

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS  
APLICADAS A LA CONSERVACIÓN  
DE UN ANCLA DEL SIGLO XIX  
EXPUESTA A LA ATMÓSFERA  
MARINA EN LA CIUDAD DE  
CAMPECHE, MÉXICO

• *Marco Antonio Hernández Escampla-Abarca* •

# RESUMEN

El estudio propone y evalúa rutinas de conservación, basadas en técnicas electroquímicas, aplicable a artefactos arqueológicos manufacturados en hierro, expuestos a la atmósfera marina y procedentes de contexto subacuático. El caso de estudio consiste en un ancla del s. XIX extraída del mar frente a las costas de Bagdad, Tamaulipas y resguardada en la ciudad de Campeche. La caracterización metalúrgica y las técnicas electroquímicas se utilizaron para cuantificar y monitorear el procedimiento de conservación (remoción electroquímica de cloruros, reducción de las especies, creación de capas pasivas y evaluación de recubrimientos). Los datos permitieron identificar rutinas de mayor eficiencia en términos de conservación, elegidas entre varias posibilidades estudiadas y comparadas. Adicionalmente, fue posible producir información arqueológica acerca de técnicas de manufactura. Las técnicas utilizadas incluyen polarización potenciodinámica (curvas de polarización), mediciones potencioestáticas, espectroscopía de impedancia electroquímica, ruido electroquímico y caracterización metalográfica. Los métodos empleados pueden cuantificarse de manera análoga y aplicarse a la conservación de otros artefactos metálicos.

## "TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS A LA CONSERVACIÓN DE UN ANCLA..."

Los artefactos arqueológicos de metal constituyen una categoría patrimonial que requiere de tratamientos específicos desde el punto de vista de su conservación. Adicionalmente, tras la extracción del artefacto de su matriz arqueológica, algunos de ellos son exhibidos y expuestos a atmósferas altamente corrosivas.

Lo anterior, resulta en el deterioro y la consecuente pérdida de información social y cultural. Este es el caso de algunas anclas, cañones y balas de hierro exhibidas en lugares públicos de la ciudad de Campeche. Esta ciudad localizada en la península de Yucatán es considerada Patrimonio de la Humanidad y su colección de artefactos históricos incluye piezas desde el periodo prehispánico hasta el s. XIX.

Con la finalidad de explorar alternativas de conservación y proponer una metodología aplicable a arte-

## "TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS A LA CONSERVACIÓN DE UN ANCLA..."

factos arqueológicos de metal, se eligió un caso específico: un ancla del s. XIX extraída frente a las costas de Bagdad, Tamaulipas y actualmente resguardada en la Universidad Autónoma de Campeche, catalogada por el INAH e incluida dentro de la colección histórica de la ciudad de Campeche. El artefacto consta del ancla propiamente dicha y cepo. Durante la manipulación, el cepo se fracturó accidentalmente lo cual permitió obtener una muestra limitada del material metálico. Tanto ancla como cepo fueron liberados mecánicamente de las capas exteriores de productos de corrosión, deposiciones y formaciones calcáreas. No obstante, una capa interna muy adherente de productos de corrosión permaneció sobre el núcleo metálico.

Pasando a los aspectos específicos de corrosión, es posible mencionar que la estabilización de artefactos arqueológicos de hierro ha presentado problemas serios para los restauradores. Estos problemas se asocian con la naturaleza de los artefactos y las limitaciones impuestas por las condiciones finales deseadas, así como las condiciones de exhibición (Hjelm-Hansen et.a. 1993). La estructura y composición de las piezas arqueológicas de hierro están bien

caracterizadas (Turgoose, 1982a; MacLeoad, 1981; North 1976; North 1982; Argo 1981; Gilberg y Seeley 1981). El núcleo metálico se encuentra cubierto típicamente por una capa de productos de corrosión de varios milímetros, predominantemente magnetita, que a su vez se recubre con una segunda capa de FeOOH y agregados procedentes de la matriz. La segunda capa se remueve fácilmente de manera mecánica, mientras que la capa interna protege parcialmente al núcleo metálico y además preserva la forma original (Hjelm-Hansen et.a. 1993). Por lo tanto, la remoción total de los óxidos no es apropiada y se deben realizar esfuerzos para estabilizar la capa interna de productos de corrosión. Al mismo tiempo, la disolución incluida dentro de los poros de los productos de corrosión, contiene concentraciones significativas de iones ferrosos y cloruros. Estos últimos, resultan particularmente dañinos para la conservación de los artefactos. Dependiendo de los aniones presentes en la matriz arqueológica, también pueden existir otros compuestos ferrosos tales como fosfatos y carbonatos (Hjelm-Hansen et.a. 1993).

## "TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS A LA CONSERVACIÓN DE UN ANCLA..."

En el caso de artefactos no tratados, el proceso de deterioro es rápido e inicialmente se debe a la oxidación de los iones ferrosos por acción del aire (Turgoose 1982b; Knight 1982). Esto provoca la formación de  $\text{FeOOH}$ , generalmente  $\gamma\text{-FeOOH}$  debido a la presencia de cloruros en la solución de las porosidades. La acidificación local puede alcanzar un pH tan bajo como 1. La expansión volumétrica debido a la formación de óxidos y posiblemente incrementada por la disolución de magnetita debido a la acidez, ocasiona la exfoliación de la capa de óxido. El proceso se repite conduciendo a la corrosión del metal del núcleo y el consecuente deterioro.

La posibilidad de estos procesos depende de la humedad relativa del ambiente (HR) y las reacciones ocurren rápidamente por encima de 45% de HR, determinada por la humedad crítica para la disolución de cloruros ferrosos, aunque velocidades de reacción menores han sido observadas incluso con un 20% de HR (Turgoose 1982). Como se puede deducir, una atmósfera marina, húmeda y con alta concentración de cloruros, provoca la rápida corrosión de los artefactos metálicos

Una alternativa concreta para evitar el deterioro de los artefactos metálicos es la remoción de cloruros aún cuando discusiones precedentes indican que algunos iones ferrosos también son eliminados (Castellote, Andrade y Alonso 2000; Andrade et.al. 1999). La desalinización puede intentarse de diversas maneras, de las cuales una simple inmersión o enjuague es la más común. Numerosas soluciones han sido utilizadas, incluyendo hidróxido de sodio, sulfitos alcalinos, sesquicarbonato de sodio e hidróxidos alcohólicos (Rinuy y Schweizer 1982; North y Pearson 1975; Gilberg y Seeley 1982; Oddy y Hughes 1970). En el presente no hay consenso acerca del tratamiento óptimo y aparentemente, esto se debe a la dificultad de evaluar los procesos durante el tratamiento o estabilización. Los potenciales de corrosión durante los tratamientos han sido medidos, pero casi ninguna medición de parámetros electroquímicos durante los procesos han sido publicadas (North 1982).

Este trabajo presenta resultados del monitoreo de estudios electroquímicos y evaluación de su comportamiento en un artefacto arqueológico del s. XIX. Por motivos de espacio se omiten los detalles espe-

# "TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS A LA CONSERVACIÓN DE UN ANCLA..."

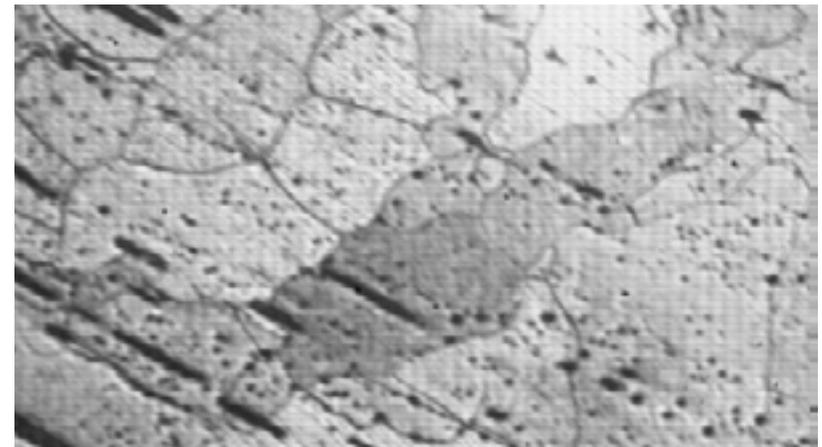
cíficos del procedimiento experimental, los cuales en general siguieron rutinas estandarizadas. Estos procedimientos pueden ser aplicados a otros objetos altamente corroídos y que se pretendan exhibir expuestos a la atmósfera de la ciudad o ambientes similares. Las técnicas aplicadas incluyen métodos electroquímicos tanto de corriente directa como corriente alterna, y los resultados de las muestras arqueológicas se compararon con respuestas simples obtenidas con muestras modernas de un material equivalente, cuyo uso previo permite prever el comportamiento de las muestras arqueológicas, al mismo tiempo que no se les pone en riesgo innecesariamente. Se utilizaron 4 tipos de muestras, todas con un área nominal de 1 cm cuadrado: arqueológica pulida, arqueológica con productos de corrosión originales, material moderno pulido y material moderno precorroído (simulando la corrosión del material arqueológico).

FIGURA 1. ( DER ) Metalografía del cepo. La ausencia de líneas de deformación sugiere que el material se calentó por encima de los 800°C y que fue conformado mecánicamente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### METALOGRAFÍA

La figura 1 muestra la metalografía de hierro arqueológico del cepo. La microestructura corresponde al hierro forjado (*wrought iron*): una fase continua de granos de ferrita con inclusiones no metálicas y fibras alargadas de escoria siguiendo la dirección de la deformación. La misma microestructura que se observa en el cuerpo principal del ancla. Por lo tanto, se considera aplicable la información electroquímica tanto al cepo como al cuerpo del ancla.



## "TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS A LA CONSERVACIÓN DE UN ANCLA..."

### TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

La figura 2 presenta el potencial libre de corrosión como función del tiempo para las muestras modernas pulidas. Las muestras se sumergieron en varias soluciones para establecer el comportamiento del material y observar el ennoblecimiento del potencial de corrosión libre y por lo tanto, elegir las soluciones de trabajo posterior. El potencial más noble obtenido corresponde a la solución de KOH lo cual sugiere que en estas condiciones de inmersión se genera una capa pasiva sobre la superficie en concordancia con el diagrama de potencial – pH para condiciones alcalinas. Los comportamientos son similares para ambos tipos de muestras en todas las soluciones. Debido a los valores obtenidos, se seleccionaron las soluciones de KOH y sesquicarbonato para los experimentos subsecuentes.

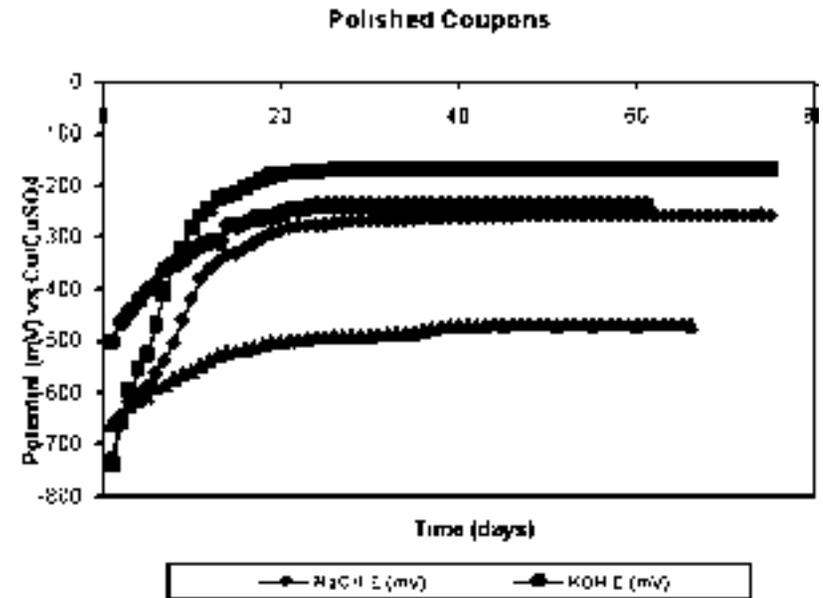


FIGURA 2. Potencial de corrosión libre en función del tiempo para las muestras pulidas mostrando valores de mayor protección para la solución de KOH.

La figura 3 ejemplifica las curvas de polarización obtenidas al sumergir las muestras en los electrolitos utilizados. Nuevamente, las soluciones de KOH y sesquicarbonato mostraron valores de mayor protección. La región de reducción de especies se estableció alrededor de -1300 mV y las zonas de pasivación se observaron en ambas soluciones.

## "TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS A LA CONSERVACIÓN DE UN ANCLA..."

La figura 4 compara las curvas de polarización obtenidas para una muestra moderna y una arqueológica, ambas pulidas en KOH. Se puede observar la similitud en el comportamiento electroquímico de ambos materiales. El potencial de corrosión es de -1300 mV y la región anódica muestra regiones de pasivación donde la densidad de corriente decrece conforme al potencial se ennoblesce hasta 0 mV. La muestra arqueológica presenta una corriente de pasivación mayor pero el comportamiento se consideró equivalente, por lo tanto, se justifica la utilización del material moderno como control antes de emplear el material arqueológico.

Con la finalidad de remover los cloruros y limpiar las superficies mediante la reducción de algunas especies, se polarizaron las distintas muestras catódicamente a -1300 mV durante 36 horas. Se realizaron mediciones simultáneas de impedancia y conductividad de la solución, a lo largo del tiempo. Los valores se observan en las figuras 5 y 6, todos ellos resultaron coherentes entre sí ya que conforme los cloruros pasaron a la solución la conductividad de la misma aumenta y se observa la consecuente dismi-

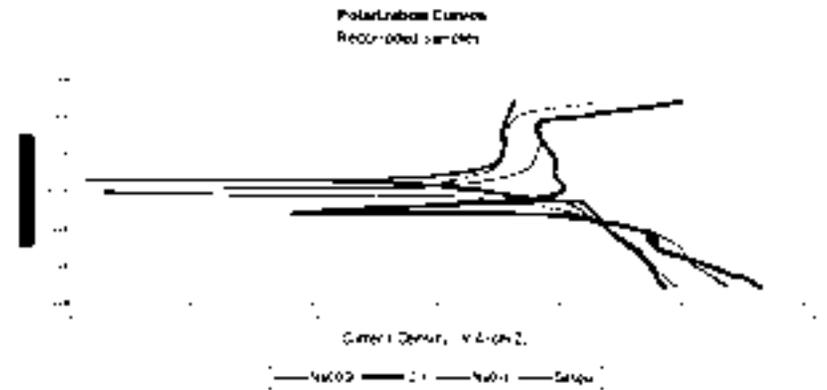


FIGURA 3. Curvas de polarización para las muestras modernas precorroidas en distintas soluciones.

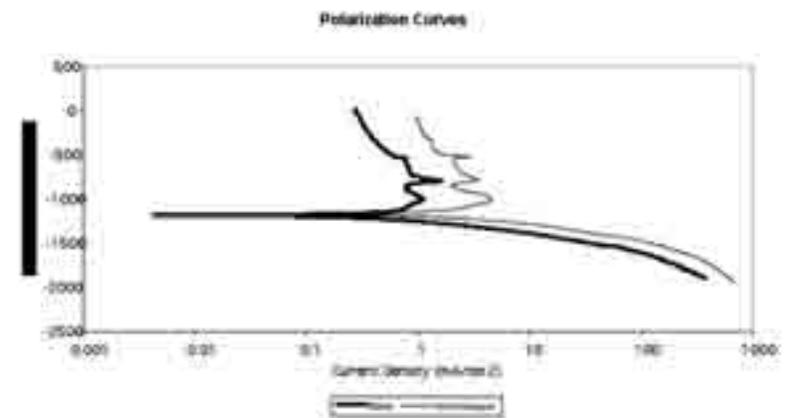


FIGURA 4. Curvas de polarización para muestras modernas y arqueológicas mostrando un comportamiento electroquímico general muy parecido.

## "TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS A LA CONSERVACIÓN DE UN ANCLA..."

nución en la impedancia. La densidad de corriente catódica también se obtuvo y disminuyó después de pocas horas tendiendo hacia el estado estacionario en valores comparables a los de la muestra pulida. En el caso de la muestra pulida que actuó como referencia, no se observaron cambios significativos en la impedancia ni en la conductividad debido a la ausencia de cloruros y especies reducibles.

Tras la remoción de cloruros, se generó una capa pasiva sumergiendo las muestras en KOH y polarizando a  $-480$  mV durante 48 horas. La figura 7 presenta la densidad de corriente pasiva en función del tiempo para todas las muestras. Se puede observar que los valores decrecen en el tiempo conforme la capa pasiva se forma. Esta corriente de pasivación tiende a alcanzar valores similares a los observados en la curva de polarización para la zona pasiva. La muestra arqueológica resultó muy activa y formó una capa pasiva que disminuyó los valores de corriente en mayor proporción que las muestras modernas. Este comportamiento puede interpretarse como positivo en términos de conservación.

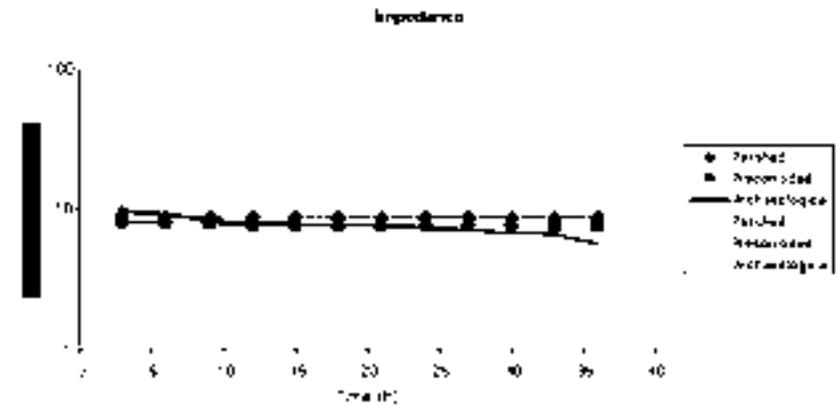


FIGURA 5. Resistencia de la solución obtenida a través de impedancia electroquímica.

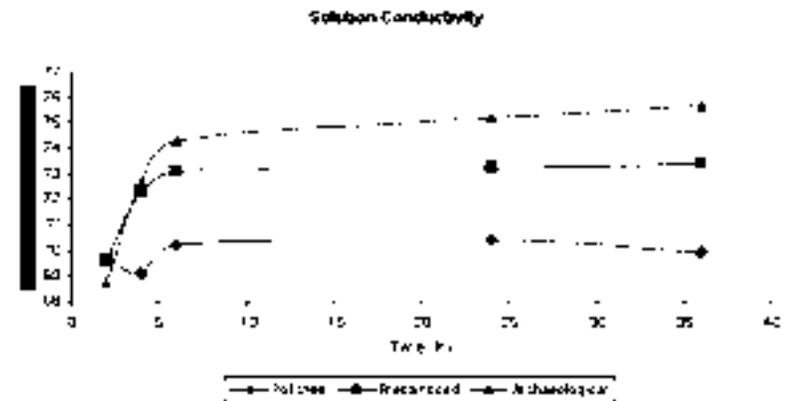


FIGURA 6. Incremento de la conductividad de la solución al irse removiendo los cloruros.

## "TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS A LA CONSERVACIÓN DE UN ANCLA..."

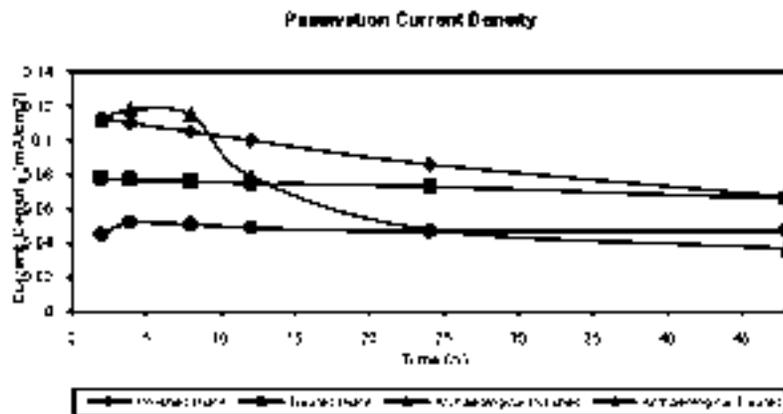


FIGURA 7. Corriente de pasivación (mA/cm<sup>2</sup>)

### Convertidor de herrumbre y evaluación de recubrimientos

Una muestra arqueológica fue tratada con una solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 38.6% (w-w) saturada con Al(OH)<sub>3</sub>; ya que dicha solución puede reducir la velocidad de corrosión entre dos a cuatro décadas si se utiliza como pre-tratamiento antes de la aplicación de un recubrimiento. Las condiciones óptimas se obtienen después de cinco meses de la aplicación de la solución (Almeida, Santos y Uruchurtu 1999; Almeida 1996). Al transcurrir el tiempo se comparó con la superficie arqueológica original utilizando microscopía

óptica. Esta comparación visual mostró un cambio de color de rojizo inicial a negro. Los productos de corrosión se hicieron más adherentes a la superficie metálica. Desde un punto de vista estético, la superficie tratada presenta un aspecto más uniforme.

Una vez realizado todo lo anterior, algunas probetas fueron cubiertas con poliuretano alifático y así fue posible crear muestras con distintas características de recubrimiento. Todas ellas se sometieron a un medio agresivo por 45 días, durante los cuales se efectuaron mediciones de impedancia y ruido electroquímico para conocer su resistencia a la corrosión. Los diagramas de Nyquist obtenidos, inicialmente muestran un semicírculo de transferencia de carga capacitiva y un comportamiento difusional a bajas frecuencias que controla la cinética de reacción. El diámetro del semicírculo cambia con el tiempo de inmersión y la región de baja frecuencia tiende hacia el eje real sugiriendo un cambio de un proceso de difusión a reacciones de adsorción de transferencia de masa a través de los productos de corrosión y recubrimientos. Es decir que se pasa de un proceso difusional a una reacción de adsorción conforme fallan los recubrimientos.

La figura 8 muestra los valores de Rp obtenidos a partir de la impedancia en función del tiempo reflejando los diferentes grados de protección obtenidos bajo las diferentes condiciones. Resulta claro que las probetas sin poliuretano se corroyeron más que las recubiertas con el mismo. Aún más significativo, las probetas tratadas con los métodos propuestos en este trabajo, presentaron mayor protectividad, lo cual sugiere su efectividad en términos de conservación. La Rn en función del tiempo obtenida a partir de Ruido electroquímico presentó la misma tendencia corroborando los valores obtenidos a partir de la impedancia.

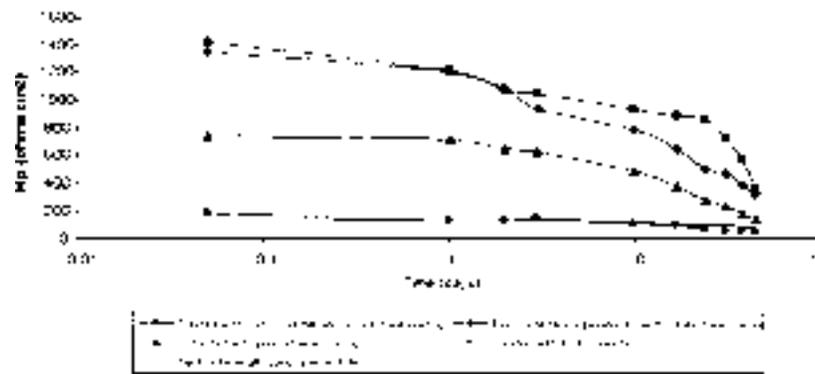


FIGURE 8. Rp obtenida por medio de Impedancia Electroquímica.

## CONCLUSIONES

La caracterización metalográfica mostró que tanto el cepo como el cuerpo del ancla se manufacturaron con el mismo material: un hierro forjado propio del s. XIX, lo cual confirma la temporalidad atribuida previamente, basándose en su forma. No se observaron líneas de esfuerzos, lo que sugiere que fue conformado a altas temperaturas. En términos arqueológicos se ha propuesto un proceso de manufactura a partir de la información arqueométrica.

Eventualmente, esta caracterización del material puede compararse con otras, ampliando la comprensión de la historia de la metalurgia.

La medición del potencial de corrosión libre mostró que las soluciones de KOH y sesquicarbonato de sodio proveen una mejor protección en comparación a otras soluciones. Lo anterior se confirmó mediante la polarización potencioestática. El material mostró claramente zonas de pasivación en la región anódica. La zona de reducción se estableció en -1300 mV.

## "TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS A LA CONSERVACIÓN DE UN ANCLA..."

La polarización catódica cerca del valor de la corriente límite (-1300 mV) en KOH y sesquicarbonato de sodio, removi6 los cloruros libres y redujo algunas especies en concordancia a las mediciones de impedancia y conductividad. Al mismo tiempo, el proceso limpi6 la superficie que posteriormente se pasiv6 utilizando polarizaci6n an6dica en KOH. La durabilidad del recubrimiento se increment6 significativamente, preparando la superficie mediante t6cnicas electroqu6micas y tambi6n mediante el empleo del convertidor de herrumbre.

En t6rminos metodol6gicos, y acorde a la meta de este trabajo, se ha propuesto una rutina de conservaci6n para artefactos de hierro extra6dos o expuestos a ambientes marinos. Los artefactos pueden ser limpiados y liberados de cloruros sumergi6ndolos en soluci6n de sesquicarbonato y polariz6ndolos cat6dicamente a -1300 mV. Posteriormente, una capa pasiva eficiente se puede producir polarizando an6dicamente en la zona de pasivaci6n, o bien se puede recurrir al convertidor de herrumbre utilizado. Ambas alternativas de preparaci6n mejoran el rendimiento de un recubrimiento protector. No obstante, los va-

lores exactos y tiempos pueden variar de acuerdo a cada caso y a6n as6, la metodolog6a permanece, puesto que los valores se obtienen de la curva de polarizaci6n y los tiempos del monitoreo en el tiempo. Materiales modernos similares pueden utilizarse antes de actuar sobre los artefactos arqueol6gicos.

### BIBLIOGRAFÍA

**ALMEIDA E., SANTOS D. Y URUCHURTU J.**

1999 *Progr Org Coating*, 37:131.

**ALMEIDA E., MARIACA L., RODRIGUEZ A., URUCHURTU-CHAVARÍN J. Y VELOZ M. A.**

1996 en: Kearns J R, Scully J R, Roberge P R et al. (ed), *Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications*, American Society for Testing and Materials Publication, Montreal Quebec.

**ANDRADE C., CASTELLOTE M., SARRÍA J. Y ALONSO C.**

1999 *Mater Struct*, 32:427.

**ARGO J.**

1981 *Stud Conservat*, 26:42.

**CASTELLOTE M., ANDRADE C. Y ALONSO C.**

2000 *Cement Concr Res*, 30: 615.

"TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS  
A LA CONSERVACIÓN DE UN ANCLA..."

GILBERG M. R. Y SEELEY N. J.

1981 *Stud Conservat*, 26:50.

GILBERG M. R. Y SEELEY N. J.

1982 *Stud Conservat*, 27:180.

HJELM-HANSEN N., VAN LANSCHOT J., SZALAKAY C.D.  
Y TURGOOSE S.

1993 *Corros Sci* 35: 767.

KNIGHT B.

1982 *Conservation of Iron*, National Maritime Museum  
Monograph, 53:50.

MACLEOD I.D.

1981 *Electroanal Chem*, 118: 291.

NORTH N. A.

1976 *Int J Naut Archaeol*, 5:253.

NORTH N. A.

1982 *Stud Conservat*, 27:75.

NORTH N. A. Y PEARSON C.

1975 ICOM Committee for Conservation, *4th Triennial  
Meeting, 75/13/3* : 1.

ODDY W. A. Y HUGHES M. J.

1970 *Stud Conservat*, 15:83.

RINUY A. Y SCHWEIZER F.

1982 *Conservation of Iron*, National Maritime Museum  
Monograph, 53:44.

TURGOOSE S.

1982a *Conservation of Iron*, National Maritime Museum  
Monograph, 53: 1.

TURGOOSE S.

1982b *Stud Conservat*, 27:97.