii perteneciente al conjunto	
arqueológico de Baelo Claudia (Bolonía, España)	412
Adrián Ángel Pifferetti, Raúl E. Bolmaro, Milagrosa Jiménez, M. ^a Luisa Almoraima Gil y Manuel Bethencourt	
Restauración del esenciero de plata procedente de Los Tejadillos, Albarracín. Museo de Teruel	420
María Pilar Punter Gómez, Isabel Sánchez Marqués, Alejandro Chamorro Salillas, Josefa Parra Granell y Ángel Luis García Pérez	
Documentación e intervención sobre la colección de patrimonio científico «Mentora Alsina»	
en el Museu de la Ciència i de la Tècnica de Catalunya	433
Mercè Gual Via	

Introducción

El Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, y a través de él la Subdirección General del Instituto del Patrimonio Cultural de España, desarrolla programas formativos de especialización de técnicos en investigación, conservación y restauración de bienes culturales.

Del 13 al 16 del mes de septiembre de 2011, se celebró en el salón de Actos del Ministerio de Cultura el IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal, con la asistencia de 196 especialistas y profesionales de 10 países y representación de todas las comunidades autónomas españolas.

El Grupo Latinoamericano de Restauración de Metal, que forma parte del Working Group Metal del ICOM, ha crecido de manera notoria en esta última reunión, consolidándose como un referente de la conservación del patrimonio metálico en el área latinoamericana.

El de Madrid ha sido el congreso más multitudinario hasta la fecha, con el objetivo claro de aumentar el conocimiento y la especialización en esta materia.

El congreso, inaugurado por la entonces Directora General de Bellas Artes, Doña M.^a Angeles Albert de León, duró 4 intensísimos días. En él se presentaron innovaciones tecnológicas y metodológicas mediante la exposición de conferencias y posters encuadrados en bloques específicos, facilitando a los asistentes las novedades de la conservación de elementos metálicos desde ópticas diferenciadas.

La sesión de comunicaciones, se inició con la ponencia de Mr. David Hallam, senior conservador del National Museum of Australia y actual Director del Working Group Metal del ICOM-CC, que propuso avalar iniciativas similares dirigidas a la conservación del Metal. Además, en este congreso se ha contado con

la asistencia de reconocidos especialistas nacionales e internacionales, que participaron activamente en las sesiones de debate.

El congreso contó con 46 ponencias, que abarcaron los diferentes aspectos de la conservación de los metales patrimoniales en la actualidad, recogidas en las actas que hoy les presentamos.

Pero el objetivo principal, que creemos haber logrado, es la creación de redes interinstitucionales de investigación que fomentarán el diálogo entre los profesionales, fundamentales para dar apoyo técnico a los cuadros de conservadores-restauradores, técnicos y gestores de patrimonio de esta extensa área geográfica.

A las publicaciones precedentes de las actas de Santiago de Chile, Rio de Janeiro y México D. F., añadimos éstas, agradeciendo a los autores su generosidad por compartir sus conocimientos con todos nosotros.

9

Madrid, febrero de 2012

Soledad Díaz Martínez

IPCE. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte

Emma García Alonso

IPCE. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte

Organizadoras del Congreso
y coordinadoras de las Actas

Estudio de plata Ruolz mediante espectroscopía láser

Pilar Ortiz Calderón

Universidad Pablo de Olavide (UPO), Departamento. de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales, Sevilla
mportcal@upo.es

Vanessa Antunez, Rocío Ortiz, José María Martín

Universidad Pablo de Olavide (UPO), Departamento. de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales, Sevilla

María Auxiliadora Gómez-Morón

Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH), Sevilla

Manuel Bethencourt

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica,
Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR)
Universidad de Cádiz

Ignacio López, Víctor Piñón, M.^a Paz Mateo, Ginés Nicolás

Universidad de A Coruña, Laboratorio de Aplicaciones Láser, Ferrol, La Coruña

41

Resumen

La plata Ruolz es una metodología basada en la aplicación de un sistema electrolítico sobre piezas talladas de metal, para obtener una capa de plata por electrodeposición similar en aspecto a la platería de ley original. Esta tecnología patentada por Henri de Ruolz en 1838, fue adquirida por Francesc Isaura para España en 1848. Estas piezas revolucionaron la industria de la plata al abaratar costes, por lo que se extendió su uso

entre las piezas cotidianas de la burguesía así como para obras de valor religioso.

El objetivo de este trabajo ha sido aplicar la espectroscopía láser al estudio de una pieza de plata Ruolz de orfebrería religiosa del siglo XIX y evaluar su capacidad analítica frente a técnicas convencionales de caracterización como la microscopía óptica o electrónica. Mediante este método, las piezas pueden ser analizadas *in situ* y sin necesidad de efectuar cualquier preparación previa.

Palabras clave

Plata Ruolz, espectroscopía láser, perfiles químicos en profundidad.

Abstract

Ruolz Silver is a methodology based on an electrolyte system that is applied over carved metal pieces, in order to obtain a silver layer by electro-deposition similar in appearance to the original sterling silver. This technology was patented by Henri de Ruolz in 1838, and acquired by Francesc Isaura for Spain in 1848.

These pieces changed the silver industry due to lower costs, and its use was spreaded among the bourgeoisie for daily pieces and also for religious artifacts.

The aim of this research was the application of laser spectroscopy to the study of a Ruolz piece from 19th century in order to assess their analytical capability versus conventional characterization techniques such as optical or electronic microscopies. This methodology allows analyze metal pieces without sampling neither preparation.

Keywords

Ruolz Silver, laser spectroscopy, chemical depth profiles.

Introducción

La espectroscopía láser basada en la ablación de materia (LIBS, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) es una técnica que permite el análisis cualitativo y cuantitativo de obras de arte y monumentos (Colao *et al.* 2010; Ortiz *et al.*, 2010 a y b; Ctvrtnickova *et al.*, 2009; Mateo, Ctvrtnickova y Nicolas, 2009; Mateo *et al.*, 2009; Fotakis *et al.*, 2007; Lazic *et al.*, 2004) en función de la emisión atómica que se produce en la pluma de ablación generada por el impacto de un pulso de haz láser de elevada intensidad.

Esta metodología proporciona resultados cualitativos y semi-cuantitativos prácticamente de forma instantánea, sin necesidad de preparar la muestra y

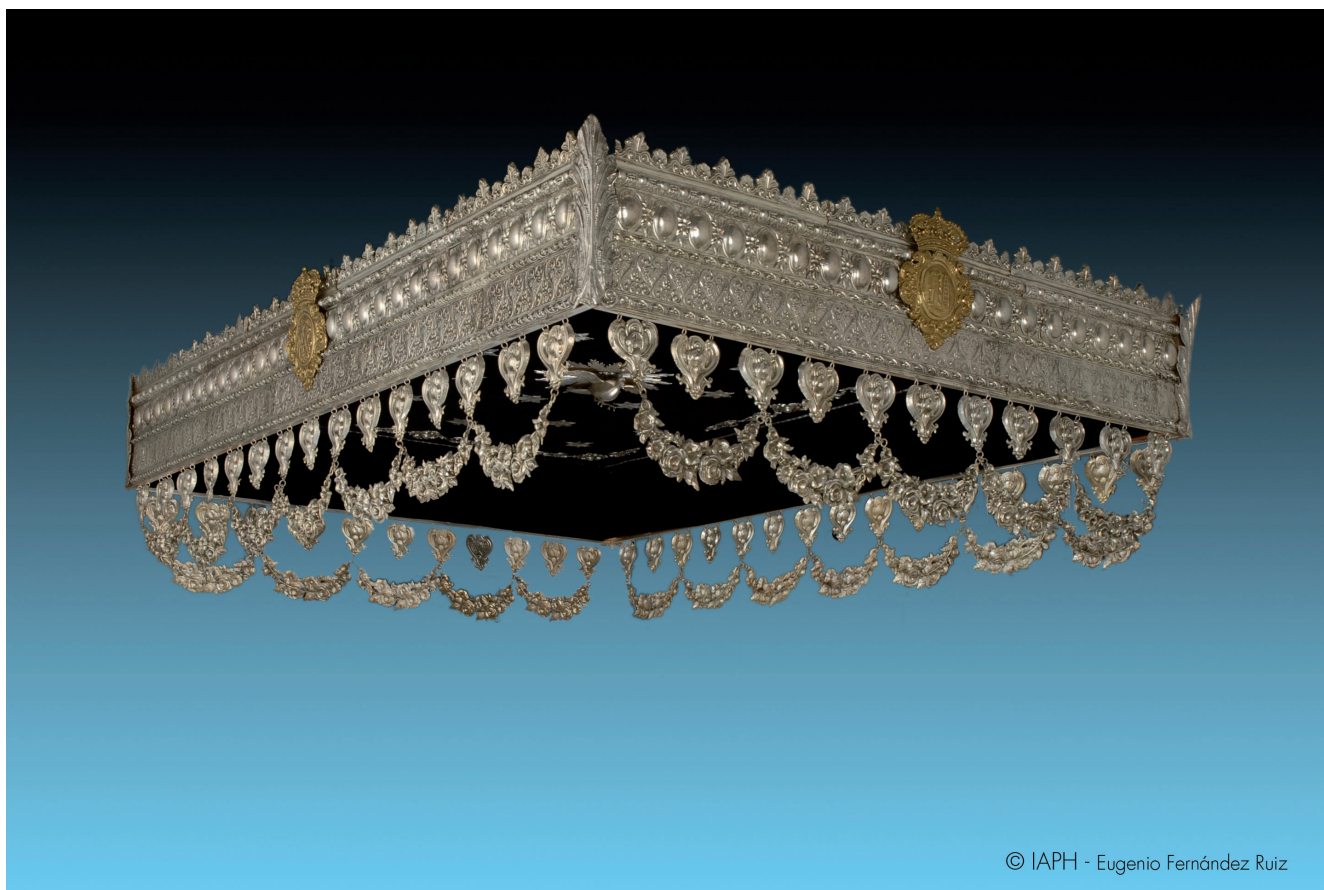
con una afección mínima para la obra. Su simplicidad y velocidad permiten el análisis de un número elevado de muestra en un corto periodo de tiempo, así como estudiar un mayor número de zonas en una pieza sin toma de muestra.

La espectroscopía láser ha sido aplicada al estudio analítico de obras metálicas (Melessanaki *et al.*, 2002; Giacomo, 2005; ORTIZ *et al.*, 2010b) así como al control de la limpieza de las piezas (Golovlev, 2003; Maravelaki *et al.*, 1996).

En este trabajo, se ha estudiado una muestra de plata Ruolz perteneciente al palio procesional encargado por la Hermandad de la Macarena a la Casa Isaura en 1871. El palio procesional fabricado en 1871 en Barcelona se estrenó en la madrugada del viernes de la Semana Santa de Sevilla de 1872. La hermandad de la Macarena abandonó su uso procesional en 1890, cediendo en 1984 el paso a la Hermandad de los Gitanos de Sevilla para que procesionara la Virgen de las Angustias. El palio fue utilizado por esta hermandad hasta 1916 y después pasaría a la Hermandad del Santo Entierro de Alcalá del Río (Sevilla) para la Virgen de los Dolores (posiblemente hasta 1895). Finalmente varios elementos del techo de palio y las bambalinas pasaron a la Hermandad de la Virgen del Mayor Dolor de Aracena (Huelva), mientras que los varaes fueron vendidos por separado (Pérez del Campo *et al.*, 2009).

La plata Ruolz es una metodología basada en la aplicación de un sistema electrolítico sobre piezas talladas de metal, para obtener una capa de plata por electro-deposición similar en aspecto a la platería de ley original. Esta tecnología patentada por Henri de Ruolz en 1838, fue adquirida por Francesc Isaura para España en 1848. Estas piezas revolucionaron la industria de la plata al abaratar costes, por lo que se extendió su uso entre las piezas cotidianas de la burguesía, así como para obras de valor religioso (Pérez del Campo *et al.*, 2009). La obra objeto de este estudio está formada por piezas de latón troqueladas y con estampación, que fueron posteriormente sometidas a electrolisis para depositar una fina capa de plata superficial, con lo que se conseguía un aspecto plateado y se abarataban los costes de la obra (fig.1).

Durante el proceso de restauración del palio de la Hermandad de la Virgen del Mayor Dolor de Aracena (Huelva) en el Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH), se ha estudiado el empleo de la espectroscopía láser al estudio de obras históricas



© IAPH - Eugenio Fernández Ruiz

43

Figura 1. Imagen general del palio de la Hermandad de la Vera-Cruz de Arcena, Huelva. Fotografía: Eugenio Fernández. IAPH..

metálicas, dentro del proyecto de investigación de técnicas no destructivas aplicadas al estudio y diagnóstico del Patrimonio Andaluz dirigido por el IAPH.

En concreto, este trabajo corresponde a una pieza original sin intervención, con el fin de comparar los resultados obtenidos mediante espectroscopía láser en relación a las técnicas metalográficas y microscopía electrónica.

Metodología

Para el estudio de la pieza se ha utilizado un equipo LIBS (fig. 2), dotado con un láser de Nd:YAG emitiendo a 532 nm, lente de enfoque de 300 mm de distancia focal, un sistema de posicionamiento para muestras, un dispositivo que recoge la señal de la

pluma de ablación, una fibra óptica y un espectrógrafo acoplado a un detector ICCD intensificado.

La identificación de la plata se ha logrado mediante la detección de las siguientes longitudes de onda: 328,07 nm, 338,32 nm, 520,91 nm y 546,55 nm, mientras que para la matriz de latón se han utilizado las líneas de cobre y zinc.

Para el estudio metalográfico, se ha empleado la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de energía dispersiva (EDX). Los correspondientes estudios de microscopía se han realizado en un microscopio QUANTA 200 de Philips, con filamento de emisión termoiónica y acoplado a un sistema de microanálisis Phoenix.

La estructura metalográfica ha sido determinada en probetas modelos, para elegir el método más adecuado, que consiste en la aplicación de disoluciones de persulfato amónico acuoso, peróxido de

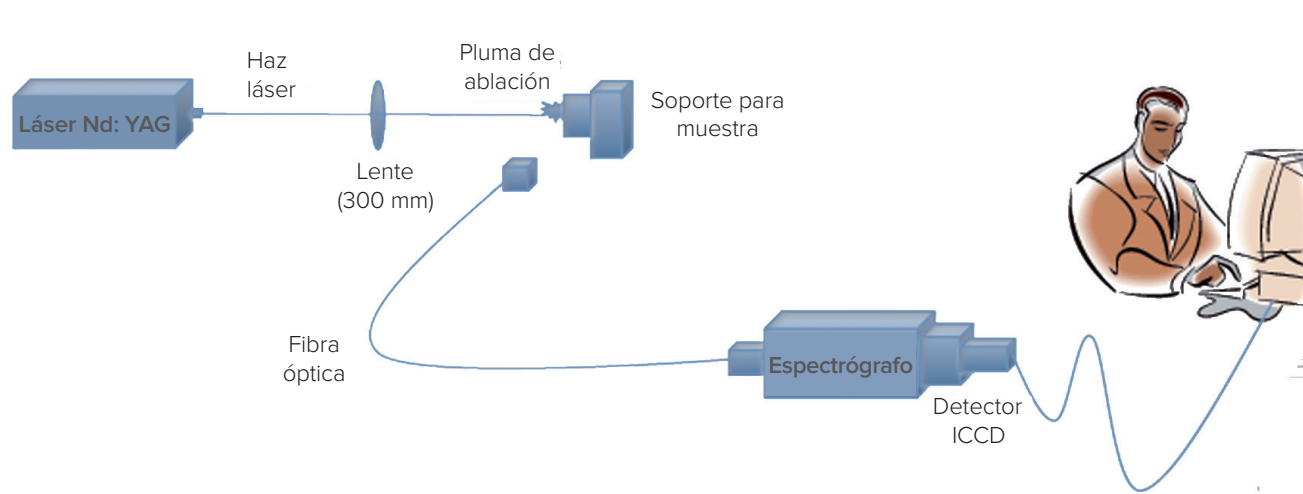


Figura 2. Esquema del equipo LIBS utilizado en el estudio de Plata Ruolz.

hidrógeno-amoniaco, cloruro férrico acuoso, cloruro férrico alcohólico, cloruro férrico en glicerol, disolución saturada de óxido de cromo (VI) y ferricianida potásica. Puesto que la película existente es de plata, se han ensayado disoluciones de tiourea acidificada, peróxido de hidrógeno-amoniaco, persulfato de amonio con cianuro de potasio o dicromato potásico acidificado. Sin embargo, el pequeño espesor de las películas de plata ($0,5\text{--}1\ \mu\text{m}$) no ha permitido obtener resultados visibles.

Resultados

Este trabajo se centra en el estudio de una pieza original del techo de palio por espectroscopía láser y su comparación con los resultados de SEM-EDX obtenidos en piezas similares del palio por Bethencourt, y Gómez (2010).

La muestra (fig. 3) con un espesor promedio de $0,50\ \text{mm}$, presenta un aspecto bastante homogéneo con un color plateado brillante en la cara vista y



Figura 3. Imagen general de la pieza sometida a estudio.

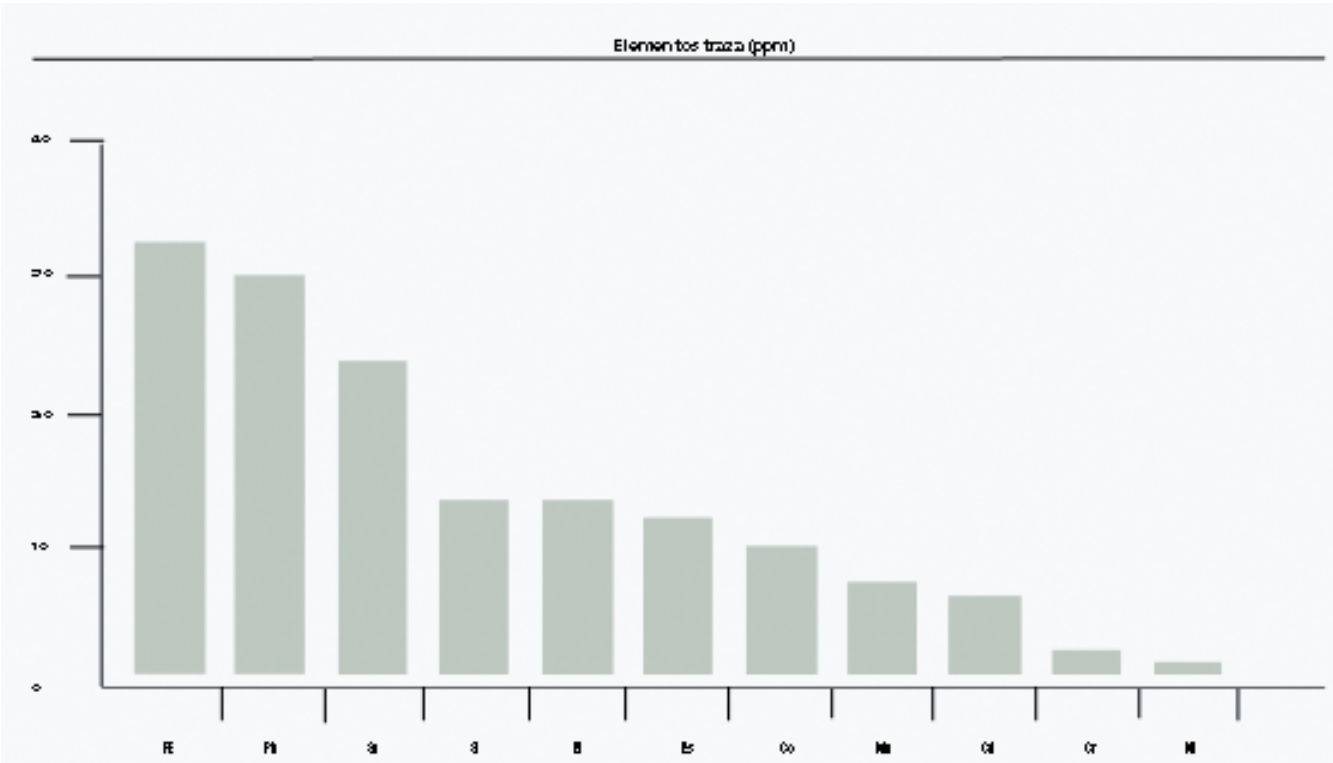


Figura 4. Contenido en elementos traza del latón de la pieza original.

plateado mate en la cara posterior. En los bordes, se aprecian zonas donde permanecen restos de lámina plateada, y zonas donde el metal base está descubierto. El estado general de conservación de la muestra es bueno pese a la presencia de zonas muy concretas de productos de corrosión de color verdeazulado y blanco.

Tabla 1		
Lista de los principales elementos, sus estados de ionización y líneas detectadas por LIBS en la pieza		
Elemento	Estado	Longitud de Onda (nm)
Al	I	308,22; 309,27; 394,40; 396,15
Si	I	251,61; 288,16
Fe	I	273,97
Pb	I	405,8

Los resultados del análisis elemental de una pieza original del palio muestran la presencia de latón 60Cu-40Zn, con trazas de otros elementos, siendo los más abundantes hierro, plomo y estaño (fig. 4).

La mayoría de estos elementos también han sido detectados mediante LIBS como se indica en la tabla 1.

Se han realizado 8 series estratigráficas en el envés y 3 en la cara delantera de la muestra, obteniéndose en ambos casos resultados similares.

Mediante LIBS se detecta la presencia de plata corroborada por las líneas espectrales antes mencionadas, aunque la línea a 328,32 nm no se ha tenido en cuenta en el estudio porque se solapa con una línea del cobre. A diferencia de los resultados de Bethencourt y Gómez (2010), mediante esta técnica se detecta plata en la muestra en el primer pulso láser, tanto en la cara vista (fig. 5) como en el envés de la pieza troquelada (fig. 6).

La técnica LIBS nos permite trabajar en profundidad, es decir, a medida que profundizamos en la muestra con la aplicación de nuevos pulsos láser, tanto en la cara delantera como en el envés, aumenta la concentración de cobre y zinc correspondientes

a la pieza de latón original (fig. 7), disminuyendo la intensidad de la señal correspondiente a la plata.

De acuerdo con las series LIBS obtenidas, la plata aparece en los primeros espectros de la muestra (haz y envés) y tiende a desaparecer a partir del pulso 15-16. En la figura 8 todavía se aprecian restos de plata en el pulso 15 de una serie estratigráfica del haz mientras que en el pulso 16 (fig. 9), ya no quedan restos de plata en la muestra.

El estudio del perfil estratigráfico mediante LIBS es similar en todos los casos (fig. 10), e indica una

alta concentración de plata en la zona superficial que desaparece a partir del pulso 3. En este tipo de perfiles, mientras que la intensidad del elemento característico de la capa superficial, la plata en nuestro caso, disminuye, se aprecia un incremento de la intensidad del material base, latón (Cu/Zn). La intersección de ambas curvas corresponde a la interfase entre la capa de deposición eletrolítica de plata y la pieza troquelada de latón (Mateo *et al.*, 2006). Conociendo la cantidad de material ablacionado por cada pulso y el número de pulsos necesarios para

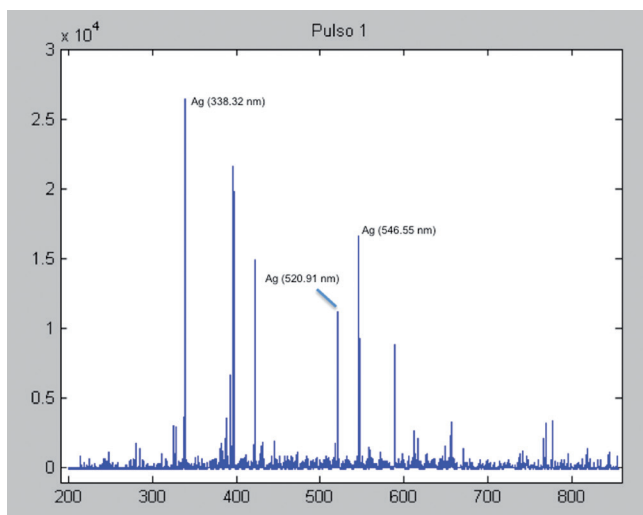


Figura 5. Espectro LIBS del primer pulso de una serie de 20 en la cara vista de la muestra.

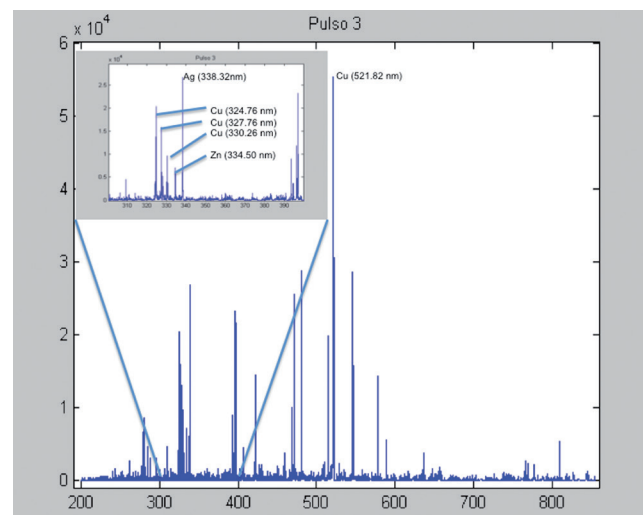


Figura 7. Espectro LIBS del tercer pulso de una serie de 20 del envés de la muestra.

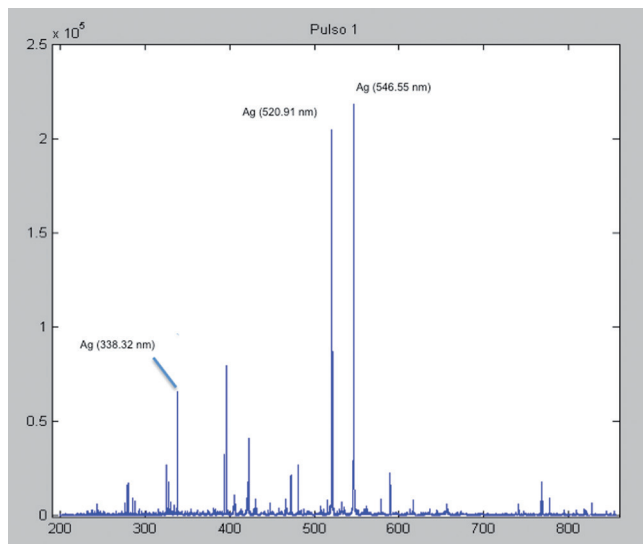


Figura 6. Espectro LIBS del primer pulso de una serie de 20 del envés de la muestra.

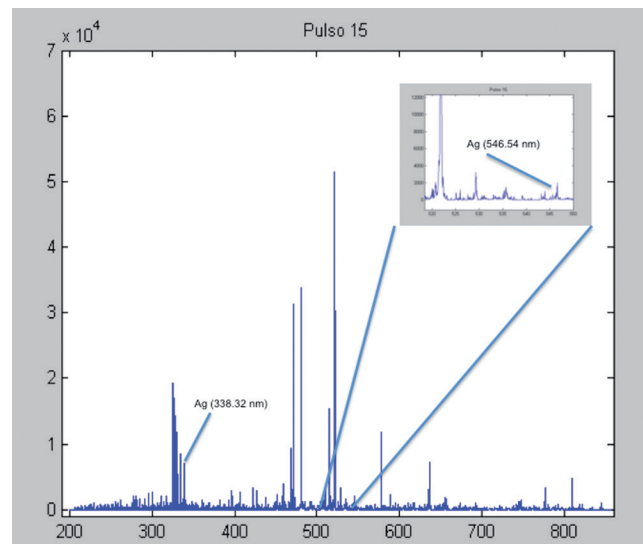


Figura 8. Pulso 15 de serie de 20. Cara vista de la muestra.

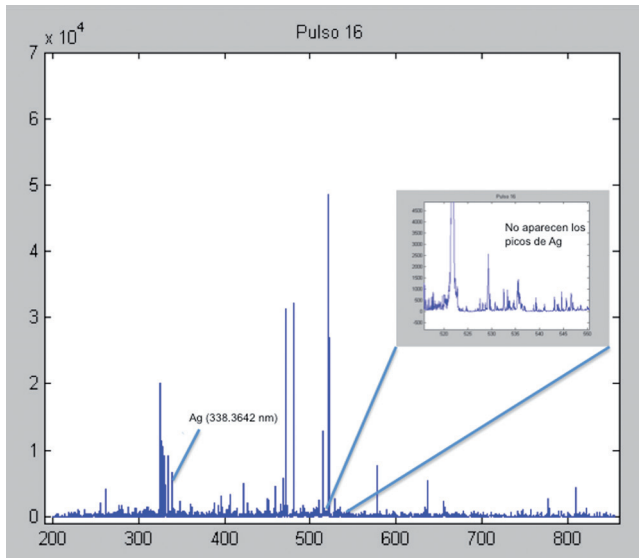


Figura 9. Pulso 16 de serie de 20. Cara vista de la muestra.

alcanzar la intersección, se estima el espesor de la capa mediante LIBS.

La comparación de los espectros LIBS con los datos de metalografía y microscopía electrónica de Bethencourt y Gómez (2010), permiten clasificar la muestra como perteneciente al grupo M-1, correspondiente a muestras originales del palio. Están constituidas por latón recubiertas de una capa superficial de plata, correspondiente a un baño electrolítico según la metodología de plata Ruolz (fig. 11).

Sin embargo, la presencia de plata en ambas caras a diferencia de los datos encontrados por Bethencourt y Gómez (2010) en muestras similares, sugiere que no hubo sellado en el envés de la pieza para ahorrar costes y que se trabajó sumergiendo completamente la pieza.

Tras esta primera capa de plata, no se aprecia en el perfil zonas de discontinuidad que nos hicieran

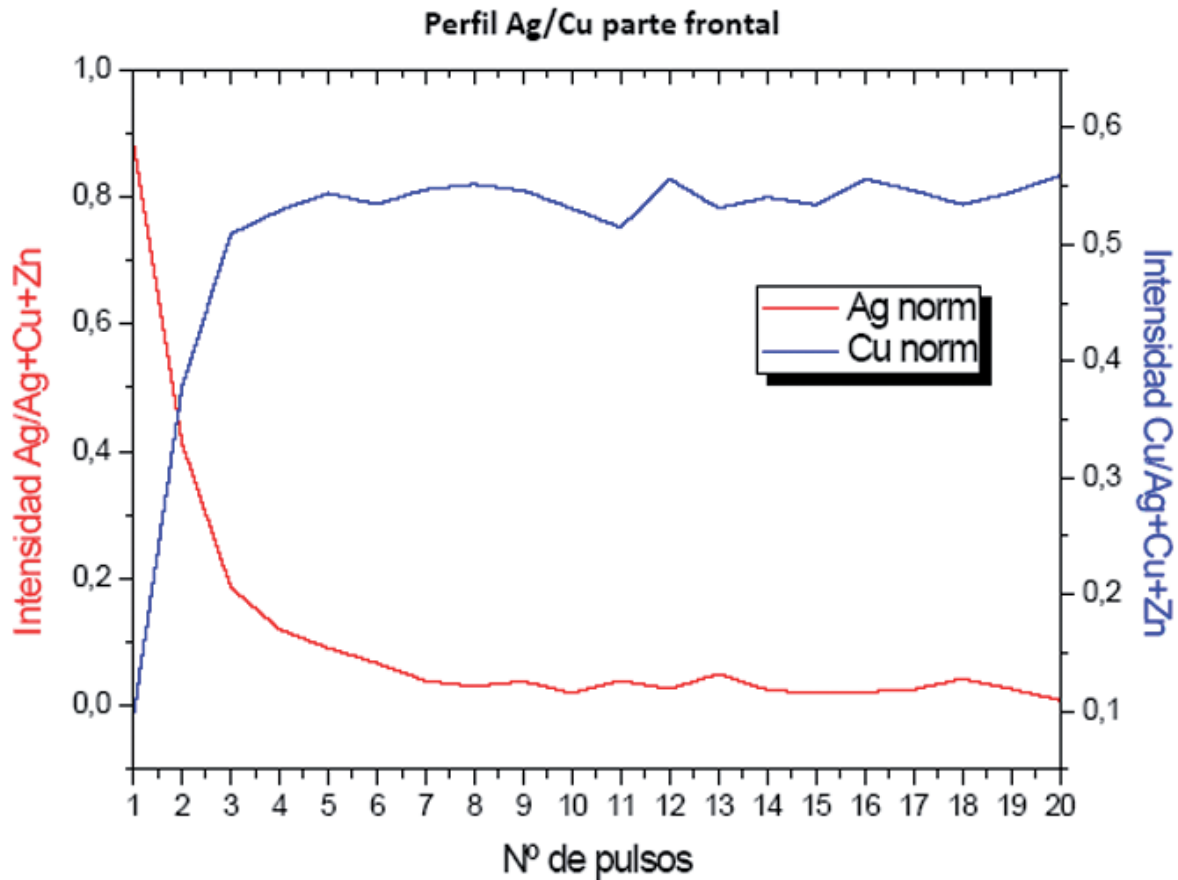


Figura 10. Perfil LIBS de la concentración de plata, cobre y zinc en una serie del haz de la muestra.

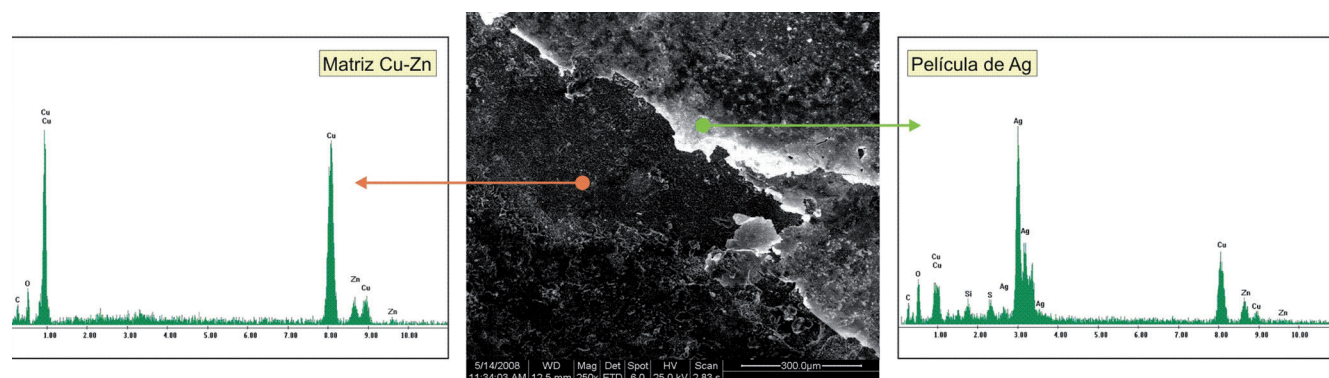


Figura 11. Imagen SEM en la cara vista. Espectros EDX correspondientes a la matriz de latón y a los restos de la lámina superficial de plata.

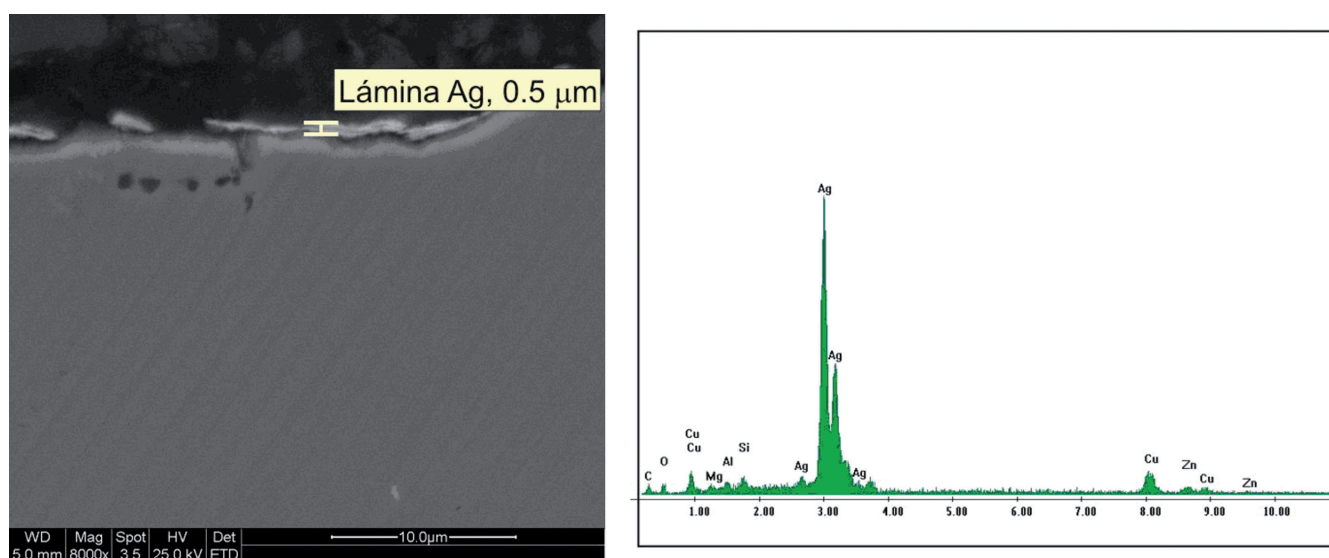


Figura 12. Imagen SEM (8000x) y EDX correspondiente a lámina de plata.

pensar en una falta de adherencia del baño u otras capas correspondientes a intervenciones.

El método LIBS permite estimar el espesor de la lámina electrolítica de plata entre 0,9-1,8µm, mientras que por microscopía electrónica (fig. 12), se han cuantificado espesores entre 0,5 y 1 µm. Las diferencias entre ambos métodos son despreciables, además teniendo en cuenta las irregularidades en el grosor de la capa de plata a lo largo de la pieza generadas por el roce y el paso de los años.

Por último, es necesario evaluar el impacto visual producido por este tipo de técnicas analíticas sobre

las piezas. En las distintas muestras estudiadas, se han obtenidos huellas o cráteres de 200-300 µm de diámetro (fig. 13). Estas zonas tienden a ennegrecer por la oxidación y depósito de partículas, lo que da un aspecto negruzco, que puede ser eliminado con alcohol, dejando una huella de apenas 150 µm de diámetro y que no se aprecia a simple vista, si bien puede ser observada a la lupa binocular. Estas mínimas afecciones pueden ser asumidas ya que no se aprecian fácilmente y nos permiten tener información de varias zonas de la obra, proceso que no es posible con la toma de muestra.

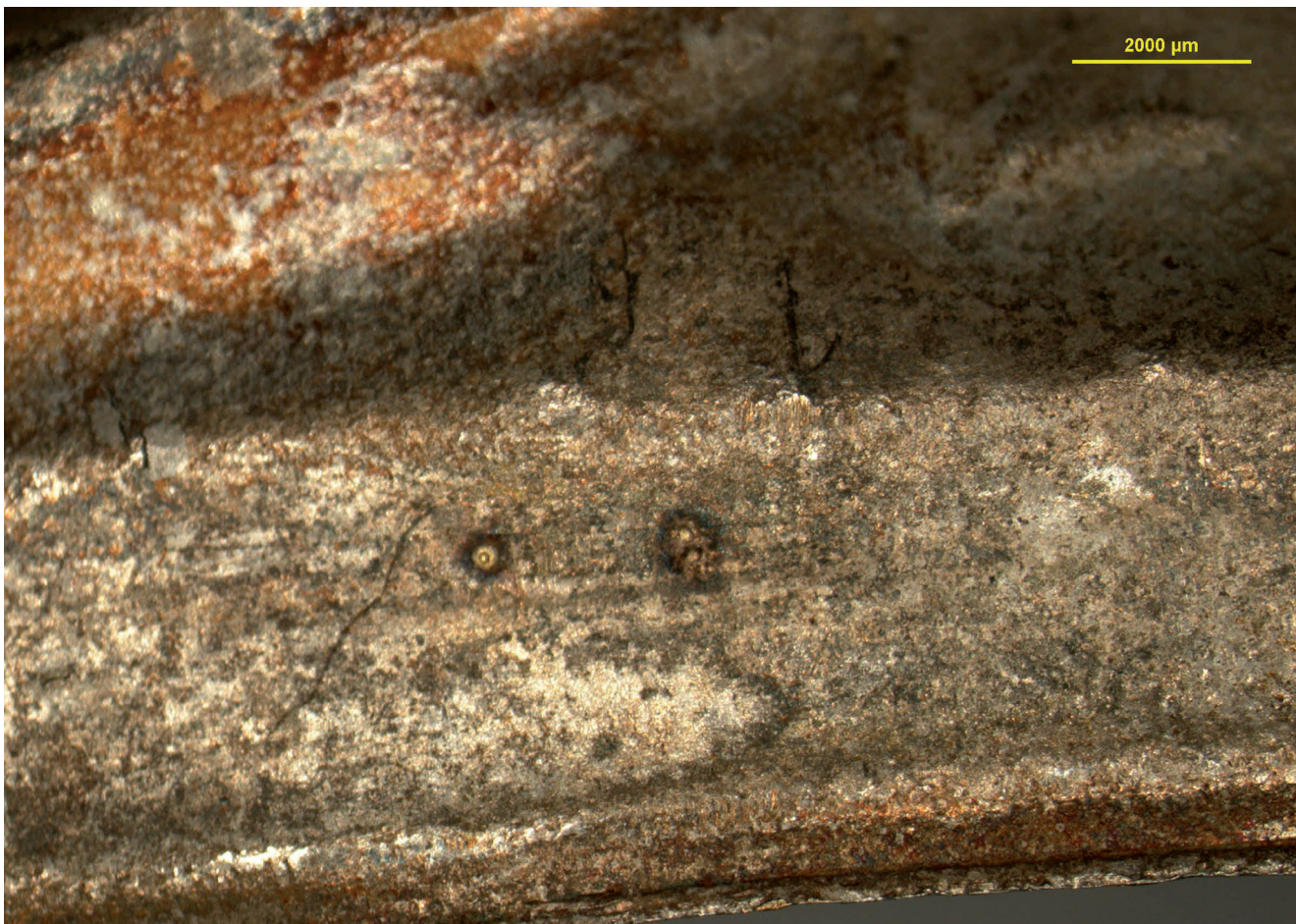


Figura 13. Huellas generadas tras 20 pulsos láser sobre el envés de la muestra.

Conclusiones

El empleo de la espectroscopía láser (LIBS) al estudio de esta pieza de plata Ruolz de orfebrería religiosa del siglo XIX, ha permitido poner de manifiesto la capacidad analítica de esta metodología frente a la microscopía electrónica. La espectroscopía láser permite estudiar piezas *in situ* y sin necesidad de efectuar preparación previa, todo ello, en un tiempo mínimo, por lo que se pueden obtener valiosos resultados cualitativos y semi-cuantitativos de la composición en profundidad de una pieza metálica.

La pieza de plata estudiada ha sido analizada en ambas caras y por aplicación sucesiva de pulsos láser para obtener los perfiles en profundidad de los tres elementos de interés (Cu, Zn y Ag). Los resultados obtenidos muestran la presencia de un recubrimiento

micrométrico de plata sobre una matriz de cobre y zinc en ambas caras, lo que sugiere que la pieza de latón era sumergida en el baño electrolítico. Estos resultados coinciden con los obtenidos mediante las técnicas clásicas de microscopía electrónica de barrido.

Bibliografía

BETHENCOURT, M., y GÓMEZ, A. (2011): «Aplicación de técnicas analíticas SEM/EDX y metalográficas para la datación y restauración de una pieza de orfebrería religiosa del siglo XIX-XX». *XI Congreso Nacional de Materiales (Zaragoza, 23-25 de junio de 2011)*. Edición de Paloma Fernández. Zaragoza: Sociemat, pp. 221-224.

COLAO, F.; FANTONI, R.; ORTIZ, P., VÁZQUEZ, M. A.; MARTÍN, J. M.; ORTIZ, R., y IDRIS, N. (2010): «Quarry identification of historical building materials by means of laser induced breakdown spectroscopy, X-ray fluorescence and chemometric analysis». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n.º 8, pp. 688-694.

CTVRTNICKOVA, T.; CABALIN, L.; LASERNA, J. J.; KANICKY, V., y NICOLAS, G. (2009): «Laser ablation of powdered samples and analysis by means of laser-induced breakdown spectroscopy». *Applied Surface Science*, vol. 255, n.º 10, pp. 5329-5333.

FOTAKIS, C.; ANGLOS, D.; ZAFIROPULOS, V.; GEORGIU, S., y TORNARI, V. (2007): *Lasers in the preservation of cultural Heritage: Principles and Applications*. New York: Taylor & Francis.

GIACOMO, A.; DELL'AGLIO, M.; COLAO, F.; FANTONI, R., y LAZIC, V. (2005): «Double-pulse LIBS in bulk water and submerged bronze samples». *Applied Surface Science*, vol. 247, n.º 1-4, pp.157-162.

GOLOVLEV, V. V.; GRESALFI, M. J.; MILLER, J. C.; ANGLOS, D.; MELESANAKI, K.; ZAFIROPULOS, V.; ROMER, G., y MESSIER, P. (2003): «Laser Characterization and cleaning of 19th century daguerreotypes II». *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, suplemento 1, pp.134-139.

LAZIC, V.; FANTONI, R.; COLAO, F.; SANTAGATA, A.; MORONA, A., y SPIZZICHINO, V. (2004): «Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections on the variability of plasma parameters and of ablation rate». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol.19, n.º 4, pp. 429-436.

MARAVELAKI, P. V.; ZAFIROPULOS, V.; KILIKOGLU, V.; KALAITZAKI, M., y FOTAKIS, C. (1996): «Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic technique for the laser cleaning of marble». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 52, n.º 1, pp. 41-53.

MATEO, M. P., CTVRTNICKOVA, T., y NICOLAS, G. (2009): «Characterization of pigments used in painting by means of laser-induced plasma and attenuated total reflectance FTIR spectroscopy». *Applied Surface Science*, vol. 255, n.º 10, pp. 5172-5176.

MATEO, M. P.; NICOLAS, G.; PIÑÓN, V., y YÁÑEZ, A. (2006): «Improvements in depth-profiling of thick samples by laser-induced breakdown spectroscopy using linear correlation». *Surface and Interface Analysis*, n.º 38, pp. 941-948.

MATEO, M. P.; CTVRTNICKOVA, T.; FERNÁNDEZ, E.; RAMOS, J. A.; YÁÑEZ, A., y NICOLÁS, G. (2009): «Laser cleaning of varnishes and contaminants on brass». *Applied Surface Science*, vol. 255, n.º 10, pp. 5579-5583.

MELESANAKI K.; MATEO, M. P.; FERRENCE, S. C.; BETANCOURT, P. P., y ANGLOS, D. (2002): «The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts». *Applied Surface Science*, vol. 197-198, pp. 156-163.

ORTIZ, P.; VÁZQUEZ M. A.; ORTIZ, R.; MARTÍN, J. M.; CTVRTNICKOVA, T.; MATEO, M. P., y NICOLÁS, G. (2010): «Investigation of environmental pollution effects on stone monuments in the case of Santa Maria la Blanca, Seville (Spain)». *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 100, n.º 3, pp.965-973.

ORTIZ, P.; ORTIZ, R.; MARTÍN, J. M.; VÁZQUEZ, M. A.; CTVRTNICKOVA, T.; MATEO, M. P.; NICOLÁS, G., y GÓMEZ, A. (2010): «Characterization of crust and deposits found in churches of Seville». *8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin (Patras, 31st May to 2nd June 2010), Patras, Greece*. Edición de M. Kouli & F. Zezza, pp. 117.

PÉREZ DEL CAMPO, L.; MARMOLEJO HERNÁNDEZ, F.; GÓMEZ MORÓN, A.; BOCALANDRO RODRÍGUEZ, A., y BETHENCOURT NÚÑEZ, M. (2009): «PH. Tradición e innovación en las artes industriales: el palio de plata de 1871 de F. Isaura». *Boletín IAPH*, n.º 69, pp. 20-33.