

ESTUDIO ANALÍTICO PARA LA INTERVENCIÓN DE UN GRUPO ESCULTÓRICO EN LATÓN DEL SIGLO XV: *SAN MARTÍN Y EL POBRE*

Vicente Amigó Borrás
Catedrático del Departamento de Ingeniería
Mecánica y de Materiales de la
Universidad Politécnica de Valencia
yamigo@mcm.upv.es
Enriqueta Cebrián Alonso
Restauradora
enriquetacebrian@yahoo.es

INTRODUCCIÓN

El grupo escultórico, atribuido a Pieter de Beckere, fue encargado en Flandes por Vicent Penyarroja en 1494, para ser situado sobre la puerta mayor de la iglesia valenciana de su advocación. Constituye una de las piezas más significativas de la escultura flamenca en España. Esta formado por cuarenta piezas de latón ensambladas al modo de los talleres de Tournai y pesa 1461 Kg. (**Figura 1**).

El motivo que ha impulsado el estudio analítico del *San Martín y el Pobre*, es la necesidad de someter la obra a una intervención conservativa que contemple la limpieza, estabilización y protección del metal, que todavía no se ha llevado a cabo. La única intervención reciente sobre ella ha sido el lavado de la superficie con agua desionizada, con la finalidad de eliminar el guano de paloma que la cubría, para presentarla en una exposición. Las estatuas fueron bajadas de la hornacina en la que habitualmente se encuentran y trasladadas al Museo de Bellas Artes de Valencia, momento que se reveló idóneo para la observación directa de las mismas, la descripción de las alteraciones, la realización de gráficos y la obtención de cuantos datos fueran necesarios para la preparación del estudio analítico.

ESTUDIO PRELIMINAR DEL ESTADO DE CONSERVACIÓN

La obra aparecía visiblemente afectada por un grueso estrato de guano de paloma y de polvo, depositado sobretudo en los planos horizontales y en su mitad superior, bajo el cual se apreciaban fenómenos de corrosión de distinta morfología (**Figura 2**). En la superficie del metal se observaban erosiones por usura, debidas probablemente a las antiguas limpiezas a las que fue sometida, que comportaban un bruñido del metal pero no una estabilización y protección del mismo, lo que producía a corto plazo corrosiones más irregulares. En el lomo del caballo era evidente un aumento de la porosidad y un incipiente fenómeno de disgregación. Algunos elementos de anclaje no originales se mostraban poco fiables, ya que habían perdido su funcionalidad. Respecto a las alteraciones propias de la técnica de ejecución, podemos citar nuevamente la porosidad, propia de las fundiciones en latón del siglo XV en Flandes y los grandes defectos de

colada, reparados mediante injertos en forma de plaqueta, embutidos y soldados.

A partir del examen visual el primer paso fue la elaboración de la documentación gráfica, apoyada en dibujos descriptivos del objeto, para tener una primera visión rápida y global de la posición y extensión de las alteraciones macroscópicas. (**Figura 3**) Al mismo tiempo se inició la búsqueda de documentación bibliográfica acerca de los análisis y procesos de restauración, realizados sobre otros monumentos en latón de la misma época y ámbito geográfico.

Además del estudio de las alteraciones, una de las mayores incógnitas planteadas fue la caracterización de la aleación y el estudio de la técnica de fundición; pero sobre todo comprender las características del tipo de pátina subyacente a los estratos de corrosión y la composición química de los mismos, cuestiones clave para saber donde detener la limpieza.

Para planear adecuadamente las fases de estudio posteriores, la documentación gráfica preliminar se realizó sobre la base del siguiente esquema:

1. DESCRIPCIÓN DE LAS ALTERACIONES MACROSCÓPICAS			
MORFOLOGÍA CORROSIÓN	DEPÓSITOS SUPERFICIE	CONDICIONES SUPERFICIE	CONDICIONES ESTRUCTURALES
Uniforme	Guano, polvo	Erosión	Fisura
Localizada	Costra dendrítica	Disgregación	Pérdida
Selectiva	Incrustación		Separación elementos
2. TÉCNICA			
FUNDICIÓN	EN FRIO	ENSAMBLAJE	SUPERFICIE
Número piezas	Metal batido	Tornillos	Punzonado
Soldaduras	Metal laminado	Pernos	Cincelado
Señales árbol		Pletinas	Burilado
Injertos reparación			
Varillas hierro			
Barras núcleo			
3. CAMPAÑA ANALÍTICA			
Toma muestras			

PREPARACIÓN DEL ESTUDIO ANALÍTICO

Objetivos

En el momento de la organización de la campaña analítica se procuró que los objetivos fueran muy precisos y que la correcta preparación facilitara la interpretación posterior de los resultados. En el caso que nos ocupa era importante conocer:

- La composición de la aleación primaria y secundaria.
- El estado de conservación de la estructura de la aleación.
- La identificación de los productos de corrosión y de los depósitos de superficie para determinar las causas de alteración, escoger el

método de limpieza, el tratamiento de inhibición y proponer las condiciones para la conservación preventiva.

Técnicas analíticas

Globales, no destructivas :

-Observación a través de lupa estereoscópica montada sobre brazo articulado para el estudio en detalle de la superficie del metal, la morfología de las alteraciones y la toma de muestras.

Puntuales, destructivas:

-Observación al microscopio metalográfico.

-Observación al microscopio electrónico (SEM) con análisis de la composición del metal, la pátina y los productos de corrosión.

-Difracción de rayos X (XRD) para el estudio de la composición mineralógica de los productos de corrosión.

Toma de muestras

Muestras totales: Consisten en la toma en un único fragmento de todos los estratos que interesa analizar desde la superficie al cuerpo metálico. Se han tomado las mínimas imprescindibles, en lugares secundarios que no afectan a la lectura de la obra. Miden 6 mm² aproximadamente y se han extraído mediante una pequeña herramienta diamantada, accionada por un micromotor con control de velocidad.

Muestras selectivas: El criterio para discriminarlas se ha basado en las diferencias cromáticas de los productos de corrosión más o menos pulverulentos. El método de extracción ha sido mediante la utilización de un bisturí, con el auxilio de la lupa estereoscópica.

Descripción de las muestras

Las muestras han sido numeradas, descritas, conservadas en cápsulas y debidamente etiquetadas, así como documentadas gráficamente.

SMT/1 Producto de corrosión de la superficie, de color verde.	SMT/7 Metal primario de fundición de la estatua del pobre.
SMT/2 Producto de corrosión de la superficie, de color verde.	SMT/8 Metal primario de fundición de la estatua de San Martín.
SMT/3 Producto de corrosión de la superficie, de color verde.	SMT/9 Metal primario de fundición del caballo
SMT/4 Depósito del interior de la estatua de San Martín.	SMT/10 Metal primario laminado en frío del collarín.
SMT/5 Metal secundario del interior de la estatua de San Martín.	SMT/11 Metal primario batido en frío de las plumas.
SMT/6 Producto de corrosión de la superficie, de color verdi-gris.	SMT/12 Metal secundario de las plumas.

ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS EN SUPERFICIE

De los diferentes productos superficiales encontrados puede analizarse tanto su composición química como la distribución de las fases, o estructuras cristalinas, presentes que pueden indicarnos la naturaleza de estos productos y por tanto de su posible formación en el tiempo, por lo que puede suministrar una valiosa información de cómo actuar sobre estos mismos depósitos.

Estos análisis se apoyan fundamentalmente en la determinación de fases mediante difracción de rayos X y su composición química mediante microanálisis por energías dispersivas de rayos X tanto de los polvos de contaminación superficial extraídos como de los mismos depósitos en la superficie de las muestras metálicas.

ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Mediante el análisis por difracción de rayos X (XRD) puede caracterizarse la estructura cristalina de las diferentes fases presentes en los materiales. Al utilizarse la técnica de difracción de polvos, ésta puede aplicarse principalmente para el análisis de los depósitos superficiales o los productos de corrosión formados por las condiciones climáticas ambientales en el tiempo. Mediante la difracción de rayos X se obtienen las distancias entre los planos atómicos de máxima densidad correspondientes a los compuestos mayoritarios, y con ellas puede evaluarse cualitativamente la distribución de fases cristalinas en el material. Además, mediante la intensidad registrada de rayos X puede cuantificarse, aunque de forma aproximada, la proporción de las fases presentes así como el tamaño de los cristales y las tensiones internas en los mismos, lo que puede suministrar una amplia información sobre el depósito obtenido.

La aplicación de esta técnica resulta fundamental para la discriminación de las diferentes fases presentes, pero su aplicación no resulta sencilla debido fundamentalmente a dos causas: la primera por la cantidad de fases distintas que pueden aparecer, que complican enormemente el espectro de difracción; y la segunda por la escasa cantidad de muestra homogénea, en muchos de los casos, que no permite una clara diferenciación de la señal con respecto al barrido de fondo a no ser que la estructura detectada esté presente en cantidades notables, por lo que la aplicación para el análisis de compuestos minoritarios resulta difícil.

ANÁLISIS POR ENERGÍAS DISPERSIVAS DE RAYOS X

Mediante el microscopio electrónico de barrido, SEM, puede obtenerse amplia información de la morfología de las partículas superficiales y de su composición química, aún debiendo considerar este análisis como semicuantitativo (**Figura 4**). También el análisis de la propia superficie del metal de la escultura puede proporcionarnos una información semejante con la peculiaridad de tratarse de la propia

costra superficial adherida al metal y por tanto con información del recubrimiento superficial y del propio metal base

ESTUDIO METALOGRAFICO

La caracterización del material base de la fundición de la escultura es de gran importancia, tanto para obtener la composición química de la misma como para analizar su estructura metalográfica que nos pueda indicar la calidad en el procesado del material así como nos permita obtener los indicios necesarios para evaluar los productos de corrosión superficial que pudieran haberse formado.

La observación metalográfica se realiza, con un microscopio metalográfico Nikon Microphot FX, de una pequeña muestra extraída mediante corte con micromuela de carburo de silicio en el momento de recogida de las muestras. Las muestras, previo a su observación, deben ser preparadas metalográficamente mediante su inclusión en caliente en una resina de PMMA (polimetacrilato de metilo), o incluidas en frío en una resina base epoxi, y desbastada con papeles de esmeril de 240, 600 y 1200 granos respectivamente, para ser finalmente pulida con pasta de diamante de 1 y 0,25 μm en pasadas sucesivas. Tras la observación en estado de pulido, la muestra es atacada con una solución alcohólica de ácido clorhídrico y cloruro férrico (120 ml etanol + 30 ml de HCl + 10 g de FeCl_3).

La microestructura general observada en las diferentes muestras corresponde a granos monofásicos equiaxiales de aleación de cobre, de unas 80 μm de diámetro equivalente, con abundante formación de precipitados en borde de grano, procedentes de la formación de la microestructura por solidificación (**Figura 5**).

El análisis químico de los componentes de la aleación se ha realizado por energías dispersivas de rayos X (EDX) de elementos ligeros, que puede considerarse una potente herramienta para realizar análisis cualitativos y semicuantitativos, debiendo señalar dos importantes limitaciones. La primera de ellas referente a la sensibilidad del detector que analiza sólo elementos químicos a partir del elemento 6, carbono, aunque su precisión no es significativamente importante hasta el elemento 13, sodio. La interacción de los electrones en la materia, fundamento del análisis, se realiza hasta profundidades de algunas micras, lo que emborrona o enmascara de alguna manera los resultados al proporcionar cuantificaciones no sólo de lo que podemos ver en ese momento en el microscopio electrónico de barrido, sino también del material subyacente en esa zona, complicando de alguna manera la interpretación de los resultados. Esta microsonda de análisis de la casa Link, modelo ISIS, está acoplada a un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo 6300, mediante el cual se han obtenido las imágenes de electrones secundarios y retrodispersados que se presentan en el trabajo.

A pesar de estas limitaciones se ha obtenido una composición muy semejante en las diferentes muestras analizadas encontrando una composición básica correspondiente a un latón α con un contenido

medio en Zn del 20%, que presenta un intervalo de solidificación entre los 1022 y los 1000°C (**Figura 6**).

Además se aprecia un contenido cercano al 2% de plomo en la aleación que además de facilitar en parte la colabilidad de la misma mejora principalmente el desbastado y pulido final de su superficie. Sin embargo, esta composición no responde a la descrita para las piezas de bronce de la misma época, que aparecen en la bibliografía consultada, en las que se aprecian contenidos inferiores de zinc pero muy superiores, cercanos al 15%, de plomo y hasta un 3% de estaño, inexistente en nuestro caso. La aleación prácticamente responde a una aleación sencilla de cobre con 20% de Zn y 2% de Pb, que por otra parte muestra una gran homogeneidad en su distribución.

La distribución de los elementos representados en los mapas de distribución elemental (**Figura 6**), muestran la ubicación del plomo mayoritariamente en el borde de grano segregado por su baja solubilidad en el cobre, junto a un contenido despreciable de silicio. El grano en sí, monofásico, es muy uniforme en su composición tal como refleja tanto el mapa de distribución elemental como los análisis puntuales realizados. En la superficie del metal no se aprecia efectos notables de corrosión excepto en las plumas del santo que presenta la típica corrosión selectiva o descincificación del latón, en la cual tras la disolución de la aleación se produce una precipitación del cobre mientras el cinc es eliminado disuelto en el electrolito, formándose con ello una estructura esponjosa de cobre. Los análisis realizados en las costras adheridas a las muestras de metal base muestran una presencia muy importante de óxidos y/o carbonato cálcico principalmente, pues el resto de cationes aparece en contenidos muy minoritarios.

INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

Los análisis metalográficos han confirmado que se trata de un latón, formado básicamente por una aleación de un 78% de cobre, un 20% de zinc y un 2% de plomo. Su distribución es bastante homogénea y en las muestras analizadas no se han detectado alteraciones en su estructura, exceptuando la muestra SMT/11, correspondiente a las plumas, compuesta por un latón con un 35% de zinc, más próximo a los latones actuales y que presenta corrosión selectiva que ha disuelto el zinc. El resultado es una estructura de apariencia esponjosa al microscopio y en la observación directa de la pieza se detecta su extrema fragilidad.

Como sabemos por las fuentes consultadas, el acabado en superficie de las obras de latón fundidas en el siglo XV en Flandes, era el bruñido hasta el brillo oro. En el caso del *San Martín y el Pobre* este trabajo estuvo facilitado por el 2% de contenido en plomo. La observación directa y los resultados de las técnicas analíticas empleadas, corroboran la ausencia de una pátina artificial obtenida por ataque químico del metal, como ocurre en los acabados estéticos de los latones y bronce de otras épocas y ámbitos geográficos. En este caso la pátina es el recubrimiento químico natural, que el metal se ha

creado para autoprotgerse de los agentes atmosféricos. Es de una apariencia homogénea y compacta, está constituida por una capa de óxidos de cobre estables, íntimamente ligada a la superficie.

Será muy importante en el momento de la limpieza distinguir la pátina, que deberemos respetar, del estrato formado por los depósitos de superficie y los productos de corrosión inestables, que deberemos eliminar. Los análisis nos indican que este último está formado, principalmente, por óxidos de cobre y de zinc de apariencia pulverulenta, carbonato cálcico y en menor medida sulfuros, cloruros y partículas de sílice. Los cloruros, aunque no significativos, están presentes en la muestra SMT/1 que corresponde a la zona señalada en la documentación gráfica como afectada por una disgregación incipiente. El origen de estos depósitos y productos de corrosión debemos buscarlo en la acción ácida del guano de las palomas, en los contaminantes aportados por la combustión de hidrocarburos fósiles, fruto del tráfico rodado frente a la fachada de la Iglesia de San Martín, y en las partículas de tierra y polvo atmosférico que el viento transporta.

CONCLUSIONES

La intervención se basará en criterios puramente conservativos, sometida a los principios de respeto a los valores históricos y estéticos del objeto. Deberá contemplar las fases de limpieza, estabilización y protección. Los mejores resultados en la limpieza se obtendrán mediante la combinación de métodos mecánicos y químicos que respeten la pátina, entendida como la transformación que la materia sufre a lo largo del tiempo, irreversiblemente ligada a la 'piel' del objeto y que no constituye una degradación. La estabilización y la protección del metal son necesarias después del proceso de limpieza, para no dejar el objeto expuesto nuevamente a los ataques de sustancias que puedan desencadenar futuros mecanismos de corrosión. Estas dos últimas fases fueron descuidadas en las antiguas intervenciones, practicadas en algunos casos por maestros armeros, que frotaron el metal en busca del dorado, pero dejaron la superficie desnuda y expuesta a una corrosión descontrolada. Una intervención integral en la fachada que contemple el saneamiento de la hornacina, además de la instalación de un sistema invisible antipalomas y un mínimo mantenimiento que evite la acumulación del polvo, son las recomendaciones de conservación preventiva, que podrían favorecer la vuelta del *San Martín y el Pobre* al lugar donde siempre estuvo expuesto y para el cual se creó.

BIBLIOGRAFÍA

ASM INTERNATIONAL, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, Ohio (USA), 1990 (Metals Handbook, 2).

DE RUETTE, M. *et al.*, «Étude technologique des dinanderies coulées. L'œuvre de Renier van Thienen et la restauration du Chandelier

Pascal de Léau (1483)», *Bulletin Institut Royal du Patrimoine Artistique*, Bruxelles, 1993, XXV, p. 171-210.

DE RUETTE, M. *et al.*, «Étude technologique des dinanderies coulées. L'oeuvre de Guillaume Lefèvre (synthèse)», *Bulletin Institut Royal du Patrimoine Artistique*, Bruxelles, 1988/89, XXII, p. 104-160.

DAVIS, J.R. (ed.), *ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys*, ASM International, Ohio (USA), 2001.

GAVARA PRIOR, J. J., «San martín y el pobre», *La clave flamenca en los primitivos valencianos*, Valencia, 2001, Conselleria de Cultura i Educació. Generalitat Valenciana, p. 328-333.

ROBERTS, A. M., «The tomb of Mary of Burgundy», *The Art Bulletin*, London, 1987, part 71, p. 395-400.

VANDEVIVERE, I., «Le mobilier liturgique en laiton fondu dans les anciens Pays-Bas méridionaux. Précisions technologiques», *Bulletin Institut Royal du Patrimoine Artistique*, Bruxelles, 1966, IX, p. 170-180.

Vicente Amigó Borrás, Puçol (Valencia) 1956. Doctor Ingeniero Industrial Metalúrgico. Catedrático de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia. Ha impartido más de 20 cursos de materiales desde su incorporación a la Universidad en 1981. Ha publicado 15 artículos en revistas internacionales y participado en más de 60 comunicaciones en congresos nacionales e internacionales.

Enriqueta Cebrián Alonso, Puçol (Valencia) 1960. Licenciada en Bellas Artes, Universidad Politécnica de Valencia. Titulada en restauración, Istituto Italiano per l'Arte, l'Artigianato e il Restauro de Roma. Seleccionada para el 12th International Course of Stone Conservation, ICCROM/UNESCO en Venecia. Ha sido profesora en l'Escola Superior de Conservació i Restauració de Béns Culturals de Catalunya. Ha trabajado como restauradora en el Museu Nacional d'Art de Catalunya y en el Museu de Belles Arts de Valencia.

PIES DE FOTO

Fig. 1 Imagen general del grupo escultórico después del lavado con agua desionizada. Fotografía: Paco Alcántara.

Fig. 2 Detalle del guano, el polvo y los productos de corrosión que cubrían la superficie.

Fig. 3 Gráfico de los depósitos en superficie y de la morfología de la corrosión en el caballo.

Fig. 4 Morfología del polvo correspondiente a la muestra SMT/1 con los diferentes espectros de energías dispersivas obtenidos en cinco puntos distintos y su cuantificación.

Fig. 5 Microestructura de las diferentes muestras analizadas en el grupo escultórico. a) Muestra SMT/5. b) Muestra SMT/8. c) Muestra SMT/9. d) Muestra SMT/10.

Fig. 6 Microestructura del metal del cuerpo principal del San Martín, SMT/7. Imagen de electrones secundarios con el espectro de análisis general de la muestra. En la imagen ampliada se aprecia el microanálisis obtenido en diferentes puntos de la muestra y un mapa de la distribución de los elementos químicos en el material.