

Escuela Nacional de Conservación, Restauración
y Museografía “Manuel del Castillo Negrete”

Memorias del 5° Foro Académico 2012

De limpiar la plata con soluciones de tiourea

Jannen Contreras Vargas

5to foro
académico

ISBN: 978-607-484-464-1

foroacademicoencrym@gmail.com

www.foroacademicoencrym.com

Resumen

Este trabajo documenta los efectos de dos de las soluciones ácidas de tiourea más empleadas para la limpieza de objetos de plata: tiourea ácido fosfórico y tiourea-ácido clorhídrico, con el objetivo de proveer a los restauradores de elementos de juicio para decidir sobre su uso. Los efectos evaluados fueron elegidos en función de la información que podrían brindar sobre aspectos específicos de los resultados de la limpieza, y fueron: cambios de color y textura en la superficie de plata, presencia de residuos de las soluciones y recorrosión, además de grabado o mordido, y enriquecimiento superficial.

A partir de los resultados obtenidos pudo concluirse que ninguno de los cambios causados por ambas soluciones puede ser una consecuencia aceptable para considerar a las soluciones de tiourea como materiales adecuados para tratamientos de restauración, de modo que de hecho pueden ser consideradas como agentes de deterioro.

Introducción

Hace tres años, también en un foro académico de la EN-CRYM, motivada por una serie de informaciones y experiencias en el trabajo práctico que permitían cuestionar si la tiourea realmente es un material adecuado para la restauración de bienes culturales, presenté los resultados de una primera evaluación sobre el uso de las soluciones ácidas de tiourea para la limpieza de plata. El texto siguiente, continuación de aquel trabajo, describe la aplicación de un método un tanto más riguroso y cuenta, asimismo, con herramientas analíticas un poco más sofisticadas.

No puedo decir que se trate de una investigación absolutamente novedosa: existe mucha información que señala como

inadecuado el uso de la tiourea, pero producida casi exclusivamente por profesionales de las ciencias duras, de modo que, por las bien conocidas diferencias de formación y puntos de vista entre ellos y nosotros, restauradores, esta literatura se enfoca frecuentemente en aspectos demasiado específicos, acaso inaccesibles, o incluso irrelevantes, para nuestra labor.

Por lo anterior, como restauradora creo necesario entender y explicar a los encargados de llevar a cabo las acciones sobre los objetos: los profesionales de la restauración, los mecanismos y resultados del uso de este material. Así, el objeto de este trabajo es proveerlos de información accesible sobre los efectos provocados por las soluciones de tiourea ácida empleadas en la limpieza de objetos de plata, de modo que cuenten con mayores elementos de juicio para decidir sobre los materiales que han de emplear.

Materiales y métodos

Probetas de plata: se corroyeron artificialmente, se limpiaron con dos diferentes soluciones de tiourea y se analizaron tras dos diferentes tiempos de envejecimiento artificial. Los efectos evaluados fueron: cambios de color y textura en la superficie de los objetos, presencia de residuos, recorrosión, ataque químico de la superficie y enriquecimiento superficial.

Probetas

Existen puntos de vista encontrados acerca de si la experimentación en conservación debe hacerse sobre materiales históricos originales o probetas de características físicas similares. Por un lado, se dice que los resultados de éstas no son confiables debido a que la técnica de factura, los materiales y el deterioro no

son iguales a los de aquéllos, pero, precisamente por su carácter único, la multiplicidad de variables no controladas, e incluso desconocidas, que tuvieron lugar durante la factura y el deterioro de los objetos originales, sostengo que las pruebas sobre probetas son adecuadas y preferibles. Así, considerando la disponibilidad, la facilidad para llevar a cabo envejecimientos acelerados y los efectos reportados por las soluciones de tiourea, que de hecho pueden constituir un deterioro, la elección de probetas me pareció prudente y obvia (Reedy y Reedy 1992).

Se eligieron monedas en razón de su composición homogénea, esto es, ofrecían la posibilidad de tener suficientes ejemplares iguales, y también porque se obtienen por troquelado, que es una forma de trabajo en frío, y, por ello, pueden presentar más rápidamente efectos de deterioro. Para este trabajo se usaron 38 monedas de ley 0.980, de 14 mm de diámetro. Las probetas se limpiaron con xileno y etanol para remover el barniz, el polvo y la grasa que modificarían las reacciones de la superficie metálica.



Figura 1. Tamaño y apariencia de las monedas probeta

Corrosión artificial

Los trabajos previos de Kurth (1999) y Thickett y Hockey (2002) se realizaron en piezas de plata: el primero, sin corroer, y los segundos, corroídas; como ambos obtuvieron resultados diferentes —aunque en realidad las soluciones ácidas de tiourea se

emplean sobre objetos históricos reales para retirarles la corrosión—, se decidió someter las monedas a corrosión. Ésta se logró sumergiéndolas en una solución al 10% (v/v) de sulfuro de amonio en agua, por espacio de 10 minutos; después, se enjuagaron con agua destilada durante 10 minutos más, y se secaron con papel tissue y aire.

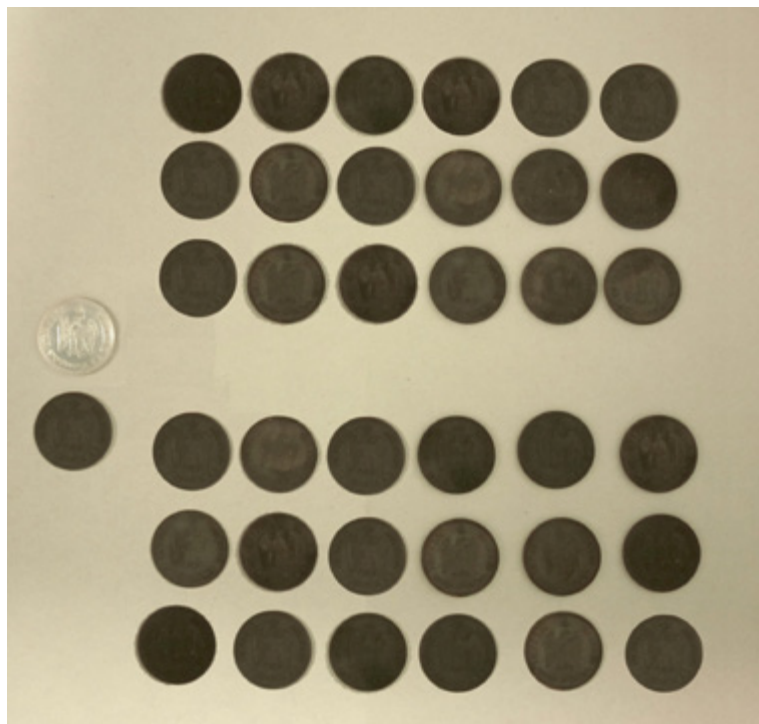


Figura 2. Vista de las monedas testigo y las probetas después de la corrosión artificial

Limpeza con soluciones de tiourea

Se establecieron como testigos una moneda corroída y otra sin corroer; el resto se corroyeron, se dividieron en dos grupos que se limpiarían, cada uno, con diferente solución de tiourea, y, a su vez, cada grupo se dividió en tres, dependiendo de la forma de aplicación empleada para verificar si tenían alguna influencia en los resultados.

TESTIGOS		PROBETAS CORROÍDAS Y LIMPIADAS	
Una sin corroer	Una corroída	Limpiadas con solución de tiourea HCl	Limpiadas con solución de tiourea H_3PO_4
		Tres, limpiadas por inmersión durante 2 minutos	Tres, limpiadas por inmersión durante 2 minutos
		Tres, limpiadas con hisopo de algodón	Tres, limpiadas con hisopo de algodón
		Tres, limpiadas en baño de ultrasonido durante 1 minuto	Tres, limpiadas en baño de ultrasonido durante 1 minuto

Las soluciones se prepararon según las fórmulas descritas por Stambolov en 1966 y Wharton en 1989, respectivamente:

1. Tiourea ácido clorhídrico

(Stambolov 1966)

- a. Tiourea, 8%;
- b. ácido clorhídrico (36.5%), 5.1%;
- c. Triton X-100, 0.5%, y
- d. agua destilada, 86.4%.

2. Tiourea ácido fosfórico

(Wharton 1989)

- a. Tiourea, 8%;
- b. ácido fosfórico, 3%-5%;
- c. Triton X-100, 0.5%;
- d. agua destilada, 88.5%-86.5%.

Se midió el pH de ambas soluciones y se encontró en el rango recomendado por Brenner —el primero en sugerir el empleo de estas soluciones—; para la de tiourea HCl, pH 1.1, y para la de tiourea H_3PO_4 , 1.8.

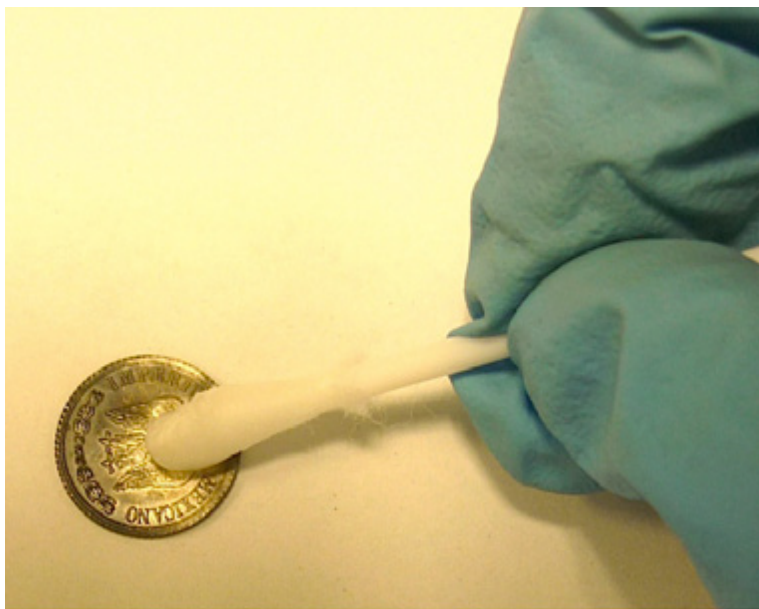


Figura 3. Vista de la limpieza usando hisopo de algodón

Las monedas se limpiaron con los tres diferentes métodos y lucían totalmente limpias. Después de este proceso, se enjuagaron con agua destilada corriente durante 20 segundos, y también en agua destilada, por 10 minutos, y se secaron con etanol, y, finalmente, con algodón.

Envejecimiento artificial

Cada grupo de monedas, una vez secas, se colocó en una cámara ambiental a 50 °C para su envejecimiento artificial durante dos tiempos arbitrarios: 120 y 240 horas.

Es bien sabido que no existe una relación directa entre el deterioro de los metales y el tiempo, porque éste es producido

por una combinación única de factores casi imposible de determinar con exactitud y, consecuentemente, también imposible de reproducir; de esta forma, coexiste un estándar o equivalentes para establecer correspondencia de tiempos entre envejecimiento acelerado y tiempo real (Feller 1994). Si bien ha habido esfuerzos por aplicar las relaciones establecidas en la industria, ha sido común que las condiciones reales de deterioro resulten más deteriorantes en cortos periodos que las experimentales sugeridas para emular un daño de décadas. Por estas razones, la mayoría de los envejecimientos para patrimonio cultural se hacen empleando periodos arbitrarios.

Todas las monedas se manipularon empleando guantes de nitrilo y no de látex, pues se sabe que éstos suelen dejar residuos del azufre empleado para su vulcanización, que podrían causar corrosión de la plata. Entre cada paso: limpieza, envejecimiento artificial y análisis, todas las monedas se mantuvieron separadas, envueltas en Tyvek© y dentro de bolsas cerradas de polipropileno para evitar su contacto con fuentes de azufre externas.

Análisis

Se procuró seguir la forma en que tienen lugar los análisis previos a los tratamientos de conservación, empezando con la etapa de observación a simple vista y con lentes de aumento, que usualmente ayuda a resolver un gran número de cuestiones, y continuando con las técnicas de análisis más complejas, que requieren la ayuda de otras herramientas científicas, y por supuesto de científicos, en este caso microscopio electrónico de barrido (MEB), microsonda electrónica (EDX) y fluorescencia de rayos X (FRX).

Resultados

Cambios de color y textura de la superficie

Como la capacidad limpiadora de las soluciones de tiourea no está bajo análisis en este trabajo —es bien conocida y ha sido ampliamente documentada—, no se realizó un registro exhaustivo de la apariencia de las monedas. De cualquier forma, debe señalarse que la solución de tiourea HCl limpia más rápida y eficientemente que la de tiourea H_3PO_4 .

El brillo y el color de las superficies de plata se modifican con la corrosión; la finalidad de la limpieza usualmente consiste en recobrar ambas características, pero las soluciones de tiourea remueven los productos de corrosión a tal grado que eliminan aquellos que acentuaban volúmenes y detalles, logrando un resultado indeseable, aplanando los diseños, con lo que se confirman las observaciones respecto de la limpieza excesiva causada por estas soluciones (Barger et al. 1982; North 1980; Selwyn 1997; Bishop Museum 2001).



Figura 4. Vista de las monedas testigo: limpia, sin corroer y corroída, y ejemplos de las monedas corroídas artificialmente y después limpiadas con soluciones de tiourea HCl y tiourea H_3PO_4

Los mayores cambios aparecen tras el envejecimiento artificial. Después del primer envejecimiento se observaron, principalmente, tres efectos:

- Blanqueamiento y pérdida de brillo de la superficie, causadas por lo que parece ser la combinación de discontinuidades en la superficie de la plata y el desarrollo de una capa de productos de alteración. En algunas monedas se distinguen pequeñas manchas blancas circulares, que podrían corresponder al *white scum* descrito por Pobboravsky (1978)

- Ligero amarillamiento general
- Manchado local de color oscuro, particularmente en las orillas

Ambas soluciones: tiourea HCl y tiourea H_3PO_4 , causaron estos cambios, pero las manchas blanquecinas y oscuras son más evidentes en las monedas que se limpiaron con la primera, mientras que el amarillamiento general fue más frecuente en aquellas probetas limpiadas con la segunda. Después del segundo envejecimiento, la superficie de la mayoría de las monedas tratadas con la solución de tiourea HCl cambió de blanco a amarillo y a café oscuro y, en algunos puntos, como las orillas de las monedas, se tornó violeta y negro. Este efecto fue más obvio en las monedas sometidas a la solución con HCl.



Figura 5. Detalles de la superficie y cambio de color. En todas las imágenes las líneas de pulido son claramente visibles: se acentuaron mediante la limpieza química, incrementando la rugosidad de la superficie. La diferencia de color puede indicar la etapa y el grosor de la corrosión; desde la izquierda: amarillamiento, manchas café y violeta iridiscente y oscurecimiento total

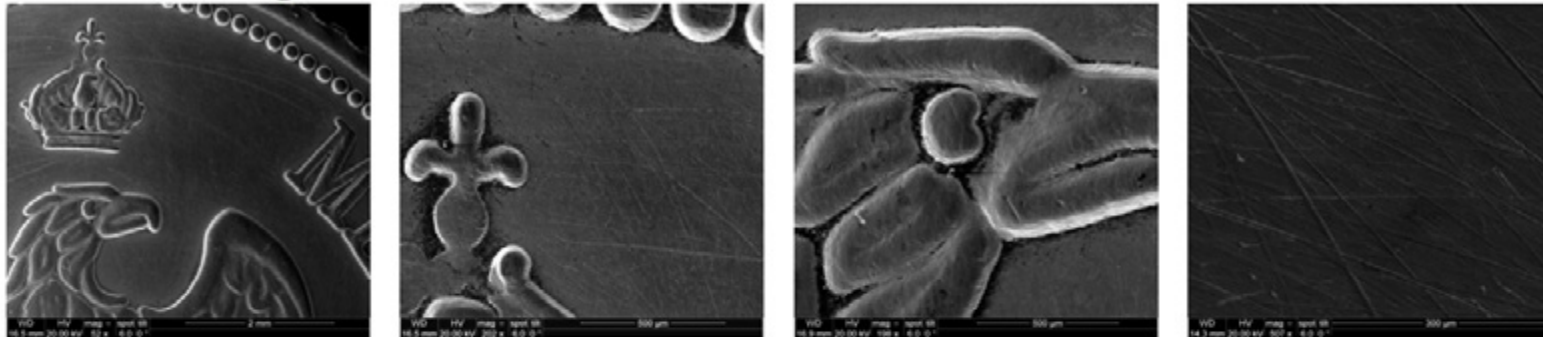
Estos resultados permiten decir que la apariencia blanquecina de la superficie está indudablemente relacionada con las soluciones de tiourea. La lisa y brillante superficie de plata se vuelve mate y blanquecina debido a las miles de irregularidades causadas por el ataque químico causado, primero, por la corrosión y, después, por las soluciones ácidas de tiourea, que literalmente remueven material metálico y causan que la superficie se vuelva rugosa, hecho que se confirmó mediante análisis con FRX.

La tiourea es un agente grabador común para la metalografía de plata y oro (MIT 2003; Scott 1991), así que no es extraño

que los objetos que se limpian con este material muestren una superficie característica con microrrugosidades generadas por la disolución del metal, efecto que se acentúa debido al pH extremadamente ácido, que puede llegar incluso a 0. Así que si estas soluciones son capaces de disolver metales como el oro y la plata, su reacción sobre el cobre y otros metales menos nobles en las aleaciones será más agresiva, causando enriquecimiento artificial y acentuando el ataque galvánico (Watkinson 2010).

A partir de las imágenes de MEB se verificó que los defectos de superficie, como líneas de pulido, inclusiones y poros, fueron

Moneda testigo sin corroer



Moneda testigo corroída

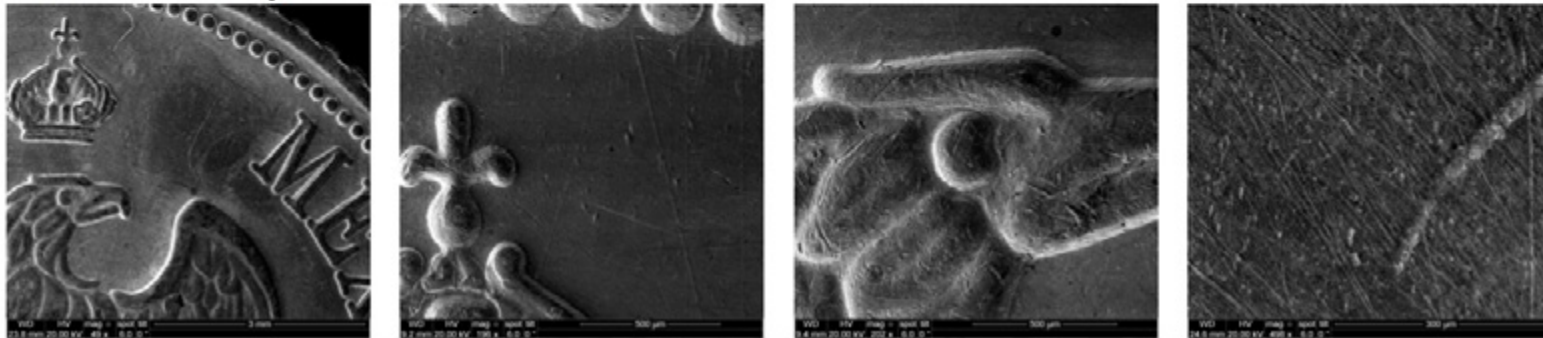


Figura 6. Imagen de MEB de las monedas testigo, contrastando la superficie lisa de la moneda sin corroer y la superficie cubierta con minúsculos cristales de corrosión de la probeta corroída

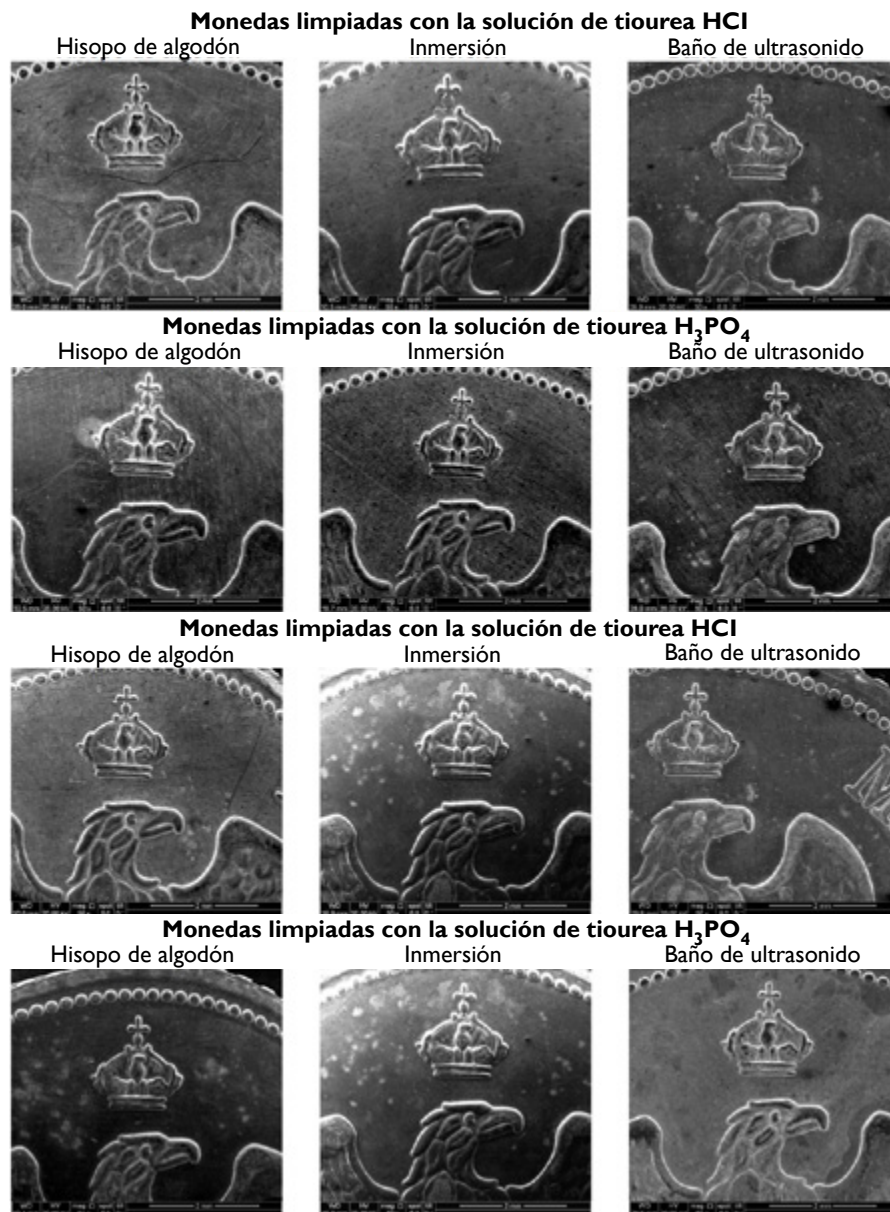


Figura 7. Imágenes de MEB de las probetas después de la limpieza con cada solución de tiourea (HCl y H₃PO₄). Arriba, después del primer envejecimiento; abajo, tras el segundo

atacados más evidentemente por las soluciones de tiourea. Ambas causaron que éstos se ampliaran y profundizaran, indicando el desarrollo de un fenómeno de corrosión galvánica en el que actuaron como zonas anódicas donde se vieron favorecidas la corrosión y la disolución de metal. Este efecto es claro en las probetas después del envejecimiento de 120 horas y lo fue aún más tras el de 240 horas.

Por su parte, los resultados de los diferentes análisis permitieron constatar que, al menos en las probetas analizadas, la forma de aplicación no generó ningún efecto diferencial.

Ataque químico de la superficie y enriquecimiento superficial

Comúnmente se pensaba que el pH ácido de las soluciones de tiourea únicamente favorece la ionización de los productos de corrosión, pero este trabajo confirma observaciones previas acerca de que la extrema acidez y la presencia de un ion tan reactivo como el de la tiourea también causan la disolución de los materiales en estado metálico, pero como esto sucede de forma preferencial, constituye lo que se denomina *enriquecimiento superficial*.

El enriquecimiento superficial implica la disolución del elemento menos noble de la aleación. Éste es un efecto de deterioro común en objetos que se han sometido a contextos de enterramiento con presencia de ácidos, bases o sales muy oxidantes, pero en este caso se presenta como resultado de un tratamiento de limpieza.

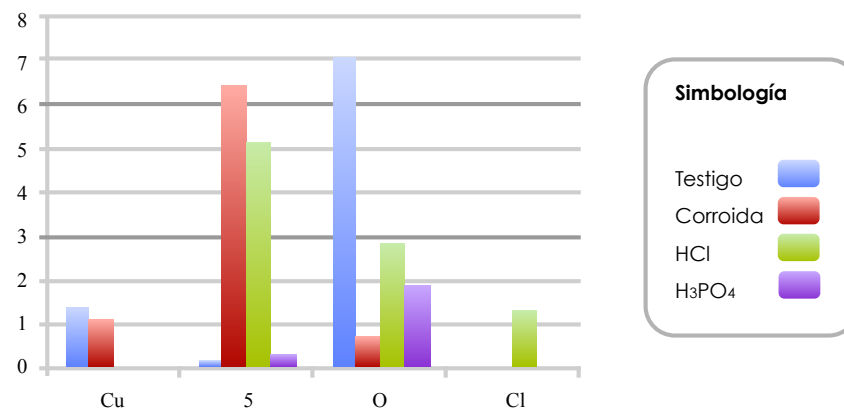
Los resultados de FRX y EDX permitieron verificar los cambios en la composición de las probetas antes de ser corroídas, luego de su corrosión, y tras la limpieza con las dos soluciones, confirmando una gran pérdida en la can-

tividad de cobre a causa del uso de las soluciones de tiourea. Los análisis de FRX mostraron una pérdida de cobre cercana a 98%, y ya que el EDX también incluye al azufre y al oxígeno de las capas de corrosión, aunque los números son diferentes, coinciden en la pérdida de cobre: de hecho, mediante esta técnica analítica no fue posible identificar o cuantificar cobre en la misma probeta.

	Ag	Cu	S	O	Cl
Testigo	91.4	1.39	0.23	6.98	0
Corroída	91.85	1.07	6.4	0.68	0
HCl	90.57	0	5.24	2.87	1.32
H ₃ PO ₄	97.84	0	0.26	1.9	0

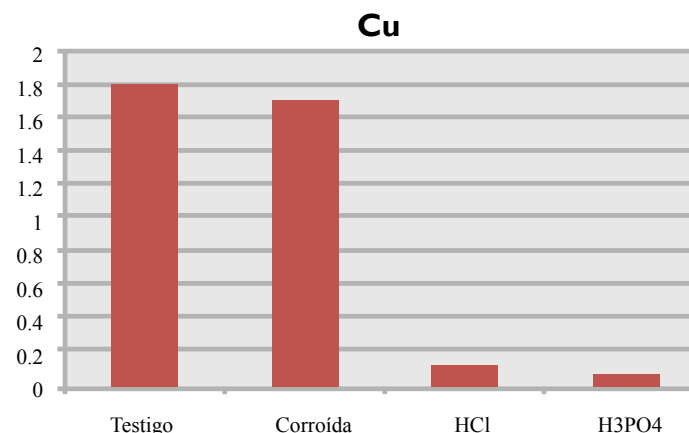
Figura 8. Diferencias en la composición superficial de acuerdo con los resultados de EDX

La profundidad alcanzada por el análisis FRX permite saber que las aleaciones perdieron casi la totalidad de su contenido de cobre en al menos las 70 μm detectadas, evidenciando un ataque químico severo y el incremento de la corrosión tanto por la mayor porosidad como por el aumento del comportamiento catódico de la zonas enriquecidas en plata.



	Ag	Cu
Testigo	98.2	1.8
Corroída	98.3	1.7
HCl	99.88	0.12
H ₃ PO ₄	99.95	0.05

Figura 9. Diferencias en la composición superficial de acuerdo con los resultados de FRX



En las siguientes imágenes es visible el ataque preferencial, el incremento de tamaño, y profundidad de los poros y las líneas de pulido, así como el aumento de la rugosidad.

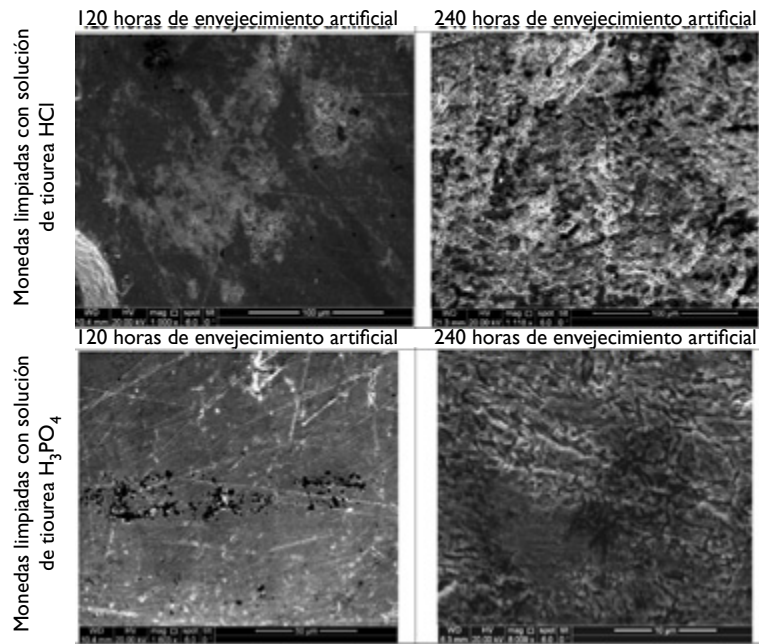


Figura 10. Imágenes de MEB del ataque químico a la superficie de la plata limpiada con las dos soluciones y tras los dos diferentes tiempos de envejecimiento

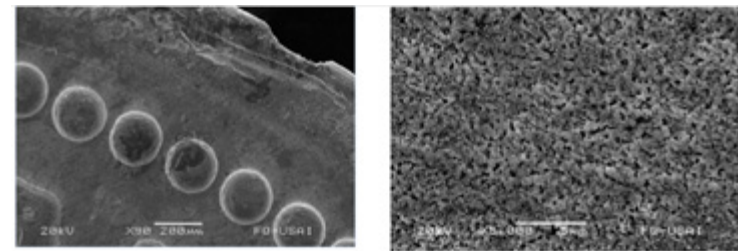
Residuos de las soluciones de limpieza y recorrosión de la plata

Desde 1966, Stambolov describía un rápido amarillamiento y recorrosión de la plata debido a la constante formación de sulfuros en los límites de las áreas limpiadas, y que esta corrosión debía corregirse posteriormente con abrasivos, lo que sin duda incrementa la cantidad de plata perdida. Por su parte, Jaró, en 1989, formulaba la hipótesis de que las superficies de plata limpiadas

con soluciones ácidas de tiourea se recorrosían porque se les privaba de su “capa protectora” de óxido de plata, permitiendo la interacción de la superficie con el azufre ambiental.

Posteriormente se empezó a suponer que los residuos de soluciones de limpieza formuladas con tiourea causaban la recorrosión de la plata, pero podían eliminarse con un enjuague meticuloso; sin embargo, se ha confirmado que el fuerte enlace entre la superficie de plata y el átomo de azufre de la tiourea hace imposible su remoción mediante los procedimientos usualmente realizados en los tratamientos de conservación (Liu y Wu 2004).

Mediante EDX fue posible identificar azufre en todas las monedas, y mediante microscopia óptica y electrónica, sulfuro de plata. En las piezas tratadas con la solución de tiourea HCl se observaron residuos de cloro y cloruro de plata, mientras que en aquellas limpiadas con la solución tiourea H₃PO₄ no se encontró fósforo. Esto sugiere que la primera solución reacciona más fácilmente con la superficie de plata y deja más residuos que



Elemento	% elemental	% atómico
O K	2.87	14.70
S K	5.24	13.40
Cl K	1.32	3.06
Ag L	90.57	68.85
	100.00	100.00

Elemento	% elemental	% atómico
O K	1.02	6.44
S K	0.20	0.64
Ag L	98.78	92.92
	100.00	100.00

Figura 11. Imagen de MEB y resultados de EDX de monedas limpiadas con las diferentes soluciones después del envejecimiento artificial de 120 horas; a la izquierda, con solución de tiourea HCl; a la derecha, con solución de tiourea H₃PO₄. En ambas se identifica azufre, y en la primera, además, cloro

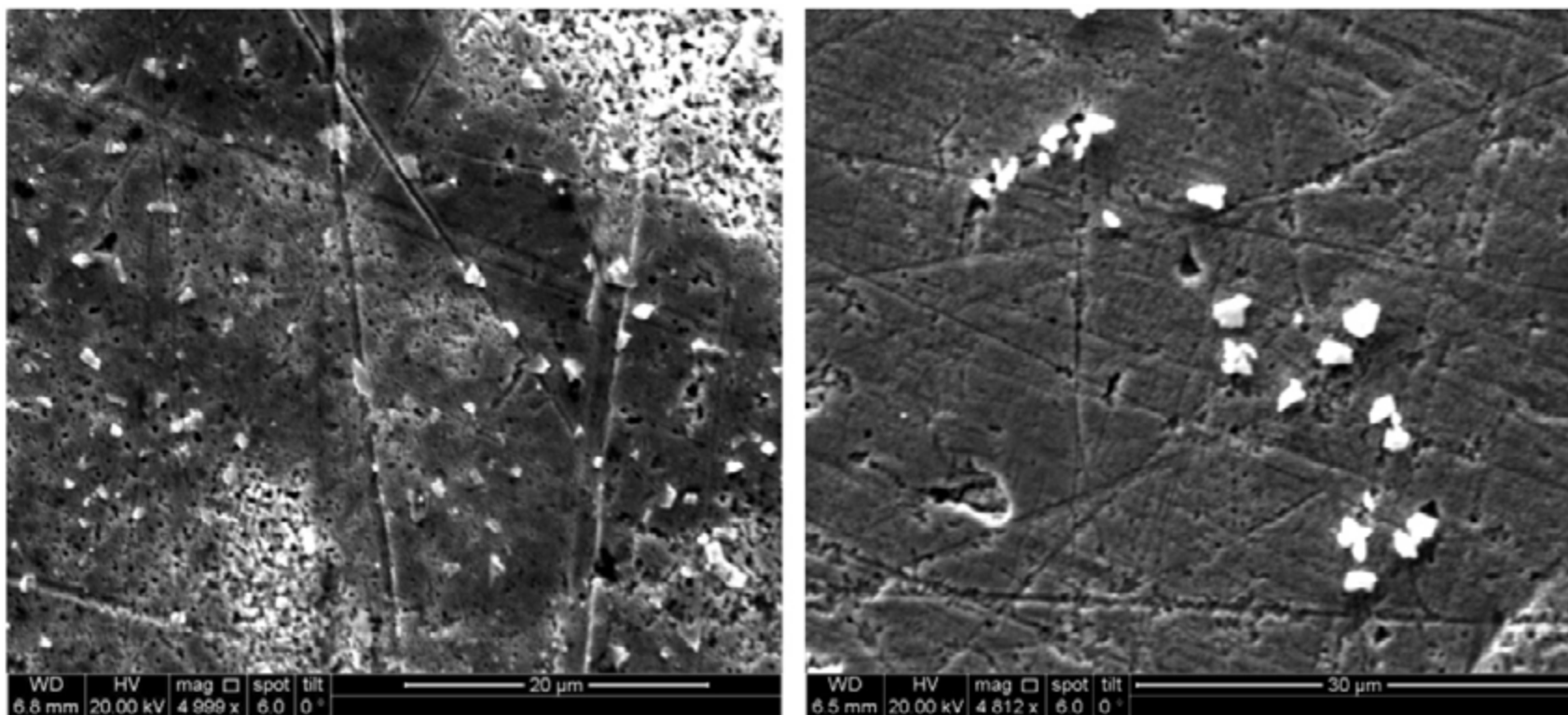


Figura 12. Imágenes de MEB de los cristales de cloruro de plata desarrollados a partir de los poros y líneas de pulido tras el envejecimiento artificial de 120 horas en monedas limpiadas con solución de tiourea HCl



Figura 13. Imágenes de MEB del desarrollo de productos de corrosión, presumiblemente sulfuro de plata, en la orilla de una moneda limpiada con solución de tiourea H_3PO_4 después del envejecimiento de 240 horas.

la hecha con ácido fosfórico: el menor cambio de color de las monedas tratadas con esta solución parece confirmarlo.

En cualquier caso, hay que tener cuidado en suponer que esto implica que las soluciones de tiourea H_3PO_4 son menos dañinas, pues causan la misma pérdida de cobre que la solución con ácido clorhídrico, y la formación de fosfatos identificada por Barger y White en daguerrotipos puede estar relacionada con otros elementos presentes en tales objetos que reaccionarían más fácilmente con el fósforo.

El análisis EDX de los poros mostró algunas inclusiones de hierro en la superficie de plata, lo que indudablemente promueve

el comportamiento anódico de la zona y el ataque químico, causando el incremento del tamaño del poro y el desarrollo de productos de corrosión. Inclusiones de este tipo pueden provenir de una variedad de fuentes: del material del crisol empleado para el vaciado inicial —puesto que el óxido de hierro es un componente común en sus arcillas—, o de las herramientas empleadas para el trabajo en frío, en este caso, del laminado, maquinado o troquelado.

Por su parte, los múltiples defectos cristalinos causados por el trabajo en frío proveen numerosos puntos en los que la corrosión puede comenzar muy fácilmente, por lo que el uso de soluciones de limpieza de tiourea ácida resulta potencialmente más dañino en los objetos facturados mediante cualquiera de las técnicas de trabajo en frío.

Conclusiones

Al abordar el tema de la ética y los criterios de intervención, la reversibilidad suele estimarse como central; en lo que toca a la limpieza, en caso alguno puede considerarse reversible, ya que ningún material extraído de la superficie de los objetos puede devolverse en su forma original. Por esta, entre otras razones, la limpieza es, por definición, un proceso irreversible; de ahí que sean esenciales tanto la correcta elección y ejecución del método de limpieza, como de los materiales que han de emplearse en ella.

Como en los metales los productos de corrosión se forman a partir del material original, su eliminación siempre significa que una pequeña parte de la obra será, asimismo, eliminada, de manera que la limpieza puede considerarse como una causa de deterioro.

Pese a que cuando se habla de conservación de objetos de metal existe una inmediata asociación con la eliminación de pro-

ductos de corrosión y fuentes potenciales de nuevas reacciones, en el caso de la plata la situación es distinta, porque sus productos de corrosión suelen ser estables y no ponen en riesgo la permanencia material de la obra, de forma que en muchas ocasiones podría considerarse preferible dejar la capa de sulfuros en los objetos.

Irónicamente, las soluciones de tiourea causan que los objetos deban limpiarse nuevamente, porque el ataque químico que causan aumenta el área reactiva, y los residuos son fuentes de nueva corrosión. Los resultados de los análisis FRX, EDX y MEB confirmaron, por un lado, que las dos soluciones de tiourea causaron la disolución del cobre de la aleación y provocaron un evidente ataque químico a las superficies, y, por el otro, que el contenido de cobre prácticamente desapareció de la aleación.

Esto, si bien constituye un evidente enriquecimiento superficial, su acción puede no ser tan superficial, ya que, de acuerdo con la profundidad de análisis alcanzada por el FRX, la pérdida de cobre sucede en al menos 60 µm; aunque se puede pensar que una superficie más rica en plata eventualmente será más protectora contra la corrosión — y que el enriquecimiento superficial puede ser más protector frente a ésta—, en realidad nunca debe considerarse como algo positivo, ya que aumenta la porosidad y la corrosión galvánica e intergranular, y, por lo tanto, la pérdida de resistencia de las superficies.

Aunque, por supuesto, deben llevarse a cabo mayores investigaciones con el fin de encontrar formas más adecuadas para la limpieza de plata, espero que este trabajo sea de ayuda para que los restauradores eviten el uso de las soluciones ácidas de tiourea.

Bibliografía

Appelbaum, Barbara
1987 “Criteria for treatment: Reversibility”, en *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 26, núm. 2, art. 1.

Barger, M. Susan, A. P. Giri, William B. White y Thomas M. Edmondson
1986 “Cleaning daguerreotypes”, en *Studies in Conservation*, vol. 31, núm. 1.

Barger, M. Susan, S.V. Krishnaswamy y Russell Messier
1982 “The cleaning of daguerreotypes: Comparison of cleaning methods”, en *Journal of the American Institute of Conservation*, vol. 22, núm. 1, art 2.

Bishop Museum
1996 *The Care of Silver* (Art Conservation Handout), Hawái: The State Museum of Natural and Cultural History.

Contreras Vargas, Jannen
2010 “El camino de la fórmula”, en *Intervención*, año 1, núm. 1., México: ENCRyM-INAH, enero-junio.

Contreras Vargas, Jannen y Carolusa González-Tirado
2011 “Toque de Midas: La eliminación de pátinas de monumentos en bronce”, en *Notas Corrosivas, Memorias del Tercer Congreso Latinoamericano de Restauración de Metales*, México.

Feller, Robert L.
1994 *Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects*, Marina del Rey: Getty Conservation Institute.

Jaró, M.
1989 “Re-corrosion of silver and gilt silver threads on museum textiles after treatment”, en *Conservation of Metals: Problems in the Treatment of Metal-organic and Metal-inorganic Composite Objects: International Restorer Seminar, Veszprém, Hungary*, 1-10 de julio de 1989, Budapest: Központi Muzemi Igazgatóság.

Kurth, D. G.

1999 "The reaction of thiourea to dicyandiamidine sulfate on silver surfaces investigated by reflection-absorption infrared spectroscopy", en *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 365, núm. 5.

Liu, Z. y G. Wu

2004 "Surface enhanced Raman scattering of thiourea adsorbed on the silver electrode: Bond polarizability derivatives as elucidated from Raman intensities", en *Chemical Physics Letters*, 389.

North, N.A.

1980 "Proprietary silver cleaners", en *Bulletin of the Australian Institute for the Conservation of Cultural Material*, vol. 6, núm. 3 y 4, W. R. Ambrose (ed.).

Plenderleith, Harold James

1956 *The Conservation of Antiquities and Works of Art: Treatment, Repair, and Restoration*, Londres: Oxford University Press.

Pobboravsky, Irving

1978 "Daguerreotype preservation: The problems of tarnish removal", en *Technology and Conservation*, 3.

Reedy, Terry J. y Chandra L. Reedy

1992 *Principles of Experimental Design for Art Conservation Research*, Marina del Rey: Getty Conservation Institute.

Ruvalcaba-Sil, José Luis

2011 "Estudio no destructivo de metales: Técnicas basadas en rayos X característicos (XRF, EDX, PIXE)", en *Notas Corrosivas, Memorias del Tercer Congreso Latinoamericano de Restauración de Metales*, México.

Ruvalcaba-Sil, José Luis, D. Ramírez-Miranda, V. Aguilar-Melo y F. Picazo

2010 "SANDRA: A portable XRF system for the study of Mexican cultural heritage", en *X-Ray Spectrometry*, 39.

Scott, David A.

1991 *Microstructure of Ancient and Historic Metals*, Marina del Rey: Getty Conservation Institute.

2002 *Copper and Bronze in Art. Corrosion, Colorants, Conservation*, Los Ángeles: Getty Conservation Institute.

Selwyn, Lyndsie S.

1990 "Historical silver: Storage display and tarnish removal", en *Journal of the International Institute for Conservation*, Canadian Group 15.

1997 "Silver care and tarnish removal", en *CCI Notes*, No. 9/7, Ottawa: CCI.

2000 "Corrosion chemistry of gilded silver and copper", en Terry Drayman-Weiseer (ed.), *Gilded Metals History, Technology and Conservation*, Londres: Archetype Publications.

2004 *Metals and Corrosion. A Handbook for the Conservation Professional*, Ottawa: CCI-ICC.

Selwyn, L. y Charles G. Costain

1991 "Evaluation of silver-cleaning products", en *Journal of the International Institute for Conservation*, Canadian Group 16.

Shelley, Marjorie N. y Noel L. Kunz

1974 "Seminar on Photographic conservation", en *Bulletin of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, vol. 15, núm. 1.

Stambolov, Todor

1966 "Removal of corrosion on an Eighteenth-Century silver

bowl”, en *Studies in Conservation*, vol. 11, núm. 1.

Thickett, David y Marilyn Hockey

2003 “The effects of Conservation treatments on the subsequent tarnishing of silver”, en *Conservation Science 2002*.

Wanhill, R. J. H.

1998 *Brittle Archaeological Silver. Identification, Restoration and Conservation*, Ámsterdam: NLR Technical Publication.

Watkinson, D.

2010 “Preservation of metallic cultural heritage”, en J.A. Richardson et al. (eds.), *Shreir’s Corrosion*, vol. 4, Ámsterdam: Elsevier.

Wharton, Glenn

1989 “The cleaning and lacquering of Museum Silver”, en *Newsletter of the Western Association of American Conservators, WAAC*, vol. 11, núm. 1.

Wharton, Glenn, Susan Lansing Maish y William S. Ginell

1990 “A comparative study of silver cleaning abrasives”, en *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 29, núm. 1, art. 2.