

Conservación preventiva del patrimonio cultural metálico en museos. Estudio de la presencia de ácidos orgánicos mediante captadores pasivos: la aplicación de técnicas de análisis

Diana Lafuente

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

RESUMEN

Uno de los principales agentes de degradación de las colecciones en museos son los contaminantes atmosféricos: SO₂, NO, O₃, los compuestos de azufre reducido (SH y COS) y, en particular, los compuestos orgánicos volátiles (COV), además de la humedad relativa, la luz y la temperatura. Dentro del patrimonio cultural metálico, la aparición de productos de corrosión compuestos de acetatos y formiatos es típica dentro de atmósferas contaminadas de museos (vitrinas, almacenes, embalajes, etc.). Éstas están causadas por la presencia de vapores de ácidos acético y fórmico que, a su vez, provienen de las emisiones de las maderas usadas en vitrinas, expositores y almacenes; siliconas y otros productos de sellado de juntas; lacas y disolventes, barnices y pinturas.

Dichos problemas de corrosión pueden ser prevenidos gracias a un control de los contaminantes, así como de las condiciones atmosféricas.

Existen múltiples maneras de extraer muestras de tales contaminantes para evaluar su concentración pero, esencialmente, se dividen en dos tipos: muestreo activo – que requiere un equipo complejo y caro, con un constante mantenimiento-, y el **muestreo pasivo** – simple, rápido y eficaz-, que es el que se ha usado en este estudio. Los **tubos de difusión de Palmes** han demostrado ser un sistema de muestreo pasivo eficiente y con unos resultados contrastables. Se exponen durante un periodo de dos semanas y, una vez transcurrido este tiempo, se analiza el filtro mediante **cromatografía iónica**.

Los objetivos de este estudio son: conocer las condiciones reales de contaminación por estos ácidos en museos y exposiciones en España, evaluar sus efectos y sinergias, realizar ensayos de exposición real y de laboratorio para observar los efectos de estos ácidos en la corrosión de objetos metálicos y, a partir de las conclusiones obtenidas en los apartados anteriores, se pretenden establecer los niveles de contaminación aceptables por vapores de ácido acético y fórmico en museos.

Las líneas de investigación de este estudio, por tanto, se enmarcan dentro de la “Ciencia de la conservación” y, en concreto, en la conservación del patrimonio metálico y su conservación preventiva frente al ataque de ácidos orgánicos.

Palabras clave:

Conservación preventiva, Ciencia de la Conservación, contaminación atmosférica, ácido acético, ácido fórmico, muestreo pasivo, corrosión, patrimonio cultural metálico.

ABSTRACT

One of the most important degradation agents in museums collections are the environmental pollutants: SO₂, NO, O₃, reduced sulfur compounds (SH, COS), and, in particular, volatile organic compounds (VOC), as well as relative humidity, light and temperature. Within the metal cultural heritage field, the appearance of corrosion products consisting of acetates and formates is typical in museums polluted atmospheres (showcases, storages, packaging, etc.). They are caused by the acetic and formic acid vapors presence which are emitted by woods used in showcases, displays and storages; silicones and another joints sealants products; lacquers and solvents, varnishes and paints.

Those corrosion problems can be avoided thanks to pollutants and atmospheric conditions control.

There are many ways to extract samples of these pollutants for evaluating its concentration but, basically, there are two main types: active sampling –requires an expensive and complex equipment, with constant maintenance-, and passive sampling –simple, quick and efficient-, which is the method used in this research. Palmes diffusion tubes have demonstrated to be an efficient passive sampling system with testable results. Exposition time is two weeks and, after this time, the filter is analyzed by ion chromatography.

The main objectives of this research are: To know the actual levels of pollution caused by these acids in museums and exhibitions in Spain, to evaluate its effects and synergies, to made actual exposure tests in laboratory to observe the effects of these acids in the metal artifacts corrosion and, from the conclusions reached in these previous paragraphs, it is intended to establish acceptable pollutions parameters for acetic and formic acids in museums.

Keywords:

Preventive conservation, Conservation Science, environmental pollution, acetic acid, formic acid, passive sampling, corrosion, metal cultural heritage.

RESUM

Un dels principals agents de degradació de les col·leccions en museus són els contaminants atmosfèrics: SO₂, NO, O₃, els compostos de sofre reduït (SH i COS) i, en particular, els compostos orgànics volàtils (COV), a més de la humitat relativa, la llum i la temperatura. Dins del patrimoni cultural metàl·lic, l'aparició de productes de corrosió compostos de acetats i format és típica dins d'atmosferes contaminades de museus (vitriures, magatzems, embalatges, etc.). Aquestes estan causades per la presència de vapors d'àcids acètic i fòrmic que, al seu torn, provenen de les emissions de les fustes usades en vitriures, expositors i magatzems, silicones i altres productes de segellat de juntures, laques i dissolvents, vernissos i pintures.

Aquests problemes de corrosió poden ser previnguts gràcies a un control dels contaminants, així com de les condicions atmosfèriques.

Hi ha múltiples maneres d'extreure mostres d'aquests contaminants per avaluar la seva concentració però, essencialment, es divideixen en dos tipus: mostreig actiu, que requereix un equip complex i car, amb un constant manteniment, i el mostreig passiu que és més senzill, ràpid i eficaç, que és el que s'ha fet servir en aquest estudi. Els tubs de difusió de Palmes han demostrat ser un sistema de mostreig passiu eficient i amb uns resultats contrastables. S'exposen durant un període de dues setmanes i, un cop transcorregut aquest temps, s'analitza el filtre mitjançant cromatografia iònica.

Els objectius d'aquest estudi són: conèixer les condicions reals de contaminació per aquests àcids en museus i exposicions a Espanya, avaluar els seus efectes i sinergies, realitzar assajos d'exposició real i de laboratori per observar els efectes d'aquests àcids en la corrosió d'objectes metàl·lics i, a partir de les

conclusiones obtingudes en els apartats anteriors, es pretenen establir els nivells de contaminació acceptables per vapors d'àcid acètic i fòrmic en museus.

Les línies d'investigació d'aquest estudi, per tant, s'emmarquen dins de la "Ciència de la conservació" i, en concret, en la conservació del patrimoni metàl·lic i la seva conservació preventiva davant l'atac d'àcids orgànics.

Paraules Clau:

Conservació preventiva, Ciència de la Conservació, contaminació atmosfèrica, àcid acètic, àcid fòrmic, mostreig passiu, corrosió, patrimoni cultural metàl·lic.

**DEFINICIÓN TERMINOLÓGICA Y OBJETIVOS
ARQUEOMETRÍA VS. CIENCIA DE LA CONSERVACIÓN**

La Arqueometría o Ciencia Arqueológica (*Archaeological Science*) se basa en la aplicación de técnicas científicas analíticas para la resolución de problemas arqueológicos e históricos (Montero et al., 2007). El hecho de que se parta de una cuestión arqueológica o histórica – o se llegue a ella-, es necesario para que esta metodología entre dentro de lo que se definiría como *Arqueometría*. Aunque parece que los límites de esta Ciencia están claros, más bien constituye ésta una especie de cajón de sastre en donde otros ámbitos científicos entran a jugar parte y en donde también se suelen confundir sus respectivas finalidades y objetivos. La revista *Archaeometry* (Pollard, et al.) ha sido la que ha ido sentando las bases de lo que se puede considerar Arqueometría y, desde 2008, se ha incluido un apartado de *Conservation Science* (Ciencia de la Conservación). El principal objeto de estudio de esta última es el bien cultural en sí y su objetivo es que perdure lo máximo en el tiempo, por lo que es un ámbito independiente de la Arqueometría. Con esto no se quiere decir que no puedan darse en una misma investigación, al contrario, pero la aplicación de técnicas de análisis en objetos arqueológicos puede tener diversos fines de estudio y no sólo ha de ser la resolución de una problemática histórica.

Es por ello que nuestra investigación se enmarca dentro de la Ciencia de la Conservación y, en especial, en el ámbito de la Conservación Preventiva, que pasaremos a definir en el siguiente apartado. Los objetivos de este estudio son:

- Conocer las condiciones reales de contaminación por ácido acético y fórmico en museos y exposiciones en España que alberguen colecciones de patrimonio cultural metálico, así como los parámetros ambientales que influyen directamente en el proceso de corrosión (humedad relativa, temperatura). Se buscará una distribución geográfica y tipológica de museos variada para cubrir un abanico amplio que permita contrastar los resultados según sus características.
- Realizar ensayos de exposición real en esos museos e instituciones con probetas de plomo y de cobre para evaluar los efectos de dichos ácidos en objetos metálicos.
- Realizar ensayos de laboratorio bajo condiciones controladas que simulen las existentes en museos y exposiciones, para estudiar los mecanismos de corrosión del cobre y del bronce (los metales predominantes del patrimonio cultural metálico), y del plomo (metal especialmente sensible a los ácidos orgánicos), en presencia de concentraciones reducidas de ácido acético y fórmico. También se pretenden estudiar las sinergias y anti-sinergias que se den

durante el proceso de exposición de las probetas metálicas a los ácidos orgánicos.

- Estudiar posibles materiales que sirvan para minimizar los efectos de los ácidos orgánicos dentro de las vitrinas de los museos, mediante ensayos controlados en laboratorio e in situ.

- A partir de las conclusiones obtenidas en los apartados anteriores, se pretenden establecer los niveles de contaminación aceptables por vapores de ácido acético y fórmico en museos, que sirvan a los profesionales de la conservación y restauración del patrimonio para asegurar la preservación de los objetos metálicos de sus colecciones.

LA CONSERVACIÓN: RESTAURACIÓN, CONSERVACIÓN CURATIVA Y CONSERVACIÓN PREVENTIVA

La Conservación son todas aquellas acciones que tienen como objetivo la salvaguarda del patrimonio cultural tangible, asegurando su accesibilidad a generaciones presentes y futuras (ICOM-CC Meeting, 2008). Este término general alberga varias medidas: la Restauración –basada en acciones directas sobre el bien cultural–, la Conservación curativa –su acción es relativamente directa porque su objetivo es el de frenar el deterioro–, y la Conservación preventiva –método indirecto–. Las medidas que se toman en el caso de esta última involucran solamente al contexto en el que se encuentra el bien cultural, por lo que no inciden directamente sobre éste. Un ejemplo de esto sería el control de las condiciones ambientales donde se encuentra el objeto, para minimizar el deterioro que pueda sufrir.

Existe, por tanto, un contexto en el que se encuentra el bien cultural, que puede influir positiva o negativamente en su conservación y en el que podemos intervenir para favorecer la preservación del objeto. Es en este contexto sobre

el que vamos a centrar nuestra investigación.

AMBIENTES DE INTERIOR: EL CASO DE LOS MUSEOS

LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS: ÁCIDO ACÉTICO Y FÓRMICO

Las atmósferas exteriores, a pesar de que son más difíciles de controlar que las interiores, han sido el principal objeto de estudio en el caso de los bienes culturales metálicos, ya que las concentraciones de contaminantes como el SO₂, NO₂ y el Cl-, son mayores y causan un deterioro más acelerado (Lalli, 2004). Otros factores de degradación que habría que tenerse en cuenta y que afectan en la degradación del patrimonio cultural, serían la radiación UV e IR, la colonización biológica, la humedad relativa, etc.

En ambientes de interior, los principales agentes de degradación de los metales son los contaminantes atmosféricos: SO₂, NO, O₃, compuestos de azufre reducido (SH y COS), los compuestos orgánicos volátiles (COV), además de la humedad relativa, la luz y la temperatura (Graedel et al., 1986; Brimblecombe, 1990; Otero et al., 1994; Rhyll-Svensden, 2006). Los ácidos orgánicos, a su vez, pueden causar corrosión a unas concentraciones tan bajas como las del SO₂ (Clarke y Longhurst, 1961), mientras que en ambientes de exterior las concentraciones de estos ácidos son mucho menores (Grosjean, 1989; Muller y McCrory-Joy, 1987).

Los ácidos orgánicos son compuestos orgánicos que se caracterizan por su acidez. De entre ellos destacan los ácidos carboxílicos que poseen un grupo carboxilo (-COOH), siendo unos de los ejemplos más destacados el ácido acético (CH₃COOH) y el ácido fórmico (HCOOH), que son los que estudiamos en esta investigación.

Los efectos corrosivos y de degradación cau-

sados por estos ácidos se conocen desde la Antigüedad. Un ejemplo de ello es la obtención del pigmento blanco de plomo, muy preciado en su época y que causó muchas intoxicaciones, que se fabricaba poniendo en un mismo recipiente plomo y vinagre –sin que entraran en contacto-, cubriéndolo y dejando que el ácido acético y CO_2 actuaran. Autores como Teofrasto (*De Lap*, 101), Dioscórides (*V*, 103), Vitruvio (*VII*, 12) y Plinio el Viejo (HN, *XXXIV*: 175), le dedican especial atención y explican cómo obtenerlo. En líneas generales, el metal de plomo con la intervención del ácido acético y CO_2 forma carbonato de plomo con hidróxido de plomo, que constituye el pigmento (Stevenson, 1955).

Las primeras evidencias que se encuentran en la literatura científica sobre la degradación de objetos en museos debido a la presencia de contaminantes atmosféricos datan del siglo XIX. La *enfermedad de Byne* fue descrita por el profesor Byne y consiste en la aparición de eflorescencias salinas de calcio debido a la reacción de un ácido orgánico con el carbonato de calcio (CaCO_3) del objeto en cuestión (Byne, 1899). Esta reacción da lugar a la formación de sales de calcio como el acetato de calcio ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$) (Simmons, Muñoz-Saba, 2005). Estas eflorescencias salinas aparecen en materiales calcáreos tales como conchas (Nichols, 1934; Tennent, Baird, 1985), marfil, huesos, huevos (Brokerhof, Bommer, 1996), etc., pero se han encontrado también en cerámicas (Boccia-Paterakis, 1990; Linnow, Halsberghe, Steiger, 2007), terracotas (Fitz-Hugh, Gettens, 1971), vidrio (Nockert, Wadsten, 1978; Robinet, et al., 2004), calizas (Gibson et al., 1997) y metales –que es el caso que nos ocupa-, además de afectar en la degradación de otros materiales como el papel (Dupont, Tétrault, 2000).

En cuanto al deterioro en metales causado por la presencia de ácidos orgánicos, diversos au-

tores a finales del XVIII, s. XIX y principios del XX, manifiestan su preocupación ante la corrosión formada en el plomo cuando se encuentra cerca de madera de roble, o también en el caso de este metal y el zinc, cuando están cerca de la acción de los vapores emitidos por la trementina o el aceite de lino (Watson, 1789; Merrick, 1874; Fritz, 1915; Donovan, Stringer, 1971).

Más específicamente, los primeros estudios sobre la contaminación en ambientes de interior provocada por los ácidos orgánicos, datan de los '50 y principios de los '60, aunque ya en los '30 hay alguna publicación sobre la influencia de estos ácidos en la aceleración de la corrosión en metales (Vernon, 1934; Dickinson, 1928), así como investigaciones para determinar la velocidad de corrosión del plomo en ambientes con ácido acético (Burns, Campbell, 1929). En un principio, la corrosión formada por la presencia de ácidos orgánicos se relacionó directamente con la "peste del bronce" –corrosión que aparece en el bronce en forma de picaduras y que está provocada por los cloruros-, pero se demostró que no era la causa principal, sino que influía acelerando el proceso de degradación (Evans, 1960; Vernon, 1934).

Los primeros ensayos realizados en laboratorio para relacionar las condiciones del medio con la presencia de ácido acético y su consecuente influencia en la corrosión de los metales, se hacen en los '60. Se logró determinar que para una humedad relativa (HR) menor del 75% y a unas concentraciones de ppm –partes por millón-, metales como el plomo, zinc, cadmio, acero y cobre, son muy vulnerables (Schikorr, 1961; Clarke, Longhurst, 1961). De hecho, el ácido acético puede causar corrosión en las mismas concentraciones que el dióxido de azufre y, dependiendo de la HR, los metales se verán más o menos afectados.

A partir de los '90, empiezan a aparecer publicaciones dentro del ámbito de los museos, en donde ya se toman medidas de conservación preventiva (HR, temperatura e iluminación) y son conscientes de que, según se va avanzando en las investigaciones, se va ampliando el conocimiento de todas las variables que pueden afectar a sus colecciones y los responsables de su conservación pueden protegerlas tomando en consideración dichas medidas. De hecho, estos estudios demuestran que a una HR de un 40% -valor que se suele aplicar a las colecciones de patrimonio cultural metálico- y a bajas concentraciones de ácido acético -lo que se considerarían unas concentraciones “reales” en museos, del orden de ppm y ppb -partes por billón-, se pueden observar velocidades de corrosión bastante significativas (Cano et al., 2009). Otro factor a tener en cuenta es que los experimentos que se estaban desarrollando con el ácido acético y fórmico eran de manera independiente, algo que realmente no reproduce la situación real en los museos pero que, aún así, permitió avanzar considerablemente en el conocimiento de las causas de degradación de sus colecciones. La primera investigación que aborda ambos contaminantes para evaluar sus efectos sinérgicos o anti-sinérgicos se desarrolla también en estos años, llegando a conclusiones bastante interesantes, como que en presencia de ambos ácidos se forma una pátina pasivante en el caso del plomo, causada por los productos de corrosión derivados de la presencia del ácido fórmico (Tétreault, 2004).

Con respecto a los valores límite en el caso de los ácidos orgánicos, han planteado mucha problemática porque son difíciles de establecer e, incluso, de definir. Se han probado diferentes nomenclaturas para determinar un estándar, que intentan asemejarse a los TLV -*Threshold Limite Value* o *Valores Limite Umbral*-, que sirven para el caso de la exposición de los seres humanos a contaminantes. Los términos que se fueron adoptando fueron los siguientes: ADC

-*Acceptable Damage Concentration*- (Brokerhof, van Bommel 1996), NOAEL -*Non Observable Adverse Effect Level*- (Tétreault, 1999), LOAEL -*Lowest-observed adverse effect level*- y NOAED -*No-observed adverse effect dosage*- (Rhyll-Svendsen, 2006), ALARA -*As Low as Reasonably Achievable*- (Glaznev, et al, 2009). La mayoría de éstos se basan en concentraciones, considerando sólo la masa del contaminante por unidad de volumen del aire, por lo que, en cierta forma, se ha preferido el uso de “dosis”, que tiene en cuenta más factores como el tiempo y la velocidad de deposición. Igualmente, se tendrían que considerar el resto de variables como la temperatura, la HR, el tiempo y propiedades de la medida en cada uno de estos estándares, puesto que éstas están en relación directa con la degradación provocada por los ácidos orgánicos.

Aún no se ha podido llegar a un acuerdo, ni en la nomenclatura, ni en los valores. Esto se debe a que, como hemos mencionado, es bastante complejo porque hay que continuar investigando en algunos puntos básicos como el control y las características del aire en los museos, las emisiones de los materiales que componen las vitrinas, las transformaciones y reacciones químicas que se dan en dichos espacios, la velocidad de deposición de los contaminantes en las piezas, los mecanismos de deterioro y los valores por debajo de los cuales los objetos estarían a salvo (Brimblecombe: 1998).

Estos ácidos proceden de muchas fuentes de emisión dentro de las atmósferas de interior, principalmente de los materiales usados en la construcción de las vitrinas, expositores y almacenes: maderas, siliconas, productos de sellado de juntas, lacas, disolventes, barnices, pinturas e, incluso, productos de restauración que han sido usados en las piezas metálicas. Básicamente, en el caso de las maderas, los mecanismos de reacción que se desencadenan para la emisión del ácido acético y fórmico son

diferentes -en el caso del acético se produce por la hidrólisis de la hemicelulosa y la emisión de ácido fórmico aún no se ha demostrado con seguridad su origen-, pero resulta indispensable la presencia de humedad relativa. Es decir, no sólo influirán las condiciones del medio en el que se encuentran los materiales usados en el mobiliario museístico en la emisión de dichos ácidos, sino también los procesos de fabricación y de curado de éstos. En línea generales, la concentración de ácido fórmico suele ser mucho menor que la de acético pero la degradación causada por ambos contaminantes es igual de considerable.

En el caso de los museos, existen diversos ambientes sobre los que podemos actuar para controlar ese deterioro: las salas, las vitrinas, los embalajes, los almacenes, etc. Todos estos ambientes tendrán unas condiciones determinadas que pueden -y deberían- estar bajo control.

MEDICIÓN DE LOS CONTAMINANTES

Los métodos de medición de contaminantes se basan en el “muestreo”, es decir, en extraer muestras representativas del medio para evaluar la concentración de éstos. Se pueden englobar en dos grandes apartados:

- **Muestreo activo**, exige un equipo complejo y caro, un cierto mantenimiento y un continuo volumen de aire, pero tiene la ventaja de que es un sistema rápido y los límites de detección son bastante bajos: 0,6-0,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para ácido fórmico y acético (Grzywacz y Tennent, 1994).

- **Muestreo pasivo**, cuyo equipo es muy simple y se basa en la difusión de los contaminantes del aire hacia un medio de adsorción o absorción, además es barato, pero tiene el inconveniente de que los límites de detección no son tan bajos como el anterior (13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el ácido fórmico y 44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el acético) y que el tiempo de exposición es relativamente más largo (Gibson, et al., 1997a).

En nuestro caso, el método usado es el del muestreo pasivo y, en concreto, los tubos de Palmes (Palmes, et al., 1976). Estos captadores funcionan mediante el proceso de difusión -primera ley de Fick-, en donde el flujo difusivo va de las zonas de mayor concentración a las de menor concentración, con una magnitud que es proporcional al gradiente de concentración. Fueron diseñados para la detección del NO_2 pero han sido usados para otros tipos de contaminantes atmosféricos como el H_2S , SO_2 , O_3 , NH_3 , ácidos orgánicos, etc. (Gibson, et al., 1997a, 1997b; Sekine, 2008; Bush, 2001; Krochmal, 1997; Geisling, 1982).

Su efectividad y resultados contrastables están demostrados pero hay que tener en cuenta varios factores:

- Las dimensiones del tubo han de tener una relación 1:10 en su área transversal (A) y longitud (L), para que tenga lugar el fenómeno de difusión y no se vea afectado por la convección. Las medidas más usadas en la literatura han sido de 7,1 cm (L) x 0,95 cm² (A) o 1,1 cm de \varnothing (Gibson, et al., 1997a y 1997b).

- La concentración de los contaminantes en el aire (C) se calcula mediante la ecuación basada en la primera ley de difusión de Fick, siendo el contaminante adsorbido proporcional a la concentración del mismo fuera del tubo (Gibson, et al., 1997a, 1997b).

[1]

C = Concentración del contaminante en el aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

M = Cantidad de contaminantes adsorbidos expresados en masa (μg)

L = Longitud del tubo de difusión (m)

D = Coeficiente de difusión del contaminante en el aire en condiciones normales (m^2/s)

A = Área transversal del tubo (m^2)

T = Tiempo de exposición (s)

• El coeficiente de difusión (D) es una constante y está establecido teóricamente para ambos contaminantes, aunque también se puede determinar experimentalmente y aplicar la ecuación de Hirschfeld et al. (Hirschfeld, Bird, Spatz, 1949; Chen, Othmer, 1962).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: MUESTREO Y CAPTADORES PASIVOS TUBOS DE PALMES

Como ya hemos mencionado, la técnica de muestreo pasivo que empleamos es la de los tubos de Palmes. Las medidas de los tubos que estamos usando en este estudio son de 7 cm de L por 0,8 cm de Ø interior, con un A de 0,50 cm². Los tubos son de polimetacrilato y se componen de dos tapones: uno de color blanco y el otro negro, para diferenciar el que se quita con respecto al que se queda colocado y que sirve para proteger el filtro (fig. 1). Éste es de papel de filtro, tiene un tamaño de 1 cm de Ø y está impregnado con 20 µl de 1 M de hidróxido potásico (KOH) y 10% de glicerina v/v.

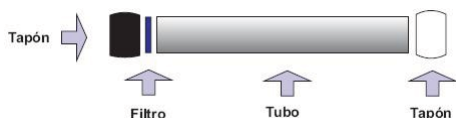


Figura 1.- Esquema explicativo de la composición del tubo de Palmes.

El filtro, por tanto, se encuentra protegido por uno de los tapones y se coloca este extremo en la parte superior de un soporte de metacrilato (fig. 2), disponiéndose el tubo boca abajo. En el momento de su emplazamiento en el soporte, se retira el tapón situado en el extremo inferior.

Los tubos se colocan por duplicado en las vitrinas, instalados en un mismo soporte de metacrilato que los mantiene a una distancia de ~ 0,8 cm entre ellos. Esto tiene como objetivo que los resultados entre ambos sean contrastables y tener en cuenta cierto margen de error.

Todos los tubos se marcan con un rotulador indeleble en su exterior usando una nomenclatura previamente estandarizada y diferenciando los duplicados mediante tubo A y tubo B.

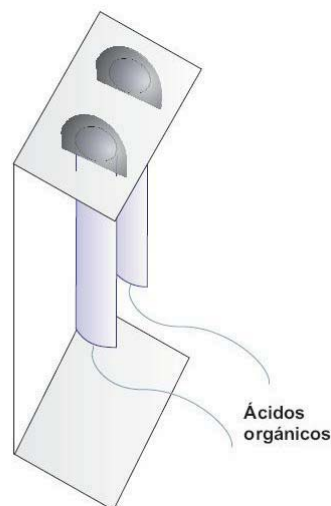


Figura 2.- Esquema de la disposición de los tubos en los soportes de metacrilato.

Los ácidos acético y fórmico que haya en el ambiente, reaccionan con el KOH, dando lugar al acetato potásico y formiato potásico, cuyos iones son identificables usando como técnica de análisis la cromatografía iónica.

Tras un periodo de exposición de dos semanas, el filtro se extrae del tubo y se realiza una extracción del analito con 10 ml de agua desionizada. Tras realizar el análisis cromatográfico, los resultados nos darán una concentración del analito a partir de la cual se obtiene la masa absorbida, expresada en µg, que es la masa que hay que aplicar a la ecuación de la concentración ya expresada [1].

PROBETAS DE PLOMO Y COBRE

Las probetas metálicas se colocan en las mismas condiciones de humedad relativa, temperatura y contaminación en donde estarán colocados los tubos de Palmes. El principal ob-

jetivo es el de poder correlacionar la corrosión y el deterioro sufrido por las probetas metálicas con los valores ambientales del medio.

Las probetas de plomo (Pb) y cobre (Cu) tienen unas dimensiones de 5 x 2 cm, y 0,1 cm de grosor para el Cu y 0,2 para el Pb. Ambas son de una pureza comercial y se han preparado de la siguiente forma:

- Las probetas de Cu, se limpian con etanol y se lijan con lijas de 350, 600 y de 2/0, aclarándose después en agua desionizada en baño de ultrasonidos y se desengrasan con acetona.

- Las probetas de Pb, se limpian también con etanol, se lijan con lijas de 350, 600 y 1200 bajo chorro continuo de agua, se aclaran en agua desionizada y se desengrasan con acetona.

Como en el caso de los tubos, todas las probetas se marcan con una nomenclatura ya establecida y que hace referencia al lugar de exposición y diferencia a las dos que están expuestas por duplicado. Antes de colocarse las probetas, se pesan cada una de ellas para poder efectuar después del periodo de exposición los ensayos gravimétricos.

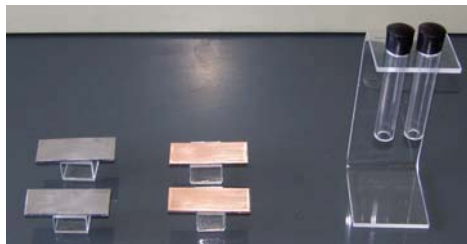


Figura. 3.- Fotografía de la disposición y exposición de los tubos de Palmes y las probetas metálicas en las vitrinas.

Las probetas de Cu y Pb se colocan por duplicado en las vitrinas o lugares seleccionados, mediante unos soportes de metacrilato que

ayuda a que queden paralelos a la superficie de la vitrina (fig.3). Estas probetas quedan agarradas por los brazos de metacrilato y suspendidas, dejando que el aire circule entre el metal y la zona de apoyo del metacrilato con la superficie.

El tiempo de exposición es de cuatro semanas mínimo, ya que se presupone que el medio no será tan sumamente agresivo como para que, en dos semanas, se puedan desarrollar los suficientes productos de corrosión para que puedan ser detectados.

Todas las probetas se pesan, como ya hemos mencionado, recién lijadas -antes de comenzar el periodo de exposición-, y tras su exposición en las vitrinas. Se emplea una balanza analítica digital. Mediante medidas gravimétricas se determina la velocidad de corrosión tras su exposición, y los productos de corrosión se caracterizan por medio de técnicas electroquímicas, difracción de rayos X -cuando la cantidad de productos lo permitan-, XPS -espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X-, y SEM-EDX -microscopía electrónica de barrido y análisis mediante espectroscopía de energía dispersiva por rayos X-.

MUSEOS: EL OBJETO DE ESTUDIO Y CONCLUSIONES

Los museos con los que estamos colaborando para esta investigación tienen una distribución geográfica bastante amplia y en sus colecciones cuentan con patrimonio cultural metálico de lo más variado (como se puede comprobar en la figura 4).

Una vez empezada a recopilar la información de los museos, se ha creado una base de datos en donde se recoge información sobre

- las características del museo (ubicación, tipo de museo, colección, piezas),
- las medidas de Conservación pre-



Figura 4.- Mapa de distribución geográfica de los museos que colaboran en la investigación.

venta que se siguen en él (porcentajes máximos y mínimos de HR, temperaturas máximas y mínimas, control de contaminantes),

- se solicita información sobre las piezas que puedan sufrir un proceso de deterioro producido por la presencia de ácidos orgánicos, su restauración, el tiempo de exposición en la vitrina, etc.

- las características de las vitrinas o lugares que se hayan seleccionado para exponer los captadores pasivos y las probetas metálicas,

- documentación fotográfica.

Aunque ya se ha empezado a trabajar en algunos de estos museos, todavía no se han llegado a unas **conclusiones** definitivas, pero hay algunos puntos que podemos destacar como conclusiones provisionales:

- No existe ninguna publicación o estudio sobre las emisiones de ácidos orgánicos en museos en España, ni hay casi publicaciones de conservación preventiva ni de control de

ácidos dentro de estos lugares.

- Aún no se han definido esos límites o “dosis” reales de contaminantes para que los profesionales dedicados a la conservación y restauración puedan tenerlos en cuenta para proteger sus colecciones.

- Se desconocen muchos de los mecanismos de corrosión que se desencadenan y cómo actúan tanto el ácido acético como el fórmico. Además, hay muchas variables que pueden causar la liberación de dichos ácidos de la madera pero no se sabe cómo tienen lugar y cómo le afecta a la madera el ambiente exterior para que emita más o menos concentraciones.

- Existe una gran preocupación entre los responsables de conservación de museos por los efectos de los ácidos orgánicos en la conservación de sus colecciones de patrimonio metálico.

- Se ha demostrado la presencia de estos ácidos en las colecciones de museos españoles y los consecuentes problemas de co-

rrosión que ocasionan.

- El uso de los tubos de Palmes y las probetas metálicas resultan ser unos métodos muy eficaces para la medición de ácidos orgánicos, y la determinación de la degradación que pueden éstos causar, además de aceptables y estéticamente adecuados, desde el punto de vista de los museos.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer al director de mi tesis, el Dr. Emilio Cano, todo el apoyo y conocimientos que me brinda, además de participar activamente en esta investigación. También, agradecer al CSIC la beca Jae-Pre concedida. Por último, dar las gracias a todos los museos que están participando en este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

BOCCIA-PATERAKIS, A. (1990). A preliminary study of salt efflorescence in the collection of the ancient Agora, Athenes, Greece, en *9th Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation*, ICOM: Dresden.

BRIMBLECOMBE, P. (1990). The composition of Museum Atmospheres. *Atmospheric Environment* 24B, 1-8.

BRIMBLECOMBE, P. (1998). Thresholds and damage, en *Indoor Air Pollution: Detection and Mitigation of Carbonyls. Presentation, Abstracts and Additional Notes: Glasgow 1998*, L. Gibson, ed. (Ámsterdam: Intituut Collectie Nederland (ICN)).

BROKERHOF, A.W. y BOMMEL, M.V. (1996). Deterioration of calcareous materials by acetic acid vapour: A model study, en *11th Triennial Meeting ICOM Committee for Conservation*. pp. 769-775, ICOM: Edimburgo.

BURNS, R.M. y CAMPBELL, W.E. (1929). 55th General Meeting. *Am. Electrochemical Soc.*, 271.

BUSH, T., et al. (2001). Validation of nitrogen dioxide diffusion tube methodology in the UK. *Atmospheric Environment* 35, 289-296.

BYNE, G. (1899). The corrosion of shells in cabinets. *Journal of Conchology* 9, 172-178

CANO, E., et al. (2001). Study of the effect of acetic acid vapor on copper corrosion at 40% and 80% Relative Humidity. *Journal of the Electrochemical Society* 148, B431-B437.

CLARKE, S.G. y LONGHURST, E.E. (1961). The corrosion of metals by acid vapours from wood. *Journal of Applied Chemistry* 11, 435-443.

CHEN, N.H. y OTHMER, D.F. (1962). New Generalized equation for gas diffusion coefficient. *Journal of Chemical & Engineering Data* 7, 37-41.

DICHINSON, F. (1928). *Journal Institute of Metals* 39, 280.

DIOSCÓRIDES, De materia medica, V, 103.

DONOVAN, P.D. y STRINGER, J. (1971). Corrosion of metals and their protection in atmospheres containing organic acid vapours. *British Corrosion Journal* 6, 132-138.

DUPONT, A.L. y TÉTREAULT, J. (2000). Cellulose degradation in an acetic acid environment. *Studies in Conservation* 45, 201-210.

EVANS, U.R. (1960). *The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications* (Londres: Edward Arnold LTD.)

- FITZHUGH, E.W. y GETTENS, R.J. (1971).** Calcite and other efflorescent salts on objects stored in wooden museum cases, en *Science and Archaeology*, BRILL, R.H. (ed.). (Cambridge: The MIT Press), pp. 91-102.
- FRITZ, F. (1915).** *Z. angew. Chem* 18, 272.
- GEISLING, K.L., et al. (1982).** A passive sampling device for determining formaldehyde in indoor air. *Environment International* 8, 153-158.
- GIBSON, L.T., et al. (1997a).** A diffusion tube sampler for the determination of acetic acid and formic acid vapours in museum cabinets. *Analytica Chimica Acta* 341, 11-19.
- GIBSON, L.T., et al. (1997b).** Determination of acetic acid and formic acid vapour concentrations in the museum environment by passive sampling. *Analytica Chimica Acta* 341, 1-10.
- GIBSON, L.T., et al. (1997).** Characterisation of an unusual crystalline efflorescence on an Egyptian limestone relief. *Analytica Chimica Acta* 337, 151-164
- GLAZNEV, I., et al. (2009).** ARTIC-1: a new humidity buffer for showcases. *Studies in Conservation* 54, 133-148.
- GRAEDEL, T.E., MC-CRORY-JOY, C. y FRANEY, J.P. (1986).** Potential corrosion of Metals by atmospheric organic acids. *Journal of the Electrochemical Society* 133, 452-453.
- GROSJEAN, D. (1989).** Organic acids in Southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes. *Environmental Science&Technology* 23, 1506-1514.
- GRZYWACZ, C. y TENNENT, N.H. (1994).** Pollution monitoring in storage and display cabinets: carbonyl pollutant levels in relation to artifact deterioration, en *Preventive Conservation Practice, Theory and Research* (A. Roy y P. Smith, eds.). pp. 164-170, IIC: Ottawa.
- HIRSCHFELDER, J.O., BIRD, R.B. y SPOTZ, E.L. (1949).** The transport properties of gases and gaseous mixtures II. *Chemical Revue* 44 44, 205-231.
- ICOM-CC. 2008.** 15 Conferencia Trienal del ICOM-CC en Nueva Delhi (La India). Resolución terminológica obtenida en mayo de 2010 en <http://www.icom-cc.org/54/document/icom-cc-resolucion-terminologia-espanol/?id=748>
- KROCHMAL, D. y KALINA, A. (1997).** A method of nitrogen dioxide and sulphur dioxide determination in ambient air by use of passive samplers and ion chromatography. *Atmospheric Environment* 31, 3473-3479.
- LALLI, C. 2004.** *L'impatto ambientale sulle opere d'arte esposte all'aperto e problema di degrado*, en LETARDI, P. y CUTUGNO, G. (eds.), Monumenti in bronzo all'aperto. Esperienze di conservazione a confronto, (pp. 59-68). Florencia: Nardini.
- LINNOW, K., HALSBERGHE, L. y STEIGER, M. (2007).** Analysis of calcium acetate efflorescences formed on ceramic tiles in a museum environment. *Journal of Cultural Heritage* 8, 44-52.
- MERRICK, J.M. (1874).** *Journal Chemical Society* 27, 1188.
- MONTERO, I., et al. (2007):** Arqueometría: Cambios y tendencias actuales, en *Trabajos de Prehistoria*, 64, nº 1, 23-40.
- MULLER, A.J. y MCCRORY-JOY, C. (1987).** "Chromatographic analysis of copper patinas formed in the atmosphere". Corrosion

Science 27, 695-701.

NICHOLS, J.R. (1934). Deterioration of shells when stored in oak cabinets. *Journal of the Society of Chemical Industry* 53, 1077-1087.

NOCKERT, M. y WADSTEN, T. (1978). Storage of Archaeological Textile finds in sealed boxes. *Studies in Conservation* 23, 38-41

OTERO, E., et al. (1994). Characterization of corrosion product on chalcographic copper plates after 200 years exposure to indoor atmospheres. *Werkstoffe und Korrosion* 45, 387-391.

PALMES, E.D., et al. (1976). Personal sampler for nitrogen dioxide. *American Industrial Hygiene Association Journal* 37, 570-577.

PLINIO EL VIEJO, Historia Natural, XXXIV, 175 **POLLARD, M., et al. (Eds.). (2008):** *Archaeometry*. Oxford: Wiley-Blackwell.

ROBINET, L., et al. (2004). A Raman spectroscopic study of pollution-induced glass deterioration. *Journal of Raman Spectroscopy* 35, 662-670.

RYHL-SVENDSEN, M. (2006). Indoor air pollution in museums: prediction models and control strategies. *Reviews in Conservation* 7, 27-41.

SCHIKORR, G. (1961). Über die Korrosion von Metallen in hölzernen Gehäusen. *Werkstoffe und Korrosion* 12, 1-10.

SEKINE, Y., et al. (2008). "Development of highly sensitive passive sampler for nitrogen dioxide using porous polyethylene membrane filter as turbulence limiting diffuser". *Atmospheric Environment* 42, 4079-4088.

SIMMONS, J.E. y MUÑOZ-SABA, Y. (2005). *Cuidado, manejo y conservación de las colecciones biológicas* (Universidad Nacional de Colombia).

STEVENSON, L.G. (1955). On the meaning of the words cerussa and psimithium (psimythion). *Journal of the History of Medicine and Allied Sciences* X, 109-111.

TENNENT, N.H. y BAIRD, T. (1985). The deterioration of mollusca collections: identification of shell efflorescence. *Studies in Conservation* 30, 73-85.

TEOFRASTO, *De Lapidibus*, 101.

TÉTREAULT, J., et al. (2004). Corrosion of Copper and Lead by Formaldehyde, Formic and Acetic Acid Vapours. *Studies in Conservation* 48, 237-250.

VERNON, W.H.J. (1934). Basic copper carbonate and green patina. *Journal of the Chemical Society*, 1853-1859.

VITRUVIO, *De Architectura*, VII, 12.

WATSON, R. (1789), *Chemical Essays*, 365.