

TESIS DOCTORAL

2017

**Adhesivos *Tack-melt* atóxicos para su empleo
en tratamientos restaurativos de pintura
sobre tela: tipificación y análisis**

SUSANA MARTÍN REY

Doctora en Bellas Artes

Especialidad Conservación y Restauración de Bienes
Culturales

**PROGRAMA DE DOCTORADO
EN CIENCIAS QUÍMICAS
Dpto. Ciencias Analíticas
- Facultad de Ciencias -**

Directores:

**JESÚS SENÉN DURAND ALEGRÍA
JOSÉ MIGUEL MARTÍN MARTÍNEZ**

**DPTO. CIENCIAS ANALÍTICAS
- FACULTAD DE CIENCIAS -**

**Adhesivos *Tack-melt* atóxicos para su empleo
en tratamientos restaurativos de pintura
sobre tela: tipificación y análisis**

SUSANA MARTÍN REY

Doctora en Bellas Artes

**Especialidad Conservación y Restauración de Bienes
Culturales**

Directores:

**JESÚS SENÉN DURAND ALEGRÍA
JOSÉ MIGUEL MARTÍN MARTÍNEZ**

JESÚS SENÉN DURAND ALEGRÍA, Catedrático de Universidad, del Departamento de Ciencias Analíticas de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (actualmente jubilado)

JOSÉ MIGUEL MARTÍN MARTÍNEZ, Catedrático de Universidad, del Departamento de Química Inorgánica, Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Universidad de Alicante

HACEN CONSTAR:

Que el trabajo aquí presentado bajo el título: “**Adhesivos Tack-melt atóxicos para su empleo en tratamientos restaurativos de pintura sobre tela: tipificación y análisis**”, que constituye la memoria que presenta **D^a SUSANA MARTÍN REY**, del Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, de la Facultad de Bellas Artes de la Universitat Politècnica de València, para optar al grado de Doctor, ha sido realizado bajo nuestra dirección. Asimismo, manifiestan que el trabajo descrito en la presente memoria reúne, en su opinión, todos los requisitos necesarios para su defensa y aprobación, por lo que autorizan su presentación para que sea defendido como **Tesis Doctoral**.

Y para que conste, se firma el presente en Madrid, a 26 de mayo de 2017.

Fdo.: Jesús Senén Durand Alegría

Fdo.: José Miguel Martín Martínez

*Porque siempre estuviste,
y siempre estarás,
para ti, papá.*

Agradecimientos

Quisiera desde estas líneas agradecer la inestimable ayuda de mis dos directores de tesis, el Dr. Senén Durand, Catedrático del Dpto. de Ciencias Analíticas de la UNED, y Al Dr. José Miguel Martín, Catedrático responsable del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante. Sin su apoyo y saber, no hubiese sido posible realizar esta investigación. Aunque suene a tópico, no lo es. No puedo menos que agradecer sus horas de dedicación, y sus sabios consejos en este estudio, que considero tan mío como suyo. Como un día les dije, son los mejores directores del mundo.

También quisiera agradecer a mis compañeros del Departamento de Conservación y Restauración de la UPV, su ayuda a desarrollar mis inquietudes casi obsesivas, en la erradicación de la toxicidad en materia de adhesivos, en intervención de pinturas sobre lienzo. A ti María, Mavi, Vicente y como no Cristina, gracias por todo vuestro apoyo, estos años, donde progresivamente, me habéis ayudado a ir poco a poco avanzando en la obtención de materias adhesivas más ecoamigables con nuestro entorno, y por ende, con nosotros mismos.

Esta investigación, ha podido desarrollarse en gran parte, gracias al Proyecto de I+D+i concedido por el Ministerio de Ciencia e Innovación: *Análisis y testado de sistemas adhesivos gelificados, como alternativa a formulaciones tóxicas en tratamientos de restauración de pinturas sobre lienzo*, en el cual pude participar como Investigador Principal, junto a otros seis investigadores nacionales e internacionales. Gracias en especial a mis colegas de profesión y amigos, Antonio Iaccarino y Alain Rôche, por enseñarme tanto con sus charlas.

Quisiera agradecer también a todos los becarios y alumnos con los que aprendo día a día, y con los que me ilusiono a seguir marcando metas y nuevos retos en materia de adhesivos en restauración.

A mis amigos, gracias por alentarme en esta aventura, por escucharme en los decaimientos y animarme en todo momento a seguir adelante. Gracias por obligarme a desconectar cuando hace falta, para retomar energías y seguir.

Y finalmente, quiero agradecer en estas líneas a mis padres y a mi hermana, por estar ahí para darme fuerza en las flaquezas, viendo siempre que es posible lo que yo veo imposible. A Javi (mi sustento, mi ilusión), y a Berta (mi vida), les agradezco su paciencia infinita por los millones de horas que les he robado de paseos y juegos en el parque, para poder dedicarme a este trabajo. Sobre todo en los últimos meses, duros en muchos sentidos.

Pero en este esfuerzo final, me ha impulsado quien siempre ha estado apoyándome en todo, y siempre creyó en mí. Sin estar ya, siempre estará, gracias por ser mi mejor maestro papá.

Índice

	Pág.
<i>Agradecimientos.</i>	
<i>Lista de símbolos, abreviaturas y siglas.</i>	
<i>Lista de tablas y figuras.</i>	
I. INTRODUCCIÓN.	1
I.1 Inicio, evolución y desarrollo de la técnica pictórica sobre lienzo.	1
I.1.1 Morfología de las pinturas sobre lienzo.	6
I.1.2 Problemas conservativos y patologías en las obras artísticas.	8
I.1.2.1 Agentes naturales de deterioro.	8
I.1.2.2 Factores humanos.	18
I.2 Materiales adhesivos empleados en restauración del soporte textil.	20
I.2.1 Siglos XVI – XVIII.	20
I.2.2 Aplicación de los primeros materiales sintéticos: siglos XIX – XX.	23
I.2.3 Sustancias adhesivas y mezclas actuales: siglo XXI.	26
I.3 Los <i>tack-melt</i> en Conservación y Restauración de pinturas sobre tela.	28
I.3.1 Tipología y composición de mezclas.	29
I.4 Riesgos tóxicos específicos derivados del uso de sustancias adhesivas gelificadas en intervención del soporte textil en pintura sobre tela.	35
I.4.1 Toxicología de adhesivos, disolventes y espesantes en <i>tack-melt</i> .	40
I.4.1.1 Acciones tóxicas en el organismo y vías de acceso.	43
I.4.1.2 Equipos de protección individual.	46
I.4.2 Nocividad de los conservantes para adhesivos.	47
I.4.2.1 Biocidas de origen fenólico.	50
I.4.2.2 Compuestos de amonio cuaternario.	51
I.4.3 Ecotoxicidad y Legislación.	54
II. OBJETIVOS.	59
MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS.	
III. MATERIALES ANALIZADOS.	64
III.1 Polímeros base.	65
III.1.1 Resinas acrílicas.	66
III.1.2 Sustancias vinílicas.	69
III.1.3 Preparados comerciales.	71
III.2 Polímeros auxiliares gelificantes.	73
III.2.1 Éteres de celulosa.	75
III.3 Aditivos conservantes.	77
III.3.1 Aceites esenciales.	80
III.3.2 Extractos de fluidos vegetales.	87
IV. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	90
IV.1 Potencial de hidrógeno (pH)	92
IV.2 Cristalinidad: Microdureza °Shore A.	94
IV.3 Calorimetría diferencial de barrido. (DSC)	96
IV.4 Termogravimetría.	97
IV.5 Envejecimiento climático acelerado.	99
IV.6 Actividad antimicótica de los biocidas. (MO)	101
IV.7 Evaluación de la cohesión (<i>Shear</i>).	104
IV.8 Ensayos de cizalla simple.	107

IV.9	Pegajosidad: Método de la bola de acero. (<i>Rolling ball Test</i>)	112
IV.10	Ensayos de pelado en T.	114

DESARROLLO EXPERIMENTAL

V.	FASE I: TESTADO DE LAS FORMULACIONES SIN ADITIVOS CONSERVANTES	117
V.1	Estudios de caracterización estructural. (pH, ° <i>Shore A</i> , TGA)	118
V.2	Conclusiones.	125
VI.	FASE II: INCLUSIÓN DE ADITIVOS 'BIO' EN LAS MEZCLAS.	126
VI.1	Caracterización de las mezclas reformuladas con aditivos naturales. (pH, ° <i>Shore A</i> , DSC, TGA)	129
VI.2	Análisis topográfico y estudio de la actividad antimicótica de los conservantes 'bio'. (MO)	139
VI.3	Valoración de las propiedades cohesivas y adhesivas.	144
	VI.3.1 Ensayos mecánicos de las formulaciones. (<i>Shear</i> , cizalla)	144
	VI.3.2 Pruebas de pegajosidad y resistencia al despegue. (<i>Rolling ball</i> , <i>pelado en T</i>)	153
VI.4	Conclusiones.	159
VII.	CONCLUSIONES FINALES.	161
VIII.	BIBLIOGRAFÍA.	167
IX.	APÉNDICE DOCUMENTAL.	187
	Aportación científica. (Años 2012-2016).	

Lista de símbolos, abreviaturas y siglas.

ACGHI	Asociación Americana de Higiene y salud en el trabajo.
A.	Área.
a.e.	Aceite esencial.
aAT	Aceite del árbol del Te.
aR	Aceite de romero.
aT	Aceite de tomillo.
BAC	Cloruro de benzalconio.
BBP	Bencilbutilftalato.
BCF	Factor de bioconcentración.
BEI	Índices de exposición biológica.
C	Concentración máxima admisible.
C	Carbono.
CE	Unión Europea.
CFC	Clorofluorocarbonos.
CL ₅₀	Concentración letal media.
CLP	Reglamento UE de clasificación, etiquetado y envasado.
CMA	Concentración Máxima Admisible.
CMI	Concentración mínima inhibidora
CMR	Sustancias carcinógenas, mutágenas o tóxicas para la reproducción.
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles .
CRBC	Conservación y restauración de Bienes Culturales.
DBP	Dibutilftalato.
DDAC	Didecildimetilamonio.
DL ₅₀	Dosis letal media.
DNOC	dinitro-orto-cresol
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido.
EA	Etilacrilato.
EC ₅₀	Concentración máxima efectiva.
ECHA	Agencia Europea de Sustancias Químicas.
EPIs	Equipos de protección individual.
EVA	Etileno vinil acetato.
F	Fuerza.
FDS	Fichas de seguridad.
GRAS	Generalmente reconocido como saludable.
H	Hidrógeno.
HCFC	Hidroclofluorocarbonos.
HCl	Ácido clorhídrico.
HCS	Normas de comunicación de peligros.
HDPE	Polietilenos de alta densidad.
HPC-H	Hidroxipropilcelulosa.
Ia.	Índice de absorbancia.
INSHT	Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo.
IR	Infrarrojo.
Ir.	Índice de refracción.
It.	Índice de transmitancia.
LC ₅₀	Concentración letal 50.
LER	Lista Europea de Residuos.
MHEC	Metilhidroxietilcelulosa.
NOEC	Concentración sin efecto observado.
N	Newtons.
eT	Extracto fluido de tomillo.
eR	Extracto fluido de romero.
BD	Beva D-8-S®.
BG	Beva Gel®.

H	Hewit [®] .
Kg	Kilogramo.
L.	Longitud final de elongación
L ₀	Longitud inicial antes de elongación.
min.	Minuto.
MMA	Metilmetacrilato.
MO	Microscopía óptica.
mPa·s	Milipascales.
MPMB	Sustancias muy persistentes y muy bioacumulables.
N	Newtons.
O/W	Emulsión aceite/agua.
OH	Alcohol polivinílico.
OMS	Organización Mundial de la Salud.
OSHA	Organización de la seguridad y salud en el trabajo.
P	Plextol B-500 [®] .
Pág.	Página.
PBS	Tampón fosfato salino.
PBT	Sustancias, Persistentes, Bioacumulables y Tóxicas.
PBT	Persistentes, bioacumulables y tóxicas.
PCF	pentaclorofenol
P _f	Punto de fusión.
pH	Potencial de hidrógeno.
ppm	Partes por millón.
PVAc	Poliacetatos de vinilo.
PVC	Polivinilcloruro.
QAC	compuestos de amonio cuaternario
R.	Frases de riesgo.
REACH	Reglamento de la Unión Europea sobre Registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias peligrosas.
S.	Siglo.
s.	Segundo.
SEP	Sustancias Extremadamente Preocupantes.
SGA	Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y etiquetado de productos químicos.
SNC	Sistema nervioso central.
STEL	Límites de exposición de corta duración.
Tg	Temperatura de transición vítrea.
Tg.	Temperatura de transición vítrea.
TLV	Valores umbral límite en ambientes laborales (8h).
TMA _s	Adhesivos de contacto (<i>Tack melt adhesives</i>).
TWA	Valores umbral límite en ambientes laborales (40h).
UNE	Asociación española de normalización y certificación.
UV	Ultra violeta.
VA	Acetato de vinilo.
VLA-ED	Valor Límite Ambiental Exposic Diaria
Γ ₀	Fractura interfacial.

Lista de tablas y figuras

Tablas.

	Pág.
Tabla I-1. Identificación de causas de origen físico y tipos de deterioros provocados en las pinturas sobre tela.	9
Tabla I-2. Desglose de las fuentes de origen y patologías que pueden desarrollarse procedentes de las causas químicas de deterioro.	11
Tabla I-3. A continuación se identifican los grupos fundamentales de agentes biológicos y los deterioros que pueden provocar en las pinturas sobre tela.	14
Tabla I-4. Causas de deterioro y daños derivados de los factores humanos en pinturas sobre lienzo.	18
Tabla I-5. Clasificación de las sustancias según su peligrosidad y el riesgo asociado que conlleva su uso.	37
Tabla I-6. Tipos de riesgo y los pictogramas asociados, exclusivamente relativos a las sustancias empleadas en esta investigación, siguiendo las Normas de Comunicación de Peligros (<i>Hazard Communication Standar HCS</i>) y de la <i>Occupational Safety and Health Administration (OSHA)</i> .	38
Tabla I-7. Clasificación de las sustancias según su efecto mayor o menor efecto tóxico.	40
Tabla I-8. Riesgos toxicológicos de las sustancias adhesivas analizadas en este estudio cuando entran en fase de descomposición.	42
Tabla I-9. Disolventes carcinógenos empleados en la actualidad en tratamientos del soporte textil en pinturas sobre tela.	43
Tabla I-10. Tipos de EPIS recomendados en el empleo de adhesivos de contacto empleados en intervención de pinturas sobre tela.	47
Tabla I-11. Terminología fundamental de agentes conservativos de los materiales.	48
Tabla I-12. Características fundamentales y toxicidad de conservantes fenólicos habitualmente empleados en CRBC.	50
Tabla I-13. Aspectos técnicos y ecotóxicos de los biocidas empleados con mayor asiduidad en la formulación de (TMAs).	53
Tabla I-14. Frases de riesgo (R) más importantes que atienden al peligro de contaminación acuática según la Lista Europea de Residuos (LER) Directiva 67/548/EEC.	55
Tabla I-15. Consejos de prudencia (S) relacionados con la contaminación de acuíferos. (LER) Directiva 67/548/EEC.	55
Tabla I-16. Categorías de peligrosidad definidas en la actualidad, con los porcentajes de concentración en cada caso.	57
Tabla III-1. Descripción de las características y propiedades generales de las materias adhesivas analizadas en este estudio. Los datos toxicológicos se agrupan en una única tabla al ser análogos.	68
Tabla III-2. Características y propiedades de los agentes adhesivos de tipo vinílico seleccionados para ser analizados en este estudio.	70
Tabla III-3. Características y toxicología de los preparados adhesivos comerciales analizados.	72
Tabla III-4. Características y parámetros tóxicos de los gelificantes testados.	75

	Pág.
Tabla III-5. Quimiotipos y propiedades bioquímicas de algunos de aceites esenciales con óptimas cualidades conservativas. Se marcan en negrita los tres aceites seleccionados en esta investigación.	83
Tabla III-6. Características y toxicidad de aceites esenciales objeto de este estudio.	86
Tabla III-7. Propiedades y características compositivas de los extractos fluidos analizados en el estudio. [BAŞER, K. Y BUCHBAUER, G. 2010; DEODELSY, B. <i>Et al.</i> 2007]	88
Tabla IV-1. Riesgos de corrosión/irritación de los materiales, dependiendo de su pH.	92
Tabla V-1. Materiales, abreviaturas y proporciones de las sustancias analizadas en la fase inicial del estudio. La abreviatura corresponde siempre a la inicial del polímero base de la mezcla, seguido de la inicial del espesante, teniendo como subíndice el porcentaje del mismo.	119
Tabla V-2. Media de las cinco lecturas consecutivas de la medición de pH de las sustancias analizadas con rango de error $\pm 0,01$.	120
Tabla VI-1. Materiales, abreviaturas y proporciones de las formulaciones adhesivas analizadas en la Fase II de la investigación.	128
Tabla VI-2. pH de las formulaciones tras la adición de biocida natural y el envejecimiento en la cámara Dycometal. (Desvío de precisión $\pm 0,5$).	129
Tabla VI-3. Estimación de la fuerza ejercida sobre los films en Newton (N) (Aceleración de 1m/s^2 por 1 kg de masa), relacionándolo con el grado de dureza ofrecido por las películas (P) y (BD), según norma ASTM 2240. (Desvío de precisión ± 1).	134
Tabla VI-4. Temperaturas de transición vítrea (T_g) y de fusión (T_m) de los polímeros base empleados en las formulaciones de este estudio.	136
Tabla VI-5. Resultados del ensayo de cohesión y tiempos de resistencia cohesiva, antes y después del envejecimiento de los materiales. (Error experimental $\pm 0,5$).	144
Tabla VI-5. Resultados obtenidos del ensayo de pelado en T de las uniones tela/TMA/tela diseñadas, antes y después de su envejecimiento acelerado. (Error experimental ± 1).	155

Figuras.

	Pág.
Figura I-1 .Momia Periodo romano 100 AC. (British Museum).	2
Figura I-2. Pintura sobre lienzo <i>El Martirio de San Pantaleón</i> de Giovanni Antonio Fumiani (s. XVII). Considerado el mayor lienzo del mundo, ubicado en el techo de la iglesia de San Pantaleón (Venecia).	4
Figura I-3. Esquema tangencial de una pintura sobre tela y los sustratos que pueden formar parte de la misma.	5
Figura I-4. Macrofotografía de una zona de pérdida de estrato pictórico, donde se aprecia el ligamento tafetán de una pintura al óleo sobre lino. (S. XVIII).	7
Figura I-5. Análisis mediante luz rasante, de las deformaciones planimétricas por enrollado de una pintura sobre lienzo. (<i>Sagrado Corazón</i> , óleo anónimo, S.XVII).	9
Figura I-6. Detalle mediante luz rasante de los problemas de fallo adhesivo en el estrato pictórico de una pintura sobre lienzo, derivados de la higroscopicidad acusada del soporte textil. (<i>Virgen con Niño</i> , óleo anónimo S. XVIII).	10
Figura I-7. Friabilidad del soporte textil de una pintura sobre lienzo (S. XVIII), derivada del deterioro físico y químico.	7
Figura I-8. Depósitos de suciedad medioambiental en el estrato pictórico (polvo y hollín), con el riesgo asociado de pérdida de la policromía que supone su acumulación en las pinturas sobre tela.	12
Figura I-9. Acumulación de suciedad medioambiental y restos de deyecciones de insectos, en el reverso de una pintura sobre tela. Su no eliminación, supone un estímulo para la proliferación de microorganismos y el deterioro gradual de la obra	12
Figura I-10. Manchado del reverso de una pintura, provocado por ataque fúngico de <i>Aspergillus Niger</i> . (lienzo del siglo XX, algodón).	12
Figura I-11. Deterioros en el reverso de una pintura sobre lienzo (lino, S. XVIII), provocados por ataque de carcinoma al bastidor, donde se ve dañado también el soporte pictórico.	14
Figura I-12. Gráfico de los riesgos de contaminación microbiológica en pinturas sobre tela, en función a la temperatura y la humedad relativa medioambiental. Puede observarse como el desarrollo microbiológico se concentra en el rango de parámetros que superen el 50% de HR y los 22-30°C.	15
Figura I-13. Lenzos afectados por ataque fúngico en su reverso (Imagen superior). Y anverso de una pintura con acidificación acusada del soporte textil, y pérdida de adhesión de los estratos pictóricos a la tela, quedando sujetos por el papel de protección. (Imagen inferior).	16
Figura I-14. Deterioro estructural grave de una tela de refuerzo (reentelado), debido a deterioro biológico acusado, provocado por microorganismos	17
Figura I-15. Desgarro del soporte textil con pérdida de la película pictórica, provocado por un golpe derivado de una manipulación indebida de la obra (Imagen superior). Eliminación de una intervención inadecuada de saneamiento del soporte textil mediante tela de algodón y cola blanca. (PVA)	18
Figura I-16. Estructura química del etilvinilacetato (EVA).	30

	Pág.
Figura I-17. Estructura del ácido carboxílico, donde (R) es un hidrógeno.	32
Figura I-18. Ejemplificación de las fases principales de acción tóxica por las que un agente nocivo puede pasar tras penetrar en un organismo.	36
Figura I-19. Clasificación de los grados de toxicidad.	36
Figura I-20. Vías de entrada y distribución de xenobióticos en el organismo.	44
Figura I-21. Fases de desarrollo de los agentes bióticos de deterioro al colonizar un organismo.	49
Figura I-22. Sal de amonio cuaternario.	52
Figura III-1. Esquema de las sustancias adhesivas, espesantes y conservantes naturales analizados en esta investigación.	64
Figura III-2. Síntesis del polímero EVA.	65
Figura III-3. Espectros de absorción de infrarrojo de Plextol B-500®, Vinavil® y Lineco®.	66
Figura III-4. Resina Plextol B-500® espesada mediante xileno para ser empleada como (TMA) en el refuerzo general de una pintura sobre tela.	67
Figura III-5. Estructura química de los polímeros vinílicos.	69
Figura III-6. Espectro FTIR-ATR de una muestra de PVAc, donde se evidencia la existencia de ftalato como plastificante, caracterizado como DPB y IDBP. En la composición del polímero también aparecen identificadas ceras en un porcentaje menor.	69
Figura III-7. Proceso de intervención de saneamiento general del soporte textil de una pintura sobre lienzo de gran formato, mediante Beva Gel® (Año 2002).	71
Figura III-8. Imagen de los diferentes tipos de BEVA comercializados en la actualidad, para tratamientos de refuerzo del soporte textil. (Beva Gel®, Beva 371® y Beva D-8-S®).	72
Figura III-9. Hidratación de Metilhidroxietilcelulosa, para su empleo como espesante de resinas acrílicas en intervenciones del soporte textil.	74
Figura III-10. Proceso de entelado del soporte textil mediante el empleo de adhesivos gelificados con Hidroxipropilcelulosa y como aditivos conservantes, compuestos de amonio cuaternario. (Pinturas al óleo sobre lienzo de Gaspar de la Huerta. S. XVIII).	76
Figura III-11. Estructuras terpenoides habituales en los aceites esenciales estudiados en esta investigación.	81
Figura III-12. Criterios de clasificación de los aceites esenciales.	82
Figura III-13. Aceites esenciales seleccionados en esta investigación.	82
Figura III-14. Caracterización mediante cromatografía de gases de los compuestos fundamentales del aceite esencial del Árbol del Te (<i>Melaleuca alternifolia</i> Terpinen-4-ol): 1(a), (-)-limonene; 1(b), (+)-limonene; 2(a), (+)-terpinen-4-ol; 2(b), (-)-terpinen-4-ol; 3(a), (-)- α -terpineol; and 3(b), (+)- α -terpineol. Condiciones del análisis: 50 °C//5 °C/min//190 °C.	85
Figura III-15. Extractos de fluidos vegetales analizados en este estudio.	88
Figura III-16. Primeras pruebas de mezclas adhesivas, donde se descartó el empleo del a.e. lemongrass (a la izquierda) y a.e. de menta (derecha), debido a sus características de color y percepción aromática intensa.	89

	Pág.
Figura IV-1. Esquema de todas las técnicas de ensayo empleadas en esta investigación.	91
Figura IV-2. Medición del pH de de las mezclas: a) Aceite esencial de tomillo. b) Aceite esencial de romero.	93
Figura IV-3. a) Preparación de las muestras para el análisis de dureza <i>Shore</i> . b) Proceso de testado de una de las muestras.	95
Figura IV-4. a) y b) Proceso de análisis experimental termogravimétrico de los vertidos de TMA objeto del estudio.	98
Figura IV-5. Disposición de las muestras adhesivas en la cámara de envejecimiento acelerado.	100
Figura IV-6. Muestreo destinado al estudio de respuesta antimicótica de las mixturas.	103
Figura IV-7. Esquema de la unión acodada realizada con los films adhesivos para unir las planchas de aluminio del equipo de ensayos.	105
Figura IV-8. a) Imagen general del equipo empleado en el ensayo <i>Shear</i> . b) Detalle de las probetas antes del inicio del muestreo (Imagen inferior).	106
Figura IV-9. Fórmula del cálculo de la deformación que experimenta un cuerpo sometido a estiramiento.	107
Figura IV-10. Fórmula del cálculo de la tensión en función a la fuerza y área de las muestras analizadas.	108
Figura IV-11. Tipos de fallos adhesivos que pueden darse entre los agentes que participan en la intervención del soporte textil de una pintura.	109
Figura IV-12. Forma y dimensiones empleadas en la elaboración de las muestras con forma de <i>halterio</i> .	110
Figura IV-13. a) Preparación del equipo de ensayo para el muestreo de resistencia a la tracción b) Detalle de una de las muestras con forma de <i>halterio</i> .	111
Figura IV-14. a) Regeneración del adhesivo hasta obtener su tack, mediante alcohol bencílico b) Segunda prueba de pegajosidad en la misma probeta. c) Detalle de la bola en el segundo ensayo tras recorrer toda la superficie de la muestra. d) Imagen de los tres testigos de colores al finalizar uno de los ensayos.	113
Figura IV-15. Ecuación de la expresión de la energía de fractura interfacial por unidad de área (Γ_0).	114
Figura IV-16. Tipos de fallo adhesivo que pueden darse en uniones restaurativas tela/adhesivo/tela. a) De sustrato. b) Cohesivo en el adhesivo.	115
Figura IV-17. Formato y cotas de medidas de las probetas del ensayo de pelado en <i>T</i> .	115
Figura IV-18. a) Imagen del dinamómetro empleado en el ensayo de pelado. b) Proceso de despegado en <i>T</i> de una de las muestras.	116
Figura V-1. Diagrama de los materiales y ensayos desarrollados en la Fase I del estudio.	118
Figura V-2. Vertido de adhesivos del estudio pre-experimental anterior a la Fase I.	120
Figura V-3. Valores de pH de las muestras antes y después de la adición de hidrogeles.	121
Figura V-4. Valores obtenidos de dureza ° <i>Shore A</i> de los films. Resultados de la media de 5 mediciones por muestra a una velocidad constante de 15'', con desvío de precisión ± 1 .	122

	Pág.
Figura V-5. Los valores representados indican la media de tres ensayos por muestra: Δ peso (%) = $[m\theta$ (g) – $m(1/2; \frac{1}{4}; 24h)] / m\theta \times 100$.	123
Figura VI-1. Desarrollo experimental de la Fase II de la investigación.	127
Figura VI-2. Esquematación de los materiales analizados en la Fase II de la investigación.	128
Figura VI-3. Comparativa del grado de acidez/basicidad de las formulaciones analizadas antes y tras envejecimiento.	130
Figura VI-4. Valores de pH de las mixturas con biocida (aAT).	130
Figura VI-5. Valores de resistencia a la penetración de las formulaciones adhesivas (P) y (H) y (BD) como polímeros base tras la adición de biocidas naturales (antes y después de su envejecimiento). □(Desvío de precisión ± 1).	131
Figura VI-6. Valores de resistencia a la penetración de las formulaciones (BD) tras la adición de conservantes atóxicos (antes y después de su envejecimiento). (Desvío de precisión ± 1).	132
Figura VI-7. Comparativa del grado de resistencia al punzado de las mezclas con la resina (P) en su composición.	132
Figura VI-8. Variaciones del grado de resistencia al punzado de los films adhesivos, con incremento de los valores tras la adición de espesante+biocida, y del envejecimiento acelerado de la mixtura.	133
Figura VI-9. Diagrama comparativo de líneas apiladas de los valores de resistencia al punzado de todas las muestras analizadas antes y después de su envejecimiento acelerado. (Error experimental ± 2).	134
Figura VI-10. Termogramas (DSC) de los adhesivos base (P), (H) y (BD) empleados en las formulaciones de este estudio. Se percibe la similitud en las cadenas poliméricas de las tres resinas con (Tg) muy cercanas.	135
Figura VI-11. Ensayo (TGA). Resultados de la pérdida de peso de los films (P), (H) y (BD), a los 15' y 30'. Media de tres ensayos por muestra: Δ peso (%)= $[m\theta$ (g) – $m(1/2; \frac{1}{4}; 24h)] / m\theta \times 100$.	137
Figura VI-12. Resultados del ensayo TGA de pérdida de peso (24 horas) derivado de la temperatura en las formulaciones (BD) con (eT) y (eR) como conservantes.	138
Figura VI-13. Análisis morfológico de las películas adhesivas mediante MO (Microscopio Leica M2APO). a) Muestra (X25) (BD_K ₉₀ _aT _{0,7}) b) Muestra (X10) (H_K ₉₀ _aR _{0,7}).	139
Figura VI-14. Imágenes del estudio morfológico de las películas adhesivas con conservantes (aAT) mediante Microscopio Leica M2APO (X10). a) Muestra (P_K ₉₀) b) Muestra (H_K ₉₀).	140
Figura VI-15. Imagen a luz visible (X25) del estudio morfológico de las películas adhesivas (BD_K ₉₀).	140
Figura VI-16. Análisis mediante (MO) de la muestra (P_K ₉₀ _eR _{0,7}) donde puede percibirse el color saturado que aporta el conservante a la mixtura.	141
Figura VI-17. Probetas inoculadas de películas sin aditivos conservantes, examinadas a las cuatro semanas de la incubación mediante (MO) (X20). a) Muestra (P_K ₉₀) contaminada por <i>Aspergillus niger</i> b) Muestra (H_K ₉₀) germinada por <i>Penicillium crysogenum</i> .	142

	Pág.
Figura VI-18. Muestra (P_K ₉₀), contaminada por la especie <i>Chaetomium globosum</i> . (MO) (X10)	142
Figura VI-19. Microfotografías mediante (MO) Leica M2APO (X10) de las películas adhesivas tras cuatro semanas de su incubación. a) Muestra (P_K ₉₀ _aR _{0,7}) b) Muestra (H_K ₉₀ _aR _{0,7}) c) Muestra (BD_K ₉₀ _aR _{0,7}).	143
Figura VI-20. a) Preparación del muestreo antes del inicio del ensayo. b) Desarrollo del experimento de <i>Shear</i> de las probetas con (aAT) como aditivo conservante.	144
Figura VI-21. Diagrama de barras de los resultados de cohesión (<i>Shear</i>) de las formulaciones (TMAs) sin envejecimiento acelerado.	145
Figura VI-22. Proceso final del ensayo de <i>Shear</i> con estrechamiento longitudinal aparente en las muestras (H_K ₉₀ _aAT _{0,7}) por efecto Poisson.	146
Figura VI-23. Diagrama de barras mostrando los valores del comportamiento cohesivo de las formulaciones (TMAs) tras su envejecimiento.	146
Figura VI-24. Distintas fases del ensayo de <i>Shear</i> con clara deformación longitudinal y adelgazamiento en regiones perpendiculares de los films. a) Película adhesiva (P_K ₉₀ _aR _{0,7}) a los 45' del inicio del ensayo. b) Muestra (BD_K ₉₀ _aR ₇) con fallo adhesivo a los 55' del ensayo.	147
Figura VI-25. Valoración de los límites elásticos de las películas adhesivas. a) Muestra (P_K ₉₀ _aAT _{0,7}) a los 50' del inicio del ensayo con clara deformación por elongación. b) Film (H_K ₉₀ _aAT _{0,7}) tras fallo adhesivo a los 70'.	147
Figura VI-26. Estudio de cizalla de los films adhesivos mediante dinamómetro informatizado <i>Deben Gatan Microtest Tensile Tester</i> [C.2KN], con velocidad del motor de 0,5 mm/s.	148
Figura VI-27. Resultados de los ensayos de cizalla de los films adhesivos antes y después de su envejecimiento acelerado.	149
Figura VI-28. Resultados obtenidos del ensayo de cizalla con forma de halterio, de las probetas adhesivas tela/TMA/tela, antes y después de su envejecimiento acelerado.	150
Figura VI-29. Curva esfuerzo-deformación de la película (P) con (aAT) como conservante.	151
Figura VI-30. Curvas esfuerzo-deformación de las formulaciones (P), (H) y (BD) adicionadas con el conservante (aAT). Se puede observar como la región elástica se extiende hasta alcanzar el límite de proporcionalidad máximo, produciéndose finalmente la fractura de la probeta.	152
Figura VI-31. Ensayo de cizalla con las muestras seccionadas con forma de <i>halterio</i> , tras su envejecimiento. Puede observarse la zona central de rotura de la probeta, al alcanzar su tensión máxima. a) (P_K ₉₀ _aR _{0,7}) (38,42 N/mm ²), b) (H_K ₉₀ _aR _{0,7}) (36,54 N/mm ²).	153
Figura VI-32. Resultados del ensayo de pegajosidad que reflejan la media de los tres recorridos por la bola de acero en el film adhesivo una vez regenerado. (inicial, a los 30'' y a los 60'').	154
Figura VI-33. Curva de esfuerzo deformación idealizada de la deformación del adherente durante el ensayo de pelado. [PARDO, D. 2006]	155
Figura VI-34. Valores de fuerza de pelado de uniones tela/TMA/tela antes y después de su envejecimiento acelerado.	156

Figura VI-35. Proceso del ensayo de pelado en T de $(BD_{K_{90}}aT_{0,7})$ antes de envejecer (a) y después de su envejecimiento (b). Puede verse como en la muestra b) se produce fallo adhesivo.	Pág. 157
Figura VI-36. Detalle de la fuerza de pelado de la probeta $(P_{K_{90}}aT_{0,7})$ durante el desarrollo del ensayo.	157
Figura VI-37 Diagramas de la curva de despegado de las dos muestras que aportaron los valores más altos y más bajos de resistencia máxima tras el ensayo de pelado en T .	158

resumen

Los sistemas adhesivos que se emplean en la actualidad en restauración de pinturas sobre tela, son el resultado de continuados esfuerzos de restauradores y científicos, que persiguen cada vez más una mayor estabilidad y reversibilidad de los materiales, sin atender en muchos casos a su peligrosidad. Es un aspecto de vital importancia, ya que durante el desarrollo de nuestra vida y de nuestra profesión, diariamente nuestro organismo se ve involucrando en la recepción de sustancias químicas, siendo algunas de ellas muy perjudiciales para nuestra salud, tanto a corto como a largo plazo.

En el área de Conservación y restauración del Patrimonio, y concretamente en tratamientos de pinturas sobre lienzo, se ha extendido paulatinamente las últimas décadas el empleo de adhesivos de contacto (TMAs) a temperatura ambiente, ya que la aplicación de calor no resulta conveniente en muchas obras. La obtención de este tipo de mezclas adhesivas, se ha formulado básicamente hasta nuestros días mediante solventes carcinógenos, sin atender a los riesgos a los que se sometía continuamente el restaurador.

Las denominadas mezclas 'bio' o *greener sealants*, suponen hoy en día una alternativa significativa presentando grandes ventajas tanto en su empleo, como en la calidad de las uniones obtenidas. Al tratarse de compuestos preparados por el especialista en su laboratorio, éste conoce en todo momento los componentes de su mezcla, pudiendo diseñarla en función a las características y particularidades que presente la obra a intervenir.

Como cuestión importante, debe mencionarse que al igual que ocurre con algunas metodologías de adhesión empleadas aún hoy en día en restauración de soportes textiles, este tipo de adhesivos exigen una secuencia de preparación y aplicación rigurosa y definida, que no bien realizada puede alterar considerablemente el resultado final de la intervención, poniendo en peligro la correcta conservación de la obra.

El propósito principal que se ha perseguido en todo momento en esta investigación, ha sido profundizar en la aprehensión y análisis de mezclas adhesivas inocuas para la salud, aplicadas en tratamientos restaurativos de pintura de sobre tela, centrándonos en los parámetros de adhesión, inocuidad y ecotoxicidad.

En estudio se divide en bloques fundamentales. En primer lugar en el capítulo I, se realiza una *Introducción* amplia y detallada del asunto de estudio, profundizando en la evolución de los materiales adhesivos empleados por los restauradores desde los orígenes de la profesión, hasta nuestros días. Todo ello asociado siempre a los aspectos toxicológicos específicos, derivados de su uso.

Posteriormente, tras reseñar los *Objetivos* perseguidos en el capítulo II, se analizan someramente los materiales objeto del estudio en el capítulo III *Materiales analizados*. Donde se estudian tanto los polímeros base de las mezclas adhesivas, como los agentes gelificantes y los aditivos conservantes 'bio', no analizados hasta el momento en intervención del soporte tela. Siempre persiguiendo la formulación de mezclas adhesivas lo más inocuas posibles para el restaurador y el medioambiente.

El capítulo IV *Técnicas experimentales*, se centra en la exposición de los equipos y metodologías de ensayo empleadas en esta investigación. Se realizan análisis de conceptos tecnológicos de caracterización de los materiales, así como de aspectos relacionados con la adhesión entre sustratos textiles de pinturas sobre lienzo.

Inicialmente se llevó a cabo una primera fase de muestreo y testado de las propiedades físico-mecánicas ofrecidas por los materiales seleccionados, expuesta en el capítulo V. Y mediante ensayos de caracterización estructural se pudieron constatar los distintos grados de acidez, dureza y estabilidad a la humedad relativa de los adhesivos estudiados. Debe precisarse que se han seguido en todo momento las Normativas de Calidad Internacionales vigentes sobre testado de sustancias adhesivas, si bien al tratarse de materiales destinados a la preservación de Bienes Culturales, han sido los criterios generales y principios deontológicos sobre Conservación y Restauración del Patrimonio, los que han prevalecido siempre.

Tras la obtención de resultados empíricos en el laboratorio y el descarte de las mixturas que no habían aportado datos exigidos por los parámetros de calidad en la Fase I del estudio, se procedió a realizar una segunda fase de muestreo, descrita en el capítulo VI de esta investigación *Fase II: Inclusión de aditivos 'bio' en las mezclas*. Se añadieron métodos científicos de ensayo adicionales a los anteriores, para analizar la actividad antimicótica de los conservantes seleccionados y se realizaron ensayos de tipo mecánico para valorar sus propiedades cohesivas y adhesivas.

Debe indicarse que esta Tesis Doctoral, es el culmen del desarrollo gradual de diferentes fases de investigación y proyectos paralelos iniciados en 2005, siempre centrados en el diseño y testado de materiales empleados en restauración de pinturas, junto a una 'obsesiva' erradicación de riesgo toxicológico para el restaurador.

Si bien hasta la fecha, solo se había realizado el análisis de los materiales adhesivos, sin reparar en el agente conservante de la mezcla, que en las mezclas adhesivas empleadas en la actualidad, continúa siendo altamente peligroso para su salud y el medioambiente. En este estudio se muestran alternativas ecoamigables, que permiten desde los principios deontológicos de la Conservación del Patrimonio, erradicar la toxicidad desde ese aspecto. Se trata de una línea de investigación no desarrollada hasta el momento, de ahí lo novedoso e innovador de este estudio.

"[...] El operario está casi siempre en peligro de muerte, forzado a respirar las partículas sulfurosas y nitrosas que exhalan continuamente las materias empleadas en sus operaciones [...]. Robert Picault

(I)

Introducción.

1.1 Inicio, evolución y desarrollo de la técnica pictórica sobre tela.

La mayor parte de los investigadores establecen el empleo de la tela como soporte pictórico al periodo Ptolemaico de la pintura egipcia. Su carácter era religioso con finalidad mortuoria o funeraria, tratándose de retratos de difuntos vinculados a la práctica de la momificación. Los primeros vestigios de retratos sobre textil de los que se tiene constancia fueron descubiertos en la necrópolis de Al Fayum (comarca del Alto Egipto al sureste del Nilo).

Se trataba de retratos realistas de personas difuntas, cuya finalidad consistía en ser colocados, una vez que fallecían, sobre el rostro de su momia. Estaban realizados mediante la técnica de la encáustica (mezcla de pigmentos con cera añadiendo después resina), sobre madera o sobre las propias vendas de lino. [FORBERS, R.J 1956]

Las telas de lino se empleaban como sudarios en los que envolvían a las momias, haciendo sirviéndose de los ligamentos y texturas de los lienzos, para crear diferentes acabados y dibujos geométricos más o menos complejos, en función de la importancia del difunto. [PARRA, J.M. 2010]

La fragilidad de los materiales y la técnica empleada por los artistas en sus inicios, favorecieron la pérdida de gran parte de estas primeras obras artísticas, que en su mayoría no han podido conservarse hasta nuestros días.

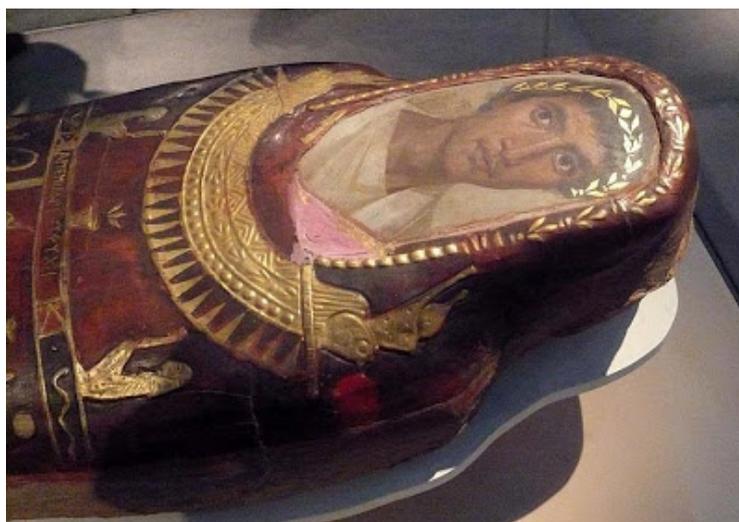


Figura I-1 .Momia Periodo romano 100 AC. (British Museum)

Hasta la incorporación del lienzo como soporte independiente y su reconocimiento como obra de caballete a partir del siglo XVI, la tela era utilizada por los artistas para disimular las deformaciones de las tablas en las que ejecutaban sus obras, y atenuar los movimientos acusados, derivados de la higroscopía de la madera.

Se empleaban diversos métodos de aplicación con el fin de salvar las irregularidades del soporte como nudos, uniones de diferentes piezas de madera, etc., obteniendo así una superficie más lisa y uniforme, consiguiendo que la pintura se mantuviera en mejores condiciones para poder perdurar más en el tiempo.

Pero la verdadera incorporación del lienzo a las técnicas pictóricas en el mundo occidental se remonta al siglo XVI, cuando comenzó a utilizarse como soporte independiente, sustituyendo a la madera en el desempeño de esta función Según Rostain, (1992): *"[...] Con el fin de poder mover las obras de un lugar a otro, los hombres han inventado el procedimiento cómodo de la pintura sobre tela, que no pesa casi, y que una vez enrollada se transporta fácilmente [...].* [CHASTEL, A. 1990; PERCIVAL-PRESCOTT, W. 1974; LAURI, A. P. 1998]

A partir del siglo XVII las fibras textiles se convirtieron en la materia fundamental para la fabricación de soportes artísticos, y aunque durante algún tiempo ambos soportes (madera y tela) se continuaron utilizando paralelamente, de forma progresiva fue decayendo el uso de la tabla. [VILLERS, C. 1981] resulta muy interesante comprobar como en los textos escritos por los artistas tales como Rubens y Rembrandt, ambos mencionan la utilización indistinta de lienzo o tabla para la ejecución de sus obras.

Se puede pensar en dos causas principales para la expansión de la tela como soporte artístico.

- En primer lugar se considera una mejora de la técnica artística. Con el desarrollo del lienzo, los artistas podían ejecutar obras de formatos más grandes y ligeros que los realizados sobre tabla. [CHASTEL, A. 1990]. Así mismo, las diferentes tramas de los lienzos permitieron a los pintores poder experimentar con juegos de texturas y vibraciones tonales aportadas por las telas, que no habían logrado antes con la lisura del soporte lúneo. Sin olvidar que inmersos en una época de traslados continuos, el transporte y almacenaje de las pinturas era también más sencillo, gracias a la posibilidad de enrollado de los lienzos. [PLENDERLEITH, H.J. 1966]

- Otra de las causas principales fueron los motivos económicos, debido a que la tela tenía un coste muy inferior al que suponía la ejecución de esa misma obra sobre madera o tapiz. [EMILE-MÂLE, G. 1976]

Los tratados de arte medievales basados en la tradición oral nos han permitido conocer como se extendió el uso del lienzo en Europa desde el norte de Italia, propagándose a Flandes y España, hasta ir progresivamente implementándose al resto de las escuelas artísticas europeas. Así lo reflejó Giorgio Vasari: *“[...] Como la pintura sobre tela parece fácil y práctica, ha sido aplicada no solo para pequeños cuadros que se puedan transportar, sino también para retablos y otras composiciones de envergadura, tales como las que se pueden ver en las salas del palacio de San Marcos en Venecia, y otros. Por consecuencia, cuando las tablas de madera no son suficientemente grandes, se les sustituye por telas debido al tamaño y la comodidad de éstas últimas [...].* [PAOLINI, C. 2000]

Venecia fue un punto neurálgico para la expansión de la pintura sobre lienzo. En los comienzos, los artistas venecianos del siglo XVI utilizaron telas de lino toscas y gruesas, que fueron mejorando con el paso de los siglos y con el desarrollo de la manufactura textil por los tejedores franceses, fabricando lienzos más finos y de mayor calidad: *“[...] Es costumbre en Venecia de pintar mucho sobre tela, porque este material no agrieta fácilmente, no está sujeta al daño de los parásitos, sea porque los cuadros sobre tela pueden ser realizados del tamaño deseado, y ser enviados cómodamente por poco dinero a cualquier lugar que desee el propietario [...].* [PAOLINI, C. 2000; PERCIVAL-PRESCOTT, W. 1974]



Figura I-2. Pintura sobre lienzo *El Martirio de San Pantaleón* de Giovanni Antonio Fumiani (s. XVII). Considerado el mayor lienzo del mundo, ubicado en el techo de la iglesia de San Pantaleón (Venecia).

Por los documentos conservados hasta la actualidad, se sabe que el lino fue la fibra vegetal más utilizada por los artistas, siendo Tintoretto uno de los precursores en la utilización de telas manufacturadas con mezclas de fibras (cáñamo y algodón). La pintura sobre lienzo gana entonces en efectos que no se habían logrado hasta el momento, facilitados por el ligamento del tejido (tramas y texturas de las telas) apareciendo las sargas de armadura diagonal o en espiga de pez, que permitía a los pintores la aplicación de pinceladas más sueltas y con mayores empastes, debido a la fuerza y elasticidad proporcionada por los nuevos tejidos. [EMILE-MÂLE, G. 1976; MASSING, 1998.]

Hacia el segundo tercio del siglo XVIII, con la industrialización y el perfeccionamiento de la maquinaria textil, se intensificó la utilización de fibras textiles que no se habían destinado hasta el momento para la producción de lienzos artísticos. [VILLERS, C. 1981]. Este fue el caso del algodón, que no llegó a ser manufacturado con buenas propiedades de resistencia mecánica hasta la aparición de la máquina de vapor tras la Revolución Industrial. Hacia 1830 la producción de telas de algodón se mecanizó totalmente, alcanzando una gran difusión al obtener lienzos con un coste económico muy inferior a los realizados con lino. La revolución tecnológica que sufrió la fabricación textil posibilitó el descenso de los costes y por tanto la expansión del mercado.[VILLERS, C. 1981; NADAL J. 1992]

Hay que tener presente que incluso tratándose de las mismas fibras textiles, la estructura y naturaleza de los tejidos fue desarrollándose según las épocas y las escuelas en las que se fabricaban. El tejido variaba dependiendo del taller que realizase el lienzo, obviamente en función a sus telares más o menos sofisticados, y a la imaginación del tejedor, otorgando diferentes características formales a las telas, al jugar con el cruce de los hilos y con el espesor de los mismos, logrando telas de diferentes densidades y con distintos tipos de ligamentos. [VILLERS, C. 1981; DUPUY, B. 2011]

La utilización de diferentes juegos de texturas proporcionó a los artistas nuevos recursos estilísticos, con los que cada pintor intentó buscar su impronta personal. Tal era el caso por ejemplo de Tintoretto, que utilizaba siempre las mismas telas (mezclas de lino/cáñamo), con el mismo ligamento (generalmente de tipo sarga en espiga). [VILLERS, C. 1981] O el propio Velázquez con el conocido ligamento mantelillo de Venecia.

1.1.1 Morfología de las pinturas sobre lienzo.

Teniendo en cuenta que cada tipo de obra es única, y que es frecuente encontrar piezas artísticas de naturaleza muy diferente, si se realizase una abstracción general de lo que sería una pintura sobre lienzo y se realizase un corte transversal en una obra textil, su composición interna, podría estructurarse de la siguiente forma:

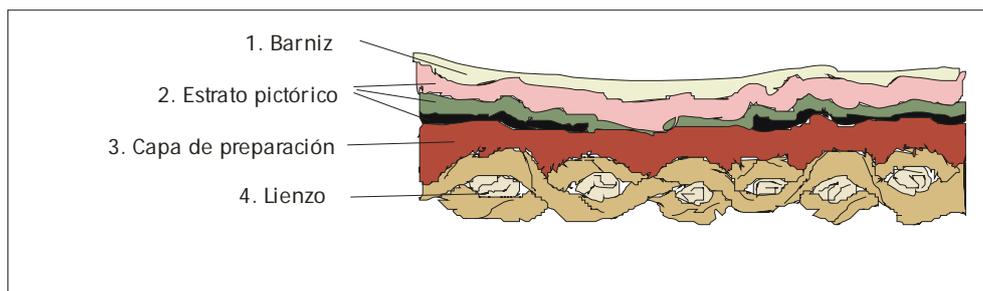


Figura I-3. Esquema tangencial de una pintura sobre tela y los sustratos que pueden formar parte de la misma.

Estratos pictóricos.

Si comenzamos de arriba hacia abajo, en primer lugar podemos encontrar la **capa de protección o barniz** aunque no todas las obras cuentan con este estrato, siendo muy importante su determinación para intervenciones posteriores. Se trata de una capa compuesta por resinas de origen natural o sintético disueltas en un disolvente orgánico, que al evaporarse forman una sustancia filmógena de protección.

Posteriormente estaría la **policromía** o película pictórica, conformada por partículas de pigmento suspendidas en un aglutinante de naturaleza muy variada como puede ser huevo, aceite, cera, goma vegetal, etc. dependiendo de la técnica empleada por el artista.

El siguiente estrato sería la **capa de preparación**, y al igual que ocurre con la capa de protección o barniz, debe realizarse un estudio detallado de la obra para determinar su existencia o no, ya que no todos los artistas aplican este sustrato sobre la tela. Se encuentra en la zona intermedia entre el soporte y la pintura, teniendo una doble función. Por una parte presenta un rol mecánico - técnico, al facilitar la adhesión de los estratos pictóricos a la tela. Y por otro lugar, tiene un doble papel estético, al eliminar las imperfecciones que pueda presentar el lienzo en función al color base que tenga. La percepción de la colorimetría final es muy dispar, variando sustancialmente si la obra está ejecutada sobre una base coloreada o blanca, apreciándose diferentes matices en cada caso.

Tela.

Es de gran importancia al ser la base sustentante de los componentes de la obra. Su origen puede ser natural o sintético, existiendo un amplio abanico de posibilidades, en cuanto a su densidad, color, gramaje, texturas y ligamentos, si bien de forma más habitual han sido las telas de origen celulósico las más empleadas por los artistas en la ejecución de sus obras, principalmente lino, cáñamo, yute y, a partir del siglo XX, algodón. [DUPUY, B. 2011]



Figura I-4. Macrofotografía de una zona de pérdida de estrato pictórico, donde se aprecia el ligamento tafetán de una pintura al óleo sobre lino. (S. XVIII)

La elección de un tipo de tela u otro por el artista, será clave en el comportamiento final del soporte pictórico y su mayor o menor resistencia a la degradación futura. Todo ello vendrá determinado por los polímeros celulósicos que compongan las fibras textiles del lienzo. La estructura habitual, es la que presentan los polisacáridos lineales formados por la polimerización, mediante condensación de unidades monoméricas de B-glucosa. La estructura de composición es pseudocristalina mediante cadenas compactas paralelas. [VILLARQUIDE, A. 2005-1-].

A partir de este apartado, nos centraremos de forma exclusiva en el análisis patológico, los tipos de degradaciones del soporte textil, y tipos de intervenciones empleadas para subsanar los daños que pueda presentar, ya que es el campo en el que se focaliza esta investigación.

1.1.2 Problemas conservativos y patologías en las obras artísticas.

Debemos tener en cuenta que el envejecimiento y deterioro paulatino de los materiales que constituyen las pinturas sobre tela, es un proceso continuo, natural e inevitable debido al entorno que las rodea.

Como hemos visto anteriormente, este tipo de obras presentan estructuras muy complejas. Tensadas en bastidores, están sujetas tanto a la fuerza tensora ejercida por el soporte, como a las tensiones que provienen del bastidor. Además, estas fuerzas estructurales pueden variar con las alteraciones de la humedad relativa del medio ambiente y la higroscopicidad de los materiales que las conforman.

Cuando la obra es 'joven' puede hacer frente a estas tensiones y movimientos continuos, pero al envejecer varían sus propiedades físico-mecánicas iniciales y los materiales inicialmente elásticos, se vuelven frágiles y quebradizos, sufriendo un peligroso descenso de la flexibilidad y fuerza tensora. [ROCHE, A. 1996] Los principales factores de degradación de una pintura sobre lienzo, pueden ser debidos a dos causas fundamentales, a agentes naturales de deterioro y a factores humanos. A continuación, se desarrollan cada uno de estos dos grandes bloques.

1.1.2.1 Agentes naturales de deterioro.

El carácter orgánico e higroscópico de los materiales que componen las obras pictóricas sobre lienzo, y la gran disparidad existente entre éstos hace que sean fácilmente inestables a los cambios medioambientales de su entorno. Así mismo, la disposición por capas de los estratos que componen una pintura, provoca que cualquier variación, daño o alteración en su estructura, sea transmitida directamente al resto de los estratos. Estas modificaciones pueden ser de tipo físico y químico, siendo principalmente alteraciones de tipo irreversible. [EMILE-MÂLE, G. 1976; MEHRA, V.R. 1989; FUENTES, G. 2001].

Los grupos fundamentales de causas de deterioros pueden englobarse en tres conjuntos: *físicos, químicos y biológicos*. En las siguientes tablas se analizan las alteraciones que éstos pueden provocar en los soportes textiles. [GARCÍA, M. 1994].

CAUSAS FÍSICAS

El carácter celulósico de las fibras textiles que componen el soporte textil de las pinturas sobre lienzo, y su gran capacidad para absorber y perder agua en distintas proporciones (entre el 6 y el 100% dependiendo de su entorno), propician que éstas muestren movimientos continuos de contracción y dilatación. Estas oscilaciones ocurridas de forma continuada, pueden llegar a provocar fatiga de respuesta en el soporte pictórico, mermando con el tiempo su capacidad de respuesta física ante estos requerimientos, apareciendo deformaciones planimétricas acusadas que pongan en peligro la conservación de la obra. [GÓMEZ, M.L. (1998); RIQUELME, M. 1930]

Por otra parte, la continua oxidación y acidificación de los materiales pictóricos, unida a su alto contenido en agua (alrededor del 88%) con disposición en forma libre, son factores muy favorables para el desarrollo de colonias de microorganismos, hongos y bacterias, los cuales causan graves daños estructurales en muchos casos de tipo irreversible.

Figura I-5. Análisis mediante luz rasante, de las deformaciones planimétricas por enrollado de una pintura sobre lienzo. (*Sagrado Corazón*, óleo anónimo, S.XVII).

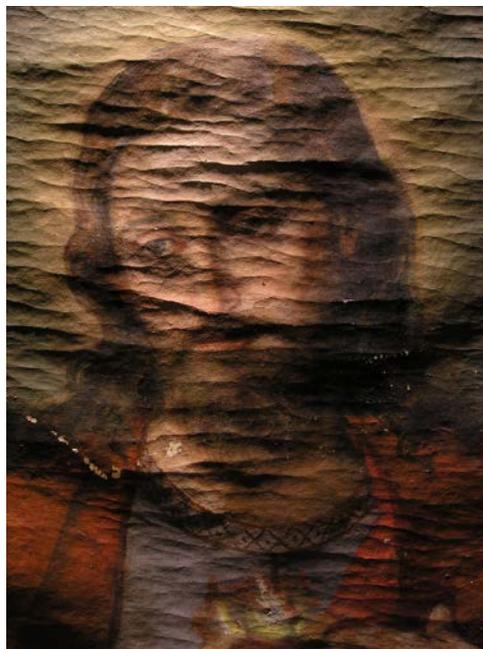


Tabla I-1. Identificación de causas de origen físico y tipos de deterioros provocados en las pinturas sobre tela.

	DAÑOS OCASIONADOS
<input type="checkbox"/> De carácter mecánico: Debido a las variaciones de agua contenidas en la obra, al viento o a las vibraciones.	<input type="checkbox"/> Movimientos y cambios de tamaño y forma en el soporte textil. <input type="checkbox"/> Crecimiento de hongos y mohos. <input type="checkbox"/> Descomposición de la celulosa.
<input type="checkbox"/> De naturaleza térmica: A causa de temperaturas medioambientales elevadas generadas por diferentes tipo de fuentes de calor como: radiadores, luz solar...	
<input type="checkbox"/> Debido a radiaciones lumínicas: Provocadas tanto por la luz visible, como por luz UV de longitud de onda inferior a 400 μm .	



Figura I-6. Detalle mediante luz rasante de los problemas de fallo adhesivo en el estrato pictórico de una pintura sobre lienzo, derivados de la higroscopicidad acusada del soporte textil. (*Virgen con Niño*, óleo anónimo S. XVIII).

CAUSAS QUÍMICAS

Se entiende por este tipo de causas, aquellas que vienen provocadas por elementos y compuestos químicos de origen natural o artificial.

Uno de los factores de deterioro incontrolable es debido a la acción del oxígeno en los materiales de la obra. Éste descompone de forma progresiva la celulosa de la tela ($C_6H_{10}O_5$), convirtiéndola en oxixelulosa, ésta pierde su resistencia y disminuye paulatinamente de forma irremediable sus propiedades físico-mecánicas iniciales, pudiendo poner en peligro la integridad del lienzo. [ADELANTADO, C. 2005]



Figura I-7. Friabilidad del soporte textil de una pintura sobre lienzo (S. XVIII), derivada del deterioro físico y químico.

Tabla I-2. Desglose de las fuentes de origen y patologías que pueden desarrollarse procedentes de las causas químicas de deterioro.

	DAÑOS OCASIONADOS
<ul style="list-style-type: none"> ❑ Naturales: El oxígeno y agua del medioambiente, el anhídrido carbónico, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> ❑ Oxidación y decoloración de la materia pictórica. ❑ Debilitamiento de la estructura y pérdida de fuerza: descohesión. ❑ Acumulación de suciedad, y como consecuencia, estímulo para la proliferación de hongos y mohos.
<ul style="list-style-type: none"> ❑ Artificiales: Derivadas de los procesos químicos exotérmicos provocados por el hombre. Surgieron a raíz de la Revolución Industrial y provocan efectos dañinos graves en la conservación del Patrimonio. Un ejemplo sería la combustión de sustancias ricas en hidrocarburos (carburantes), dióxido de carbono y partículas (hollín), etc. 	



Figura I-8. Depósitos de suciedad medioambiental en el estrato pictórico (polvo y hollín), con el riesgo asociado de pérdida de la policromía que supone su acumulación en las pinturas sobre tela.



Figura I-9. Acumulación de suciedad medioambiental y restos de deyecciones de insectos, en el reverso de una pintura sobre tela. Su no eliminación, supone un estímulo para la proliferación de microorganismos y el deterioro gradual de la obra.

CAUSAS BIOLÓGICAS

Hablar de biodeterioro en conservación de pinturas es un tema complejo debido al entramado de materiales que conforman las obras, que complica la predicción del envejecimiento y patologías que puedan manifestar. Los vehículos conductores para el desarrollo de especies biológicas de deterioro son fundamentalmente los materiales empleados por el artista y los factores medioambientales que rodean a la obra, pautados fundamentalmente por la temperatura y humedad circundantes. [MARIJNISSEN, 1967; MATTEINI Y MOLES, 2001].

Adhesivos, pigmentos, barnices, y el propio soporte textil son componentes orgánicos susceptibles de ser atacados por agentes heterótrofos, hongos y bacterias. Los daños que pueden llegar a causar en las obras son en la mayoría de los casos de tipo irreversible, al afectar a la composición química de los materiales. [CANEVA, *Et al*, 2000].



Figura I-10. Manchado del reverso de una pintura, provocado por ataque fúngico de *Aspergillus Niger*. (lienzo del siglo XX, algodón).

Tabla I-3. A continuación se identifican los grupos fundamentales de agentes biológicos y los deterioros que pueden provocar en las pinturas sobre tela.

	<i>DAÑOS OCACIONADOS</i>
<ul style="list-style-type: none"> □ Microorganismos: Suponen un 99% del total de los seres vivos del planeta. Los requisitos para su desarrollo son: humedad, temperatura, luz, oxígeno, carbono y nitrógeno. <ul style="list-style-type: none"> □ Autótrofos: pueden desarrollarse a partir de compuestos inorgánicos. □ Heterótrofos: requieren de materia orgánica para su desarrollo. 	<ul style="list-style-type: none"> □ Cambios en las propiedades mecánicas: con un ataque de este tipo, se produce una pérdida de la tensión y de la elasticidad en el lienzo. (Sobre todo provocado por los microorganismos).
<ul style="list-style-type: none"> □ Roedores: Su campo de acción suele centrarse en locales de depósito y almacenamiento de las obras de arte, por lo que su mejor erradicación es la prevención. 	<ul style="list-style-type: none"> □ Cambios en las propiedades químicas: aparece un debilitamiento general del soporte, al degradarse la celulosa del lienzo por ataques fúngicos.
<ul style="list-style-type: none"> □ Insectos: El número de especies dañinas es muy elevado, atacando a diversidad de materiales artísticos. Su degradación se ve favorecida por su relación trófica con los microorganismos del entorno que les sirven de alimento. 	<ul style="list-style-type: none"> □ Manchado de los materiales que componen la obra.



Figura I-11. Deterioros en el reverso de una pintura sobre lienzo (lino, S. XVIII), provocados por ataque de carcoma al bastidor, donde se ve dañado también el soporte pictórico.

Nos centraremos en el análisis de la problemática del ataque fúngico y bacteriológico, por ser los que más afectan al soporte textil y a los materiales adhesivos orgánicos, empleados por los restauradores en el tratamiento de pintura de caballete.

Hongos.

Se trata de un grupo muy desigual de organismos, pudiendo ser unicelulares o pluricelulares. De composición estructural similar a los vegetales celulósicos, muestran diferente composición química al estar constituidos por quitina. Metabólicamente, se trata de compuestos quimiorganótrofos con necesidades nutricionales simples, siendo muy sencilla la formación de esporas en medios muy diversos. [VAILLANT, M. 2003]

Su desarrollo en las obras artísticas sobre tela viene determinado por la acidez que manifiesta el soporte textil con su envejecimiento, y la gran capacidad de las fibras para retener la humedad de su entorno, siendo dos aspectos fundamentales para su crecimiento. La infestación se produce con la formación de hifas, con esporas de micelios pigmentados de diversas tonalidades en función a la especie, siendo *Aspergillus niger* y *Penicillium crysogenum* dos de las familias de hongos que afectan de forma más habitual a las obras con soporte celulósico. [ROCHE, A. 2012]

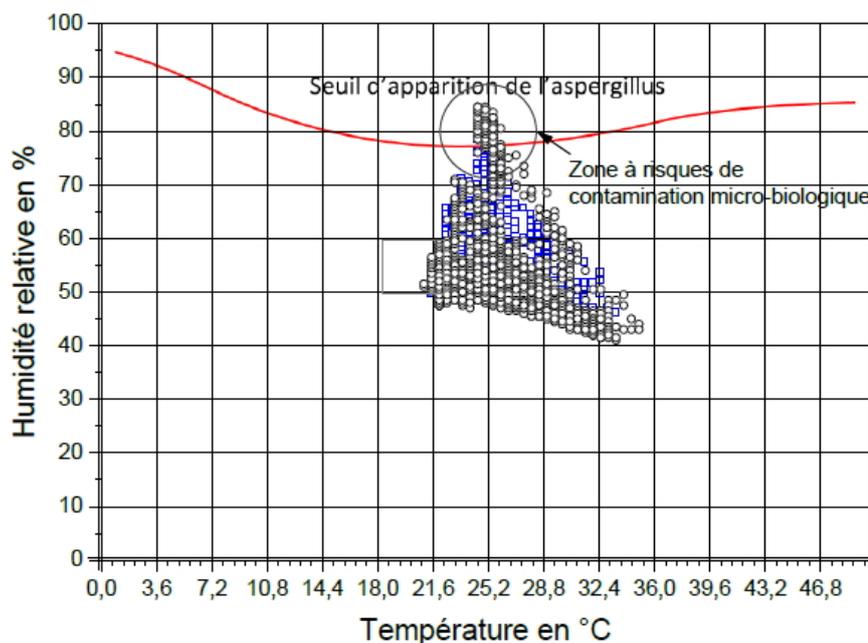


Figura I-12. Gráfico de los riesgos de contaminación microbiana en pinturas sobre tela, en función a la temperatura y la humedad relativa medioambiental. Puede observarse como el desarrollo microbiano se concentra en el rango de parámetros que superen el 50% de HR y los 22-30°C. [ROCHE, A. 2016]

El desarrollo de cepas fúngicas, provoca en la obra una pérdida general de su resistencia mecánica inicial. El hongo debilita de forma progresiva las fibras textiles del lienzo, hasta su completo deterioro, pudiendo llegar a provocar su rotura por la pudrición del soporte, y por paralelismo, el desprendimiento de los estratos pictóricos. [ROCHE, A. 2012; VAILLANT, M. 2003]



Figura I-13. Lienzos afectados por ataque fúngico en su reverso (Imagen superior). Y anverso de una pintura con acidificación acusada del soporte textil, y pérdida de adhesión de los estratos pictóricos a la tela, quedando sujetos por el papel de protección. (Imagen inferior).

Agentes bacterianos.

Es su relación trófica con los materiales que componen las pinturas sobre lienzo lo que propicia el desarrollo de agentes bacterianos, pudiendo emplear como alimento las fuentes de carbono derivadas de los compuestos pictóricos tanto orgánicos como inorgánicos. Concretamente, las bacterias de grupo nutricional heterótrofo quimiorganótrofo son las más habituales en esta tipología de obras artísticas.

Son numerosos los géneros de agentes bacterianos existentes, *Bacillus*, *Nocardia* y *Pseudomonas* por mencionar algunas de los más habituales. Si bien, las mayores causantes de deterioro celulósico son las bacterias del género *Erwinia* y algunas *Pseudomonas*, que producen pectinasas capaces de romper la capa exterior de los vegetales mediante enzimas hidrolíticos extracelulares, llegando a colonizar los tejidos internos de las telas. [GÓMEZ, M.L. 1998; ROCHE, A. 2012]

Los agentes bacterianos descomponen la celulosa del soporte pictórico en medios alcalinos, necesitando para su desarrollo un alto grado de humedad medioambiental, sin necesidad de energía lumínica al carecer de función clorofílica. Provocan un deterioro químico irreversible en las fibras textiles, al transformar la celulosa en glucosa.



Figura I-14. Deterioro estructural grave de una tela de refuerzo (reentelado), debido a deterioro biológico acusado, provocado por microorganismos.

I.1.2.2 Factores humanos.

El desconocimiento científico de los materiales y la falta de ética profesional de los restauradores han propiciado la pérdida de numerosas obras, o han provocado que en la actualidad gocen de una estética muy diferente a la que originalmente determinó el artista.

Es de vital importancia la realización de un exhaustivo estudio técnico de los materiales que componen la obra, al igual que la formulación de un correcto diagnóstico de las patologías que ésta presenta. Todo ello puede posibilitar la realización de una intervención inadecuada del restaurador sobre la pieza, que unido a su mayor o menor destreza en la ejecución del tratamiento, puede crear daños de diferente grado en la obra. Las principales causas de deterioro derivadas de la acción del hombre pueden resumirse en cuatro puntos esenciales:

- Daños debidos a modas (según el contexto histórico) y/o a la devoción popular.
- Alteraciones provocadas por actos vandálicos, como mutilaciones, grafitis o robos.
- Manipulaciones incorrectas derivadas de un transporte incongruente o una ubicación de la obra errónea.
- Empleo de materiales inadecuados o técnicas artísticas incorrectas por parte del artista.

Tabla I-4. Causas de deterioro y daños derivados de los factores humanos en pinturas sobre lienzo.

	<i>DAÑOS OCASIONADOS</i>
<input type="checkbox"/> Gustos estéticos/modas: Según el contexto histórico, y los gustos de cada época muchas obras se han intervenido de forma irreversible, sin seguir un criterio conservativo.	<input type="checkbox"/> Modificaciones de tamaño y/o formato. <input type="checkbox"/> Variaciones en cuanto a la funcionalidad de la obra. <input type="checkbox"/> Deterioros irreversibles variando la percepción original de la pieza. Derivados de limpiezas agresivas del color, cambios en la composición inicial de la escena planteada por el artista, etc.
<input type="checkbox"/> Actos vandálicos: Daños de mayor o menor grado dependiendo del instrumento empleado por el agresor (ácidos, elementos cortantes, punzones, etc.)	
<input type="checkbox"/> Manipulaciones incorrectas: Por realización de movimientos de obras sin cuidado ni control, que provocan vibraciones de los sustratos, golpes etc.	
<input type="checkbox"/> Restauraciones inadecuadas: Empleo de materiales inapropiados o aplicación de métodos de intervención de forma incorrecta por parte del restaurador.	
<input type="checkbox"/> Defectos de la técnica: Daños derivados de los materiales y procesos creativos del artista en la ejecución de la obra.	



Figura I-15. Desgarro del soporte textil con pérdida de la película pictórica, provocado por un golpe derivado de una manipulación indebida de la obra (Imagen superior). Eliminación de una intervención inadecuada de saneamiento del soporte textil mediante tela de algodón y cola blanca. (PVA)

1.2 Materiales adhesivos empleados en restauración del soporte.

1.2.1 Siglos XVI – XVIII.

Desde las primeras intervenciones de pinturas sobre lienzo, que datan aproximadamente del siglo XVI, hasta la normalización de los Laboratorios de Restauración como tales a principios del siglo XIX, el oscurantismo en las prácticas realizadas por los restauradores en sus talleres era algo usual. La intervención de pinturas dañadas tomaba por tanto caracteres muy diferentes según la colección a la que pertenecían. De esta forma, las obras que formaban parte del conjunto artístico de la corte del monarca, recibían tratamientos muy diferenciados respecto a las obras restauradas en talleres particulares. Mientras que en los primeros las obras eran intervenidas por los pintores de la corte, los talleres particulares actuaban según los criterios y voluntad del cliente, no siempre ortodoxa ni coherente con las necesidades reales de las obras.

No se realizaban tratamientos individualizados para cada obra estudiando las necesidades reales de las mismas, sino que el ‘restaurador’ aplicaba los materiales guiado por la tradición, la “sabiduría” y el refranero popular, o por los modos y gustos del momento. Los trabajos de saneamiento de los lienzos se realizaban por tanto de una forma rutinaria y sin un rigor metodológico coherente para su conservación futura, suponiendo en la mayoría de los casos una intervención más perjudicial que beneficiosa para las obras, debido a la mala aplicación de materiales y métodos.

A partir del siglo XVIII, comienza a desarrollarse en Europa el coleccionismo artístico y de forma paralela, el fenómeno museístico. Debido a ello, las obras se intervienen profusamente y de manera indiscriminada debido a que comienzan a adquirir un carácter especulativo del que antes carecían, siguiendo de nuevo como en épocas anteriores, los gustos y preferencias del cliente. Pero será a partir de esta fecha cuando la restauración de pinturas pase a ser una actividad plenamente reconocida. [RUIZ DE LACANAL, M.D. 1994] Los restauradores verán así recompensado muchos años de trabajo en la sombra. Hasta entonces, las decisiones habían pasado siempre por el propietario de la obra (nobleza, realeza o clero), o incluso por historiadores y pintores que carecían de criterios de rigor en sus actuaciones, y que desconocían las lamentables consecuencias futuras de ese tipo de intervenciones. [ROUSSEAU, M. 2000]

En la actualidad, sólo se tiene constancia escrita del *modus operandi* de los talleres de artistas-restauradores vinculados a colecciones reales, ya que se conservan algunos documentos escritos que reflejan parte de los tratamientos y materiales que aplicaban a las obras. En cuanto a los talleres privados, la documentación conservada hasta la actualidad es mucho más limitada. Sólo en algunos casos, el pintor-restaurador facilitaba un contrato de trabajo o el inventario de materiales que había empleado... entre otras cuestiones, por el alto índice de analfabetismo que existía en los gremios artesanos.

De forma mayoritaria los adhesivos empleados en la intervención de pinturas (hasta la Revolución Industrial en el siglo XVIII) solían ser de origen natural, predominando el uso de colas orgánicas, harinas y féculas a las que en algunas ocasiones y dependiendo del tratamiento, se les añadía melazas de caña, o trementina de Venecia como plastificantes y espesantes, para darle mayor elasticidad a la mezcla resultante, y zumo de ajo, hiel de buey u orín como desinfectantes. [GÓMEZ, M.L. 1998; EMILE-MÂLE, G. 1982]

Con el paso del tiempo fueron añadiéndose otros materiales a estas mezclas, haciéndose muy usuales durante los siglos XVII y XVIII las mezclas adhesivas mediante cera virgen y resina de colofonia. [PACHECO, F. 2000; EMILE-MÂLE, G. 1976] Contrariamente a lo que se perseguía, tanto los aceites como las resinas, polimerizaban y oscurecían en un breve espacio de tiempo, convirtiéndose en mezclas rígidas y prácticamente irreversibles en la mayoría de los casos.

Como ya hemos visto en el apartado precedente, los cambios ambientales de humedad relativa y temperatura, influyen notablemente sobre las obras, debilitándolas de forma considerable en el transcurso de los años. En este caso, la condensación de humedad en el reverso de los lienzos, unida a la mala circulación de aire limpio, contribuían a crear rápidamente climas extremos en la parte posterior de las obras, provocando la aparición de bacterias y microorganismos que sobrevivían alimentándose de las colas animales, de la miel, del azúcar, etc. aplicados por los restauradores como componentes de sus mezclas adhesivas, lo que suponía un riesgo añadido para las pinturas. [BOISSONNAS, P.B.; PERCIVAL-PRESCOTT, W., 1984].

Con la llegada del nuevo pensamiento de la mecánica del siglo XVIII, nuevas tecnologías se aplican en la restauración de pinturas, pensando que con ello se lograba la conservación futura de las obras. Serán los enciclopedistas los que lo difundan, intentando convencer a toda la

sociedad con sus ideas del “progreso moderno” y de las leyes de la mecánica. [RUIZ DE LACANAL, M.D. 1994]

Se desarrolló entonces un tipo de intervención restaurativa del soporte, que llevaba implícito el empleo de disolventes altamente carcinógenos, siendo desconocido para los restauradores de la época. Este tratamiento se denominó *transposición*, consistente en la eliminación de la madera o del lienzo original de la obra, desde su reverso hasta llegar a la capa de preparación, si la habilidad y pericia del restaurador se lo permitían. [EMILE-MÂLE, G. 1982; BERGEAUD, C.; HULOT, J.F. 1987]

Los documentos consultados en el Centro de Documentación y en los Archivos del Museo del Louvre (París), nos han permitido conocer algunos de los pormenores de esta práctica en Francia, ya que fue uno de los países que desarrolló este tipo de intervención. A través de estas fuentes documentales, hemos podido tener idea de lo delicada que era esta operación para la obra, así como del peligro que corría el restaurador por la toxicidad de los materiales aplicados. Con suma asiduidad puede leerse en los inventarios de obras “*separada de tela y ubicada sobre tela*”. [EMILE-MÂLE, G. 1979] En el peor de los casos, se eliminaban todos los estratos del reverso hasta llegar a la capa pictórica, por lo que la obra quedaba muy reducida en cuanto a su grosor inicial. Finalmente era adherida a un soporte nuevo en mejor estado de conservación que el original, que podía ser una tabla (a modo de “*marouflage*”) o un lienzo nuevo. [CHASTEL, A. 1990; BERGEAUD, C; HULOT, J.F. (1987)] En muchas ocasiones el restaurador, finalizado su trabajo, exhibía la obra restaurada y el soporte antiguo al lado, para demostrar su valía y que se trataba de un tratamiento totalmente inofensivo para las obras. [COURAJOD, L. ,1869]

En Francia, será Robert Picault quien desarrolle este tratamiento, apropiándose de la idea de su invención. En 1750, Picault trabaja en la transposición de la obra del italiano Andrea del Sarto “La Caridad” durante casi un año. [EMILE-MÂLE, G. 1982; MASSING, A. 1998]. El restaurador logra tal reconocimiento, que en ese momento adquirir una obra restaurada por él era más caro que comprar una nueva encargada directamente a un artista, recibiendo numerosas críticas por lo elevado de sus cuotas. Pero éste se justificó explicando lo costoso y dificultoso de cada intervención, en la que trabajaba sin cesar noche y día, inhalando humos y gases tóxicos para su salud. No siendo del todo consciente del grave riesgo que realmente suponía para su salud la aplicación de esas sustancias abrasivas tales como ácidos,

inevitablemente su organismo también recibía estas sustancias nocivas: “[...] *Repartió sobre esta tela vieja “agua segunda”, es decir, agua fuerte mezclada con agua común, en el grado conveniente para no quemar la pintura, lo que es fácil conocer cuando poniendo el dedo sobre el agua segunda, ésta no lo amarillea [...]*”. [MACARRÓN, A. 1997]

Pero ha sido la aplicación de Análisis Científicos, lo que nos ha permitido conocer con veracidad que uno de los materiales aplicados en el reverso de las obras, eran vapores de ácido nítrico y clorhídrico. [EMILE-MÂLE, G. 1982; MASSING, A. 1998]

Ya a finales del siglo XVIII Francia es uno de los países precursores en la salvaguarda del patrimonio. Desde un punto de vista más racional y de máximo respeto por las obras, se comprueban los desafortunados tratamientos restaurativos que se habían realizado hasta el momento. Paradójicamente estas publicaciones fueron realizadas por Jean-Michel Picault, (hijo del Robert Picault), quien fue más teórico de arte que restaurador, debido a la frecuencia de sus manifiestos protesta, exigiendo la división en especialidades de la profesión. A partir de entonces, se diferenció la profesión de pintor de la de restaurador, indicando la problemática que había existido hasta el momento, al interferir indistintamente unos y otros en la restauración de las obras: “[...] *el arte de pintar y la de restaurar no se parecen en nada, el pintor que es capaz de crear una obra de arte, dañará la obra de otro si desea restaurarla [...]*”. [EMILE-MÂLE, G. 1982; MASSING, A. 1998]

1.2.2 Aplicación de los primeros materiales sintéticos: siglos XIX-XX.

A partir del siglo XIX, aparecen nuevos valores culturales y se comienza a promover la Legislación Patrimonial, con la consecuente aparición de los primeros centros formativos de restauradores. En esta misma época, se comienza a supervisar las intervenciones realizadas, cuestionando los materiales y procedimientos empleados por los restauradores. El gran avance científico propulsado a raíz de la Revolución Industrial permitió un gran desarrollo de los materiales adhesivos sintéticos desarrollándose nuevos materiales y productos formulados exclusivamente para intervención del patrimonio.

Los esfuerzos de los restauradores se centraron a partir de entonces en el control del aporte de humedad y temperatura. De ahí el diseño de formulaciones exentas de agua y calor impulsándose los sistemas adhesivos en frío con el empleo de hidrocarburos de tipo aromático

con elevados índices de toxicidad, como erradicación de estos dos factores. En muchos casos, se trabajaban en umbrales altamente nocivos que superaban con creces los límites de seguridad recomendados en la actualidad por toxicólogos y especialistas en riesgo químico.

Uno de los máximos responsables en el desarrollo de este tipo de mixturas fue Vishwa Raj Mehra, quien entre las décadas de los 60 y 80 del siglo XX formuló adhesivos de contacto que evitasen la aplicación de calor excesivo en las obras consabidos los daños que estructuralmente se ocasionaban. [MERHA, V.R. 1981] En ese período, las mezclas adhesivas se preparaban de forma exclusiva mediante resinas sintéticas de tipo vinílico y disolventes de tipo orgánico (en algunos casos de elevada toxicidad -*tolueno, xileno, metanol, cellosolve...*), para proporcionar densidad y viscosidad a las mezclas. Su uso se difundió prontamente entre los restauradores sin reparar en los vapores nocivos que estas mezclas emitían, ya que en la mayoría de los casos, sólo se hacían reversibles con la aplicación de disolventes de lenta evaporación, aplicados mediante empacos y controlando el tiempo de actuación. Paradójicamente, en muchos casos, se dejaron de emplear estos métodos al pensar que suponían un riesgo para la integridad de la obra, sin percatarse en el riesgo toxicológico al que se sometía el restaurador. [MEHRA, V.R. 2004]

Otro de los restauradores precursor del desarrollo de sustancias sintéticas sin vehículo acuoso en la década de los años 60 del siglo XX, fue Gustav Berger, comercializando el conocido adhesivo BEVA-371® (*Berger etil vinil acetate*). Se trata de un material adhesivo aún empleado en la actualidad, compuesto de una mezcla de etileno-acetato de vinilo, polietileno, resina de policiclohexanona (Laropal K-80) y parafina, en solución al 40% en tolueno. Es soluble en White Spirit, xileno y tolueno, con punto de fusión alrededor de 64°C. Usado de forma profusa en la década de los 90 y vigente en la actualidad, cuenta con tantos defensores como detractores, por su alto contenido en disolventes de tipo alifático, y por no poder identificar nunca al 100% su composición mediante métodos científicos de análisis. [BERGER, G.A. 1975]

Berger postuló las características del adhesivo ideal, para su aplicación en procesos restaurativos de saneamiento textil en pinturas sobre lienzo, estableciendo para ello 7 puntos fundamentales [BERGER, G.A. 1963]:

1. **Adhesión:** El adhesivo no debe ser excesivamente fuerte, de tal forma que no suponga un *stress* añadido para la obra.

2. **Química:** Debe existir una buena interacción química entre el adhesivo y la obra, sin que éste propicie riesgos o modificaciones químicas irreversibles en el lienzo, como por ejemplo cambios en su pH.
3. **Física:** Debe tener la máxima estabilidad frente a los cambios atmosféricos, sin acusar movimientos mecánicos de contracción y dilatación que pueda transmitir a la pintura.
4. **Compatibilidad:** El adhesivo y los disolventes que contenga éste, no deben ser una materia extraña que altere estructuralmente a la obra.
5. **Durabilidad:** Las propiedades físico-químicas de los materiales que lo compongan, deben hacerlo estable a las condiciones medioambientales de su entorno, presentándose con una durabilidad superior a las del resto de adhesivos.
6. **Aplicabilidad:** El modo de aplicación del adhesivo no debe entrañar riesgo para el lienzo.
7. **Reversibilidad:** El adhesivo y sus componentes deberán ser fácilmente eliminables, sin suponer un *estrés* añadido para la misma.

Lamentablemente, en esta idealización, Berger no incluyó el factor de no toxicidad de los materiales adhesivos, siendo una premisa que no aparecerá hasta el siglo XXI.

Continuando en el siglo XX, y avanzando hasta la década de los años noventa, se extendió de forma profusa el empleo de materiales adhesivos compuestos por poliacetatos de vinilo (PVAC). Como ventajas fundamentales, los restauradores encontraron su buen comportamiento viscoelástico para adaptarse a los movimientos naturales del soporte textil, además de poder trabajar con estas sustancias a temperatura ambiente y evitar el empleo de hidrocarburos nocivos, como había ocurrido hasta el momento con las mezclas adhesivas de Berger o Mehra. [CAMPO, G. 2009]

Lamentablemente los resultados no fueron del todo adecuados en numerosas obras, ya que hasta el desarrollo de formulaciones para uso exclusivo en restauración, se emplearon las colas adhesivas de acetato de polivinilo que existían en el comercio para otros fines. Se ha podido constatar como las uniones entre sustratos resultaron excesivas, poniéndose en riesgo las pinturas intervenidas mediante estas colas, al presentar graves problemas desde el punto de vista de la reversibilidad. [HARTIN, D. *Et al* 1993]

Otro de los investigadores focalizado en el estudio y análisis de la estabilidad y el comportamiento de adhesivos que contienen copolímeros acrílicos fue Alain Rôche, físico francés especializado en materia de Conservación y Restauración del Patrimonio. Rôche desarrolló varias fórmulas para la implementación de las llamadas colas auto-adhesivas, en un intento de evitar la aplicación de calor y exceso de humedad en las obras. Sus criterios principales de estudio se centraron en la no toxicidad, compatibilidad, reversibilidad y estabilidad, concluyendo que los copolímeros de acetato de vinilo eran los que mejor respuesta ofrecían a los requisitos exigidos. [ROCHE, A. 1996]

1.2.3 Sustancias adhesivas y metodologías actuales: siglo XXI.

Actualmente, los científicos especializados en materia de adhesión en Conservación y restauración del Patrimonio, siguen centrando sus objetivos en la formulación de mezclas adhesivas que permitan el trabajo con total control de la humedad y temperatura. A su vez se persigue que presenten baja o nula toxicidad y alta reversibilidad, con comportamiento estable a largo plazo. [PAOLINI, C. Y FALDI, M. 2000]

Por ello, los estudios se están focalizando en el diseño de mezclas adhesivas de polimerización por presión en frío (*Tack-melt*), con la inclusión de aditivos que proporcionen fórmulas en emulsión de alta viscosidad pero con baja tensión superficial, y que presenten buena humectación e hidrofilia. De esta forma la distribución del volumen del adhesivo en la superficie de la obra, muestra la suficiente estabilidad molecular como para lograr uniones finales con éxito, persiguiendo la erradicación de la toxicidad de la mezcla adhesiva final.

Aunque se han desarrollado algunos estudios al respecto, aún resultan insuficientes, siendo necesario ampliarlos. Los biopolímeros, surgen de la inquietud por encontrar fuentes de materiales plásticos procedentes de materias primas renovables, que no afecten a la producción energética y que tengan como fuente de origen una fuente de carbono residual como materia prima.

Estos materiales pueden suponer una alternativa altamente positiva a mezclas adhesivas mucho más tóxicas empleadas en la actualidad por los restauradores. Los esfuerzos se dirigen a la máxima reducción de empleo compuestos petroquímicos, si bien, aún hoy en día los polímeros biodegradables naturales no aportan al 100% las mismas prestaciones que las

obtenidas mediante las sustancias tipo EVA, en cuanto a sus propiedades físico-mecánicas y de durabilidad en el tiempo. De igual forma, como aspecto negativo debemos destacar el factor económico, ya que los costes de producción de algunas de estas sustancias son más elevados que otros materiales de base hidrocarburo.

De igual forma, resulta necesario realizar un estudio en profundidad de los aditivos *bio* (plásticos biodegradables, con capacidad de descomponerse en biomasa, en componentes orgánicos, dióxido de carbono, metano y agua).

Actualmente restauradores y especialistas en adhesivos trabajan de forma conjunta en grupos interdisciplinarios con un mismo objetivo, la *Química verde*. Es sin lugar a dudas la solución a este problema, fundamentándose en la búsqueda de alternativas de compatibilidad ambiental, y teniendo como idea principal que la mejor manera de tratar los residuos peligrosos, es evitando su producción.

Ya los analistas John Warner y Paul Anastas en *Green Chemistry*, establecieron los puntos esenciales con el fin de reducir los peligros asociados a productos y procesos con los que habitualmente puede encontrarse inmersa nuestra sociedad. [Contreras, R. 2007]

Los materiales que se han empleado hasta el momento como adhesivos de refuerzo del soporte textil, han arrojado siempre datos de toxicidad elevados (sobre todo los biocidas conservadores de las mezclas adhesivas), por lo que la prevención del riesgo químico será uno de los ejes de estudio fundamentales de esta tesis doctoral. Valorando la sustitución de estas sustancias ecotóxicas, por otras de menor o nula peligrosidad hasta la práctica desaparición del riesgo.

1.3 Los Tack-melt en Conservación y Restauración de pinturas sobre tela.

En la actualidad la Ciencia y la Tecnología de Adhesión se encuentran muy involucradas en el desarrollo de nuevos materiales, que proporcionen mezclas adhesivas mucho más saludables a las que se han empleado hasta el momento. Se persigue una mejora en la calidad de las sustancias, que permitan la obtención de uniones más estables a largo plazo, pero fácilmente degradables en el medioambiente.

Se entiende por adhesivos de contacto (denominados en el vocablo anglosajón *Tack-melt*), a las mezclas adhesivas donde la unión entre superficies exige que se ejerza presión constante y homogénea entre los sustratos para obtener el curado físico del material, una vez producido el *tack* o pegajosidad del agente de unión. [PAOLINI, C. Y FALDI, M. 2000]

Desde hace varias décadas, los objetivos fundamentales perseguidos por los restauradores en los tratamientos de intervención de pinturas sobre lienzo, se han centrado en la erradicación al máximo posible del aporte de calor, presión y humedad. Por ello a partir de los años 50, fue cuando comenzaron a desarrollarse en centros de investigación del Patrimonio los *Tack-melt adhesives* (TMAs), difundiéndose su uso internacionalmente.

Investigadores como E. Beecher y Lodewijks, publicaron los primeros estudios sobre estos adhesivos en la década de los años sesenta del siglo pasado, [BEECHER, E.R, 1963; LODEWIJKS, J. 1967], para posteriormente continuar con ello Berger, quien testó científicamente algunas de estas resinas termoplásticas tipo EVA mediante diferentes normas de calidad, con el fin de obtener información del material ante su envejecimiento a corto y largo plazo, testando su resistencia al calor y a la luz. [G. BERGER 1975]

Vishwa Raj Mehra, responsable del Departamento de Pintura del Central Research Laboratory for Objects of Art and Science de Ámsterdam, profundizó en el análisis de estas formulaciones, defendiendo los tratamientos que evitasen la aplicación de calor en las obras, consabidos los daños que éstos ocasionaban en éstas y en sus estructuras. [MEHRA, V.R. 1981]. Fue por este motivo, por el que desarrolló numerosos estudios para hallar el adhesivo de contacto “ideal” desde el punto de vista conservativo, con el que realizar refuerzos estructurales en pinturas sobre tela, tanto de pequeño como de gran formato.

W.R. Mehra analizó la problemática de la aplicación de las dispersiones acuosas de los adhesivos sintéticos en tratamientos de refuerzo del soporte textil. Analizando para ello formulaciones alternativas a las empleadas hasta el momento, que no precisasen de agua ni de calor para su aplicación. Estas mezclas adhesivas se podían aplicar a temperatura ambiente con el *hándicap* del uso de disolventes orgánicos de gran toxicidad para lograr el espesado del adhesivo. [MEHRA, V.R. 1981]

Su empleo presentaba numerosas ventajas sobre el resto de adhesivos sintéticos empleados en esa época, al suponer para los lienzos un *stress* de menor grado que con la aplicación de otros materiales que presentaban aún mayor cantidad de disolventes, o tenían una temperatura de fusión excesiva para las obras (por encima de los 80°C). [PHENIX, A. Y HEDLEY, G. 1984].

Una de las ventajas fundamentales que encontraron los restauradores mediante el empleo de este tipo de resinas, es que los films obtenidos presentaban una elasticidad y plasticidad inusual no lograda hasta el momento, siendo insolubles en agua una vez secos. [MATTEINI, M. 2001].

1.3.1 Tipología y composición de estas mixturas.

Los TMAs empleados en restauración del soporte textil, son fundamentalmente polímeros sintéticos que contienen en su formulación un polímero lineal de elevado peso molecular, que aporta regularidad y cristalinidad a la sustancia. [MARTÍN, J.M. 2001]. Se trata de compuestos que de manera reiterativa se pueden reblandecer (plastificar) por la acción del calor y endurecer al enfriarse. La energía que proporciona el aumento de temperatura, facilita la separación de las partículas del adhesivo y su movilidad, haciendo que se muestren menos viscosas y más líquidas. Este parámetro se denomina *temperatura de transición vítrea* (Tg) e indica cuando los enlaces de la resina comienzan a moverse entre sí, y el polímero pasa de un estado vítreo y denso a otro más flexible y elástico hasta llegar a mostrarse de forma fluida. [GARCÍA, H. *Et al* 2001]

En cotas inferiores a esta temperatura, el adhesivo se muestra en fase sólida. Generalmente estos adhesivos de contacto presentan una Tg por debajo de la temperatura ambiente, debido

a que deben mantener cierta elasticidad durante y después de la adhesión. Según los estudios de Dahlquist, se estableció que el módulo elástico de una sustancia debe ser menor o igual a 3×10^6 dinas/cm², para que presente un comportamiento autoadhesivo. [GARCÍA, H. *Et al* 2001]

Se trata de materiales viscoelásticos en estado seco, sin disolventes ni calor ni mordientes a temperatura ambiente, lo que les permite adherirse a casi cualquier superficie por contacto mediante presión. La denominación que reciben estas sustancias, ya denota su principio de adhesión por contacto, ya que estas mezclas adhesivas permanecen viscosas incluso en su estado *tack*. [SCHAAF, S. Y LUTHI, H. 1976]

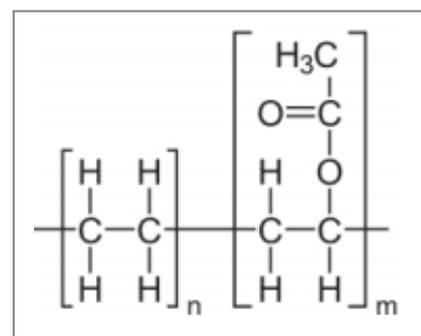
Los componentes fundamentales de estas formulaciones son, además del polímero base de alto peso molecular, otros polímeros auxiliares y aditivos de diferente naturaleza que aportarán las cualidades finales al adhesivo, tal y como se desarrolla a continuación.

Polímero base

El principal polímero base empleado en adhesivos de contacto en intervención de pintura sobre tela es el copolímero de etileno (denominado eteno por la IUPAC), etileno vinil acetato (EVA). El tamaño medio de partícula que suelen presentar estos polímeros oscila entre 50 y 1000 nm, con un peso molecular mayor a 100.000 g/mol. Suelen mostrar una viscosidad muy baja, inferior a 50 mPa·s, con un contenido en sólidos alrededor del 40-60 %. Como características positivas para su empleo en conservación y restauración de pinturas, debe destacarse su transparencia final tras el curado, sus propiedades barreras y resistencia a radiaciones UV.

Son las regiones amorfas y cristalinas las que determinan las propiedades y el comportamiento final del material, si bien la irregularidad estructural de sus macromoléculas otorga bajos grados de cristalinidad y alta elasticidad al polímero.

Figura I-16. Estructura química del etilvinilacetato (EVA).



Los copolímeros EVA ($\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$) pueden presentar diferente cohesión y viscosidad, y sus propiedades dependen del contenido de acetato de vinilo y del peso molecular o índice de fluidez. Los dominios de etileno constituyen la fase cristalina del copolímero, aportando dureza y resistencia al calor. El acetato de vinilo (VA), se distribuye de forma heterogénea en las cadenas del etileno, constituyendo su región amorfa y otorgando las propiedades elásticas y *tack* (pegajosidad) al adhesivo. Los copolímeros EVA poseen menor cristalinidad y Tg más baja que las del homopolímero de etileno. [PHENIX, A. Y HEDLEY, G. 1984]

Polímeros auxiliares

Dependiendo del tipo de adhesivo que se formule, como resinas secundarias se emplean polietilenos de alta densidad (HDPE), politerpenos (C_{10}H_8)_n y poli vinil éteres ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), en función de la plasticidad o viscosidad que se quiera aportar al compuesto final. Los HDPEs son materiales termoplásticos parcialmente amorfos y de cristalinidad media según su peso molecular y su tacticidad. Mejoran las propiedades de resistencia al impacto e imparten hidrofobicidad al material al que se añade, destacando por encima de todo, su nula toxicidad. [PÉREZ-ÁLVAREZ, M. *Et al*, 2012]

Aditivos

Se trata de sustancias dispersas en la matriz polimérica del polímero base, cuya función es mejorar las propiedades, calidad y comportamiento del adhesivo final, sin afectar a la estructura molecular de éste. [PAOLINI, C. Y FALDI, M. 2000; SANCHEZ, C. 2008]

Estos materiales pueden diferir en gran medida de un adhesivo a otro dependiendo de su uso, y lo que determina su elección son las aptitudes adhesivas que se persigan en el compuesto final, añadiéndose en proporciones muy reducidas, inferiores al 5%. Como premisas fundamentales debería atenderse que exista compatibilidad con las moléculas del polímero base y que presenten baja o nula pérdida de componentes volátiles.

A continuación se relacionan algunos de los aditivos habitualmente agregados a formulaciones TMAs:

- Surfactantes. Elementos que actúan como agentes humectantes de la mezcla reduciendo su tensión superficial. Se trata de tensioactivos no iónicos como por ejemplo el ácido carboxílico que contiene grupos sulfónicos $(\text{H-S(=O)}_2\text{-OH})$.

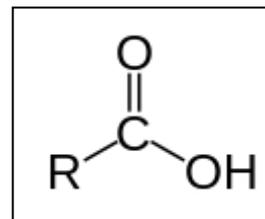


Figura I-17. Estructura del ácido carboxílico, donde (R) es un hidrógeno.

- Sustancias estabilizadoras. Se trata de filtros fotoestabilizadores que aportan estabilidad al adhesivo ante las radiaciones UV y la temperatura. En el siglo pasado la mayoría de los estabilizantes térmicos se basaban en compuestos de plomo, jabones metálicos y compuestos orgánicos de estaño. Las regulaciones actuales en materia de toxicología ambiental han exigido el desarrollo de alternativas libres de metales tóxicos, ambientalmente amigables.
Principalmente se trata de antioxidantes y protectores contra la oxidación (calor y luz) como benzotriazoles ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) y benzofenonas ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$). [PEQUIVEN, A.M.; LOS PUERTOS DE ALTAGRACIA, Z. 2014].
- Agentes antiestáticos. Con funciones de aislantes eléctricos y reductores de la acumulación de cargas electrostáticas del adhesivo, mejoran su conductividad eléctrica. Los más empleados comúnmente son compuestos no iónicos de baja polaridad como ésteres de ácidos grasos, ésteres fosfóricos, etanol-amidas, aminas etoxiladas y compuestos de glicerol. Se suele adicionar entre el 0,05 y el 2,5% del porcentaje total. [MATTEINI, M. 2001]
- Monómeros reticulantes. Tienen la función de mejorar las propiedades mecánicas de dureza y elasticidad del adhesivo. Algunos de ellos son hidruros de silicio (SiH_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). A su vez actúan como antioxidantes y agentes reductores de la formulación final. [BOUBAKRI, A., *Et al.* 2010]
- Plastificantes. Moléculas de bajo peso molecular que reducen la Tg del adhesivo mejorando su elasticidad, al facilitar el deslizamiento de las cadenas del polímero. Fundamentalmente son ftalatos como el de butilo (DBP) ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$) y el de bencilbutilftalato (BBP) ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$).

Los ftalatos presentan baja solubilidad en agua y baja volatilidad. El DBP presenta riesgo toxicológico arriesgado como tóxico teratógeno, y disruptor endocrino (especificado según norma Directiva Europea 2005/84/EC).

Otros materiales empleados con el fin de otorgar elasticidad a la mezcla adhesiva son los estearatos metálicos, amidas y ésteres de ácidos grasos y polietilenos de bajo peso molecular. La aplicación de estas sustancias en la química de las macromoléculas es reciente, habiendo sido empleados con anterioridad ceras hidrocarbonadas, parafinas y siliconas como aditivos. [MANGONON, P.L. (2001)]

- Buffers. Sustancias añadidas para regular el pH del adhesivo. Se emplean principalmente sales de ácidos débiles como hidrogeno trioxidocarbonato de sodio o los bicarbonatos (HCO_3^-).
- Endurecedores. Actúan como aceleradores de las reacciones de polimerización de la mezcla adhesiva. Se emplea trietanolamina (HOCH_2CH_2)₃N, benzotriazol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) y amido-aminas alifáticas. [PÉREZ-ÁLVAREZ, M. *Et al.* 2012]
- Tackifiers. Se emplean de forma habitual para proporcionar adhesión inmediata o pegajosidad a la formulación final. Como por ejemplo los ésteres de colofonia, y el acrilato de butilo ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$). [MATTEINI, M. 2001]
- Cargas. Pueden ser orgánicas o inorgánicas aumentando las propiedades mecánicas de resistencia del adhesivo. Algunas de las más empleadas en este tipo de adhesivos son: carbonato de calcio, sílice, barita y talco.
- Colorantes. Materiales encargados de aportar color y opacidad al material adhesivo sin alterar sus propiedades mecánicas iniciales (como resistencia al agrietamiento y dureza). Deben proporcionar colores estables a las radiaciones UV, así como a la temperatura y humedad medioambiental.
Habitualmente se emplean pigmentos de naturaleza orgánica e inorgánica, cuya molienda debe quedar uniformemente dispersa en el polímero. Uno de los más empleados es óxido de zinc (0,5-2% del total de la formulación).

En productos de conservación y restauración se desestima el uso de tintes por su baja estabilidad a la luz y la temperatura, modificando las cualidades ópticas iniciales de la mezcla. [ASKELAND, D.R 2001]

En la actualidad no se desarrollan estudios que se centren en el análisis y compatibilidad de estas sustancias plásticas sintéticas de base acuosa, cuando se les adicionan conservantes naturales con el fin de evitar el deterioro biológico de la mezcla adhesiva, de ahí lo novedoso y necesario de esta investigación.

1.4 Riesgos tóxicos específicos derivados del uso de sustancias adhesivas gelificadas en intervención del soporte textil.

La toxicidad de un compuesto se refiere a su capacidad de causar daño mediante efectos biológicos negativos, pudiendo alterar los procesos bioquímicos o enzimáticos de un organismo [MILLET, I. 1991]. Todas las sustancias, naturales o sintéticas son tóxicas, es decir que producen efectos adversos para nuestro organismo dependiendo de las condiciones de exposición, por lo que es incorrecto denominar algunas sustancias químicas como tóxicas y otras como no tóxicas. Son las condiciones de exposición y la dosis los factores que determinan sus efectos tóxicos. [MARCHI, R. Y OTTOGALLI, F. 1999].

De ahí la conocida frase del alquimista y médico naturalista suizo Philipp Theophrast v.H. Paracelso (1493-1541) “Dosis sola facit venenum”. Paracelso ejerció como profesor en la Universidad de Basilea desarrollando su teoría: *Toda sustancia es tóxica, no hay ninguna que no lo sea, es la dosis que hace la diferencia entre una sustancia tóxica y un medicamento.*

En su obra *Opera*, ya advirtió de los riesgos del empleo del azufre, cobre y plomo, despreciando las prácticas investigadoras anticuadas de su época, e insistiendo en la observación directa de la naturaleza.

Actualmente se determina que la toxicidad de la sustancia dependerá de las propiedades físico-químicas del material, de la duración de la exposición al mismo y de la dosis, junto a los mecanismos de acción. Todo ello determinará el efecto tóxico final, en función a los factores propios de cada individuo. [RODRICH, J.V. 1994] La inocuidad de una sustancia vendrá determinada por la protección que se emplee para su manipulación, ya que no hay ningún material que pueda considerarse 100% inocuo. [MORENO, M.D. 2003]

La **toxicocinética** y toxicodinámica son dos áreas de estudio interrelacionadas entre sí. La primera se centra en el análisis cuantitativo de los procesos que experimenta un xenobiótico durante su trayectoria en un organismo vivo, analizando su transformación y transporte hasta su eliminación posterior.

Por otra parte, la **toxicodinámica**, analiza el proceso de asimilación de una sustancia tóxica con los órganos diana (interacción tóxico-receptor), y las consecuencias bioquímicas y fisiopatológicas que pueden conducir a los efectos tóxicos en el organismo. [SWANSON, M.B.; DAVIS, G.A. *Et al.* 1997]

Figura I-18. Ejemplificación de las fases principales de acción tóxica por las que un agente nocivo puede pasar tras penetrar en un organismo. [FARRÉ, R. *Et al.* 2003]

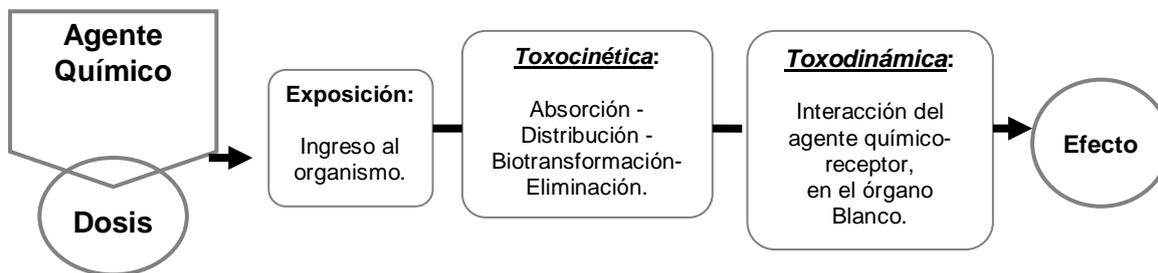


Figura I-18. Ejemplificación de las fases principales de acción tóxica por las que un agente nocivo puede pasar tras penetrar en un organismo. [FARRÉ, R. *Et al.* 2003]

Los riesgos para la salud asociados a la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs), afectan tanto al medioambiente (por el deterioro que se produce en la capa de ozono atmosférica), como al entorno ambiental del restaurador.

El empleo de compuestos tipo clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), tricloroetanos y tetracloruro de carbono constituye un problema extendible a la mayor parte de los países miembros de la Unión Europea, donde son sustancias ya prohibidas o tienen un plazo máximo establecido para la erradicación de su uso, contemplado en el denominado Protocolo de Montreal.

El tipo de toxicidad de una sustancia dependerá de la dosis, del número de exposiciones al que se enfrente el individuo y al tiempo necesario para que los síntomas se vuelvan aparentes en su organismo, siempre relacionado entre exposición y efecto. [MILLET, I. 1991]

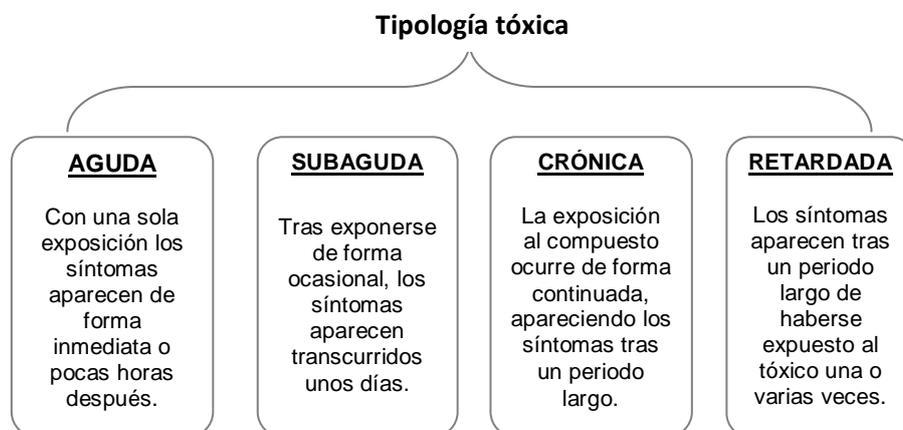


Figura I-19. Clasificación de los grados de toxicidad.

La European Chemicals Agency (ECHA) es la encargada de supervisar el riesgo derivado de las sustancias químicas que supongan un peligro para la salud ambiental en la Unión Europea, a la vez que persigue su sustitución por otras alternativas más saludables. [<https://echa.europa.eu/es/regulations/reach/authorisation>]

Las sustancias extremadamente preocupantes (SEP) que la (ECHA) considera peligrosas son:

- **Sustancias (CMR):** Carcinógenas, mutágenas o tóxicas para la reproducción. Según Reglamento (UE) nº 1272/2008.
- **Sustancias (PBT):** Persistentes, bioacumulables y tóxicas, o muy persistentes y muy bioacumulables (MPMB).

La UE tiene establecida una clasificación de los materiales en función a su peligrosidad dependiendo de la exposición a la que el individuo esté sometido, tal y como sigue en la tabla siguiente **Tabla I-5**.

Tabla I-5. Clasificación de las sustancias según su peligrosidad y el riesgo asociado que conlleva su uso. [GARCIA, S., 2013; GUARDINO, X. 2010]

PELIGROSIDAD DE LAS SUSTANCIAS SEGÚN LOS DAÑOS PROVOCADOS	
Vías de entrada (inhalación, ingestión o absorción cutánea)	
Muy tóxicos	Cuando en porcentajes muy pequeños puede provocar efectos agudos, crónicos o incluso la muerte del individuo.
Tóxicos	Si en un porcentaje pequeño las sustancias provocan efectos agudos, crónicos o la muerte.
Nocivos	Si en cantidades no pequeñas, las sustancias pueden provocar efectos agudos, crónicos o la muerte.
Corrosivos	Sustancias que en contacto con tejidos vivos ejercen una acción destructiva y dañina contra éstos.
Irritantes	Compuestos que no siendo corrosivos, tras un contacto breve, prolongado o repetido con piel y/o mucosas, provocan reacciones inflamatorias.
Sensibilizantes	Materiales que tras ser inhalados o absorbidos por la epidermis provocan reacciones de hipersensibilización, dando lugar a efectos negativos de diferente naturaleza.
Carcinógenos	La inhalación, ingestión o penetración cutánea puede provocar la malformación celular derivando en patologías cancerígenas.

Las fichas Internacionales de Seguridad Química (*Chemical Safety Card*) proporcionan información técnica de los productos químicos, siendo de obligatorio cumplimiento en la Unión Europea. En éstas, se aportan datos relativos a las características formales de los materiales (nombre y concentración de la sustancia), así como cuestiones relativas a su transporte, almacenamiento, peligrosidad, riesgos y manipulabilidad.

A nivel nacional, las fichas de seguridad (FDS) son publicadas por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), si bien todas las empresas que comercialicen productos químicos están obligadas con cada envío que realicen, a la entrega de cada ficha técnica de las sustancias suministradas. Estas fichas no aportan de forma habitual, teniendo el restaurador que procurarse las mismas.

Desde el 01/06/2015 en la UE se exige que el etiquetado de las sustancias químicas contemple pictogramas normalizados que adviertan de los riesgos y peligros a los que sus usuarios quedan expuestos. Estos pictogramas aparecen de igual forma en las FDS de las sustancias.

[<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex%3A32013R0487>]

Tabla I-6. Tipos de riesgo y los pictogramas asociados, exclusivamente relativos a las sustancias empleadas en esta investigación, siguiendo las Normas de Comunicación de Peligros (*Hazard Communication Standar HCS*) y de la *Occupational Safety and Health Administration (OSHA)*. [http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/701a750/ntp_727.pdf]

TIPO DE RIESGO	DESCRIPCIÓN	PICTOGRAMA		
AMBIENTAL	Peligroso al medio ambiente acuático.			
		Efectos nocivos en peces, crustáceos, algas y otras plantas acuáticas.		
SALUD	Peligro para la salud.			
		Toxicidad aguda severa.	Posible carcinógeno, sensibilizador respiratorio, mutagenicidad.	Sensibilizador de piel, toxicidad aguda, efecto narcótico, dañino a la capa ozono.
FÍSICO	Riesgos derivados del estado físico de la sustancia y/o su combinación con otros compuestos.			
		Inflamable	Comburente	

A continuación se desarrollan algunos de los parámetros de peligrosidad fundamentales que se han analizado en los materiales testados en esta tesis doctoral.

VALORES LÍMITE

La *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGHI) de EE.UU publica de forma anual, los listados con valores límite permisibles en ambientes laborales (*Threshold limit values* o TLV), y los índices de exposición biológicos (*Biological Exposure Indices* o BEI). [GARCIA, S. 2013]

El parámetro TLV expresa numéricamente el grado de concentración en el aire de una sustancia por debajo de la cual la mayoría de los trabajadores pueden exponerse cotidianamente sin sufrir efectos adversos. TLV contempla tres tipos de valores:

- TWA (*Time weighted average*): Se trata de valores promedio para exposiciones de 8 horas/día y 40 horas/semana por debajo de los cuales la mayoría de los individuos expuestos no sufrirá efectos adversos para la salud.
- C (*Ceiling*): Indican concentraciones máximas admisibles que no deben ser sobrepasadas en ningún momento.
- STEL (*Short term exposure limit*): Focalizados en exposiciones de corta duración.

DOSIS TÓXICA

El riesgo toxicológico de un material puede ser especificado en datos numéricos mediante índices de toxicidad. Se emplean los ensayos de Dosis Letal media para exposiciones agudas, (DL_{50}) y la Concentración Letal media (CL_{50}), como pruebas determinantes de los factores de peligrosidad de la sustancia.

El (DL_{50}) expresa en miligramos la cantidad de tóxico por kg de peso que produce la muerte del 50% de los animales (normalmente roedores), que han recibido administrada la sustancia (vía oral, cutánea o inhalada) tras 14 días de su administración. Cuanto menor sea el valor de (DL_{50}) de una sustancia, mayor será su toxicidad. [MILLET, I. 1991] Atendiendo a la clasificación de peligrosidad según el daño que provocan en el organismo, se establecen tres grupos de efecto

negativo, clasificando las sustancias de mayor a menor peligrosidad como muy tóxicas, tóxicas o nocivas. [RODRICH, J.V. 1994]

Tabla I-7. Clasificación de las sustancias según su efecto mayor o menor efecto tóxico.

EFECTO	TOXICIDAD ORAL (DL ₅₀)	TOXICIDAD CUTANEA (DL ₅₀)	TOXICIDAD POR INHALACION (DL ₅₀)
MUY TOXICAS	0- 25 mg/kg	0- 50 mg/kg	0- 0,5 mg/kg
TOXICAS	25 -200 mg/kg	50 - 400 mg/kg	0,5 - 2 mg/kg
NOCIVAS	200 - 2000 mg/kg	400 - 2000 mg/kg	2 - 20 mg/kg

Según los estudios aprobados por el Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación de productos químicos de sustancias no tóxicas (SGA), se consideran sustancias no tóxicas a aquellas sustancias líquidas que presenten DL₅₀ superiores a 3000 mg/kg o sólidos de más de 2000 mg/kg de masa corporal (rata). [DEODELSY, B., *Et al.* 2007]

1.4.1. Toxicología de adhesivos, disolventes y espesantes en TMA.

La sensibilización por las cuestiones de riesgo toxicológico, como búsqueda de una mejora sustancial en la calidad de vida, ha permitido de forma progresiva el desarrollo de líneas de investigación en Conservación y Restauración de Bienes Culturales, focalizadas en la reducción de los parámetros de toxicidad, con el empleo de disolventes más naturales e inocuos para el restaurador.

Aunque se ha hecho un ligero avance formulando propuestas para la erradicación de disolventes tóxicos en algunos procesos restaurativos (como por ejemplo en limpiezas de policromías), siguen empleándose compuestos de tipo carcinógeno en los tratamientos de consolidación y refuerzo del soporte textil, tal y como hemos visto en apartados precedentes. De esta forma, son numerosos los materiales con los que el restaurador tiene diariamente algún contacto peligroso para su salud. Disolventes, sustancias poliméricas, plastificantes, conservantes, pigmentos y colorantes, todos ellos pueden suponer la aparición de cuadros patológicos a lo largo de su vida laboral. [MARCHI, R. Y OTTOGALLI, F. 1999]

En esta tesis doctoral no se analizan los factores tóxicos intrínsecos a la obra, derivados de los propios materiales que la constituyen, como barnices, aglutinantes, pigmentos, residuos varios, etc., sino que el estudio se centra en el análisis de los adhesivos de intervención empleados por el restaurador en el refuerzo estructural del lienzo.

Todos los adhesivos empleados en el desarrollo de esta investigación presentan base acuosa, siendo éste el disolvente en el que se diluyen antes de su polimerización. La toxicidad de cada uno de ellos vendrá determinada por las resinas que compongan el polímero base y los aditivos que el fabricante haya agregado en su formulación comercial.

Se han elaborado fichas descriptivas de cada uno de éstos, atendiendo a los índices de toxicidad marcados por las casas comerciales suministradoras. No ha sido una labor sencilla, ya que la información facilitada en este sentido es muy escasa o nula, teniendo que recurrir a numerosas fuentes de información.

ADHESIVOS Y ESPESANTES

Hasta la primera mitad del siglo pasado, la obra artística era el elemento clave que aparecía como elemento principal a tener en cuenta, sin recapacitar en la peligrosidad de los disolventes que el restaurador empleaba en su restauración. La búsqueda de entornos ambientales laborales amigables, ha facilitado el desarrollo de formulaciones adhesivas libres de disolventes, que no supongan un riesgo para el restaurador ni para la correcta conservación de la obra.

La ventaja del empleo de estos materiales es que presentan nula o muy baja toxicidad en cuanto a emisión de vapores nocivos. No obstante, aunque el riesgo de intoxicación por inhalación de partículas en suspensión es escaso (ya que presentan un diámetro entre 100 y 400 μm), se recomienda su manipulación mediante equipos de protección individual como mascarillas para partículas sólidas (polvo) y guantes de látex o nitrilo para evitar riesgos de irritabilidad en vías respiratorias y epidermis. [GÓMEZ, M.L. 1998; PAOLINI, C. Y FALDI, M. (2000)]

Los hidrogeles y adhesivos EVA testados pueden provocar toxicidad crónica o retardada, con aparición de los síntomas patológicos al cabo de los años, dependiendo de su exposición más o menos ocasional a las sustancias. El riesgo específico de toxicidad dependerá del tipo de tóxico, de la dosis recibida y de la naturaleza de cada individuo. [REPETTO, M.2009; RODRICH, J.V. 1994] La descomposición de estas sustancias adhesivas (a partir de 100°C así como de un mal almacenaje con condiciones de humedad relativa y temperaturas excesivas), provoca la emisión de gases y vapores tóxicos con diferentes grados de peligrosidad.

Tabla I-8. Riesgos toxicológicos de las sustancias adhesivas analizadas en este estudio cuando entran en fase de descomposición. [ARRIANDIAGA, V. 2005]

MATERIAL ADHESIVO	PRODUCTOS DE EMISIÓN (Por descomposición)	ACCIÓN TÓXICA EN EL ORGANISMO
Resinas vinílicas	Ácido clorhídrico, ácido acético, formaldehído, acetaldehído, e hidrocarburos saturados.	Riesgos en vías respiratorias derivados de emisiones de vapores asfixiantes e irritantes. Reacciones alergizantes en epidermis y mucosas.
Resinas acrílicas	Ácido acético, ácido acrílico y nitrilos.	Posibles problemas de irritación en mucosas, epidermis y vías respiratorias. Efectos narcóticos en casos extremos.

La dosis letal de los agentes adhesivos empleados en esta investigación (DL_{50}) no aparece reflejada en las fichas de proveedores, pero su carácter tóxico se determina atendiendo a los compuestos en mayor grado (tanto del adhesivo base como de los aditivos), no arrojando ninguno de éstos datos de (DL_{50}) importantes. En el apartado III. *Materiales analizados* de esta investigación, se valoran las características técnicas de las sustancias y sus parámetros tóxicos fundamentales.

Hasta finales de los años 90 del siglo XX, los restauradores emplearon esencialmente disolventes de tipo hidrocarburo aromático, como espesantes en la formulación de mezclas adhesivas de contacto empleadas en tratamientos del soporte textil. La exposición continuada de forma consciente o inconsciente a estas sustancias, puede provocar acción depresora sobre el sistema nervioso central (SNC) pudiendo interferir con la fluidez de la membrana de las neuronas centrales, debido a sus propiedades lipofílicas. En general, puede decirse que reaccionan directamente con los tejidos en los sitios de primer contacto con el organismo, como mucosas (oculares, nasales, faríngeas, bronquiales, alveolares) y piel. [BAER, N.S. 1984]

En la tabla inferior **Tabla I-9.** se muestran algunos de los disolventes empleados por los restauradores como espesantes o agentes de reactivación de mezclas adhesivas en intervención del soporte textil de pinturas, y las manifestaciones patológicas que pueden provocar en el organismo. Puede comprobarse que la mayoría son compuestos muy neurotóxicos. La Concentración Máxima Admisible (CMA) se muestra en partes por millón (ppm) refiriéndose al promedio del disolvente en una exposición repetida durante 8 horas al día, 5 días a la semana.

De esta forma se persigue conocer el posible riesgo de trabajo con esa sustancia durante una jornada laboral habitual de cualquier profesional:

Tabla I-9. Disolventes carcinógenos empleados en la actualidad en tratamientos del soporte textil en pinturas sobre tela.

NATURALEZA DE DISOLVENTE	DISOLVENTE	CMA en ppm	PATOLOGÍAS (POR INHALACIÓN)
Hidrocarburos aromáticos	Benceno	6	Anemia aplásica, acidosis tubular renal, mieloma múltiple, leucemia mieloide aguda.
	Tolueno	50	Ataxia cerebelosa, acidosis tubular renal, neumopatías.
	Xileno	100	Narcosis, cambios olfativos, irritación del tracto respiratorio.
Hidrocarburos halogenados	Tricloroetileno	100	Neuropatía del nervio trigémino, nefrotoxicidad.
Cetonas	Acetona	1.000	Encefalopatía aguda y crónica. Polineuropatía periférica.

1.4.1.1 Acciones tóxicas en el organismo y vías de acceso.

Las principales vías de acceso de entrada de xenobióticos en el organismo en el perfil profesional del conservador-restaurador son fundamentalmente tres: A través del tracto gastrointestinal, de la vía cutánea y del sistema respiratorio. La intoxicación a través del aparato digestivo se dirige hacia accidentes involuntarios, no derivados del trabajo habitual con las sustancias nocivas. Las sustancias químicas se absorberán pasando a la sangre, posteriormente al hígado, riñones, sistema nervioso y al sistema reproductivo, entre otros. [AAVV, 1994]

El carácter volátil de los disolventes empleados por el restaurador hace que se evaporen rápidamente en el ambiente de trabajo, con mayor riesgo de absorción cutánea e inhalación. Cuando se produce contacto directo con la piel, el disolvente pasa al torrente sanguíneo causando efectos en el organismo a corto y/o largo plazo. Por otra parte, la inhalación supone una de las vías expositivas más peligrosas, al distribuirse el tóxico por todo el cuerpo a través de los pulmones, siendo muy complicado de controlar su acumulación en los diferentes órganos y el riesgo inherente que lleva la asimilación del tóxico en el organismo.

No es posible describir todos los efectos que pueden ser producidos por estas sustancias en el organismo, debido a la gran cantidad de sustancias tóxicas que existen. Por lo tanto, sólo será desarrollada a continuación una breve explicación focalizada en los riesgos inherentes a los materiales analizados en esta tesis doctoral, fundamentados en los daños provocados por estas sustancias en el organismo, según la OMS (1998).

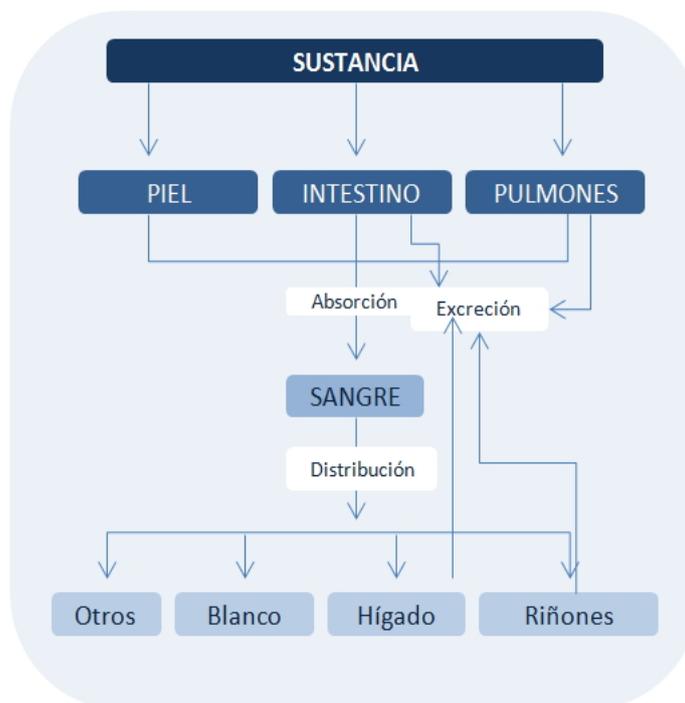


Figura I-20. Vías de entrada y distribución de xenobióticos en el organismo.

Los disolventes orgánicos empleados hasta el momento como agentes espesantes en mezclas TMA, presentan carácter liposoluble. Una vez introducidos en el organismo, muestran gran afinidad con los tejidos grasos, sin disolverse en agua, pudiendo provocar patologías de diferente naturaleza, dependiendo siempre de cada individuo.

Tracto gastrointestinal y vía cutánea.

Dos de las primeras áreas del organismo que entran en contacto con las sustancias químicas presentes en el ambiente, son el tracto gastrointestinal y la piel.

La epidermis supone un elemento clave en la protección de los agentes agresivos que pueden afectar a la salud del cuerpo humano, aunque las características de la mayoría de los disolventes y productos sólidos empleados por los restauradores, provocan daños cutáneos al atravesar la epidermis, pudiendo incluso provocar lesiones en las zonas más internas de la dermis, aumentando los intercambios sanguíneos. [MILLET, I. 1991]

Es una barrera protectora importante con unas 100 micras de espesor, siendo bastante impermeable a soluciones acuosas como a iones, pero a su vez es muy permeable a ciertos

xenobióticos, principalmente de tipo lipofílico. En la formulación de TMAs, las sustancias tóxicas absorbibles por la piel que pueden causar intoxicación aguda son fundamentalmente aquellas de tipo organofosforadas, derivados halogenados de hidrocarburos, sales de talio y derivados nitrados del benceno. [REPETTO, M. Y REPETTO, G. 2009]; PORCEL, J. *Et al.* 2011]

Las patologías que pueden causar estas sustancias nocivas una vez asimiladas a través del tracto gastrointestinal, pueden ser lesiones de tipo bioquímico, con secuelas negativas en la reproducción, mutagenicidad, efectos irritantes y reacciones alérgicas.

Estos riesgos estarán directamente relacionados con la distribución de la sustancia en el organismo, dependiendo del flujo sanguíneo, la velocidad de difusión en la interfase sangre-tejido, la permeabilidad de la membrana celular, el tiempo de exposición y la afinidad del tejido de cada individuo por el compuesto. [MORENO, M.D. 2003; GRANDJEAN, PH. 1990]

Sistema respiratorio y Sistema Nervioso Central.

La **inhalación** de la sustancia es otra de las rutas de acceso principales en nuestra área de trabajo. La exposición a gases nocivos, vapores de líquidos volátiles, aerosoles y partículas suspendidas en el medioambiente, dependerá en gran medida del filtro que ejerzan las vías respiratorias.

Los órganos de absorción son, en este caso, nariz y pulmones, donde las fosas nasales actúan como trampa para los gases solubles en agua, las partículas de sustancias más reactivas y las de mayor tamaño. La velocidad de entrada del compuesto tóxico vendrá determinada por su concentración, el tiempo de aspiración y su solubilidad en el torrente sanguíneo del individuo receptor. [MORENO, M.D., 2003]

La exposición a sustancias químicas por vía respiratoria puede provocar la irritación causada por gases como amoníaco, cloro, formaldehído y dióxido de azufre, debido a su contenido en metales, como el cromo, en su composición. La respuesta del organismo en la exposición a concentraciones altas de estas sustancias es la constricción de los bronquios, acompañado por disneas con sensación de falta de oxígeno. [REPETTO, M.; REPETTO, G., 2009]. No deben considerarse en este grupo únicamente los gases tóxicos, sino también partículas sólidas que

pueden suponer un riesgo para el restaurador. Estos contaminantes se clasifican en humos, polvos, fibras, emanaciones, gases-vapores, nieblas y aerosoles. [MILLET, I. 1991]

Otro de los problemas respiratorios que puede surgir con cierta facilidad en el perfil profesional del Conservador-Restaurador, es la aparición de cuadros alérgicos. Se trata de los efectos adversos ocasionados por la exposición a ciertas sustancias químicas antigénicas, como resultado de la interacción de éstas con algunas proteínas, formando complejos denominados antígenos que provocan la formación de anticuerpos. [MARCHI, R. Y OTTOGALLI, F. 1999]

1.4.1.2 Equipos de protección individual (EPIS).

Por todo lo expuesto anteriormente, puede desprenderse que la prevención es el mejor antídoto para evitar el deterioro de nuestra salud, ante la peligrosidad existente en la utilización diaria de sustancias nocivas.

Legalmente este aspecto quedó regulado ya desde 1989 desde la Unión Europea, donde la Directiva 89/656/CEE ya estableció las condiciones mínimas de seguridad y salud que velaban por la protección en el entorno laboral de los profesionales. Posteriormente, la Ley 31/1995 de Prevención de Riesgos Laborales y el Real Decreto 773/1997 actualizaron y mejoraron aspectos fundamentales de la normativa anterior, con el fin de establecer niveles de protección adecuados a los trabajadores.

Son numerosos los equipos de protección de los que actualmente se dispone en el mercado, pudiendo elaborar planes preventivos tanto colectivos, como individuales. Es recomendable que el lugar de trabajo esté equipado con renovación y filtración de aire, cámaras de barnizado, armarios especiales para el almacenaje de productos nocivos, etc. Además, independientemente, cada restaurador recurra a la protección individual y personalizada en función a los materiales con los que esté trabajando en cada momento en la intervención de la obra. [<http://www.insht.es/portal/site/Epi/menuitem>]

En el caso de los materiales empleados en este estudio doctoral, se emplearon de forma individualizada mascarillas para micropartículas sólidas, para gases o vapores (con filtros de protección de hidrocarburos), guantes de nitrilo, cremas protectoras, gafas de protección ocular y bata de trabajo. [GÓMEZ, M.L. 1998; GARCÍA, S. 2013]

Tabla I-10. Tipos de EPIS recomendados en el empleo de adhesivos de contacto empleados en intervención de pinturas sobre tela.

EQUIPOS DE PROTECCIÓN INDIVIDUAL PARA LA MANIPULACIÓN DE TMA_s	
Protección ocular	Mediante gafas aislantes de montura integral contra salpicaduras de líquidos y depósitos de micropartículas (gases, polvo, etc.). Según norma UNE-EN 166:2002 “Protección de los ojos. Especificaciones”.
Epidermis	En este caso se emplearon guantes de protección contra productos químicos de nitrilo, desechables, sin soporte textil, con buena resistencia a hidrocarburos, ácidos, disolventes orgánicos, pesticidas y aceites. De resistencia mecánica a la abrasión y a la perforación tres veces superior al látex. Además de ser antideslizantes. Norma UNE-EN 374-3:2004 “Guantes de protección contra los productos químicos y los microorganismos”.
Vías respiratorias	- <i>Mascarillas antipartículas</i> : Filtran el acceso en nuestro organismo de partículas en suspensión. - <i>Mascarillas contra gases y vapores orgánicos</i> : Evitan el paso de vapores tóxicos. Según Norma UNE-EN 132:1999 “Equipos de protección respiratoria”.

Las formulaciones adhesivas testadas en esta tesis doctoral se ajustan a las normativas europeas de respeto al medio ambiente, atendiendo a la reducción de emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC), tratándose íntegramente de mezclas adhesivas de base acuosa y aditivos biodegradables con nulos o bajos índices de toxicidad. [GUARDINO, X. 2010]

No obstante, todo ello no implicó que la manipulación de las sustancias adhesivas, biocidas y gelificantes se hiciese siempre con el empleo de EPIS, como bata trabajo de laboratorio, guantes de nitrilo y mascarillas de protección para partículas en suspensión. [GARCIA, S. 2013]

1.4.2 Nocividad de los conservantes adhesivos.

Solucionados los problemas de toxicidad derivados del empleo de hidrocarburos como agentes espesantes, los restauradores en la actualidad continúan expuestos al riesgo en la realización de mezclas gelificadas, debido a la adición de compuestos que permitan la correcta conservación de las mezclas adhesivas, evitando el deterioro provocado por agentes biológicos.

El empleo de estas sustancias resulta en su mayoría peligroso por los productos de emisión en forma de gases y vapores. Su utilización sin la debida protección individual (como gafas y guantes), puede provocar el desarrollo alergias respiratorias que a su vez pueden derivar en asma bronquial, rinitis, irritaciones oculares (conjuntivitis) y daños en mucosas. [MORENO, M.D. 2003]

Tabla I-11. Terminología fundamental de agentes conservativos de los materiales.

<i>Biocida</i>	Agente químico que inactiva microorganismos habitualmente de amplio espectro.
<i>Desinfectante</i>	A diferencia con otras sustancias, éstas no tienen actividad selectiva. Su aplicación debe estar focalizada en los agentes patógenos a eliminar. Se trata de tóxicos protoplasmáticos susceptibles de destruir materia viviente.
<i>Antibiótico</i>	Compuesto natural o de síntesis química derivado de varias especies de microorganismos (bacterias y hongos principalmente), con capacidad de actuar selectivamente e inhibir el crecimiento de microorganismos.
<i>Antimicrobiano</i>	Agente químico que a bajas concentraciones es capaz de producir la inactivación total de los microorganismos, destruyéndolos o impidiendo su desarrollo.
<i>Conservante</i>	Sustancia de origen natural o artificial añadida como aditivo

En la Unión Europea se establece un marco normativo para la autorización y comercialización de los biocidas con la finalidad de controlar su uso y garantizar la protección del medio ambiente y sus habitantes. Inicialmente fue la Directiva 98/8/CE la que reguló y normalizó el mercadeo de los biocidas y plaguicidas no agrícolas en la UE, no estando autorizadas todas aquellas sustancias clasificadas como tóxicas, carcinógenas, mutágenas o teratogénicas. [<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=LEGISSUM:I21178>]

Esta normativa fue derogada en 2013 por el Reglamento (UE) nº 528/2012, con un breve periodo de transición para determinadas disposiciones. Tiene por objeto dinamizar el mercado europeo, simplificando la revisión y aprobación o no de sustancias, a la vez que también persigue la disminución del número de ensayos de laboratorio con animales, obligando a la puesta en común de datos entre los países miembros, y promoviendo el uso de métodos de ensayo alternativos. [<https://echa.europa.eu/es/regulations/biocidal-products-regulation/understanding -bpr>]

Con la adición de biocidas en TMA's se persigue la inhibición del desarrollo de microorganismos en la formulación, con el fin de evitar cambios en las propiedades iniciales del agente de adhesión. En algunos casos, serán los aditivos plastificantes y lubricantes los que posibiliten el asentamiento de colonias fúngicas. De esta forma, los polímeros con un contenido elevado en plastificantes (a excepción de ftalatos y fosfatos que no son fuente de alimento), requieren de la adición de agentes antimicóticos que protejan a la mixtura de posibles ataques fúngicos. [GACHTER, R.; MULLER, H. 1999; REPETTO, M.; REPETTO, G., 2009]

El mecanismo de acción del biocida será variable en función a su naturaleza, si bien en todos subyace una secuencia progresiva de acción en tres fases sobre el agente biótico de deterioro, tal y como se muestra en la **Figura I-21**.

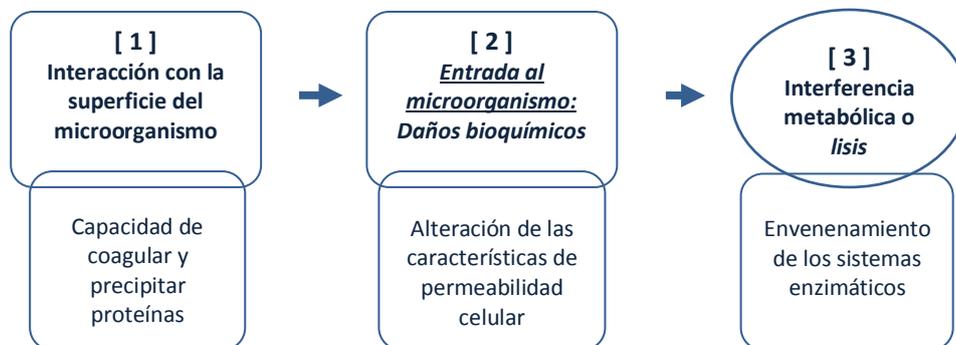


Figura I-21. Fases de desarrollo de los agentes bióticos de deterioro al colonizar un organismo. [GALLO, F. 1985]

El riesgo al que se exponga el restaurador dependerá del tipo de sustancia empleada, del tiempo de exposición y la dosis que éste llegue a asimilar. De esta forma, los materiales podrían ser clasificados como carcinogénicos (nitrocompuestos), teratogénicos (nitrocompuestos), mutagénicos (nitrosamidas), o producir disturbios metabólicos (anhídridos sulfurosos y ácidos benzoicos).

En la actualidad los dos grandes grupos que engloban los biocidas empleados en la formulación de mezclas adhesivas en intervención de pinturas sobre tela, son los materiales de origen fenólico y los compuestos de amonio cuaternario, con diferentes niveles de carcinogenicidad y peligrosidad medioambiental. [ROSSMOORE, H.W. 1995] En los siguientes subapartados se desarrollan con mayor profundidad cada uno de éstos.

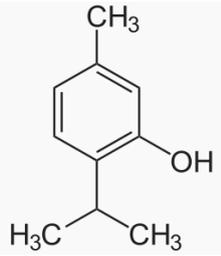
1.4.2.1 Biocidas de origen fenólico.

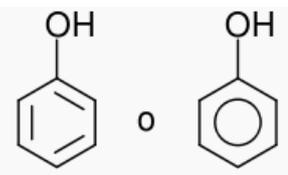
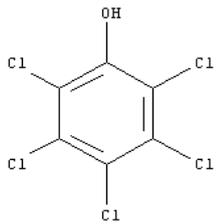
Se trata de los primeros compuestos que se emplearon como biocidas hacia la década de los años 30 del siglo XX, donde se tomaba el propio fenol como sustancia de referencia, mediante pruebas de disolución seriada (CMI) con el test de Rideal-Walter. Los más empleados han sido pentaclorofenol (PCF) y el dinitro-orto-cresol (DNOC). Hoy en día ambos compuestos están prohibidos como biocidas por su gran nocividad para la salud humana y el medioambiente, destinando su uso únicamente para investigación. [RIBAS, B. s.a.]

Estos compuestos fenólicos clorados no oxidantes actúan por inactivación enzimática mediante la inhibición de la síntesis metabólica de las proteínas del material / soporte en el que se desarrollen, gracias a la reacción de los grupos hidroxilo-fenólicos. [MORENO, M.D. 2003; VILLARQUIDE, A. 2005]

Su uso se desarrolló con total normalidad en talleres y centros de restauración en las décadas de los 80 y 90 del siglo XX, debido a sus aptitudes antifúngicas y bactericidas ante un amplio número de especies, no reparando en su capacidad mutagénica, su carcinogenicidad y alta toxicidad. [CANEVA, G. Y NUGARI, M.P., 2000] Aunque su empleo ha disminuido hoy en día, aún siguen siendo empleados en los talleres más tradicionales, al desconocer alternativas mucho más saludables.

Tabla I-12. Características fundamentales y toxicidad de conservantes fenólicos habitualmente empleados en CRBC. [VILLARQUIDE, A. 2005; GÓMEZ, M.L. 1998; MARCHI, R. Y OTTOGALLI, F. 1999]

NOMBRE COMERCIAL	CARACTERÍSTICAS
<p>TIMOL®.</p> <p>(C₁₀H₁₄O)</p> 	<p>Sustancia incolora y cristalina presente en los aceites esenciales del tomillo y del orégano, perteneciente al grupo de los terpenos. Como contrapartida es fácilmente foto-oxidable y puede provocar deterioros en barnices y pinturas debido a su composición aromática de compuesto fenólico clorado. El biocida empleado en CR del Patrimonio se obtiene por síntesis del aldehído cumínico nitrado.</p> <p>INFORMACIÓN ECO-TOXICOLÓGICA.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Biodegradabilidad: R51/53 Tóxico para organismos acuáticos. Aporta efectos negativos en el medio ambiente. ▪ Riesgo de irritaciones en mucosas y efectos sistémicos en el SNC, trastornos cardiovasculares y problemas hepáticos. ▪ DL₅₀ (Oral): 980 mg/kg. [Rata] ▪ VLA-ED: No identificado.

<p>FENOL®.</p> <p>(C₆H₆O)</p> 	<p>Denominado también ácido fénico, es una sustancia sólida cristalina que se sintetiza mediante la oxidación parcial del benceno. A bajas concentraciones ($\leq 1\%$) tiene acción bacteriostática, por encima del 5% es bactericida, inactivando de forma irreversible los sistemas enzimáticos esenciales, precipitando las proteínas celulares del organismo al que atacan.</p> <p>INFORMACIÓN ECO-TOXICOLÓGICA.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Biodegradabilidad: Aunque la degradación biológica primaria es del 90%, ecológicamente son contaminantes debido a la gran resistencia a la degradación biológica del núcleo arilo. ▪ De toxicidad elevada en función a los átomos de cloro y nitrógeno que presente cada compuesto. Potencia la acción carcinógena de otros materiales nocivos. Tóxico por contacto con la piel y por ingestión. ▪ DL₅₀(Oral): 530 mg/kg. [Rata] ▪ VLA-ED: 8 mg/m³ Valor Límite Ambiental Expositiva Diaria
<p>MYSTOX LPL®.</p> <p>(C₆Cl₅OH)</p> 	<p>Pentaclorofenol (PCF) de alta capacidad fungicida, bactericida e insecticida. Al contrario que otros compuestos fenólicos, no es corrosivo, no afecta a gomas o metales, y es estable al amarilleamiento por oxidación lumínica.</p> <p>INFORMACIÓN ECO-TOXICOLÓGICA.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Biodegradabilidad: Extremadamente fitotóxico, plaguicida muy resistente altamente peligroso para la mayoría de formas de vida terrestre y acuática. Se disocia liberando cloruros. Actualmente es de uso restringido por su alto riesgo toxicológico. ▪ DL₅₀(Oral): 146-175 mg/kg. [Rata] ▪ VLA-ED: 0'5 mg/m³

1.4.2.2 Compuestos de amonio cuaternario. (QAC)

Los compuestos de amonio cuaternario (QAC) supusieron a partir de la primera década del siglo XXI, la alternativa a los fenólicos para muchos restauradores, aunque su composición química sigue mostrando preocupantes trazas de carcinogenicidad.

Se trata de sustancias con un amplio espectro biocida, muy empleadas como desinfectantes en la industria alimentaria, para la higienización de superficies e instalaciones. Los más empleados de forma mayoritaria son los compuestos de cloruro de didecildimetilamonio (DDAC) y el cloruro de benzalconio (BAC).

Se producen por síntesis química haciendo reaccionar amoníaco con haluros de alquilo (como por ejemplo yoduro de metilo), lo que genera una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias. Empleando un exceso de reactivo, se obtiene la sal de amonio cuaternario con cuatro grupos orgánicos unidos al átomo de nitrógeno. [CANEVA G. *Et al.* 2000]

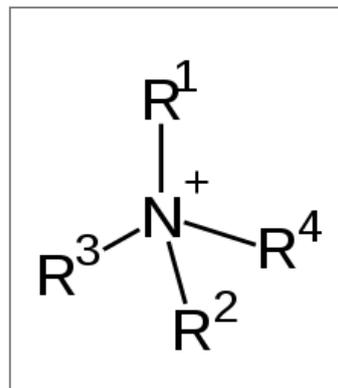


Figura I-22. Sal de amonio cuaternario.
[<http://goldbook.iupac.org/>]

Los compuestos de amonio (QACs) son bactericidas, son fungicidas y virucidas. Ejecutan su acción biocida, ingresando a través de la membrana celular de los microorganismos y causando la desnaturalización e inactivación de proteínas esenciales presentes en el citoplasma. [MERIANOS, 2001].

La regulación del uso de QACs en Europa como sustancias activas biocidas, se encuentra reflejada en el Reglamento (UE) nº 528/2012 relativo a la comercialización y uso de productos biocidas, conocido como Reglamento BPR, en el que se establecen los procedimientos para la evaluación de sustancias activas biocidas en función de sus propiedades biocidas, toxicológicas y de peligrosidad. Se permite el uso de soluciones biocidas que contengan QACs en un rango entre 100 y 250 ppm (ml/L). [<https://www.boe.es/doue/2012/167/L00001-00123.pdf>]

Aunque las soluciones se consideran parcialmente biodegradables, empleadas en concentraciones superiores al 6% pueden provocar irritaciones de piel, ojos y mucosas. Según lo especifica el REGLAMENTO (UE) Nº 1119/2014.

Tabla I-13. Aspectos técnicos y ecotóxicos de los biocidas empleados con mayor asiduidad en la formulación de (TMAs).

NOMBRE COMERCIAL	CARACTERÍSTICAS
<p>NEO-DESOGEN®.</p> <p>Trimetil 1-(p-tolialquil) amonio metano sulfato.</p> <p>Suministrado: CTS (España)</p>	<p>Líquido inodoro empleado como biocida, bactericida y fungicida. De baja actividad a largo plazo, su acción se centra en la inactivación de las enzimas de las proteínas celulares del microorganismo, hasta disolver la membrana celular (pH de 11,5).</p> <p>INFORMACIÓN ECO-TOXICOLÓGICA.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Biodegradabilidad: Aunque se identifica como fácilmente biodegradable, es necesario el tratamiento de los residuos generados. ▪ Nocivo de toxicidad aguda. ▪ DL₅₀ (Oral): 426 mg/kg. [Rata] ▪ VLA-ED: 10 mg/m³.
<p>FUNGAREST®.</p> <p>Ketoconazol</p> <p>(C₂₆ H₂₈Cl₂N₄O₄)</p> <p>Suministrado: CTS (España)</p>	<p>Sustancia antimicótica azólica inodora, caracterizada por la presencia de grupos imidazol y piperazina. Es soluble en agua, con acción fungistática de amplio espectro (pH 10,2 - 10,6).</p> <p>INFORMACIÓN ECO-TOXICOLÓGICA.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Biodegradabilidad: Muy tóxico para la vida acuática con efectos de larga duración. ▪ Posible irritabilidad por contacto con ojos y piel. ▪ DL₅₀ (Oral): 425 mg/kg. [Rata] ▪ VLA-ED: 11mg/m³.
<p>BIOTÍN-T®.</p> <p>Cloruro alquildimetilbencil de amonio</p> <p>(C₁₀H₁₆N₂O₃S)</p> <p>Suministrado: CTS (España)</p>	<p>Preparado comercial líquido de diferentes sustancias químicas empleadas como biocidas, cuyos principios activos son el cloruro de benzalconio y las sales de amonio cuaternario (pH 5 - 6).</p> <p>INFORMACIÓN ECO-TOXICOLÓGICA.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Biodegradabilidad: Muy tóxico para organismos acuáticos. Por encima del 10% resulta corrosivo y peligroso. ▪ Muy nocivo por inhalación o absorción en la piel. Extremadamente destructivo de los tejidos de las membranas mucosas y del tracto respiratorio superior, ojos y epidermis. ▪ DL₅₀ (Oral): 430 mg/kg. [Rata] ▪ VLA-ED: 10 mg/m³.

I.4.3 Ecotoxicidad y Legislación.

Los avances en tecnología de adhesivos y la mejora en los procesos de síntesis y fabricación, han reducido de una forma importante las emisiones de vapores y residuos tóxicos, pero aún existen grandes lagunas y líneas de investigación por reforzar, con el fin de dar una respuesta real y practicable a los graves problemas medioambientales y de salud que sufre el área de la Conservación del Patrimonio.

Según la norma ASTM D-5488-94 de la *American Society for Testing & Materials* se especifica como biodegradable a la sustancia "capaz de sufrir descomposición a dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos o biomasa, siendo el mecanismo predominante la acción enzimática de microorganismos, que puede medirse mediante ensayos estándar, en un periodo especificado de tiempo, que refleja las condiciones de eliminación disponibles".

Sorprendentemente en la Unión Europea no están establecidas pautas homogéneas para la eliminación de residuos químicos que tengan carácter de residuos especiales, quedando sujetos su tratamiento y eliminación a los reglamentos internos de cada país. Por tanto, en cada caso, las autoridades competentes proceden a contactar con la autoridad competente, o bien con los gestores legalmente autorizados para la eliminación de residuos.

Sí que existe normativa y clasificación europea en cuanto a las características de peligrosidad de los residuos medioambientales, quedando determinado en la Lista Europea de Residuos (LER) según Decisión de la Comisión 2014/955/UE, bajo la directiva 1999/45/CE.

Cuando los materiales listados aparecen descritos únicamente con el código LER sin asterisco, indica la no peligrosidad del residuo. Por contra, si la sustancia figura con el código con un asterisco, se trata de un material cuyos residuos serán peligrosos, debiendo atender a la categoría de peligrosidad que pertenezca para su correcto empleo y tratamiento posterior.

Tabla I-14. Frases de riesgo (R) más importantes que atienden al peligro de contaminación acuática según la Lista Europea de Residuos (LER) Directiva 67/548/EEC.

FRASES DE RIESGO	SIGNIFICADO
R50*	Muy tóxico para los organismos acuáticos.
R50/53*	Muy tóxico para los organismos acuáticos y puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio acuático.
R51*	Tóxico para los organismos acuáticos.
R51/53*	Tóxico para los organismos acuáticos y puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio acuático.
R52	Nocivo para los organismos acuáticos.
R52/53	Nocivo para los organismos acuáticos y puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio acuático.
R53	Puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio acuático.

*Clasificadas como peligrosas para el medio ambiente acuático, y se les asigna el símbolo N.

Tabla I-15. Consejos de prudencia (S) relacionados con la contaminación de acuíferos. (LER) Directiva 67/548/EEC.

CONSEJOS DE PRUDENCIA	APLICACIÓN	SIGNIFICADO
S60	NR50, NR50/53	Elimínese el producto y su recipiente como residuos peligrosos.
S61	NR51, NR51/53	Evítese su liberación al medio ambiente. Recábense instrucciones específicas de la ficha de datos de seguridad.

La toxicidad aguda sobre organismos acuáticos, es uno de los parámetros fundamentales a valorar antes de seleccionar un tipo de sustancia u otra en la formulación TMA lo más atóxicos posible. En este caso, la peligrosidad de los productos químicos se valora en peces, crustáceos y algas, sometiendo a dichos organismos a la sustancia concentrada en estado puro sin diluir a diferentes tiempos de exposición. [ATLAS, R. Y BARTON, R. 2005].

Los criterios para determinar la peligrosidad de una sustancia en base al medio ambiente, quedan establecidos por la CE en el Reglamento nº 1272/2008 sobre *Clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas*. Se analiza el peligro intrínseco de los materiales para los organismos acuáticos tanto a corto como a largo plazo. [ALONSO, R.M.Y GADEA, E. 2015].

Por otra parte, la directiva 98/8/CE, del Parlamento Europeo, regula la comercialización y uso de biocidas, con el fin de garantizar la seguridad de los ciudadanos y el medio ambiente del mercado común. Se regulan también aspectos relativos al reconocimiento mutuo de sustancias autorizadas, y aquellos activos que pueden añadirse. [<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=LEGISSUM:I21178>]

La peligrosidad de las sustancias se clasificará en este caso, según sus efectos agudos y crónicos. Se entenderá por toxicidad acuática aguda a la propiedad intrínseca de una sustancia de provocar efectos nocivos en los organismos acuáticos tras una exposición de corta duración. Toxicidad acuática crónica será la propiedad intrínseca de las sustancias de provocar efectos nocivos en los organismos acuáticos durante exposiciones que se determinan en relación con el ciclo de vida del organismo. [GUARDINO, X. 2010].

Las categorías de clasificación aguda (un tipo) y crónica (3 categorías) se aplican de forma independiente. Los criterios para clasificar una sustancia en una categoría u otra están definidos sólo en base a los datos de toxicidad aguda acuática (EC_{50} o LC_{50}). La toxicidad crónica (EC_{50}) se basa en los datos de toxicidad aguda de la sustancia, y en los datos del comportamiento de la sustancia en el medio ambiente, fundamentados por su degradabilidad y bioacumulación. [GUARDINO, X. 2010; <http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem>]

El factor (CL_{50}) mide la concentración del tóxico que al ser inhalada en un plazo definido (4, 8 ó 96 horas), produce la muerte del 50% de los animales expuestos al mismo. Se expresa en miligramos por litro, mg/L. [MARCHI, R. Y OTTOGALLI, F. 1999]

Tabla I-16. Categorías de peligrosidad definidas en la actualidad, con los porcentajes de concentración en cada caso. [ALONSO, R.M. Y GADEA, E. 2015]

CRITERIOS DE CLASIFICACIÓN DEL REGLAMENTO CLP DE PELIGRO PARA EL MEDIOAMBIENTE ACUÁTICO		
CATEGORÍA AGUDA 1 <u>Peligro agudo a corto plazo:</u> Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.	96 h LC ₅₀ (Peces) <i>Carassius auratus</i>	≤1 mg/L y/o
	48 h EC ₅₀ (Crustáceos) <i>Daphnia magna</i>	≤1 mg/L y/o
	72 o 96 h EC ₅₀ (Algas u otras plantas acuáticas) <i>Chlorella vulgaris</i>	≤1 mg/L y/o
CATEGORÍA CRÓNICA 1 <u>Peligro a largo plazo:</u> Sustancias no rápidamente degradables.	96 h LC ₅₀ (Peces) <i>Carassius auratus</i>	≤0,1 mg/L y/o
	48 h EC ₅₀ (Crustáceos) <i>Daphnia magna</i>	≤0,1 mg/L y/o
	72 o 96 h EC ₅₀ (Algas u otras plantas acuáticas) <i>Chlorella vulgaris</i>	≤0,1 mg/L y/o
	Y que la sustancia no sea degradable rápidamente o que el Factor de bioconcentración (BCF) determinado experimentalmente de 500 (o, en su defecto el Coeficiente de reparto octanol-agua $\log K_{ow}$ 4).	
CATEGORÍA CRÓNICA 2 <u>Peligro a largo plazo:</u> Sustancias rápidamente degradables.	96 h LC ₅₀ (Peces) <i>Carassius auratus</i>	≤ 0,01 mg/L y/o
	48 h EC ₅₀ (Crustáceos) <i>Daphnia magna</i>	≤ 0,01 mg/L y/o
	72 o 96 h EC ₅₀ (Algas u otras plantas acuáticas) <i>Chlorella vulgaris</i>	≤ 0,01 mg/L y/o
	Que el material no sea degradable rápidamente o que su BCF esté determinado experimentalmente sea ≥ 500 (o, en su defecto el $\log K_{ow}$ ≥4), a menos que las NOEC's de toxicidad crónica sea >1 mg/L. <i>No observed effect concentration.</i>	
CATEGORÍA CRÓNICA 3 <u>Peligro a largo plazo:</u> Sustancias sin datos adecuados de toxicidad crónica	96 h LC ₅₀ (Peces) <i>Carassius auratus</i>	>1 a ≤100 mg/L y/o
	48 h EC ₅₀ (Crustáceos) <i>Daphnia magna</i>	>1 a ≤100 mg/L y/o
	72 o 96 h EC ₅₀ (Algas u otras plantas acuáticas) <i>Chlorella vulgaris</i>	>1 a ≤100 mg/L y/o
	Que la sustancia no sea degradable rápidamente o que muestren un BCF experimentalmente determinado sea ≥ 500 (o, en su defecto el $\log K_{ow}$ ≥4), a menos que las NOEC's de toxicidad crónica sea >1 mg/L.	

Normativa ambiental laboral en los talleres de CRBC

En cuanto a la legislación existente para regular la toxicidad en el entorno ambiental del trabajador, los talleres de restauración y laboratorios de nuestro país, se rigen además de por la normativa para todos los países pertenecientes a la UE, por la normativa española UNE, donde se regulan las especificaciones técnicas aprobadas por instituciones reconocidas con actividades de normalización.

A continuación se referencian las tres normas más importantes que deben tenerse en cuenta, aunque lamentablemente su cumplimiento no es obligatorio:

- UNE-EN 689: 1996. *Atmósferas en el lugar de trabajo. Directrices para la evaluación de la exposición por inhalación de agentes químicos para la comparación con los valores límite y estrategia de la medición.*

En esta norma se contempla la exposición de agentes químicos en el ambiente laboral y los riesgos asociados, conteniendo algunas referencias sobre condiciones y procedimientos de medidas generales. Este documento se relaciona a su vez con la Nota Técnica de Prevención del INSHT NTP 750: *Evaluación del riesgo por exposición inhalatoria de agentes químicos. Metodología simplificada.*

- UNE-EN 482:2012. *Exposición en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos de medida de los agentes químicos.*

Especifica los requisitos generales de funcionamiento para los procedimientos utilizados en la determinación de la concentración de agentes químicos a corta y larga exposición en ambientes laborales.

- Norma prEN 1050. *Agentes químicos: medición y análisis.*

Recoge las definiciones y equivalencias de los términos que se han identificado como fundamentales en relación con las atmósferas de los lugares de trabajo. Se valoran los riesgos existentes ante la exposición a agentes químicos, y las premisas a tener en cuenta en el proceso de medida ambiental. A su vez se vincula con la NTP 587: *Evaluación de la exposición a agentes químicos: condicionantes analíticos.*

(II)

Objetivos.

2. OBJETIVOS.

Esta investigación se focaliza en la obtención de sistemas adhesivos atóxicos, química y físicamente estables, de fácil manipulación y que faciliten uniones adhesivas adecuadas, desde el punto de vista de la Conservación y restauración de pinturas sobre tela.

Como objetivos paralelos al principal mencionado anteriormente, se persiguen los siguientes objetivos específicos:

- **Reducción de la toxicidad:** Se pretende evaluar el empleo de materiales inocuos *eco-friendly*, de acuerdo a los requisitos deontológicos en Conservación y Restauración de pinturas sobre tela, con el fin de reducir al máximo los riesgos específicos de peligrosidad, asociados habitualmente al empleo de adhesivos y conservantes de base sintética.
- **Análisis de la calidad de las mixturas formuladas:** Se persigue el desarrollo de mezclas adhesivas atóxicas de calidad, que supongan una alternativa a las empleadas en la actualidad, con gran estabilidad a largo plazo. Se exige que sean estables a largo plazo, con cambios dimensionales reducidos, respetando los movimientos naturales continuos de contracción y dilatación de los lienzos.
- **Valoración de los grados de unión obtenidos:** Es un parámetro fundamental de esta investigación, al encontrarse directamente ligado a la reversibilidad de la intervención pictórica. Se ha perseguido obtener mezclas adhesivas que ofrezcan buenas respuestas ante requerimientos exigentes de adhesión, pero siempre amoldándose a las necesidades particulares de cada obra.

- **Desarrollo de nuevas líneas de investigación:** Planteamiento de nuevas directrices que complementen a los estudios en materia de adhesión y adhesivos atóxicos, empleados en restauración de Patrimonio de pintura de caballete, y que supongan alternativas reales a las existentes en la actualidad.

Materiales y técnicas de ENSAYO Empleadas.

(III)

Materiales ANALIZADOS

III. Materiales analizados.

La selección de materiales para su análisis se realizó después de una etapa de pre-experimentación, tras la evaluación de las evidencias de pruebas recopiladas hasta el momento, a través de la consulta de fuentes de información actualizadas y del razonamiento reflexivo.

Finalmente, se seleccionaron las sustancias adhesivas y conservantes, que presentaron las características idóneas para la formulación de mezclas adhesivas por contacto TMA, destinadas a la realización de uniones tela/adhesivo/tela en tratamientos restaurativos del soporte textil de pinturas sobre lienzo.

Por tanto, se persiguió la obtención de formulaciones óptimas, tanto desde el punto de vista de la adhesión como de la conservación del patrimonio, con el fin de poder establecer disertaciones comparativas de comportamiento entre todas ellas.

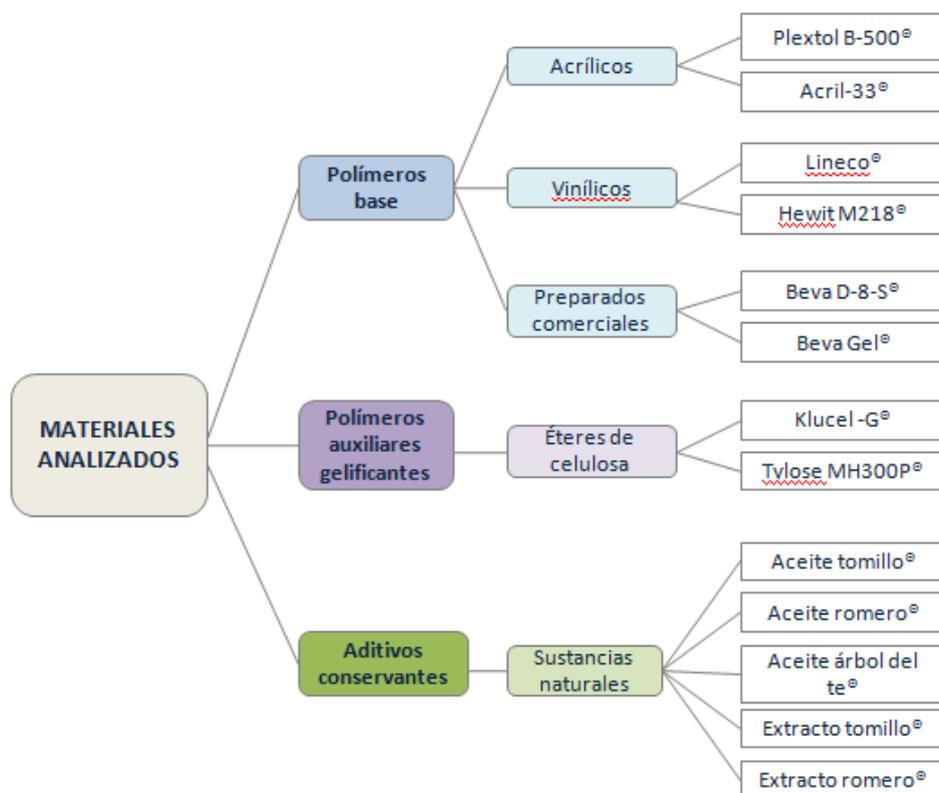


Figura III-1. Esquema de las sustancias adhesivas, espesantes y conservantes naturales analizados en esta investigación.

III.1 Polímeros base.

Como se ha especificado en apartados anteriores, hasta el momento la mayoría de los tratamientos restaurativos del soporte textil mediante adhesivos de contacto (TMAs), se realizan mediante adhesivos con polímero base etilenvinilacetato (EVA), que dependiendo de su composición final, reciben diferentes nombres comerciales.

Se trata de resinas sintéticas termoplásticas de tipo orgánico de elevado peso molecular, constituidas por carbono, hidrógeno y oxígeno. Los átomos de (C) e (H) se unen mediante enlace covalente hasta conformar polímeros de unidades repetitivas de moléculas del copolímero etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), siempre en mayor porcentaje (hasta un 75%), y acetato de vinilo ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$). [Ferrándiz, T. 2001].

El acetato de vinilo reduce la cristalinidad del polímero final y aumenta su transparencia y plasticidad. Las cadenas moleculares se entrelazan dando lugar a zonas más ordenadas paralelamente (siendo cristalinas), y otras zonas sin orden definido (con comportamiento amorfo).

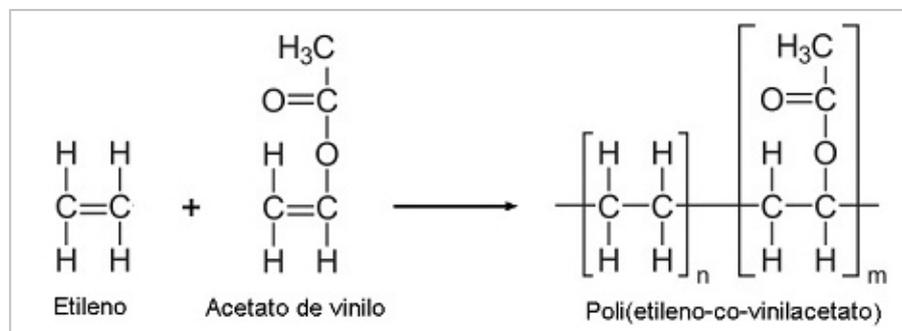


Figura III-2. Síntesis del polímero EVA. [<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/>]

En general, puede decirse que los compuestos (EVA), presentan una elevada resistencia a los productos químicos, con excepción a los halógenos libres, a los ácidos oxidantes y determinadas cetonas. Muestran módulos de elasticidad altos, con buenas propiedades elásticas y tenaces, con gran resistencia a la deformación por tracción, ya que gracias a la orientación de sus macromoléculas aumentan su grado de compactación durante la tracción.

En los espectros IR publicados sobre resinas (EVA) como las analizadas en este estudio, pueden observarse las bandas de absorción características de las vibraciones moleculares de los polímeros hidrocarbonados. La banda a 3446 cm^{-1} se asocia a las vibraciones de los grupos –OH, propio de las dispersiones acrílicas y vinílicas.

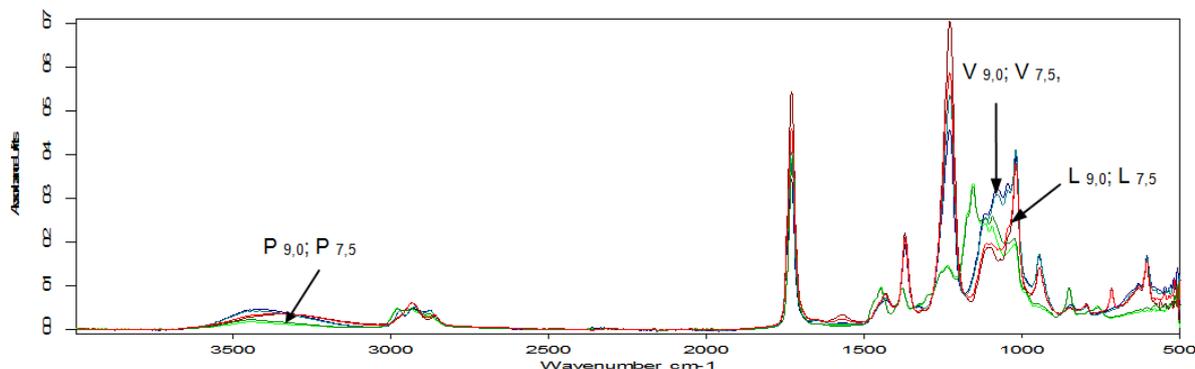


Figura III-3. Espectros de absorción de infrarrojo de Plextol B-500®, Vinavil® y Lineco®. [MARECOS, S.; MARTÍN, S. 2013]

III.1.1 Resinas acrílicas.

Este tipo de sustancias se desarrollaron paralelamente en Alemania y Estados Unidos, siendo la empresa norteamericana Rohm & Haas la que impulsó la comercialización de una de las primeras resinas acrílicas hacia 1953, siendo exportada a Europa hacia los años 60. [STEPHENSON, J. 1993]

Los compuestos empleados en formulaciones de (TMAs) son principalmente metil, etil y butilderivados, formulados mediante emulsiones de copolímeros de acrilato, derivados de ésteres de ácidos acrílicos ($\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), que confieren plasticidad al adhesivo. Los copolímeros de metacrilato obtenidos de ésteres metacrílicos proporcionan dureza e hidrorepelencia. [VILLARQUIDE, A. 2005]. La reacción de polimerización es por adición a los dobles enlaces C=C de los monómeros acrílicos. Se trata de resinas acrílicas no reactivas de tipo termoplástico, formadas por largas cadenas hidrocarbonadas, de tipo lineal hidroxifuncional, sin agente de entrecruzamiento. [GÓMEZ, M.L. 1998; DOMÉNECH, M.T. 2013].

Se caracterizan por presentar un alto peso molecular (entre 10.000 y 30.000 g/mol), y buenas propiedades físico-químicas tras la formación del film una vez polimerizadas. La presencia de grupos sustituyentes como el cloro y carbonilo les otorga un fuerte carácter polar pudiendo presentar fuerzas de cohesión importantes, además de mostrarse inertes frente a los disolventes no polares y solubles en los polares fuertes como éteres, cetonas e hidrocarburos aromáticos. [GÓMEZ, M.L. 1998]

Forman films muy transparentes y elásticos, de gran estabilidad química a largo plazo, siendo dos factores determinantes en tratamientos restaurativos del soporte textil, sujeto a sollicitaciones mecánicas continuas de contracción y dilatación de los materiales que componen las obras.

Se trata de resinas termoplásticas de secado físico, que incrementan su reticulación por efecto de la temperatura, aumentando así su resistencia mecánica. Muestran cierta inestabilidad por encima de su punto de fusión (P_f), produciéndose condensación de (HCl), dando lugar a dobles enlaces entre átomos de carbono contiguos. [DOMÉNECH, M.T. 2013]. Su (T_g) es igual o inferior a la temperatura ambiente (9-21°C), siendo un indicador del valor de dureza, ya que a mayor (T_g) más dura es la resina.



Figura III-4. Resina Plextol B-500® espesada mediante xileno para ser empleada como (TMA) en el refuerzo general de una pintura sobre tela.

Tabla III-1. Descripción de las características y propiedades generales de las materias adhesivas analizadas en este estudio. Los datos toxicológicos se agrupan en una única tabla al ser análogos. [http://lascaux.ch/pdf/de/produkte/restauro/58373.01_Acrylat_Dispersionen.pdf; <http://www.evasa.net/w/material-safety-data-sheet/>; http://shop.kremerpigments.com/media/pdf/75600_MSDS.pdf]

NOMBRE COMERCIAL		
PLEXTOL B-500® Suministrado CTS (España)	Propiedades y características	Dispersión acuosa no iónica derivada de la copolimerización de etilacrilato (EA) 60% y metilmetacrilato (MMA) 40%. Presenta un aspecto lechoso y color blanco, con cierto olor a gas de amonio.
	pH	9 ± 0,5 (20°C)
	Viscosidad (a 25°C)	1.100 – 4.500 mPa·s (20°C) Brookfield LVT - Velocidad del cabezal 60
	Solubilidad	Acuosa antes de su polimerización y en hidrocarburos aromáticos y cetonas posteriormente.
	Tg	9°C
ACRIL-33® Suministrado CTS (España)	Propiedades y características	Emulsión acuosa blanca de carácter no iónico, formada por copolímeros de metilmetacrilato (MMA) 40% y etilacrilato (EA) 60%.
	pH	8,5 ± 0,5 (20°C)
	Viscosidad (a 25°C)	3.700 – 4.000 mPa·s (20°C) Brookfield LVT - Velocidad del cabezal 60
	Solubilidad	En agua en fase líquida y en disolventes orgánicos (tolueno, acetona y dicloroetileno) una vez seco.
	Tg	8°C
INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA Fuentes Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) Agencia Europea de sustancias químicas (ECHA)		La toxicidad se acentúa debido a la liberación de gases de amonio derivados del empleo de amoníaco (NH ₃) como conservante en ambos materiales. Toxicidad aguda LD ₅₀ (Oral): >5000 mg/kg. [Rata] VLA-ED: 700 ppm. valor límite ambiental de exposición diaria Biodegradabilidad: No se trata de sustancias PBT (Persistentes, bioacumulables y tóxicas) de conformidad con el anexo XIII del Reglamento REACH. Son degradables en un 98%, pudiendo ser fácilmente eliminadas de medios acuáticos por adsorción química. Identificadas con peligro insignificante para el medioambiente, al volatilizar con facilidad, debido a su alta presión de vapor. LC ₅₀ : 4.6 mg/L 96h (Peces) EC ₅₀ : 4,4 mg/L 96h (crustáceos - Daphnia)

III.1.2 Sustancias vinílicas.

Su uso se inició en 1835 tras la síntesis del cloruro de polivinilo, normalizándose su empleo a partir de la primera década del siglo XX. Comúnmente este tipo de polímeros son conocidos como poliacetatos de vinilo (PVAc), estando formados principalmente por unidades de hidrocarburos de cadena corta que contienen una o varias insaturaciones. La reacción de polimerización ocurre mediante la formación de enlaces simples carbono-carbono entre los monómeros de compuestos que presentan el grupo vinílico ($\text{CH}_2=\text{CH}-$).

(R) otorga la característica fundamental de la estructura del polímero, siendo Cl en el policloruro de vinilo, $(-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)$ en el poliacetato de vinilo, y OH en el alcohol polivinílico. (R') corresponde a -H, excepto en los polimetacrilatos de metilo donde es $(-\text{CH}_3)$.

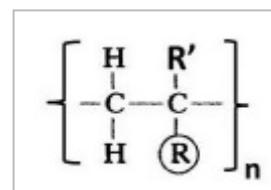
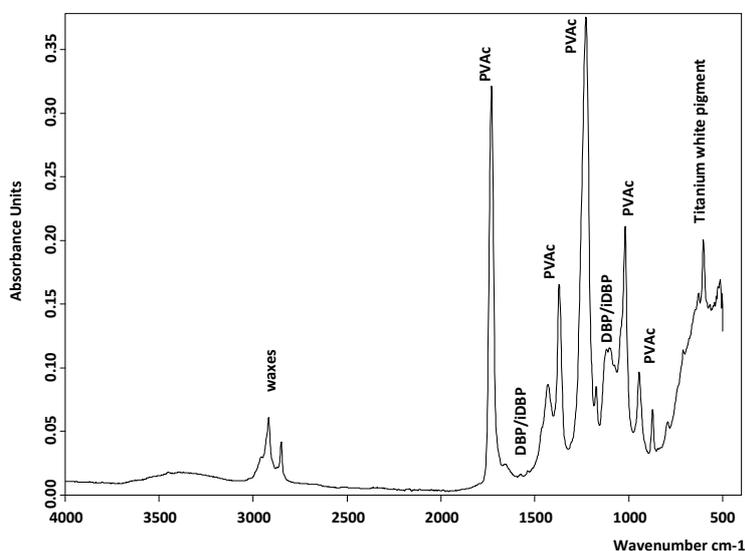


Figura III-5. Estructura química de los polímeros vinílicos. [<http://www.pslc.ws/>]

La estructura de la cadena es generalmente cabeza-cola, donde los átomos de carbono no sustituidos se alternan con los sustituidos, existiendo cadenas laterales más o menos largas. Presentan una baja T_g (29°) y buena solubilidad acuosa, siendo mayor en función de su grado de saponificación. Algunos de los polímeros vinílicos más empleados en la formulación de adhesivos y pinturas, además de los PVAs, son Polivinilcloruro (PVC), Alcohol polivinílico (OH), y éteres polivinílicos. [MATTEINI, M. 2001]. Se trata de materiales de uso polivalente que generalmente son suministrados en dispersión acuosa aunque también pueden presentarse en sólido o en polvo. [CASEY, A. 1989]

Figura III-6. Espectro FTIR-ATR de una muestra de PVAc, donde se evidencia la existencia de ftalato como plastificante, caracterizado como DPB y IDBP. En la composición del polímero también aparecen identificadas ceras en un porcentaje menor. [SILVA, M. *Et al.* 2010]



Las primeras formulaciones de PVA empleadas en restauraciones de pinturas sobre lienzo en los años 90 no eran materiales destinados a intervención del patrimonio (conocidas popularmente como colas blancas). Se trataba de sustancias con parámetros de reversibilidad muy bajos, siendo muy inestables bajo la acción de ácidos y bases. Mostraban fuertes reacciones de hidrólisis en ambientes elevados de temperatura y humedad, con emisión de ácido acético como VOCs. Su empleo provocaba en un periodo breve de tiempo, graves problemas de tensión en los lienzos, siendo muy difícil su eliminación.[VILLARQUIDE, A. 2005; CAMPO, G 2009]

Tabla III-2. Características y propiedades de los agentes adhesivos de tipo vinílico seleccionados para ser analizados en este estudio. [<http://www.micaprintmaking.com/wp-content/uploads/msds/pva.pdf>;<http://www.hewit.com/download/hs-m218.pdf>;http://www.lineco.com/cart.php?m=product_list&c=1118]

NOMBRE COMERCIAL		
LINECO® Suministrado: Productos de Conservación(España)	Composición y características	Acetato de polivinilo (PVA) formado de una dispersión de copolímeros densa de ésteres de acetato de vinilo (C ₄ H ₆ O ₂) y ácido acrílico (C ₃ H ₄ O ₂).
	pH	7,5 ± 0,5 (20°C)
	Viscosidad (a 25°C)	4.200 – 5.000 mPa·s (20°C) Brookfield LVT - Velocidad del cabezal 60
	Solubilidad	Soluble en agua antes de polimerizar y en hidrocarburos aromáticos tras su curado.
	Tg	8°C
HEWIT M218® Suministrado: Agar-Agar (España)	Composición y características	Emulsión vinílica blanca de viscosidad media, formada por acetatos de polivinilo.
	pH	6,5 ± 0,5 (20°C)
	Viscosidad (a 25°C)	5.000 – 6.200 mPa·s (20°C) Brookfield LVT - Velocidad del cabezal 60
	Solubilidad	Antes de su polimerización es soluble en agua. Después es soluble en tolueno, xileno, White sprit, y alcohol.
	Tg	9°C
INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA	<p>Los parámetros negativos de toxicidad vienen determinados por la emisión de vapores de ácido acético (CH₃COOH) y formaldehidos (0,05%), derivados de los polímeros base empleados en la formulación de estos adhesivos.</p> <p><u>Toxicidad aguda</u> LD₅₀ (Oral): >5000 mg/kg. [Rata] VLA-ED: 100 ppm.</p> <p><u>Fuentes</u> Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) Agencia Europea de sustancias químicas (ECHA)</p> <p><u>Biodegradabilidad</u>: Con un 78% de materiales no peligrosos para el medioambiente, los residuos restantes pueden ser eliminados fácilmente mediante químicos sólidos absorbentes. Son productos fácilmente biodegradables con baja solubilidad en el agua (2,4%). LC₅₀: 5.8 mg/L 96h (Peces) EC₅₀: 7 mg/L 96h (Daphnia)</p>	

III.1.3 Preparados comerciales.

En este grupo encontramos los productos comerciales elaborados en el laboratorio mediante la mezcla de diferentes tipos de resinas termoplásticas. Estos materiales no atienden a una única composición, sino a la adición de polímeros de diferente naturaleza para su fabricación.

Los dos materiales objeto de este estudio fueron formulados y patentados por Gustav Berger en la segunda mitad del siglo XX. Fue entonces cuando empezó a investigar las resinas sintéticas tipo EVA, testando y desarrollando una serie de productos que se mejoraron hasta derivar, hacia 1968, en la primera resina Beva® 371, patentando posteriormente Beva® film, Beva Gel® y, por último, Beva® D-8-S.



Figura III-7. Proceso de intervención de saneamiento general del soporte textil de una pintura sobre lienzo de gran formato, mediante Beva Gel® (Año 2002).

Tabla III-3. Características y toxicología de los preparados adhesivos comerciales analizados.

[http://shop.kremerpigments.com/media/pdf/75600_MSDS.pdf;
<http://www.ctseurope.com/es/scheda-prodotto.php?id=538>;
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/301a400/nspn0363.pdf>;
<https://echa.europa.eu/es/substance-information/-/substanceinfo/100.000.528>].

NOMBRE COMERCIAL		
BEVA D-8-S® Suministrado: CTS (España)	Composición y características	Dispersión acuosa no iónica, inodora, de color blanco. Compuesta por copolímeros de etileno vinil acetato, alcohol de polivinilo y acetato de polivinilo.
	pH	4 ± 0,5 (20°C)
	Viscosidad (a 25°C)	2.000 – 3.000 mPa·s (20°C) Brookfield LVT - Velocidad del cabezal 60
	Solubilidad	En agua antes de polimerizar. En alcohol isopropílico y etanol tras el curado.
	Tg	14°C
BEVA-GEL® Suministrado: CTS (España)	Composición y características	Dispersión acuosa no iónica compuesta por copolímeros de alto peso molecular de etileno vinil acetato y resinas acrílicas.
	pH	5,5 ± 0,5 (20°C)
	Viscosidad (a 25°C)	6.000 – 8.000 mPa·s (20°C) Brookfield LVT - Velocidad del cabezal 60
	Solubilidad	Soluble en agua antes de polimerizar. Después de polimerizar solo es soluble en tolueno, xileno, alcohol isopropílico o etanol.
	Tg	16°C

INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA	Estos productos no han sido ensayados ecotoxicológicamente. La evaluación el peligro, se ha realizado en base a los componentes principales. En este caso, los parámetros negativos de toxicidad vienen determinados por la emisión de vapores de ácido acético (CH ₃ COOH), derivados de las resinas base empleadas en su formulación.
Fuentes Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)	Toxicidad aguda LD ₅₀ (Oral): 1.000 ppm. LD ₅₀ (Cutánea): Sin determinar. VLA-ED: 200 ppm.
Agencia Europea de sustancias químicas (ECHA)	Biodegradabilidad: Sustancias fácilmente degradables en un 75%, exigiendo ser tratados los residuos restantes para su total eliminación. LC ₅₀ : Sin determinar. EC ₅₀ : Sin determinar.

Figura III-8. Imagen de los diferentes tipos de BEVA comercializados en la actualidad, para tratamientos de refuerzo del soporte textil. (Beva Gel®, Beva 371® y Beva D-8-S®)



III.2 Polímeros auxiliares gelificantes.

En los últimos años se ha producido un gran interés en el estudio de hidrogeles como materiales clave en el diseño de nuevas aplicaciones en el ámbito del patrimonio, aplicándose de forma progresiva en algunos tratamientos restaurativos de pinturas, por ejemplo como espesantes sustitutivos de hidrocarburos aromáticos (como toluenos y xilenos). Su comportamiento inocuo, biocompatible y biodegradable, ha propiciado el desarrollo de su uso como sustitutos de estos disolventes carcinógenos empleados hasta el momento.

Se trata fundamentalmente de polisacáridos complejos y de polisacáridos modificados, constituidos por monosacáridos (glúcidos simple) como hexosas ($C_6H_{12}O_6$), pentosas ($C_5H_{10}O_5$), y ácidos urónicos (en ocasiones con grupos sulfato). [FELLER, R.L.; WILT, M. 1990] En general, se trata de polímeros sólidos de gran absorción y de aspecto cristalino, presentando como principal propiedad su capacidad para hincharse en contacto con el agua formando materiales viscosos, dúctiles y elásticos que retienen sin disolverse una fracción de ésta en su estructura interna. [CREMONESI, P. 1997]

Debido a su estructura reticulada tridimensional de largas cadenas y a la capacidad de hidratación de sus grupos carboxílicos, al mojarse pueden absorber más de 300 veces su peso en agua (dependiendo de su contenido en sales) multiplicando su volumen original. Retienen una fracción significativa del agua en su estructura sin disolverse, aumentando la viscosidad de las mezclas adhesivas, formando geles y pudiendo estabilizar emulsiones y suspensiones. La estructura de largas cadenas y la flexibilidad de éstas hace posible que se deformen para permitir la entrada de moléculas de agua dentro de su estructura tridimensional. [ZULUAGA, F. *Et al.* 2006]

Algunas de las particularidades que presentan los hidrogeles analizados en esta investigación son:

- **Carácter hidrófilo:** proporcionado por los grupos polares afines con el agua como $-OH$, $-COOH$, $-CONH-$, $-CONH_2-$, $-SO_3H$.
- **Insolubilidad en el agua:** Debido a la red polimérica tridimensional en su estructura molecular, se introduce un agente entrecruzante para obtener una estructura reticulada que aloja en su interior al disolvente. El entrecruzamiento viene

determinado por los tipos de enlace entre las moléculas, más o menos fuertes (Van der Waals, enlaces de hidrógeno, enlaces covalentes o iónicos).

- **Consistencia suave y elástica:** Esta particularidad vendrá determinada por el tipo de monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento que presente el polímero.
- **Conservación de la forma:** El carácter de polímeros entrecruzados, les permite tener memoria estructural. Una vez hinchado en el agua el hidrogel, aumentará considerablemente su volumen sin perder su forma, derivado del balance entre las fuerzas intermoleculares dispersivas y las cohesivas que actúen en las cadenas hidratadas del polímero.

Dentro de los dos grupos fundamentales de espesantes que podemos emplear (físicos y químicos), los hidrogeles empleados en restauración, son del segundo tipo, presentando una red tridimensional entrecruzada, formada por uniones con enlaces covalentes donde el entramado molecular está fijado por los nudos covalentes de la misma. [ZULUAGA, F. *Et al.* 2006]

Algunas de las sustancias naturales que se están implementando progresivamente como espesantes en intervención de pintura de caballete son el agar, las gomas de garrofín y de guar, éteres de celulosa, almidones modificados y alcoholes polivinílicos.



Figura III-9. Hidratación de Metilhidroxietilcelulosa, para su empleo como espesante de resinas acrílicas en intervenciones del soporte textil.

III.2.1 Éteres de celulosa.

Materiales con estructura molecular formada por cadenas largas de polímeros lineales, con capacidad de reticular automáticamente gracias a los enlaces intermoleculares producidos mediante enlaces de hidrógeno o fuerzas apolares. [BORGIOI, L.; CREMONESI, P. 2005]

Tabla III-4. Características y parámetros tóxicos de los gelificantes testados.

[http://ge-iic.com/files/fichas%20productos/Tylose_MH_300.pdf

[<http://www.ctseurope.com/es/scheda-prodotto.php?id=139>];

[http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgn_extoid=4458908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD];

[<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/93800?lang=es®ion=ES>]

NOMBRE COMERCIAL		
KLUCEL-G® Suministrado: CTS (España)	<i>Composición y características</i>	Hidroxipropilcelulosa (HPC-H). Biopolímero adhesivo de carácter no iónico, derivado de los grupos alcoholes de la celulosa. Se presenta como polvo fino de color blanquecino (< 125 µm).
	<i>pH</i>	7,5 ± 0,5 (20°C)
	<i>Viscosidad (En solución acuosa al 2%)</i>	150 – 475 mPa·s (20°C) Brookfield LVT - Velocidad del cabezal 60
	<i>Solubilidad</i>	Soluble en agua y en disolventes polares como alcoholes, aminas, ésteres y cetonas.
Tylose MH300P® (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n Suministrado: CTS (España)	<i>Composición y características</i>	Metilhidroxietilcelulosa (MHEC). Sustancia adhesiva hidroxipropílica no iónica. Polvo granular blanco inodoro.
	<i>pH</i>	6 ± 0,5 (20°C)
	<i>Viscosidad (En solución acuosa al 2%)</i>	150 – 450 mPa·s (20°C) Brookfield LVT - Velocidad del cabezal 60
	<i>Solubilidad</i>	Soluble en agua y en disolventes polares.

INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA Fuentes Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) Agencia Europea de sustancias químicas (ECHA)	<p>Toxicidad: Irritabilidad en mucosas por aspiración y epidermis por contacto, por lo que se recomienda su manipulación mediante guantes de protección y mascarilla para partículas sólidas en suspensión.</p> <p>LD₅₀ (Oral): >2000 mg/kg. [Rata] VLA-ED: 100 ppm.</p> <p>Biodegradabilidad: No se trata de sustancias PBT, de conformidad con el anexo XIII del Reglamento REACH. Pero no son biodegradables al 100%, cuyos residuos exigen ser tratados para su total eliminación.</p> <p>LC₅₀: >5.000 mg/L 96h [Peces] EC₅₀: >10.000 mg/L 96h [Daphnia]</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



Figura III-10. Proceso de entelado del soporte textil mediante el empleo de adhesivos gelificados con Hidroxipropilcelulosa y como aditivos conservantes, compuestos de amonio cuaternario. (Pinturas al óleo sobre lienzo de Gaspar de la Huerta. S. XVIII)

III.3 Aditivos conservantes.

Desde los inicios de la práctica restaurativa de obras artísticas se han añadido a las mezclas adhesivas conservantes con el fin de otorgar perdurabilidad a las mixturas. Hasta la revolución Industrial, estos materiales eran de origen natural (como zumo de ajos, de cebollas o álcalis), pero una vez desarrollada la ciencia y por paralelismo la industria, comenzaron a ser sustituidos por biocidas procesados en el laboratorio, siendo en su mayoría muy perjudiciales para el organismo humano.

Se entiende por biocida a las sustancias de origen natural o sintético, consignadas a neutralizar la acción de un microorganismo dañino. Su acción se centra en la destrucción de los sistemas celulares de los agentes patógenos, anulando las reacciones bioquímicas que permiten la vida de este organismo nocivo. [SÁNCHEZ-FORTÚN, S. Y BARAHONA, M. 2009]

Como se ha visto en apartados precedentes, el carácter orgánico de los materiales que componen una pintura sobre tela y su sensibilidad a la humedad medioambiental, suponen puntos clave para facilitar la proliferación y el desarrollo de microorganismos (sobre todo hongos y bacterias), que ponen en riesgo la integridad de la pieza. Estos factores inician el deterioro de los sustratos pictóricos progresivamente, permitiendo una mayor capacidad para la retención de agua, y manteniendo una relación trófica con los materiales inherentes a la obra. [GACHTER, R. Y MULLER, H. 1999]

Los agentes micóticos generan el deterioro en el lienzo por acción química y mecánica, siendo capaces de solubilizar componentes de los materiales, complejando cationes en medios ricos en glucosa, produciendo ácidos orgánicos como ácido glucónico ($C_6H_{12}O_7$), cítrico ($C_6H_8O_7$), y oxálico ($C_2H_2O_4$). Las bacterias reducen las propiedades esenciales de los materiales pictóricos a partir de la oxidación de compuestos con azufre reducido (sulfuros, tiosulfatos y azufre elemental), debilitando su estructura, y poniendo en peligro la correcta conservación de la obra. [ZHONG, Y. *Et al.* 2011; SÁNCHEZ-FORTÚN, S. Y BARAHONA, M.V. 2009].

Idealizando al biocida 'perfecto', para ser empleado en la formulación de (TMAs) aplicados en intervención del Patrimonio, debería reunir los siguientes requisitos:

- Ser una sustancia de fácil empleo, ejecución rápida, y con alta persistencia a largo plazo en el máximo espectro de microorganismos a controlar.

- Convendría que presentase baja o nula toxicidad y gran efectividad mediante la adición de dosis pequeñas, reduciendo por tanto el gasto y el riesgo de contaminación ambiental.
- Sería conveniente que tuviese solubilidad acuosa y efectividad en un amplio rango de pH.
- No debería ser corrosivo, ni aportar color a la mixtura adhesiva.
- Debería ser económicamente competitivo y con buen paralelismo entre coste y efectividad.

En general lo que se exige a estas sustancias es que, además de tener una alta actividad antimicrobiana, presenten propiedades moleculares tensoactivas no-iónicas. Debido a estas características, aportarán cualidades antiespumantes y antioxidantes a la mezcla adhesiva, siendo un factor importante a tener en cuenta, para lograr uniones de calidad. De igual forma, deben presentar buena estabilidad a largo plazo y alta capacidad de ser biodegradadas.

La resistencia inherente que tienen los polímeros a la acción de los microorganismos, la pierden debido a la presencia de aditivos tales como plastificantes y lubricantes, al constituir éstos una fuente ideal de nutrientes para los agentes bióticos de deterioro. Los poliuretanos que componen los (TMA) son sensibles a la biodegradación por hongos, siendo más fácilmente atacados los basados en poliésteres que los poliéteres. La selección de la sustancia antimicrobiana debe hacerse con suma cautela, de tal forma que evite con efectividad el desarrollo micótico, pero a su vez no resulte peligrosa para la correcta conservación de la obra. [ROCHE, A. 2016]

Cuando la cepa fúngica se desarrolla en una pintura sobre lienzo, aparece un manchado de la superficie con coloración diferente en función de la familia y género de la que se trate. Es por ello, por lo que se requiere del aporte de agentes citotóxicos que protejan correctamente a la obra, evitando que se produzca el deterioro. [ZHONG, Y. *Et al.* 2011]

En esta investigación, se analiza la incorporación de nuevos materiales naturales de control microbiológico que permitan alargar la conservación futura de las mezclas adhesivas empleadas en intervención del soporte textil. Se persigue que los principios activos antimicrobianos se caractericen por tratarse de sustancias *ecoamigables*, que muestren un comportamiento biocida de alto nivel ante agentes patógenos microbianos críticos, sin modificar las propiedades iniciales de la formulación adhesiva.

La DL₅₀ de los extractos naturales analizados en esta tesis doctoral se encuentra por encima de 2000 mg/kg de masa corporal (rata), determinándose según el Sistema Globalmente Armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos (SGA), como sustancias no tóxicas. [DEODELSY, B. *Et al.* 2007]

Este aspecto se ratifica también según reglamento (CE) 761/2009 de la Comisión del 23 julio de 2009, que modifica con vistas a su adaptación al progreso técnico el Reglamento (CE) 440/2008, por el que se establecen métodos de ensayo de acuerdo con el Reglamento (CE) 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH). [<https://www.boe.es/doue/2009/220/L00001-00094.pdf>]

¿Porqué esta selección de materiales biocidas?

Tras descartar los biocidas sintéticos vistos en el apartado I.4.2 *Nocividad de los conservantes adhesivos*, por los problemas de toxicidad que se derivan de su uso, la investigación se centró en el análisis del empleo de antibióticos y bactericidas de origen 100% natural, con total capacidad de ser biodegradables o reciclables. Concretamente, se trabajó en el empleo de sustancias naturales, conscientes de sus buenas propiedades antimicrobianas contra hongos, virus y bacterias, configurándolos como alternativas mucho más saludables ante el uso de los biocidas químicos nocivos empleados hasta el momento.

Lo que se perseguía en este estudio, era encontrar alternativas naturales con alta actividad antimicrobiana, buena estabilidad a medio y largo plazo, atoxicidad, no corrosión y que tuviesen un buen comportamiento antiséptico, que inhibiese el crecimiento o desarrollo de microorganismos en la mezcla adhesiva, y por paralelismo en la obra pictórica.

La elección de estos compuestos vino supeditada, además de por todo lo anterior, a su compatibilidad con los componentes de las mezclas adhesivas analizadas en esta investigación y sus propiedades tensoactivas, no siendo igual en otros biocidas de origen natural. Se seleccionaron dos extractos fluidos vegetales y cinco aceites esenciales antimicrobianos, al presentar mejores propiedades bactericidas y antifúngicas en los films objeto de análisis, aplicándose en todas las mixturas en una proporción reducida (7%).

III.3.1 Aceites esenciales.

La Comisión de la Farmacopea Europea define a los denominados *aceites esenciales*, como: *Productos olorosos, generalmente de composición compleja, obtenidos a partir de una materia prima vegetal botánicamente definida, bien por destilación de vapor de agua, destilación en seco, o por procesos mecánicos sin calentamiento. El aceite esencial, se separa generalmente de la fase acuosa por un proceso físico que no implica cambios significativos en su composición.* [AAVV, 2008]

Se trata de sustancias naturales de origen vegetal que se recogen en los canales secretores de las plantas. Son materiales insolubles en agua y solubles en alcohol y disolventes orgánicos. Presentan compuestos volátiles y líquidos a temperatura ambiente, con densidad inferior a la del agua, si bien sus características particulares en cuanto a viscosidad, color, solubilidad y volatilidad, vendrán determinadas por sus constituyentes y su forma de obtención. [JONES, J. *Et al.* 2014; PAPACHRISTOS, D. 2004]

Se conocen más de 3000 aceites esenciales, y más del 10% de ellos poseen importancia comercial en las industrias farmacéutica y cosmética. Muchos de ellos están clasificados como aditivos alimentarios antibacterianos seguros en la industria alimentaria, denominados *GRAS* (Generally Recognized As Safe). [LAKHDAR, L. 2015; AAVV, 2008]

Históricamente su uso con fines conservantes se remonta al antiguo Egipto, donde los embalsamadores desarrollaron técnicas de momificación antibacteriales (entre el 4500 y el 3350 a.C.), perfeccionando la práctica de obtención de estos aceites vegetales a lo largo de milenios mediante su empleo entre otros materiales conservantes de diferente naturaleza. [BIANUCCI, R. *Et al.* 2015]. La civilización griega y romana también hizo uso de estos compuestos, empleándolos en sus baños y para purificar el ambiente de sus templos y viviendas.

Curiosamente, se reflejan en escritos como en la Europa de las epidemias, cólera y peste entre los siglos XVII y XVIII, los perfumistas fueron el gremio menos afectado por estas enfermedades, debido probablemente a las propiedades antisépticas de las sustancias esenciales con las que trabajaban a diario. Puede decirse que su uso se ha extendido a lo largo de la historia de forma generalizada en numerosas culturas de oriente y occidente con

diferentes fines y rituales mágico-religiosos en algunos casos. [JONES, J. *Et al.* 2014; AVILA, R. *Et al.* 2011]

Se trata generalmente de mezclas muy complejas que pueden alcanzar hasta el centenar de componentes, integradas por grupos de terpenos que responden a la fórmula $(C_5H_8)_n$ y otros compuestos casi siempre oxigenados tales como sustancias fenólicas, hidrocarburos acíclicos, monocíclicos, bicíclicos y policíclicos de peso molecular bajo (al aumentar el número de ciclaciones, crece la cadena molecular de forma importante). [OTTAVIOLI, J. 2011]

Otros constituyentes son ácidos, aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres y ésteres, además de diversos compuestos sulfurados y nitrogenados. Será su mayor o menor contenido en fenoles lo que acentúe su poder bactericida y fungicida. [BAŞER, K.; Y BUCHBAUER, G. 2010; OTTAVIOLI, J., 2011]

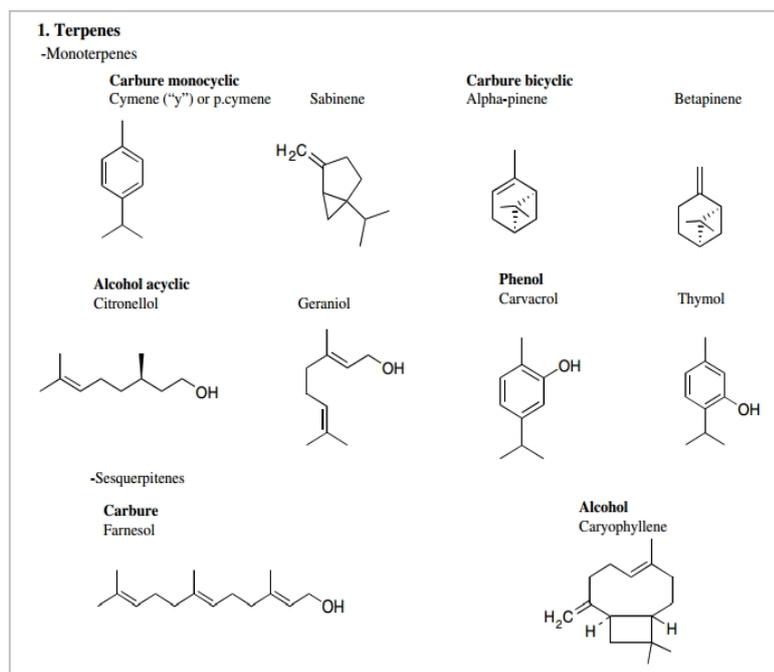


Figura III-11. Estructuras terpenoides habituales en los aceites esenciales estudiados en esta investigación. [BAKKAL F. *Et al.* 2008]

Las fuentes de origen de los aceites esenciales son numerosas, pudiendo provenir de plantas mirtáceas (como el eucalipto), rutáceas (citrus), coníferas (pino y abeto), labiadas (menta, lavanda, tomillo, romero, etc), siendo esta última familia donde se concentran dos de los tres aceites esenciales objeto de este estudio. [COUIC-MARINIER F. Y LOBSTEIN A. 2013]

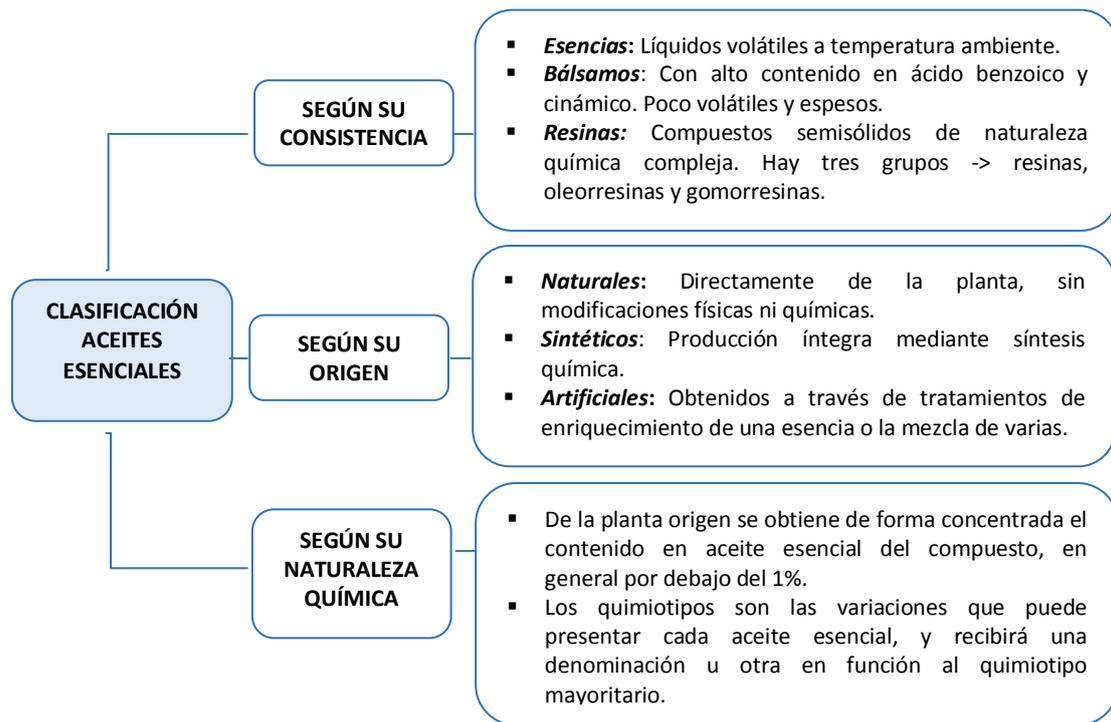


Figura III-12. Criterios de clasificación de los aceites esenciales. [ALI,R.M. 2010 Y BAŞER, K. 2010]



Figura III-13. Aceites esenciales seleccionados en esta investigación.

Tabla III-5. Quimiotipos y propiedades bioquímicas de algunos de aceites esenciales con óptimas cualidades conservativas. Se marcan en negrita los tres aceites seleccionados en esta investigación. [SANTOS, F. Y NOVALES, M. 2012; LAKHDAR, L. 2012]

FAMILIA BIOQUÍMICA	COMPUESTOS MOLECULARES	ACEITES ESENCIALES	PROPIEDADES
Alcoholes terpénicos	Mentol, bisabolol, geraniol, linalol, tujanol	<i>Thymus vulgaris tujanol</i> , <i>Cymbopogon martinii</i>	Antimicrobiano, antiséptico,
Terpenos	Alfa-pineno, limoneno, terpinen-4-ol, paracimeno	<i>Thymus vulgaris paracimeno</i> , <i>Melaleuca alternifolia terpinen-4-ol</i>	Antivírico, antiséptico, antibacteriano
Aldehídos aromáticos	Geranial, citral, cinnamaldéhid	<i>Cinnamomum verum</i> , <i>cinnamomun cassia</i>	Antiviral
Cetonas	Alcanfor, thuyona	<i>Rosmarinus officinalis verbenona</i> , <i>eucaliptus dives</i>	Mucolítico
Ésteres	Acetato de bornilo, acetato de linalilo, salicilato de metilo	<i>Lavandula angustifolia</i> , <i>gaulteria procumbens</i>	Antibacteriano
Óxidos terpénicos	1,8 – cineol	<i>Rosmarinus officinalis cineol</i> , <i>Lavandula angustifolia</i>	Antiviral, antibacteriano, antimicrobiano
Fenoles	Timol, eugenol, carvacrol	<i>Thymus vulgaris timol</i> <i>Eugenia caryophyllus</i>	Antimicrobiano, antiséptico, de amplio espectro

Capacidad antimicótica

Los vegetales sintetizan metabolitos de tipo secundario como las fitoanticipinas, y con estas sustancias se defienden de infecciones de agentes patógenos, como por ejemplo los hongos. De la destilación de las ramas del árbol *Melaleuca alternifolia terpinen-4-ol*, se obtiene el aceite esencial del árbol del Te. Esta sustancia tiene una óptima actividad antimicótica (tanto en hongos como en bacterias), derivada de los componentes terpinen-4-ol y 1,8-cineol. [GRANDJEAN, P.H. 1990]

Por otra parte, la planta *Thymus vulgaris timol* produce moléculas de timol y carvacol, ambas con alto poder desinfectante y antimicótico, con gran éxito en la inhibición de cepas de *Aspergillus* y *saprolegnia*, entre otras. [BURT, A. 2004]. La capacidad del limoneno como sustancia antioxidante, antimicrobiana, antifúngica, nematocida, antiinflamatoria y anticarcinogénica, ha sido ampliamente analizada y estudiada, con gran aplicabilidad en la industria alimenticia y dermatocósmica, estando regulada por el Reglamento Europeo N° 872/2012, sin límites para su uso y concentración. [GIARRATANA, Et al. 2016; AIT-OUAZZOU, A. 2011]

La forma de actuación de estos compuestos, se centra en su capacidad de actuar en la membrana celular de la bacteria, dañándola al incorporarse a la membrana lipídica de la célula del patógeno, desestabilizándola incrementando su fluidez y permeabilidad, hasta provocar su muerte. [BAKKALI, F. *Et al.* 2008] Mediante la producción de cisteína, afectan también al pH del medio intracelular y al equilibrio de los iones orgánicos del organismo. Este resultado se acentúa en los aceites que presentan en su composición timol (como en el aceite esencial de tomillo analizado en esta investigación), siendo una de las sustancias con mayor efectividad bacterostática y antifúngica. [BOUCHIKHI T. 1994; BORLINGHAUS, J. *Et al.* 2014]

En cuanto a la toxicología de estos materiales, ésta difiere en gran medida de unos aceites esenciales a otros, en función de las sustancias que lo compongan y de su porcentaje en la formulación. La experimentación en ratones de laboratorio ha permitido conocer los fenómenos fisiológicos de intoxicación que pueden provocar estas sustancias, donde los compuestos terpénicos (alcoholes, aldehídos y fenoles) en dosis elevadas (superiores al 15%) y prolongadas pueden causar patologías de diferente grado, fototóxico-irritantes en mucosas y epidermis por la evaporación de sus gases. [VELOO, A.C. 2012; ZEGGWAGH, A.; LAHLOU, Y. Y BOUSLIMAN, Y. 2013; GIARRATANA, F. 2016]

Todos los conservantes naturales seleccionados en esta investigación (aceites y esencias), tienen atribuidos notables efectos ante agentes biológicos de deterioro, siendo sustancias aceptadas en la industria alimentaria y farmacológica por su bajo nivel de toxicidad. [PEREIRAA, V., *Et al.*, 2014) GIARRATANA, F., *Et al.*, 2016] En ambos casos, presentan DL₅₀ superiores a 2000 mg/kg de masa corporal (rata), tratándose según el Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación de productos químicos (SGA), de sustancias no tóxicas. [DEODELSY, B. *Et al.* 2007]

No obstante, para garantizar el trabajo con seguridad medioambiental, se recomienda el uso de aceites esenciales 100% naturales libres de moléculas sintéticas, puros y quimiotipados o bioquímicamente definidos mediante cromatografía de gases [CG], que permita un conocimiento en profundidad de las características bioquímicas del material que se está empleando. [FLORES, C. 2010; MARRIOTT, P.J. *Et al.* 2001] Todos los aceites esenciales seleccionados en este estudio son quimiotipados, habiendo consultado numerosos análisis CG que identifican su composición exacta, con el fin de poder determinar la toxicidad del producto, al conocer el componente en mayor proporción y la toxicidad de éste.

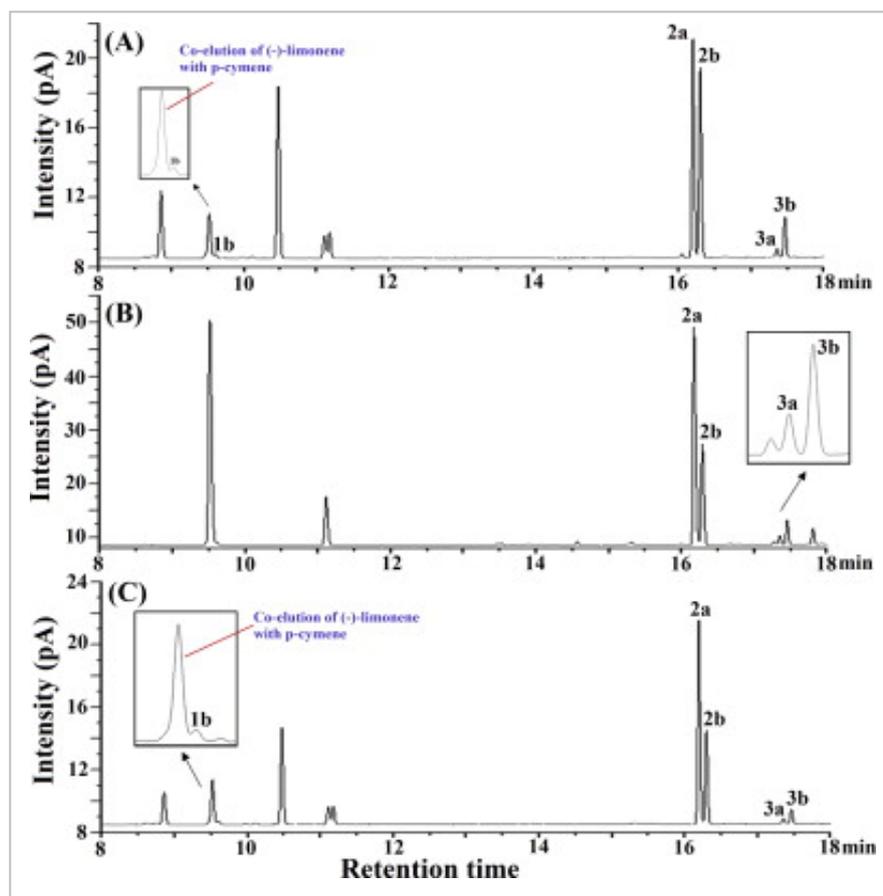


Figura III-14. Caracterización mediante cromatografía de gases de los compuestos fundamentales del aceite esencial del Árbol del Te (*Melaleuca alternifolia* Terpinen-4-ol): 1(a), (-)-limonene; 1(b), (+)-limonene; 2(a), (+)-terpinen-4-ol; 2(b), (-)-terpinen-4-ol; 3(a), (-)- α -terpineol; and 3(b), (+)- α -terpineol. Condiciones del análisis: 50 °C/5 °C/min//190 °C. [FOO, Y. *Et al.* 2015]

Los aceites esenciales analizados en este estudio son derivados de compuestos terpenoides formados a través de la ruta del mevalonato de etilo. Esto les hace sustancias bactericidas, con amplio espectro citotóxico. Su composición basada en terpenos y sesquiterpenos oxigenados, formados a través de la ruta del ácido fenilpropanoico origina el metabolismo secundario del vegetal. Son las cadenas de alquenos alifáticos que contienen en su composición, como mirceno, linalool, citronelal, citronelol o geraniol, las que potencian su efecto antifúngico. [DOMÉNECH, M.T. 2013] Los rangos de frecuencias correspondientes a las bandas de absorción de los materiales biocidas naturales de esta investigación, se han determinado en base a la abundante bibliografía existente al respecto. Cabe señalar el gran número de bandas individuales que componen los espectros IR de los aceites esenciales, lo cual es indicativo del alto grado de complejidad de la estructura de las moléculas de los componentes que lo conforman.

Tabla III-6. Características y toxicidad de aceites esenciales objeto de este estudio. [GARCÍA-DÍEZ, J. *Et al.* 2016; BAŞER, K. Y BUCHBAUER, G. 2010]

NOMBRE COMERCIAL	
<p>ACEITE ESENCIAL DE TOMILLO®. (<i>Thymus vulgaris timol</i>)</p> <p>Composición: Timol (44%), carvacrol (25%), linalol (7%) y cimol (8%), p-cimeno (2%), timeno (6%), pineno (5%), apigenina (3%).</p> <p>Suministrado: Laboratorios M. Riesgo (España)</p>	<p>Sustancia líquida oleosa transparente. Con fuertes propiedades bacteriostáticas. La actividad iónica de los componentes fenólicos daña la pared celular de los microorganismos destruyéndolos, siendo un potente antifúngico frente a <i>Aspergillus</i> y <i>Saprolegnia</i>. Con pH 4 ± 0,5 (20°C).</p> <p>INFORMACIÓN ECO-TOXICOLÓGICA.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ No tóxico para la vida acuática. De biodegradabilidad inmediata. (85% en 28 días, Método OECD 301D) ▪ DL₅₀ (Oral): ≥ 3300 mg/kg. [Rata] ▪ LC₅₀: >20.000 mg/L 96h [Peces] ▪ EC₅₀: >35.000 mg/L 96h [Daphnia]
<p>ACEITE ESENCIAL DE ROMERO®. (<i>Rosmarinus officinalis cineol</i>)</p> <p>Composición: 1,8 cineol (45%), alfa-Pineno (20%), acetato de bornil (10%), canfor (5%), limoneno (15%), campeno (5%).</p> <p>Suministrado: Laboratorios M. Riesgo (España)</p>	<p>Líquido transparente ligeramente amarillo, con olor herbáceo. Presenta importantes principios antioxidantes, antibacterianos y antivíricos, impide la proliferación de gérmenes patógenos. Con pH 5 ± 0,5 (20°C).</p> <p>INFORMACIÓN ECO-TOXICOLÓGICA.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Considerada una sustancia no tóxica, su empleo bajo condiciones normales de uso, y a la concentración aplicada en TMA's (1-2%) no presenta riesgo para el usuario ni el medioambiente. ▪ DL₅₀ (Oral): ≥ 3100 mg/kg. [Rata] ▪ DL₅₀ (Cutánea) [Conejo]: Sin respuesta-dosis. ▪ LC₅₀: >21.000 mg/L 96h [Peces] ▪ EC₅₀: >32.000 mg/L 96h [Daphnia]
<p>ACEITE ESENCIAL DEL ÁRBOL DEL TÉ®. (<i>Melaleuca alternifolia Terpinen-4-ol</i>)</p> <p>Composición: Terpinen-4-ol (47%), gamma-Terpineno (12%), d-Limoneno(22%), p-Cimeno (4%), alfa-Pineno(10%), beta-Pineno (5%).</p> <p>Suministrado: Laboratorios M. Riesgo (España)</p>	<p>Fluido aromático transparente de olor amaderado procedente de las hojas y ramificaciones del árbol del Té de origen australiano <i>Melaleuca alternifolia</i>. Con potente efecto antiséptico, bactericida, fungicida y antiviral. Con pH 6 ± 0,5 (20°C).</p> <p>INFORMACIÓN ECO-TOXICOLÓGICA.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Los residuos no precisan ser tratados, al no ser considerada una sustancia tóxica para el medio acuático. ▪ DL₅₀ (Oral): ≥ 3400 mg/kg. [Rata] ▪ DL₅₀ (Cutánea) [Conejo]: Sin respuesta-dosis. ▪ LC₅₀: >28.000 mg/L 96h [Peces] ▪ EC₅₀: >38.000 mg/L 96h [Daphnia]

III.3.2 Extractos de fluidos vegetales.

Los extractos vegetales son compuestos complejos orgánicos volátiles, producidos como metabolitos secundarios por maceración de las hojas y flores de un vegetal determinado en fluidos, recibiendo un tipo de denominación u otro en función a su naturaleza.

Los métodos de extracción dependerán del tipo de disolvente empleado y del grado de concentración final, siendo los más comunes la maceración, percolación, columna de CO₂, y evaporación con rotovapor. [OBICO, J. Y RAGRAGIO, E. 2014]

Su uso se encuentra muy relacionado al de aceites esenciales, si bien se diferencian sustancialmente de éstos, en función al tipo de formulación que presenten. Cuando ésta se realiza en alcohol se conocen como extractos hidroalcohólicos, si es en aceite (oleados), en glicerina (glicerinados), y en propilenglicol (glicólicos). [OBICO, J. Y RAGRAGIO, E. 2014]

En los dos extractos analizados en esta tesis doctoral, extracto de romero y extracto de tomillo, los compuestos vegetales que forman parte de su formulación (fenólicos –en mayor proporción-, ácidos, alifáticos, isoflavinas y cetonas), son los que proporcionan la alta actividad antimicótica, antibactericida y antimicrobiana, de estos materiales ante un espectro importante de organismos patógenos de deterioro. [LORRAIN E. 2013]. Por este motivo, su uso está ampliamente dirigido al sector farmacéutico, cosmético y herbodietética.

La acción que realizan sobre los microorganismos se focaliza en la inhibición de la biosíntesis de los ácidos nucleicos o de la pared celular del agente de deterioro. Producen daño a las membranas celulares o interferencia con los procesos metabólicos esenciales que presenten los patógenos.

Como desventaja, aparece su coloración oscura y su fuerte percepción olorosa, siendo factores negativos a tener en cuenta al ser empleados como conservantes de (TMAs) en intervención del Patrimonio.

Tabla III-7. Propiedades y características compositivas de los extractos fluidos analizados en el estudio. [BAŞER, K. Y BUCHBAUER, G. 2010; DEODELSY, B. *Et al.* 2007]

NOMBRE COMERCIAL	
<p>EXTRACTO FLUIDO DE TOMILLO®. (<i>Thymus vulgaris timol</i>)</p> <p>Composición: Aceite esencial (1.0-2.5%). Los quimiotipos fundamentales son el timol (20-55%), y el p-cimeno (14-45%). En menor medida podemos encontrar otros monoterpenos como carvacrol (1-10%), gamma-terpineno (5-10%), borneol (8%), linalol (8%).</p> <p>Suministrado: Laboratorios Hausmann (España)</p>	<p>Líquido ligeramente dorado de olor intenso. Se obtiene de las flores de la planta, mostrando alto poder antibacteriano. Los ácidos fenólicos y flavonoides refuerzan su acción antiséptica y biocida, sin dejar rastros químicos en el organismo receptor.</p> <p>INFORMACIÓN ECO-TOXICOLÓGICA.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Sustancia no tóxica para el medio ambiente. 90% biodegradable en 28 días. (Método OECD 301D). ▪ DL₅₀ (Oral): ≥ 3.000 mg/kg. [Rata] ▪ LC₅₀: >17.000 mg/L 96h [Peces] ▪ EC₅₀: >19.000 mg/L 96h [Daphnia]
<p>EXTRACTO FLUIDO DE ROMERO®. (<i>Rosmarinus officinalis cineol</i>)</p> <p>Composición: α-pineno (25%), 1,8-cineol (21%); alcanfor (15%), canfeno (10%), borneol (5%), acetato de bornilo (4%) y α-terpineol (20%).</p> <p>Suministrado: Laboratorios Hausmann (España)</p>	<p>Extracto glicólico de esencia de hojas y flores de romero en propilenglicol/agua (80:20). De color pardo verdoso. Polifenoles y flavonas hacen de la sustancia un potente antioxidante (según disminuye su pH) y óptimo agente antimicótico.</p> <p>INFORMACIÓN ECO-TOXICOLÓGICA.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ No presenta riesgo para el usuario, con potencial de bioacumulación muy leve, no nocivo para el medioambiente. ▪ DL₅₀ (Oral): ≥ 3.000 mg/kg. [Rata] ▪ DL₅₀ (Cutánea) [Conejo]: Sin respuesta-dosis. ▪ LC₅₀: >19.000 mg/L 96h [Peces] ▪ EC₅₀: >21.000 mg/L 96h [Daphnia]



Figura III-15. Extractos de fluidos vegetales analizados en este estudio.

Pese a presentar datos tóxicos muy aceptables, se han encontrado dos inconvenientes fundamentales en el uso de estos compuestos (tanto aceites esenciales como extractos), en la formulación de (TMAs). En primer lugar, su percepción aromática es intensa en algunos casos, lo cual no es muy adecuado desde el punto de vista conservativo.

Y por otra parte, la fuerte coloración que presentan algunos de ellos, es un *hándicap* al poder teñir las fibras del soporte pictórico de la obra, lo cual supone una condición indispensable a valorar antes de seleccionar o desestimar su empleo. Por este motivo, tras una amplia búsqueda de materiales, se descartaron algunos de ellos en la fase previa al muestreo definitivo.



Figura III-16. Primeras pruebas de mezclas adhesivas, donde se descartó el empleo del a.e. lemongrass (a la izquierda) y a.e. de menta (derecha), debido a sus características de color y percepción aromática intensa.

(IV)

Técnicas
EXPERIMENTALES.

IV. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

Tras completar la preparación de los materiales de ensayo (descritos en el apartado V. *Fases del desarrollo experimental*), se inició la fase de testado con el fin de obtener datos que permitiesen discriminar los menos adecuados desde el punto de vista físico, químico y óptico, para ser empleados como adhesivos en refuerzos estructurales de pinturas sobre tela.

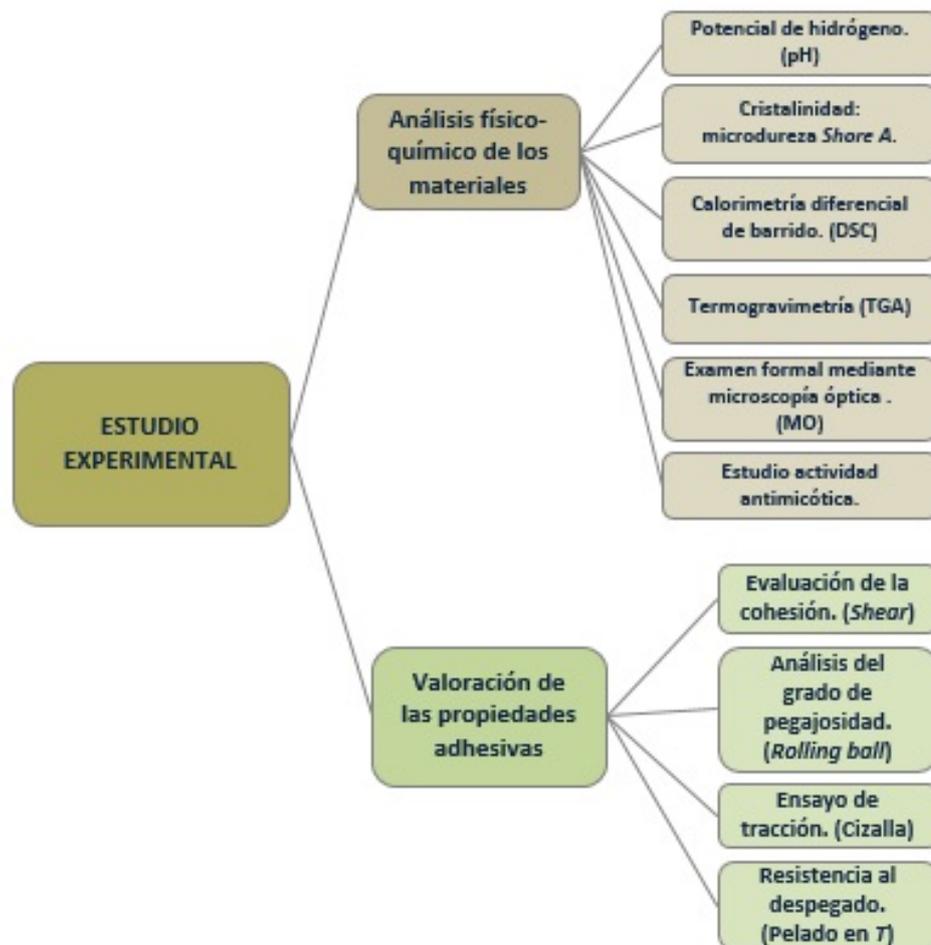


Figura IV-1. Esquema de todas las técnicas de ensayo empleadas en esta investigación.

IV.1 Potencial de hidrógeno. (pH)

Objeto y campo de aplicación.

El pH de un material (o potencial de hidrógeno) se define como la capacidad que tiene una sustancia ácida de liberar protones de hidrógeno (H+) o de una sustancia básica de liberar aniones hidróxilo (OH-). Se expresa matemáticamente como el logaritmo decimal del número recíproco de la concentración de iones hidrógeno calculada esta última en moles/litro:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

La escala de pH viene determinada por la disolución de agua pura a 25°C, estableciéndose una cota máxima de pH 14 para las sustancias más básicas, y pH 0 para las más ácidas, considerándose como pH neutro los materiales con valor 7. [DOWN, J.L. 1996]

El empleo de materiales restaurativos excesivamente básicos o ácidos, puede poner en peligro la correcta conservación de la obra, siendo los valores de pH entre 5-9 los más adecuados en intervención de pintura sobre tela. Aquellas sustancias con pH superior o inferior a estos valores, podrían provocar reacciones de hidrólisis o catálisis de los materiales pictóricos, con la progresiva despolimerización y reducción de las propiedades de los materiales. Todo ello provocaría deterioros de tipo irreversible tanto en el estrato pictórico como en el soporte textil. [BORGIOLO Y CREMONESI, P. 2005]

De igual forma, la toxicidad de una sustancia se puede relacionar con su pH y el riesgo de absorción del material al entrar en contacto con un organismo vivo. El intervalo más seguro exento de riesgo ambiental es el que agrupa los valores de pH entre 4 y 9. [MONTAGUD, A. Y ALONSO, R.M. 2004]

Tabla IV-1. Riesgos de corrosión/irritación de los materiales, dependiendo de su pH.

VALORES pH		RIESGOS TOXICOLÓGICOS		
		Irritación	Corrosión	Corrosión excesiva
Ácido 2 < pH < 6	Base débil 11,5 > pH ≥ 8	Ocular	-	-
Moderadamente ácido 0,2 < pH < 2	Sustancia básica 11,5 ≤ pH < 13	Epidermis y vías respiratorias	Ocular	-
Ácido pH < 0,2	Base fuerte pH ≥ 13	-	Epidermis	Ocular, epidermis y vías respiratorias

El empleo de este método de análisis en este estudio ha permitido determinar de forma electrométrica el pH de los adhesivos seleccionados, de sus constituyentes básicos y productos relacionados. La finalidad fue conocer si se trata de sustancias ácidas donde la concentración de iones $[H^+]$ supere a la de $[OH^-]$, siendo totalmente inverso en las disoluciones de tipo básico.

Materiales y condiciones de ensayo.

Para la realización del ensayo, se empleó un pH-metro marca *Delta DHM* modelo *HD 2105.1*, perteneciente al Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio, Taller de pintura de Caballete y Retablos de la Universitat Politècnica de València. Se analizó cada adhesivo en medio acuoso y a la concentración conocida. El equipo está dotado con un electrodo combinado de referencia de vidrio y plata y con impedancia 10Ω , con una resolución de 0,01 unidades de pH, y rango de error de $\pm 0,01$.

Las mezclas adhesivas se mezclaron durante 24 horas en agitadores magnéticos para garantizar su homogeneidad. Se efectuaron cinco determinaciones en fase líquida (tal y como dicta la norma española UNE-EN 1245), y al no diferir entre ellas en más de 0,1 unidades, se dio el análisis por finalizado obteniendo los resultados que se disponen en la tabla adjunta.

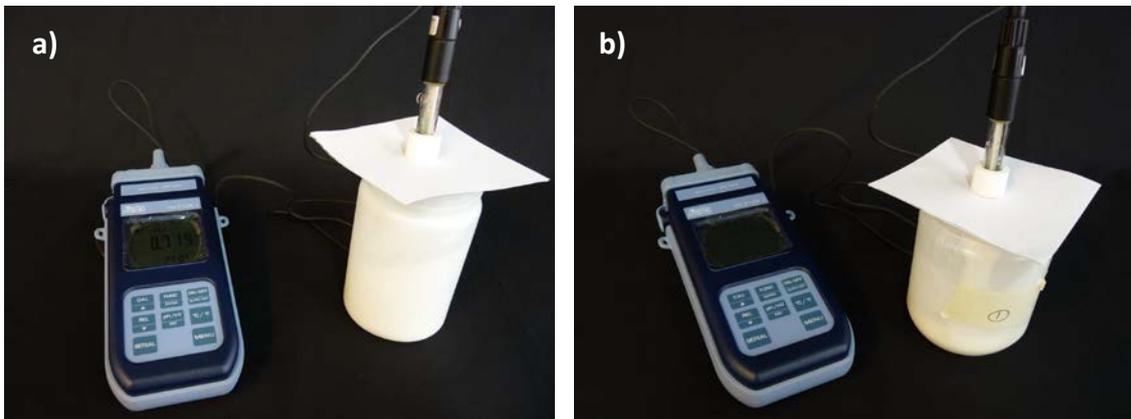


Figura IV-2. Medición del pH de de las mezclas: **a)** Aceite esencial de tomillo. **b)** Aceite esencial de romero.

IV.2 Cristalinidad: Microdureza °Shore A.

Objeto y campo de aplicación.

La dureza de un material es la resistencia que opone éste a ser penetrado por un objeto en su superficie, al devolver la energía potencial que recibe ($\frac{1}{2}E$) por impacto de la masa que presiona la superficie a una velocidad determinada.

Se considera que un material es duro cuando resiste al rayado y al desgaste, si bien, los ensayos normalizados para el testado de adhesivos son únicamente ensayos de penetración. Este parámetro se relaciona con la solidez, la flexibilidad, la durabilidad y la resistencia de las sustancias sólidas. Es un tipo de análisis no destructivo que permite relacionar el valor obtenido con características estructurales de los materiales, como su (T_g), cristalinidad, anisotropía y el posible efecto en el film de los plastificantes.

Desde el punto de vista conservativo de las pinturas sobre tela, los adhesivos más adecuados son aquellos que presentan índices de dureza bajos. El agente adhesivo deberá caracterizarse por presentar una óptima flexibilidad, que le permita adaptarse a los movimientos naturales de la obra.

Materiales y condiciones de ensayo.

El testado se realizó bajo los parámetros indicados en las normas de calidad ASTM 2240 *Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness*, y UNE-53130 Plásticos. determinación de la dureza Shore A Y D de los materiales plásticos y elastómeros vulcanizados.

Se empleó un durómetro digital de dureza *Shore Hardness Tester TH200* (PCE Group, S.L), perteneciente al Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio (Universitat Politècnica de València). El equipo está compuesto por un pie de apoyo, un indentador con punta de acero troncocónica, el dispositivo indicador digital con una precisión de lectura de $0,1\pm 1$ unidades y un muelle calibrado. En este caso, se valoró la resistencia proporcionada por la película de adhesivo al ser penetrada por la punta del sensor, siendo valorado este dato como dureza.

El procedimiento de ensayo se realizó por triplicado, colocando cada una de las muestras de los films de 3 cm de lado y 0,6 cm de grosor sobre la superficie horizontal de la base de apoyo del durómetro. Posteriormente, éste se situó en posición perpendicular a la muestra, presionándola hasta que fue atravesada por la punta del indentador durante $15 \pm 1''$. Las condiciones medioambientales de ensayo fueron $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 2\%$ de HR.

La dureza de los adhesivos fue caracterizada según medida de dureza Shore A, con escala (0-100), con una carga de compresión de 1 kg. Esta escala es la empleada para analizar materiales de escasa dureza como plásticos y gomas blandas, reconociendo como materiales muy duros los cercanos al valor máximo 100, y de resistencia nula a la penetrabilidad los cercanos al 20 o inferiores.

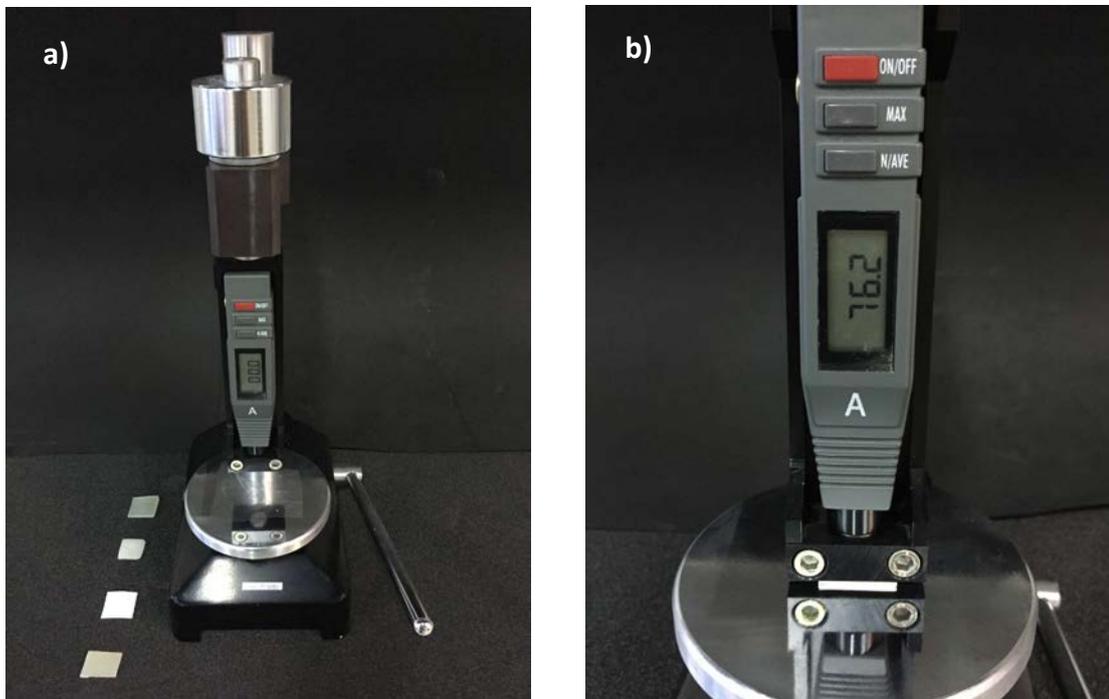


Figura IV-3. a) Preparación de las muestras para el análisis de dureza Shore. **b)** Proceso de testado de una de las muestras.

IV.3 Calorimetría diferencial de barrido. (DSC)

Objeto y campo de aplicación.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), es un tipo de análisis destructivo, que aporta información tanto de tipo cualitativo como cuantitativo. La sustancia analizada sufre una transformación físico-química al aumentar la temperatura de la muestra pasando de una fase sólida a otra viscosa tras alcanzar su temperatura de transición vítrea (T_g).

El estudio de caracterización térmica de los materiales mediante DSC permitió conocer la plasticidad y maleabilidad de los materiales de estudio, así como determinar las temperaturas de transición vítrea (T_g), cristalización (T_c), fusión (T_m) y entalpía (ΔH_c). [BONARDET, J.L. Y FRISSARD, J. 2003; ORGILÉS, E. 2008]

Se trata de parámetros muy importantes en la selección de adhesivos destinados a la intervención de pinturas sobre lienzo, con el fin de poder predecir el comportamiento futuro del agente adhesivo y los riesgos asociados que puede conllevar su empleo.

Materiales y condiciones de ensayo.

Los ensayos se realizaron en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante mediante el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) Q100 V6.2 de TA Instruments con accesorio de baja temperatura de nitrógeno líquido.

Se analizaron un total de 6 muestras (de peso de 10-15mg), correspondientes a las mixturas de los adhesivos base (P), (H), (BD) antes y después de su envejecimiento. Fueron introducidas en crisoles de aluminio de 0,5 cm de diámetro con cerrado hermético. Todos los adhesivos se sometieron a dos rampas de calentamiento consecutivas (con el fin de eliminar posible márgenes de error), oscilando entre 10 y 120 °C en atmósfera inerte de nitrógeno.

IV.4 Termogravimetría.

Objeto y campo de aplicación.

El contenido de agua de un material se define convencionalmente, como *la pérdida de masa que experimenta una sustancia en unas condiciones determinadas*. [HOWELLS, R. *Et al.* 1993] Esto factor puede valorarse mediante el termogravimetría, cuyo sistema de medición se basa en la determinación de la pérdida de peso al variar la temperatura. La muestra de adhesivo es pesada antes y después de esta fase, y la diferencia originada entre la masa inicial y la masa final del material, determinará el contenido de humedad de la muestra. [TUMOSA, C.S. Y MECKLENBURG, M. (2003]

En función a la naturaleza de los compuestos, cada sustancia mostrará unas aptitudes de absorción/pérdida de elementos volátiles distinta, pudiéndose dividir en sustancias con capacidades higroscópicas altas y bajas. En el primer caso, la absorción de humedad relativa separa las partículas del compuesto formándose disoluciones coloidales. Cuando se trata de capacidad de absorción baja, las moléculas se ubican en los espacios vacíos del material, sin modificar su estructura, por lo que no se produce pérdida cohesiva. [VILLARQUIDE, A. 2004; FELLER, R.L. Y WILT, M. 1990]

A la hora de cuantificar la evaporación de materiales gaseosos no se puede afirmar que se trate simplemente de agua, ya que en esta medición se encuentran implicadas todas las sustancias volátiles y otros compuestos originados con la descomposición térmica.

Se trata de un aspecto de gran importancia en la selección de materiales adhesivos en restauración de pinturas con soporte textil, por posible deterioro de tensiones acusadas que pueden provocar mixturas con higroscopicidad o hidrofobicidad acusada.

Materiales y condiciones de ensayo.

Este estudio llevó a cabo con una báscula de precisión de desecado *PCE-MB 50 (PCE Group)*, perteneciente al Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València. Se constató la variación de masa de los films adhesivos al ser sometidos a velocidad de calentamiento constante, caracterizando así que productos son más higroscópicos. Las condiciones medioambientales del ensayo fueron $22\pm 3^{\circ}\text{C}$ y $50\pm 2\%$ de HR.

Los resultados finales se obtuvieron de la ponderación de los valores aportados por las películas de adhesivo de 3x3 cm y 0,2 cm de grosor, con 0,15 g de peso inicial (m_0), tras ser calentadas de forma gradual durante 30 minutos hasta alcanzar 65 °C.

El ensayo se realizó por triplicado con cada una de las formulaciones, extrayendo el valor medio de los mismos a los 15' de inicio de la fase de secado, a los 30' y transcurridas 24 horas. Pasado este tiempo, las muestras adhesivas se sometieron de nuevo a las condiciones climáticas iniciales de formación del film ($22\pm 3^\circ\text{C}$ y $50\pm 2\%$ HR), para pesarse de nuevo constatando su higroscopicidad, así como la pérdida de sustancias volátiles fruto de la descomposición térmica.

El secado de las muestras fue uniforme, originado a partir de dos lámparas halógenas de cristal de cuarzo radiante de 200W de potencia cada una, con rango de error de ± 1 g. Los films adhesivos se secaron al absorber la irradiación que penetraba en las muestras para convertirse en energía calorífica, produciéndose calentamiento del interior al exterior del film.

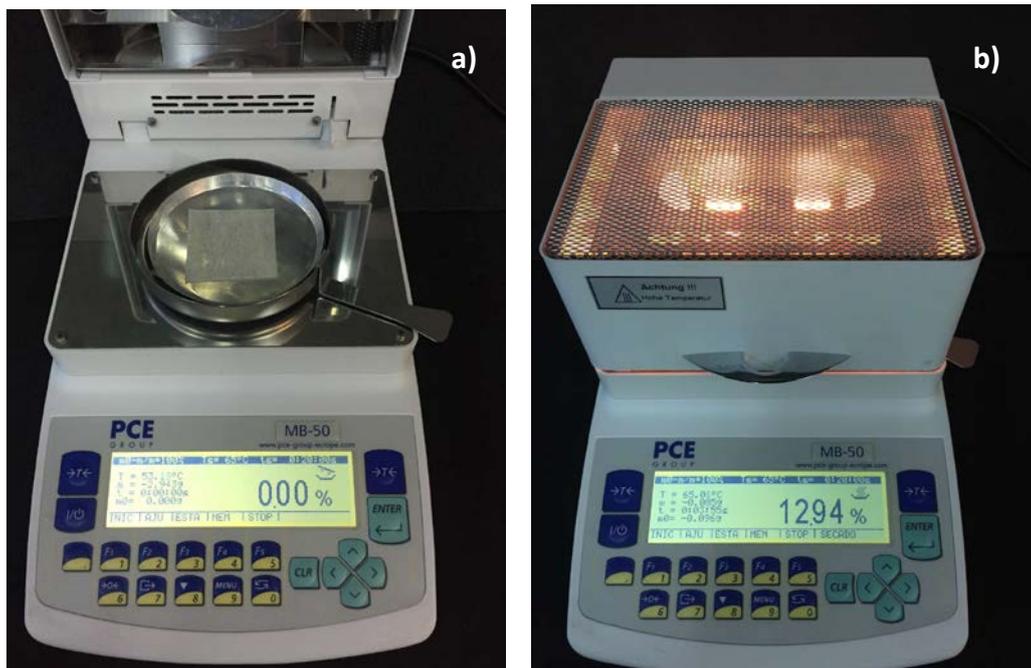


Figura IV-4. a) y b) Proceso de análisis experimental termogravimétrico de los vertidos de TMAs objeto del estudio.

IV.5 Envejecimiento climático acelerado.

Objeto y campo de aplicación.

El envejecimiento de los materiales aplicados en la restauración de una pintura sobre lienzo se manifiesta mediante diferentes tipos de degradaciones que resultan en muchos casos de tipo irreversible. Estos daños pueden provocar efectos negativos en las obras, al ver disminuidas sus propiedades iniciales, físicas, químicas o mecánicas. Resulta totalmente necesario conocer los parámetros de envejecimiento (tanto a corto como a largo plazo) de los materiales aplicados en las intervenciones para minimizar este riesgo, y poder estimar o desestimar su empleo. [DU PONT, F. 1967]

Como en la mayoría de los casos, el envejecimiento de las sustancias adhesivas, viene determinado por las interacciones entre el oxígeno, la luz medioambiental, la humedad relativa y la temperatura. Todo ello provoca un envejecimiento fotoquímico de oxidación irreversible (amarilleamiento), así como cambios internos en mayor o menor medida que modifican la estructura interna del material y las interacciones adhesivo-sustrato. [BOUBAKRI, A. 2010]

Los estudios publicados en los años 80 y 90 por conservadores de pinturas sobre lienzo, sobre el deterioro acelerado en adhesivos destinados a conservación del Patrimonio, determinaron que la inclusión de una probeta en una cámara de envejecimiento acelerado con picos contrastados de humedad relativa y temperatura durante tres días a 50°C, equivale a 30 años de envejecimiento natural. [BERGER, G.A. Y ZELIGER, H.I. 1984; HACKNEY, S. Y HEDLEY, G. 1981]

Materiales y condiciones de ensayo.

Como norma existe el acuerdo entre los centros de investigación del Patrimonio internacionales, el no superar 55°C en el envejecimiento de sustancias poliméricas sintéticas. [BERGER, G.A. Y ZELIGER, H.I. 1984]. De esta forma las muestras adhesivas se sometieron a envejecimiento acelerado en una cámara climática DYCOMETAL DI-100, perteneciente al Instituto de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València.

Por ello, se siguieron los parámetros de medición estandarizados en el estudio del envejecimiento acelerado de materiales plásticos. [RODRÍGUEZ, I. ET AL 1999]. Se fijó la tasa de paso de aire en $1 \text{ m}^3/\text{h}$, según Norma UNE 53-102-86. Se establecieron un total de 6 ciclos continuos de 30 minutos cada uno con cambios bruscos de temperatura y humedad ciclo a ciclo, durante 72 horas. Las condiciones climáticas fueron $20^\circ\text{C}:65\%$, $10^\circ\text{C}:65\%$, $40^\circ\text{C}:20\%$, $20^\circ\text{C}:20\%$, $20^\circ\text{C}:65\%$ y $10^\circ\text{C}:65\%$. [GUILLY, R.; SOTTON, M.; CHEVALIER, M. 1981; HACKNEY, S. Y HEDLEY, G. 1981]

La exposición termo-oxidativa de los materiales adhesivos aceleró su degradación, siendo de suma importancia en nuestro estudio de envejecimiento a corto plazo.

De esta forma, pudieron analizarse sus cambios estructurales, obteniendo datos de su degradación físico-química, mecánica y óptica.



Figura IV-5. Disposición de las muestras adhesivas en la cámara de envejecimiento acelerado.

Los ensayos experimentales que realizaron comparativas de las muestras (TMAs) antes y después de su envejecimiento, fueron únicamente los más directamente relacionados con su comportamiento adhesivo a largo plazo: pH, Shore A, Shear, cizalla y pelado en T.

IV.6 Actividad antimicótica de los biocidas. (MO)

Objeto y campo de aplicación.

El objetivo fundamental de este análisis fue valorar la actividad antimicótica y citotóxica de los aceites esenciales y extractos naturales seleccionados provenientes de diferentes géneros de la familia *Lamiaceae* propias del área Mediterránea (tomillo y romero) y *Myrtaceae* (Aceite del árbol del te).

Se valoraron aspectos relacionados con su actividad antifúngica y su potencial para interactuar con otros materiales de la mixtura. Como la actividad de agua, el pH, estabilidad y efecto en las propiedades físicas y mecánicas del polímero. Estos aspectos permitieron poder determinar su empleo o no en intervención del Patrimonio.

Este ensayo es de suma importancia, ya que la contaminación microbiológica de los adhesivos por los microorganismos puede afectar negativamente a las propiedades fisicoquímicas del material y por paralelismo de la obra restaurada. Pudiendo surgir problemas como cambios en su color y olor, hidrólisis de grasas y aceites, y cambios de pH. No se debe dejar pasar por alto que la mayoría de los hongos y bacterias se multiplican fácilmente en la fase acuosa de una emulsión (O/W) a temperatura ambiente, y muchos agentes fúngicos toleran un amplio intervalo de pH. Por este motivo, los tipos de adhesivos analizados tienden a ser sensibles al deterioro microbiano precisando de un agente conservante que mantenga estabilizada la mixtura. [ALVIANO, D. Y ALVIANO, C., 2009]

Por otra parte, este estudio permitió observar la morfología interna de los adhesivos tras su polimerización, con el fin de poder determinar futuros fallos cohesivos en las mezclas poliméricas. Se valoró también su capacidad de absorber (I_a), transmitir (I_t) y/o reflejar (I_r) luz, dependiendo de las características intrínsecas del film, así como de su grosor. ($I_o = I_a + I_t + I_r$).

Además de valorar el poder conservador de los biocidas, mediante microscopía óptica (MO) se valoraron aspectos fundamentales de las películas adhesivas empleadas en intervención del Patrimonio, como:

- Homogeneidad y coalescencia entre los componentes de las mixturas.

- Análisis de la transparencia, opacidad y estabilidad cromática de los films: Mayor o menor capacidad para absorber o transmitir luz, amarilleamiento, etc.
- Valoración de las impurezas y posibles contaminantes que existan en las mezclas adhesivas, que puedan provocar problemas interfaciales de cohesión débil sustrato-adherente.

Materiales y condiciones de ensayo.

El análisis se realizó en el Taller de pintura de Caballete y Retablos del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València, siguiendo la norma ASTM F 1635-04^a Standard. *Test Method for in Vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants.*

Se emplearon dos materiales de degradación: una solución tampón fosfato salino (PBS) con pH 7,4, y una artificial basal formada por cultivos primarios y diploides. Concretamente DMEM (Medio de Eagle modificado de Dulbecco), con pH 7,4, con 4500 mg/L de glucosa, no contiene proteínas que aceleren el crecimiento de las células, pero sí presenta una alta concentración de aminoácidos, vitaminas, nitrato férrico y piruvato de sodio. Ambas soluciones fueron suministradas por Sigma Aldrich Química (España). [CARBONELL, P. 2013]. Las condiciones medioambientales del muestreo fueron $22\pm 3^{\circ}\text{C}$ y $50\pm 2\%$ de HR.

Las muestras se cortaron con dimensiones 1 cm^2 y 1 mm de grosor y tras ser pesadas se introdujeron en tarros de cristal individuales con 15 mL de solución de cultivo, incubándose a 37°C . Durante 4 semanas se cambió semanalmente la disolución tampón y finalmente se lavaron con agua destilada y se desecaron durante 3 días a vacío. Se pesaron para valorar la existencia de pérdida de peso y se introdujeron durante 10 semanas en una cámara estanca, con ausencia total de luz y condiciones constantes de temperatura y humedad ($25\pm 2^{\circ}\text{C}$ y $75\pm 5\%$). Se tuvo especial cuidado en el periodo de incubación ya que cuando los parámetros de temperatura y humedad disminuyen, el micelio del hongo también se deteriora, al asegurar su perpetuidad al formar sus esporas y clamidosporas con ayuda de la humedad de su entorno. [PARIJA, C. 2009]

Posteriormente, se evaluó la actividad micótica (determinación de la CMI) mediante microscopía óptica (MO) (40X), siguiendo la norma europea del *European Committee on*

Antimicrobial Susceptibility Testing (EUCAST) 19 y del *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI) M38. [CHAMILOS G. Y KONTOYIANNIS DP. 2005]. La observación se hizo a las dos y a las cuatro semanas de la exposición de los films adhesivos a los agentes de deterioro, debido al lento desarrollo de las estructuras conidiógenas de los hongos, características para su identificación definitiva. La repetición en varios lapsos de tiempo permitió orientar en el proceso de desarrollo del agente de deterioro. [BOZIN, B. ET AL. 2006; ANDREWS J M. 2001]. Se empleó un microscopio óptico conectado a un dispositivo informático de la casa Leica M2APO, con cámara digital Leica Dfc420 y fuente de luz fría perteneciente al Departamento de Conservación y Restauración de la Universitat Politècnica de València.

En esa fase de examen de la CMI mediante MO, se realizó también la tipificación de la taxonomía de los hongos y sus características principales por anatomía comparada, verificando los resultados observados en fuentes bibliográficas de calidad contrastada, al tratarse de una de las herramientas más empleadas en micología clínica. [PALMER, R. Y STERNBERG, C. 1999; ZAIKA, L. 1988]. Se valoró el tamaño, forma y color de las cepas fúngicas, la existencia de septos, la tipología de las hifas, las ramificaciones aparentes, los tipos de esporas y las particularidades de las colonias observadas. [PARIJA, C., 2009]

Las muestras se manipularon en todo momento mediante guantes de nitrilo y pinzas esterilizadas, con el fin de evitar que los resultados se viesan alterados por posibles contaminantes. Durante el desarrollo del análisis, se emplearon como EPIs guantes de protección y mascarillas desechables anti partículas aéreas en suspensión.

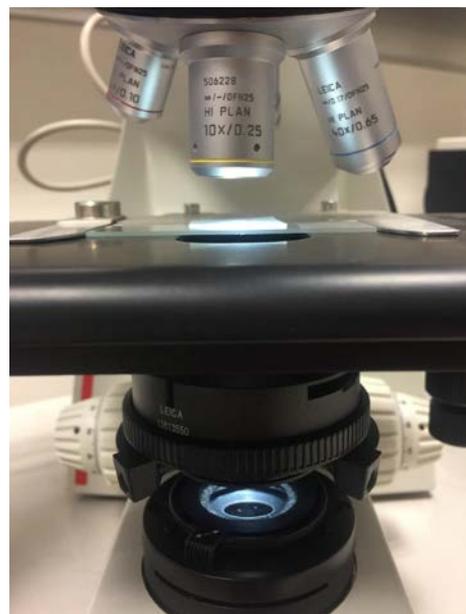
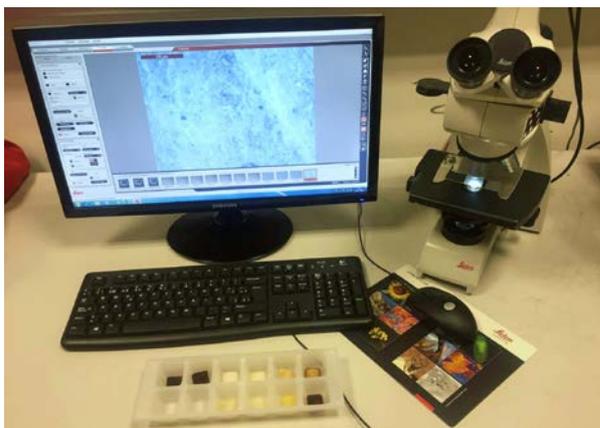


Figura IV-6. Muestreo destinado al estudio de respuesta antimicótica de las mixturas.

IV.7 Evaluación de la cohesión Shear.

Objeto y campo de aplicación.

La fuerza interna de un film adhesivo o cohesión es un factor de gran importancia en los mecanismos de adhesión entre superficies, ya que determina las propiedades de resistencia cohesiva de los materiales de la formulación y por ende de las uniones que éstos generan. [DALE, W. *Et al.* 1989] Se entiende por cohesión las fuerzas o mecanismos que facilitan la unión de las moléculas que constituyen al polímero adhesivo, determinadas por sus fuerzas de atracción intermoleculares. [BARTON, A.F. 1983]

El término *Shear* o cizalla identifica la capacidad de adhesión vertical entre sustratos soportada por un agente adhesivo. Se cuantifica mediante la aplicación de un peso conocido a la unión adhesiva objeto de estudio, midiendo posteriormente el tiempo que el adhesivo ha soportado ese peso antes de producirse la separación de la unión. El valor obtenido se denomina Fuerza de *shear*. [CLUTTON, E. 2001]

La recuperación de la forma de un TMA tras ser sometido a un peso constante en cizalla, permite conocer sus propiedades viscoelásticas y de respuesta a la tracción. En el momento en el que finaliza el ensayo, se produce una relajación del material provocado en gran medida por su plasticidad. [LIU, X. *Et al.* 2008]

En este estudio, se pudo determinar además de la cohesión de los films adhesivos, la deformación sufrida y la recuperación de su forma inicial, poniendo en evidencia el comportamiento reológico de las formulaciones analizadas.

Materiales y condiciones de ensayo.

La prueba de cizalla simple se realizó a $22\pm 3^{\circ}\text{C}$ y $50\pm 2\%$ de humedad relativa (HR). De esta forma se pudo observar la reorganización molecular entre los puntos de entrecruzamiento del material, valorando su ductilidad y el deslizamiento de las cadenas poliméricas.

Se empleó un equipo de ensayos de adhesión de larga duración PARAM GZY-6S (comercializado por *Metrotec Techlab Systems*), perteneciente al Instituto Universitario de

Restauración del Patrimonio, Taller de pintura de Caballete y Retablos de la Universitat Politècnica de València. Cuenta con 6 estaciones de ensayo paralelo y temporizadores con pantalla digital que reflejan el tiempo que se mantienen los adhesivos adheridos a placas de aluminio de ensayo (con aleación 5754), antes de producirse el despegado, rotura o deformación plástica del film. Las dimensiones de las piezas metálicas son 5x8 cm y 0,1 cm de grosor, presentando un orificio del que poder ser suspendidas o colgar el peso del rodillo de acero estándar (1 kg) que realizará la fuerza de tracción.

De los tres tipos de uniones adhesivas que se emplean de forma más habitual en tratamientos restaurativos del soporte textil (a tope, a solape y acodada), se seleccionó esta última para la realización del estudio, al ser la más acorde con los saneamientos de rasgados y refuerzos del soporte textil en pinturas sobre lienzo. Por ello, se adaptaron a este ensayo las normas de calidad ASTM F 2458 *Standard Test Method for Wound Closure Strength of Tissue Adhesives and Sealants*, ASTM D3330 *Método de ensayo estándar para la adhesión de pelado de cintas autoadhesivas* y la norma española UNE 14187-2:2004 *Productos de sellado aplicados en frío*, quedando las dos piezas de aluminio adheridas entre sí por el film adhesivo.

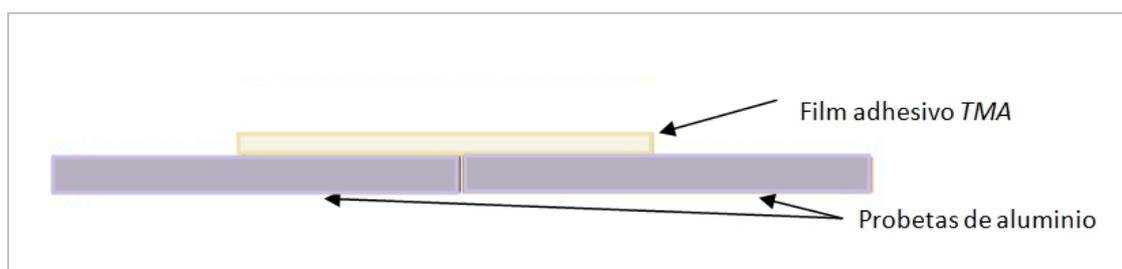


Figura IV-7. Esquema de la unión acodada realizada con los films adhesivos para unir las planchas de aluminio del equipo de ensayos.

Se hicieron un total de 54 uniones aluminio/TMA/aluminio, y para ello se cortaron las probetas de los films TMA obtenidos por vertido (proceso descrito en el apdo. V. *Fases del desarrollo experimental* de este estudio) de dimensiones 4x5 cm, 0,2 cm de grosor y 15 g de masa.

Tras limpiar las superficies de las placas de aluminio con alcohol isopropílico (dejándolo evaporar 5'), se regeneraron los films adhesivos mediante acetona aplicada mediante pincel (suministrada por la empresa Panreac AppliChem). Se esperó 5' hasta obtener el *tack* del adhesivo, disponiendo la película adhesiva en la zona de unión de las dos placas de aluminio y aplicando un peso uniforme y constante mediante pesos de acero de 250 g por muestra. Se interpuso un film Mylar® antiadherente dejándolas curar bajo presión durante 72 horas.

Pasado este tiempo se procedió a realizar la prueba de cohesión estableciendo un límite máximo de ensayo de 75'. Valores muy bajos (inferiores a 15') indicarán que la cohesión del adhesivo es pobre, no siendo materiales adhesivos adecuados en intervención del soporte textil de pinturas sobre tela. Por el contrario, los resultados de *Shear* superiores a 1h (sin manifestar rotura del film o despegado de las superficies de aluminio), muestran las condiciones óptimas de *shear* requeridas para los adhesivos aplicados en refuerzos estructurales de pinturas sobre lienzo. [ÁVILA, A. Y BUENO, P. 2004]. El estudio se realizó tanto con los films adhesivos envejecidos como sin envejecer, para conocer su respuesta a corto y largo plazo.

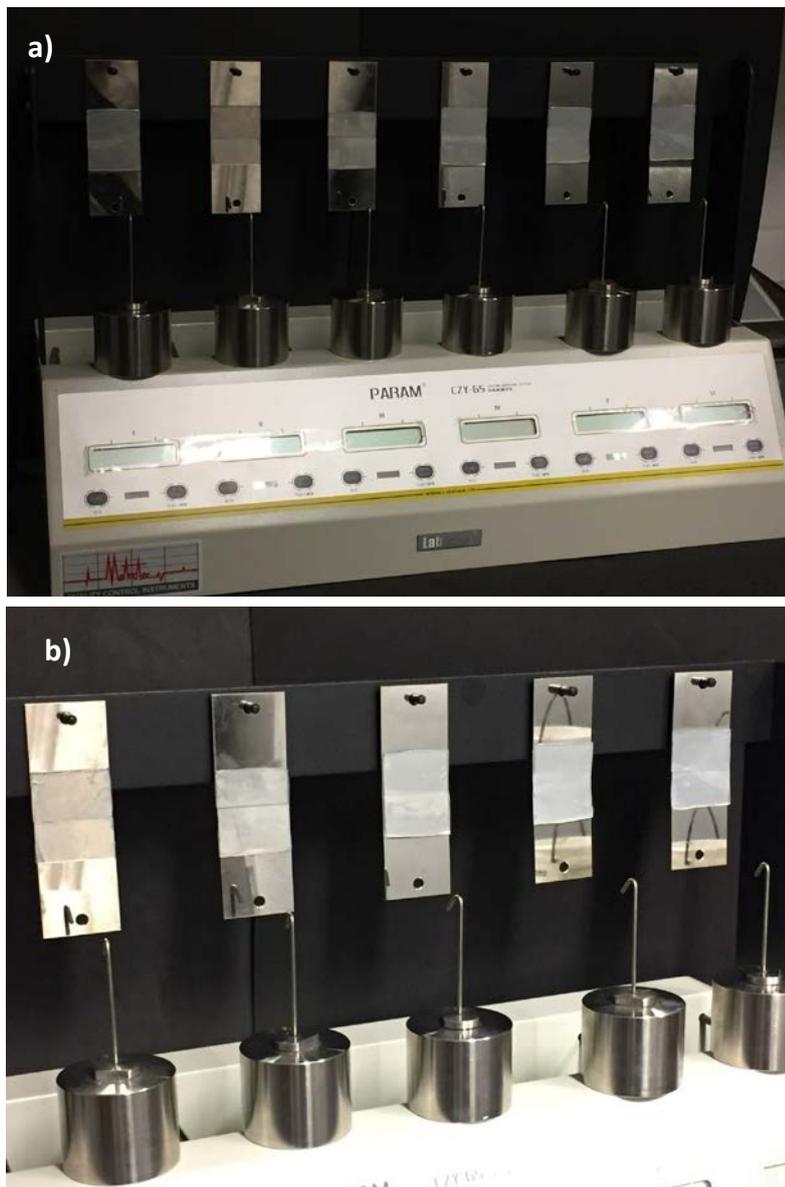


Figura IV-8. a) Imagen general del equipo empleado en el ensayo *Shear*. b) Detalle de las probetas antes del inicio del muestreo (Imagen inferior).

IV.8 Ensayos de cizalla simple.

Objeto y campo de aplicación.

Para evaluar las propiedades de los materiales de refuerzo aplicados en tratamientos del soporte textil y obtener datos cuantitativos de la adherencia y fuerza adhesiva lograda, se procedió a realizar la prueba de cizalla y resistencia a la rotura.

El ensayo de tracción permitió conocer por tanto, el comportamiento de los materiales adhesivos empleados en uniones de refuerzo textil, cuando están sometidos a un esfuerzo de tracción progresiva creciente hasta alcanzar la rotura.

Se entiende por tracción como el esfuerzo que actúa sobre un material en dirección de su eje y tiende a alargarlo, donde (L_0) es la longitud inicial de la muestra, y (L) es la longitud final que manifiesta tras su elongación.

$$\frac{L - L_0}{L_0} \times 100 = \% \text{ elongación}$$

Figura IV-9. Fórmula del cálculo de la deformación que experimenta un cuerpo sometido a estiramiento.

A partir de este tipo de ensayo destructivo, se obtuvieron datos sobre las características elastoplásticas de los tejidos y adhesivos del estudio. El módulo elástico recibe el nombre de Módulo de Cizalla, obteniéndose tras la aplicación de cargas progresivas hasta llegar a su rotura o elongación máxima. [YOUNG C. Y HIBBERD, R. 1999]

Otros parámetros que se analizaron mediante este análisis fueron:

- **Tensión de rotura.** Se trata del esfuerzo máximo que soporta la probeta durante el ensayo. La tensión requerida hasta llegar a la rotura de los films (fuerza aplicada, dividida por el área de la probeta), midiéndose en unidades de fuerza por unidad de área (N/cm^2). [COCA, P. Y ROSIQUE, J. 2000]
- **Tensión última.** Es el esfuerzo máximo soportado en el momento de la rotura.

- **Alargamiento de la rotura (Módulo de resiliencia).** Es muy importante tener en cuenta, que este valor sólo es correcto cuando la rotura de la probeta se produce en la parte central marcada en la misma. En caso contrario, el ensayo no puede darse por válido.
- **Estricción de rotura.** Este valor informa del grado de deformación que puede experimentar la probeta antes de la rotura.
- **Tenacidad. (Módulo de tenacidad o coeficiente de plenitud).** Se trata del trabajo o energía que absorbe el material en su deformación y rotura. En este coeficiente intervienen los factores de alargamiento unitario y de tensión de rotura, determinados mediante el ensayo de tracción. Se mide como el área de la curva esfuerzo-deformación expresada como fuerza aplicada, dividida por el área de la probeta), midiéndose en unidades de fuerza por unidad de área (N/cm²).

Todos estos factores relacionados entre el esfuerzo y la deformación de los materiales, se cuantifican mediante el denominado *Módulo de Young*, que determina la relación lineal entre esfuerzo y deformación unitaria, dentro de la región elástica de un material. Se desprende que un aumento en el esfuerzo, causa un aumento proporcional en la deformación unitaria.

En el ensayo de tracción o de esfuerzo-deformación, las muestras con forma de halterio se sometieron a estiramiento, midiéndose la fuerza (F) ejercida. Este valor, dividido por el área de la probeta (A), proporcionó la tensión experimentada por ésta.

$$\frac{F}{A} = \text{tensión}$$

Figura IV-10. Fórmula del cálculo de la tensión en función a la fuerza y área de las muestras analizadas.

Cuando la unión resulta excesivamente tenaz, y la fuerza ejercida por la nueva tela de refuerzo es muy superior a la resistencia de la tela original de la pintura, ésta se rompe, produciéndose fallo de sustrato, siendo éste uno de los tipos de fallo de uniones menos deseado en intervención del soporte textil.

Siempre se perseguirá la obtención de uniones adhesivas resistentes, pero que se ajusten a las licitaciones mecánicas solicitadas por la tela original. De igual forma, el residuo que pueda quedar en el original si tuviese que separarse la unión, siempre debe ser el menor posible, por lo que el tipo de fallo adhesivo sería el más adecuado desde el punto de vista de la reversibilidad.

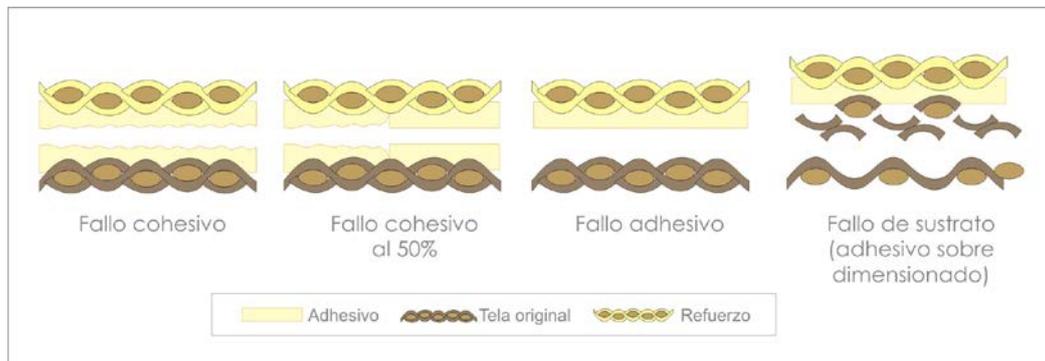


Figura IV-11. Tipos de fallos adhesivos que pueden darse entre los agentes que participan en la intervención del soporte textil de una pintura.

Materiales y condiciones de ensayo.

Inicialmente, se testaron por separado los films adhesivos y las telas, para obtener datos individuales de cada uno de los materiales. Finalizada esta primera fase de análisis, se realizaron las pruebas de cizalla de los refuerzos textiles con los adhesivos, con el fin de obtener datos también del conjunto adhesivo. [HEDLEY, G. 1993]

Muestras de films adhesivos.

El muestreo se realizó bajo la norma española PNE 53538. Se cortaron 54 probetas obtenidas de los vertidos explicados en el apartado *V.1 Estudios de caracterización estructural* de este estudio, de dimensiones 1x3 cm, con 0,2 cm de grosor. La mitad de ellas se sometieron a envejecimiento acelerado, con el fin de contrastar los valores de comportamiento de los materiales a corto y largo plazo.

Para la realización del ensayo, se empleó un dinamómetro informatizado *Deben Gatan Microtest Tensile Tester* [C.2KN], acoplado a un microscopio Leica M2APO, con cámara digital Leica Dfc420, perteneciente al Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València. Las probetas se sometieron a esfuerzo biaxial de tracción constante hasta alcanzar su

límite de fluencia o límite elástico aparente. Las condiciones de operación fueron velocidad del motor de 0,5 mm/s, con frecuencia de adquisición de datos 500 ms. Se realizaron 3 ensayos de tracción de cada una de ellas, en condiciones ambientales de $21\pm 2^\circ\text{C}$ de temperatura ambiente y $50\pm 2\%$ de HR.

Se obtuvieron los valores medios que nos permitieron extraer conclusiones por inducción, pudiendo determinar los materiales de intervención más estables ante deformación y/o rotura. Se eliminaron los valores de aquellas pruebas que variaron más del 5% de los restantes.

Muestras de uniones adhesivas tela/TMA/tela.

Se prepararon 54 probetas de medidas 11,5x2,5 cm y 0,3 cm de grosor, empleando una tela 100% lino de ligamento tafetán con densidad 12×17 hilos/cm² en trama y urdimbre (suministrada por *CTS España*) como tela de refuerzo. Esta tela se adhirió con las mixturas (TMAs) formuladas, en simulaciones pictóricas de telas de lino pintadas al óleo (también con ligamento tafetán (1:1) de densidad 11×13 cm²).

Las uniones tela/TMA/tela se realizaron aplicando el adhesivo a espátula (0,2 cm de grosor), y esperando 5' hasta la obtención de su pegajosidad. Finalmente, se dejaron polimerizar durante 1 hora en la minimesa de succión sin calor y con aspiración controlada (0,4 MPa). Se interpuso un tissu non tissé 100% poliéster para evitar el riesgo de que se adhiriesen a la superficie metálica perforada de la mesa.

Posteriormente, las muestras se cortaron siguiendo el patrón de forma de *halterio*, con un cuerpo central de menor anchura que el resto de la muestra (denominado zona calibrada) y dos cabezas una superior y otra inferior (cabezas de amarre) con las que se sujetaron a las mordazas del dinamómetro. Esta geometría evita los problemas de estrechamiento durante la extensión, y aseguran que el fallo se produzca en la unión y no en la zona de agarre.

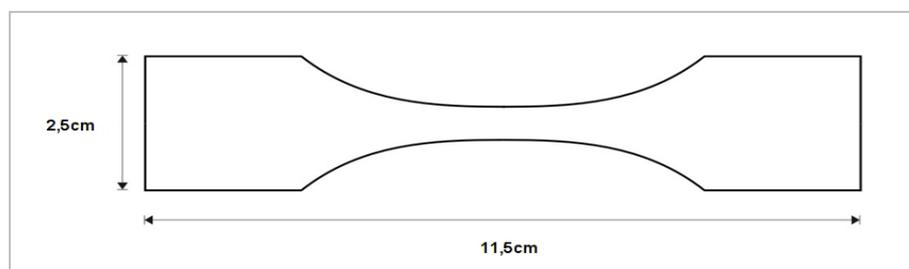


Figura IV-12. Forma y dimensiones empleadas en la elaboración de las muestras con forma de *halterio*.

72 horas después de haber sometido a envejecimiento acelerado las muestras en la cámara Dycometal, se realizaron un total de 3 mediciones de cizalla por probeta, tanto de las fibras de refuerzo textiles y como de las uniones de cada tipo de refuerzo tela/TMA/tela.

Se empleó un dinamómetro FORCE GAUGE PCE-FM200, perteneciente al Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València. Se siguió el procedimiento empleado por otros investigadores en este tipo de ensayos [ROCHE, A. 1989], aplicando una fuerza máxima de 50 N a una velocidad de 0,10 mm/segundo [YOUNG, C. 1999], realizando un total de 5 ensayos de cada tipo de refuerzo textil. Al igual que en el resto de ensayos, las condiciones medioambientales de ensayo fueron 21 ± 2 °C y 50 ± 2 % de HR.

De esta forma se obtuvieron datos contrastados por separado, de cada uno de los materiales, eliminando los posibles factores de error existentes en los valores de tenacidad y elasticidad, tanto de las fibras, como de los adhesivos de refuerzo, tal y como han realizado otros investigadores en estudios similares al que nos ocupa. [HEDLEY, G. 1993]

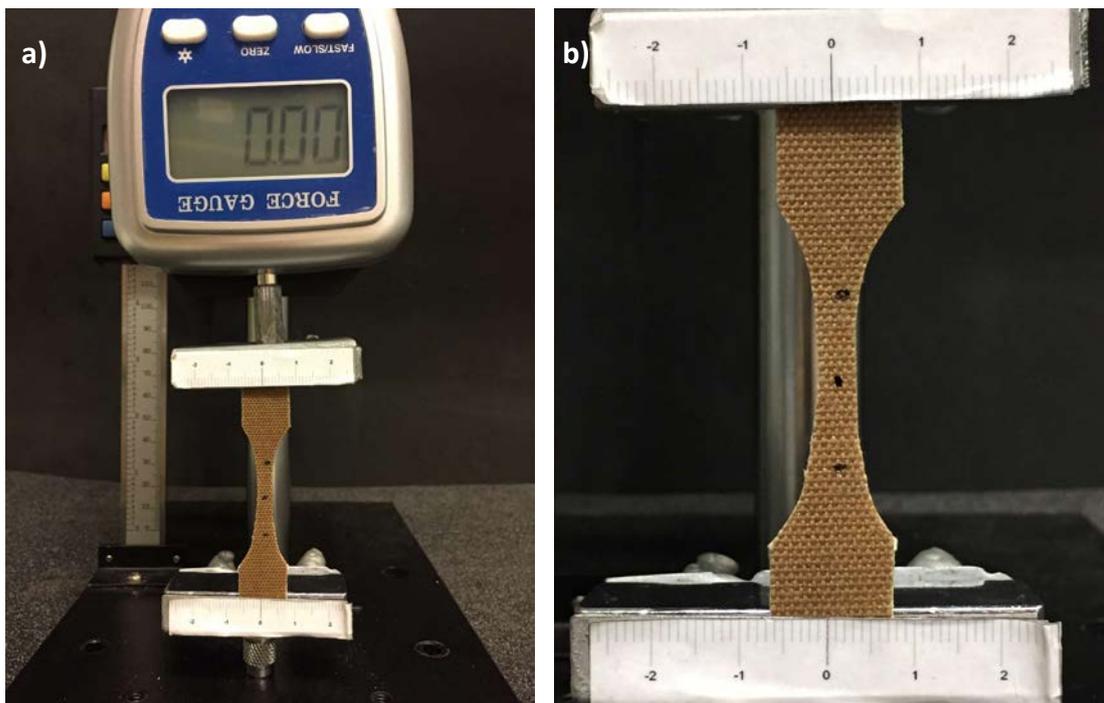


Figura IV-13. a) Preparación del equipo de ensayo para el muestreo de resistencia a la tracción
b) Detalle de una de las muestras con forma de *halterio*.

IV.9 Pegajosidad: Método de la bola de acero. (Rolling ball Test)

Objeto y campo de aplicación.

El *tack* o pegajosidad de un material describe la fuerza necesaria de un cuerpo (en este caso una bola de acero), para separarse de un adhesivo después de un tiempo de contacto muy breve y sin aplicar presión. [SATAS, D. 1988; TAKAHASHI, K. 2013]. Este ensayo también es conocido como el test *Rolling ball*, al emplearse este tipo de esferas en la valoración de la adhesión inmediata que aporta el adhesivo entre sustratos polares y lisos. [SCHLADEMAN, J.A. 1989]

Este método de análisis permitió determinar la pegajosidad de los films al alcanzar su *tack*, en función del tiempo y la distancia recorrida por la bola al rodar sobre la superficie mordiente de las películas adhesivas. [FERRÁNDIZ, T. 2008]

Materiales y condiciones de ensayo.

Para la realización del ensayo de pegajosidad se empleó un equipo básico de ensayos de Adhesión LABTHINK GZY-G (comercializado por *Metrotec Techlab Systems*), perteneciente al Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio, Taller de pintura de Caballete y Retablos de la Universitat Politècnica de València. Se siguieron los parámetros dictados por las normas ASTM D-3121 *Tack of pressure-sensitive adhesives by Rolling Ball* y UNE-EN 1721:2000 Medida de la pegajosidad de adhesivos sensibles a la presión. Determinación de la pegajosidad de una esfera. Este ensayo emplea el principio de la bola rodante en plano inclinado (27°), permitiendo conocer el grado de adhesión entre una bola de acero y el film adhesivo de testado, al deslizarse rodando por su superficie.

Se cortaron un total de 9 muestras de los adhesivos obtenidos por vertido de dimensiones 23x10 cm y 0,2 cm de grosor. Se fueron testando de forma individual, tras sujetar cada film en el equipo de testado, y regenerando el adhesivo con alcohol bencílico aplicado mediante rodillo (suministrado por la empresa Panreac AppliChem). Tras esperar 5' hasta obtener el *tack* del adhesivo, se dejaba caer la bola de acero (de 10mm de diámetro y 18 g de peso), midiendo el tiempo y la distancia de recorrido.

El ensayo se realizó por triplicado en cada film adhesivo, tiñendo mediante pigmento rojo, azul y verde cada una de las tiradas, con el fin de tener una percepción visual clara del recorrido y trazado que dejaba la bola en la superficie del adhesivo. Tras realizar los dos ensayos por muestra, se mediaron los datos obtenidos. Las condiciones medioambientales de ensayo fueron 22 ± 3 °C y 50 ± 2 % de HR.

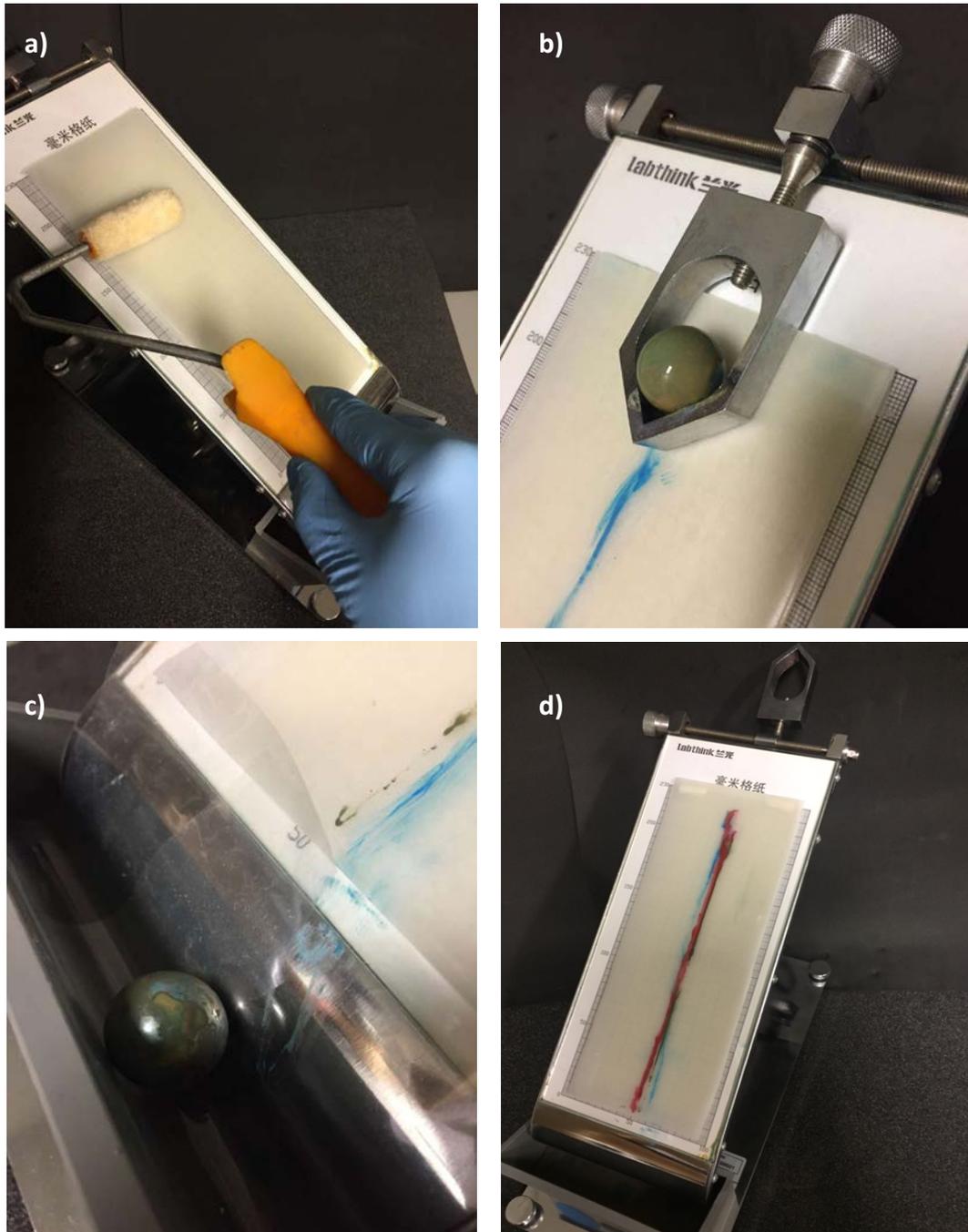


Figura IV-14. a) Regeneración del adhesivo hasta obtener su tack, mediante alcohol bencílico b) Segunda prueba de pegajosidad en la misma probeta. c) Detalle de la bola en el segundo ensayo tras recorrer toda la superficie de la muestra. d) Imagen de los tres testigos de colores al finalizar uno de los ensayos.

IV.10 Ensayos de pelado en T.

Objeto y campo de aplicación.

El ensayo de pelado en *T* se emplea para determinar la fuerza necesaria para separar dos láminas flexibles (en este caso telas), unidas por un adhesivo. Se trata de un ensayo destructivo donde se mide la fuerza de adhesión, junto con la resistencia de unión interfacial. [ROCHE, A. 1989] El muestreo se realiza bajo lentas velocidades de separación constante en máquinas de prueba de tensión estándar (dinamómetros).

Los datos obtenidos no se refieren sólo a la fuerza que opone el adhesivo empleado al despegado, ya que intervienen otros factores como son las condiciones que presentan las superficies de los sustratos, la composición química de éstos, la velocidad de pelado, la curvatura de la sección de delaminación, etc.

En conservación y restauración de pinturas sobre tela, la resistencia al pelado y al despegue permite valorar la adhesión obtenida entre el lienzo original pintado por el artista y la nueva tela de refuerzo. La información que aporta es de suma importancia, debido a que puede relacionarse con la reversibilidad de la intervención dependiendo de la mayor/menor oposición del adhesivo/tela añadidos a ser despegados. [PHENIX, A. Y HEDLEY, G. 1984]

El ensayo de pelado en *T* se realiza sujetando los dos extremos de la probeta a las mordazas del dinamómetro, se estiran a una velocidad específica y constante, registrándose automáticamente la carga de pelado, en función del recorrido de la cabeza de la máquina. La resistencia de pelado es la fuerza (*F*) por unidad de anchura o frente de despegue necesaria para producir la rotura de un conjunto de estratos adheridos.

Figura IV-15. Ecuación de la expresión de la energía de fractura interfacial por unidad de área (Γ_0).

$$\Gamma_0 = \frac{F \cdot dl}{w \cdot dl} = \frac{F}{w} = p$$

Donde (*F*) es la fuerza total de desprendimiento, (*w*) es el ancho del adherente, y (*dl*) es el avance virtual de pelado. La fuerza de pelado por unidad de anchura es *p*. La ecuación indica que la fuerza de pelado es una medida de la energía de fractura interfacial (Γ_0), que se produce en la adhesión. [HEDLEY, G. 1993]

Los ensayos desarrollados en el Courtauld Institute de Londres indican como condiciones idóneas en separaciones tela/adhesivo/tela, una resistencia adhesiva media a partir de 0,33 Kg y 0,41 kg/cm (con un valor mínimo de al menos 0,12 kg/cm) para una buena conservación de la obra en el futuro. Baremos muy superiores o muy inferiores a éste, pueden provocar la laminación o levantamientos del estrato pictórico, al surgir deformaciones planimétricas en la obra. [PHENIX, A. Y HEDLEY, G. 1984]

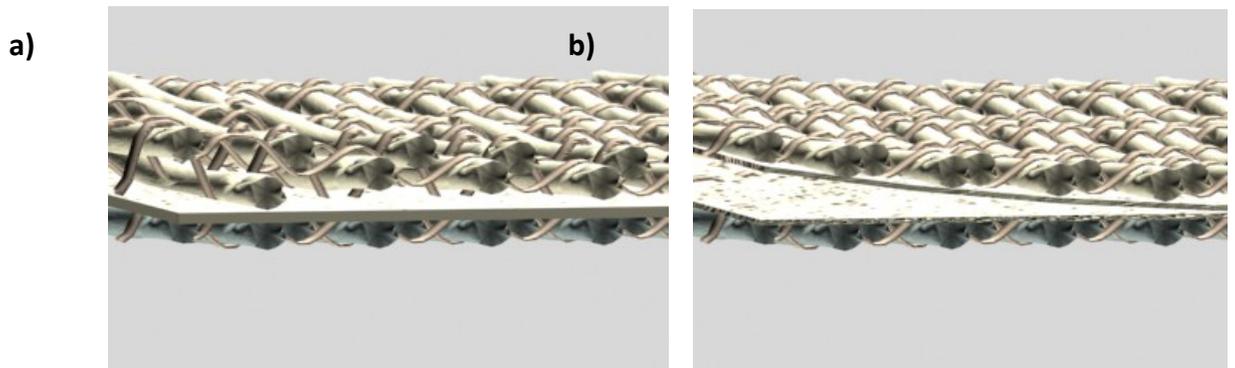


Figura IV-16. Tipos de fallo adhesivo que pueden darse en uniones restaurativas tela/adhesivo/tela. **a)** De sustrato. **b)** Cohesivo en el adhesivo.

Materiales y condiciones de ensayo.

Para el desarrollo del muestreo se realizaron un total de 54 probetas de dimensiones 12,5 x 1,5 cm, y 0,3 cm de grosor empleando como tela de refuerzo una tela 100% lino de ligamento tafetán con densidad 12x17 hilos/cm² en trama y urdimbre (suministrada por *CTS España*).

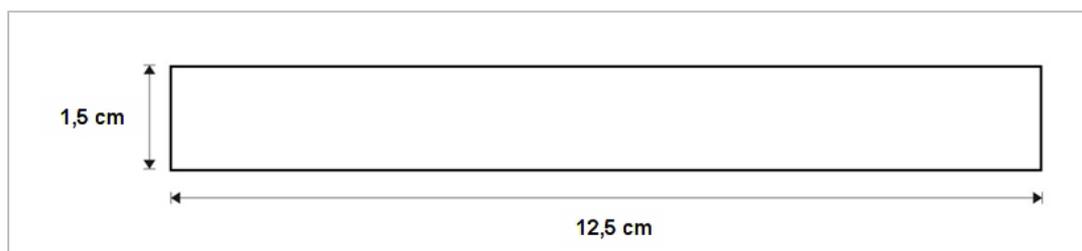


Figura IV-17. Formato y cotas de medidas de las probetas del ensayo de pelado en T.

Los materiales de ensayo para la realización de los refuerzos textiles, y la metodología de muestreo fue exactamente igual que la que descrita en el Apartado V.8 *Ensayos de cizalla simple*.

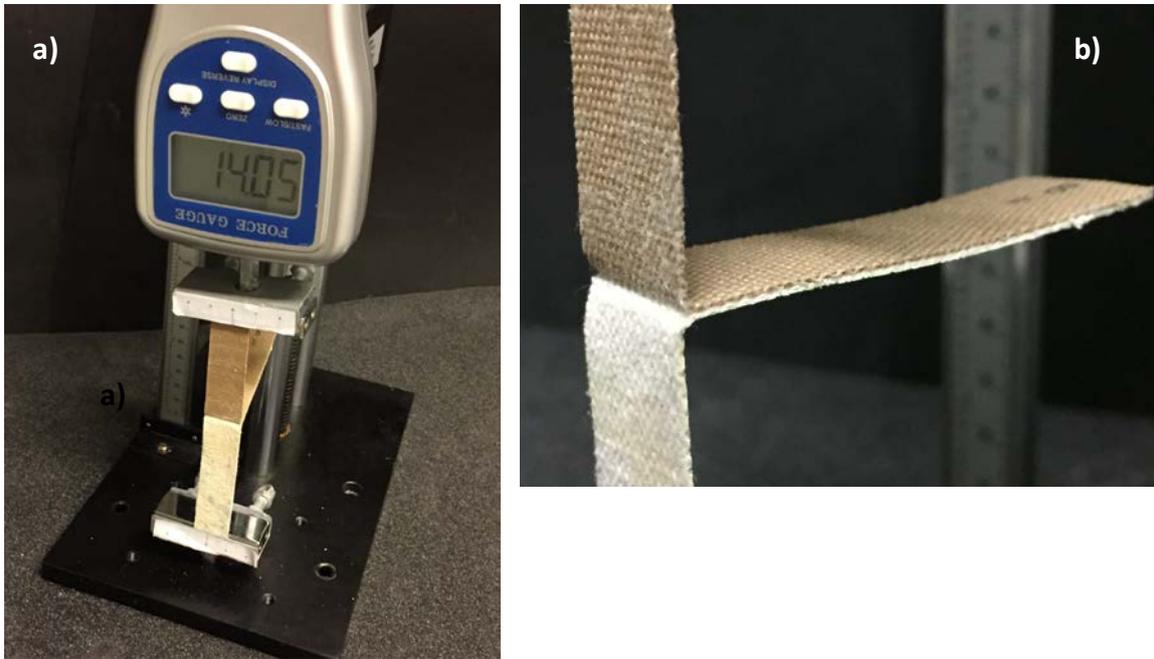


Figura IV-18. a) Imagen del dinamómetro empleado en el ensayo de pelado. b) Proceso de despegado en T de una de las muestras

(V)

**Fase I: TESTADO de Las
Formulaciones SIN
aditivos CONSERVANTES.**

V. Fase I: Testado de las formulaciones sin aditivos conservantes.

El estudio experimental de los materiales se dividió en dos fases clarificadas, la diferencia fundamental entre una y otra, fue el análisis de los materiales sin y con la adición de biocidas naturales atóxicos.

Con el fin de poder seleccionar los materiales más adecuados para realizar las formulaciones adhesivas finales del estudio, se realizó un primer muestreo sin añadir conservantes. De esta forma se pudieron analizar los aspectos fundamentales requeridos en este tipo de mixturas destinadas a la Conservación y Restauración del Patrimonio, focalizados en el análisis del pH, dureza, termogravimetría y examen formal mediante microscopía óptica.

V.1 Estudios de caracterización estructural. (pH, °Shore A, TGA)

La preparación de las mezclas adhesivas destinadas a este muestreo inicial se realizó en el laboratorio del taller de restauración de pintura de caballete y retablos del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio (IRP) de la Universitat Politècnica de València.

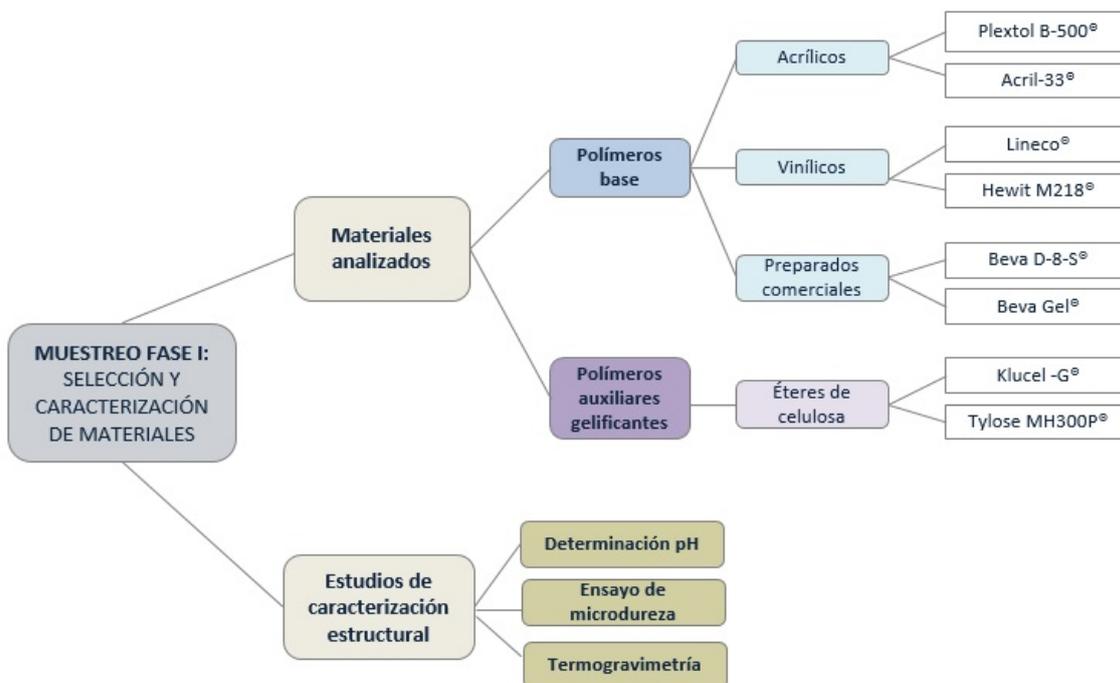


Figura V-1. Diagrama de los materiales y ensayos desarrollados en la Fase I del estudio.

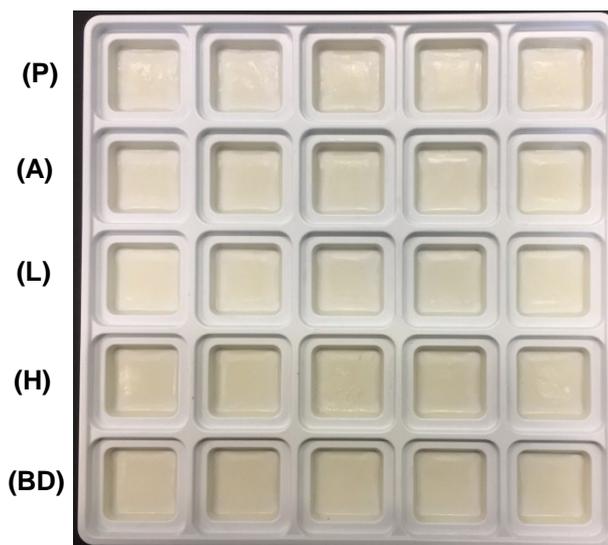
Tabla V-1. Materiales, abreviaturas y proporciones de las sustancias analizadas en la fase inicial del estudio. La abreviatura corresponde siempre a la inicial del polímero base de la mezcla, seguido de la inicial del espesante, teniendo como subíndice el porcentaje del mismo.

MEZCLAS ADHESIVAS (FASE INICIAL DEL ESTUDIO)	ABREVIATURA	PROPORCIÓN
PLEXTOL B 500® -CTS- España SRL-	(P)	(1)
+ (KUCEL G® 90 g/L en H ₂ O)	(P_K ₉₀)	(2:1)
+ (TYLOSE MH300® 90 g/L en H ₂ O)	(P_T ₉₀)	(2:1)
ACRIL 33® -CTS- España SRL-	(A)	(1)
+ (KUCEL G® 90 g/L en H ₂ O)	(A_K ₉₀)	(2:1)
+ (TYLOSE MH300® 90 g/L en H ₂ O)	(A_T ₉₀)	(2:1)
LINECO PVA® -Productos de Conservación Madrid, S.L-	(L)	(1)
+ (KUCEL G® 90 g/L en H ₂ O)	(L_K ₉₀)	(2:1)
+ (TYLOSE MH300® 90 g/L en H ₂ O)	(L_T ₉₀)	(2:1)
HEWIT M218® -Productos de Conservación Madrid, S.L-	(H)	(1)
+ (KUCEL G® 90 g/L en H ₂ O)	(H_K ₉₀)	(2:1)
+ (TYLOSE MH300® 90 g/L en H ₂ O)	(H_T ₉₀)	(2:1)
BEVA D-8-S® -CTS- España SRL-	(BD)	(1)
+ (KUCEL G® 90 g/L en H ₂ O)	(BD_K ₉₀)	(2:1)
+ (TYLOSE MH300® 90 g/L en H ₂ O)	(BD_T ₉₀)	(2:1)
BEVA GEL® -CTS- España SRL-	(BG)	(1)
No precisa agentes espesantes por su alta viscosidad.		

Pese a tratarse de materiales inocuos para la salud, se manipularon siempre evitando su inhalación y/o contacto cutáneo directo como medida de prevención. Algunos componentes de estas sustancias pueden ser alérgenos y sensibilizadores de la piel, por lo que en la fase de preparación de las mezclas adhesivas, se trataron siempre con mascarillas individuales autofiltrantes y guantes de protección desechables.

En primer lugar se realizaron 30 vertidos de adhesivos puros sin diluir (Plextol B-500®, Acril-33®, Lineco®, Hewit M218® y Beva D-8-S®) **-(P), (A), (L), (H), (BD)-** respectivamente- en moldes antiadherentes de silicona, de dimensiones de 3x3 cm y 0,2 cm de grosor. Las 6 muestras del compuesto Beva-Gel® (BG) se dispusieron en un molde aparte debido a su carácter espeso, no pudiendo ser vertidas con el resto de agentes adhesivos fluidos.

Figura V-2. Vertido de adhesivos del estudio pre-experimental anterior a la Fase I.



Posteriormente se hidrataron los espesantes Klucel-G® y Tylose MH300P® en agua desionizada durante 48 horas a 21 ± 2 °C en agitadores magnéticos, empleando una concentración de 90 g/L. Tras su correcta hinchazón, evitando grumos y acumulaciones de gelificante, se añadieron a las resinas porcentualmente.

En este caso, el vertido de las mixturas se dejó polimerizar de forma progresiva en moldes antiadherentes de silicona cuadrados (de 10x10 cm y 0,2 cm de grosor), bajo campana de aspiración a 21 ± 2 °C y 50 ± 2 % de HR hasta la obtención de films sólidos homogéneos después de 7 días de polimerización.

Valorando el potencial de hidrógeno de las mixturas en fase líquida, puede decirse que de las 16 muestras adhesivas analizadas, un 70% se encuentran dentro de los márgenes establecidos para ser empleados en restauración de pinturas, con valores de pH cercanos a la neutralidad. Debe indicarse que, en general, la adición del gelificante Klucel G® siempre aumenta ligeramente el carácter alcalino de todas las mezclas adhesivas.

Tabla V-2. Media de las cinco lecturas consecutivas de la medición de pH de las sustancias analizadas con rango de error $\pm 0,01$.

pH ADHESIVOS (Fase I testado)															
PLEXTOL B 500®			ACRIL 33®			LINECO PVA®			HEWIT M218®			BEVA D-8-S®			BEVA GEL
(P)	(P ₋ K ₉₀)	(P ₋ T ₉₀)	(A)	(A ₋ K ₉₀)	(A ₋ T ₉₀)	(L)	(L ₋ K ₉₀)	(L ₋ T ₉₀)	(H)	(H ₋ K ₉₀)	(H ₋ T ₉₀)	(BD)	(BD ₋ K ₉₀)	(BD ₋ T ₉₀)	(BG)
8,9	9,1	9	8,5	9	8	8	8,7	7,6	6,6	7,9	7,3	4,5	5,3	4	5,6

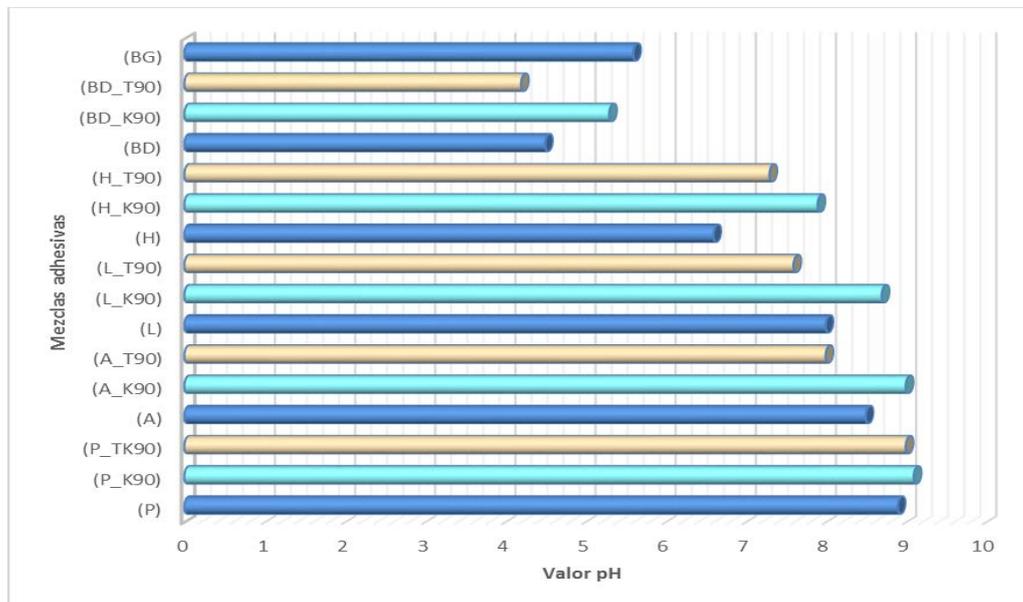


Figura V-3. Valores de pH de las muestras antes y después de la adición de hidrogeles.

Los films adhesivos con los polímeros base Plextol B-500® y Acril-33® muestran los datos más adecuados, con pH 9 y 8,7 respectivamente. Se encuentran por tanto, dentro de los márgenes para ser empleados en restauración de pintura de caballete.

Beva D-8-S® muestra los valores más ácidos de todas las sustancias analizadas en cualquiera de las mixturas testadas. Este dato varía al adicionar los hidrogeles, haciéndose menos ácido al añadir hidroxipropilcelulosa ($BD < BD_{K9,0} > BD_{T9,0}$). Se trata de un material inadecuado en este aspecto, al suponer riesgo potencial para la conservación de las obras por su extrema acidez.

Debe destacarse la basicidad de los dos preparados comerciales (BD) con pH de 4,5 y (BG) con pH de 5,6 que ligeramente mejora en ($BD_{K9,0}$) aumentando hasta pH de 5,3. No obstante, siguen siendo datos negativos desde el punto de vista de la acidez de los materiales adhesivos a emplear en intervención del Patrimonio.

En todas las resinas, la adición de Tylose MH 300® ha provocado una disminución del valor de pH inicial, acidificando las mixturas según los casos.

En la siguiente fase de estudio, el envejecimiento acelerado de los materiales permite conocer su tendencia ácida o alcalina, aspectos fundamentales en los materiales destinados a intervención del patrimonio.

Atendiendo a las características de dureza de los materiales, en los compuestos sin gelificar, es la resina Hewit M218® (H) la que aporta el valor más bajo (Shore A de 30), apenas mostrando modificación elastoplástica con la adición de cualquiera de los hidrogeles, siendo el adhesivo más dúctil de todos los analizados. Beva-Gel® (BG) por el contrario, aporta el dato más alto (Shore A de 65,3), siendo el más tenaz a ser penetrado, con mayor cristalización que el resto de resinas. El orden del más dúctil al más duro sería: (H) < (P) < (A) < (BD) < (L) < (BG).

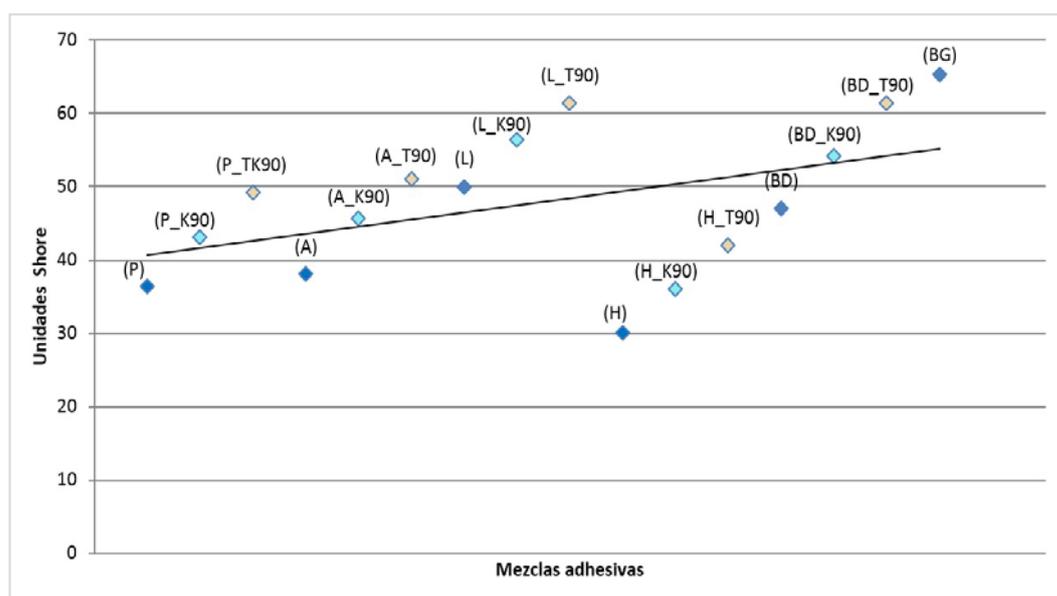


Figura V-4. Valores obtenidos de dureza °Shore A de los films. Resultados de la media de 5 mediciones por muestra a una velocidad constante de 15'', con desvío de precisión ± 1 .

Todas las resinas aumentan el rango de dureza tras añadir hidrogel (K₉₀) o (T₉₀), y se acentúa con la metilhidroxietilcelulosa Thylose MH 300® frente a la hidroxipropilcelulosa (Kucel G®). Lineco® (L) y Beva D-8-S® (BD) son los adhesivos que muestran los valores más altos de dureza Shore A en cualquiera de sus proporciones (L_{T90} > L_{K90}), (BD_{T90} > BD_{K90}). Le siguen Acril-33®, Plextol B500® y finalmente las mixturas del compuesto vinílico Hewit M218®, siendo éste el film adhesivo con menor resistencia al punzamiento de las 16 muestras testadas. (A_{K90} > P_{K90} > H_{K90}) (dureza Shore A : 45,6 > 43 > 36)

Destaca el preparado comercial Beva Gel® (G) como el adhesivo que muestra los valores de resistencia al punzado más elevados, seguido de Beva D-8-S® y Lineco® espesados con Thylose

MH 300® (BG > BD_T90 = L_T90), tratándose de los dos materiales testados más duros y resistentes a la penetración (dureza Shore A de 65,3 y 61,4 unidades respectivamente).

Tras la finalización de este ensayo, se planteó el interrogante de desestimar para las siguientes fases de testado las mezclas adhesivas cuyo valor de resistencia a la penetración superó dureza Shore A de 50 en alguna de las formulaciones, (Beva Gel®, Lineco®, y Acril-33®), al tratarse de materiales excesivamente tenaces, que pueden suponer un daño añadido a las obras, al no adaptarse a las exigencias de movimiento naturales del soporte textil sobre el que se sustentan. Se optó por comparar los datos obtenidos con los resultados aportados también por estos materiales en los análisis de pH y termogravimetría, con el fin de determinar de una forma contrastada su eliminación o continuidad en la Fase experimental siguiente.

Otro de los parámetros fundamentales a tener en cuenta en la selección de un material adhesivo en CRBC, es su capacidad termogravimétrica. Analizar la pérdida de masa de estos sistemas adhesivos es un estudio complejo debido a la presencia de aditivos (como estabilizantes, surfactantes y conservantes entre otros), con diferentes grados de volatilidad que pueden aportar errores en la obtención de los resultados finales. Mediante este análisis, pudo constatarse la capacidad higroscópica de los materiales, así como la pérdida de sustancias volátiles fruto de la descomposición térmica, y del contenido de humedad del film.

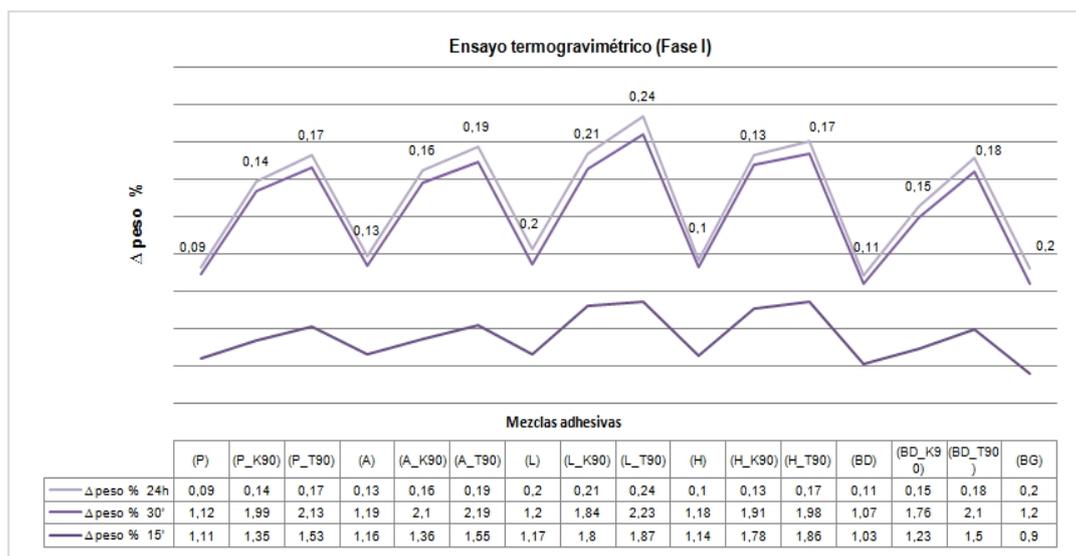


Figura V-5. Los valores representados indican la media de tres ensayos por muestra:

$$\Delta \text{ peso } (\%) = [m_{\theta} (\text{g}) - m(1/2; 1/4; 24\text{h})] / m_{\theta} \times 100.$$

Todas las muestras manifestaron incremento de la masa inicial (en mayor o menor grado), transcurridas 24 horas después del ensayo, recuperando prácticamente su peso original. Esto

indica que la disminución de peso ha venido determinada fundamentalmente por la pérdida de moléculas de agua ubicada en los espacios libres de las cadenas poliméricas, y a una leve evaporación de otros componentes volátiles existentes en la formulación, que no puede identificarse con este tipo de ensayo. Debe remarcar que en todos los casos, la diferencia de peso inicial con el final es muy reducida, no superando en ningún caso el 1%.

En todos los adhesivos testados, la pérdida inicial de masa transcurre tras los primeros 15' de calentamiento, mostrando sensibilidad a temperaturas que oscilan entre 30 y 45 °C, coincidiendo con la (Tg) del adherente.

Los dos films de adhesivo puro sin adición de espesante Beva-Gel® y Lineco® son los que han manifestado un comportamiento más inestable con un 0,2% de pérdida de masa. En Lineco® este valor se vio aumentado tras la adición de los dos hidrogeles: ($L_{T_{90}} > L_{K_{90}} > L$) (0,24 > 0,21 > 0,2), considerando la continuidad de estudio de estos materiales en la fase II de esta investigación.

En general todos los films espesados mediante metilhidroxietilcelulosa manifiestan mayor pérdida de masa inicial que los gelificados mediante hidroxipropilcelulosa, pudiendo considerar éste más estable frente a cambios termohigrométricos.

Los films compuestos por Plextol B-500® y Hewit M218® (H) muestran un comportamiento más estable en su pérdida de masa inicial y final, con valores de 0,09 % y 0,1 % respectivamente. La adición de Klucel-G® aumenta ligeramente este porcentaje en ambos casos (0,14 % y 0,19 %), pero siguen siendo datos positivos frente a los obtenidos para el resto de los materiales testados con la adición del hidrogel, tratándose por tanto de dos de los materiales más estables en este aspecto.

V.2 Conclusiones de la Fase I de estudio.

Tras finalizar esta fase inicial de testado, puede indicarse que la adición de hidroxipropilcelulosa (Klucel-G®) como espesante aporta propiedades filmógenas de mejores cualidades con respecto a la metilhidroxietilcelulosa (Thylose MH 300®). También mejora las propiedades de acidez/basicidad de las muestras, dureza y termogravimetría.

Son los dos preparados comerciales los que muestran mayor tendencia a la acidez en comparación con los resultados obtenidos con el resto de adhesivos base [(BG) > (BD)]. Principalmente (BG) muestra valores muy inferiores a los determinados como fuera de riesgo en conservación de pinturas sobre lienzo.

Por otra parte, focalizando la valoración de los datos obtenidos en dos de los aspectos fundamentales que debe mostrar un material empleado como adhesivo en intervención de pinturas sobre lienzo (reactividad y propiedades elasto-plásticas), se observa como los films realizados con Beva Gel® (BG) y (BG_K_{9,0}), arrojan resultados mucho más negativos que el resto, por lo que se estimó eliminar estas mezclas adhesivas de la fase II de esta investigación.

Los films de Plextol B-500®, Hewit M218® y Beva D-8-S® han sido los que han mostrado un comportamiento más estable en todos y cada uno de los ensayos realizados, tal y como se refleja en el siguiente gráfico.

De esta forma, se descartaron las mezclas de Acril-33®, Lineco® y Beva-Gel® para el siguiente muestreo. Los films obtenidos mostraron una rigidez y endurecimiento excesivamente acusados, no adecuados en intervención de pinturas sobre lienzo por los deterioros añadidos que este factor puede provocar en las obras.

El espesante hidroxipropilcelulosa (HPC-H) aporta propiedades dúctiles y tixotrópicas muy superiores a las obtenidas con las mezclas realizadas mediante metilhidroxietilcelulosa (MHEC), por lo que se optó por continuar el estudio con Klucel-G®, suprimiendo el muestreo con Thylose MH300P® en la Fase II de la investigación.

(VI)

**Fase II: INCLUSIÓN de
Aditivos 'bio' EN las
MIXTURAS.**

VI. FASE II: INCLUSIÓN DE ADITIVOS 'BIO' EN LAS MIXTURAS.

Tras valorar los resultados obtenidos en los ensayos iniciales de pH, dureza y termogravimetría (TGA) se descartaron los polímeros base Acril-33® (A), Lineco® (L) y Beva-Gel® (BG), para la realización del resto de muestreo experimental de la Fase II de la investigación con la adición de biocidas de origen natural atóxicos en las mixturas.

Por otra parte, el espesante hidroxipropilcelulosa (HPC-H) aportó mejores resultados relacionados con sus propiedades dúctiles y tixotrópicas, muy superiores a las obtenidas con las mezclas realizadas mediante metilhidroxietilcelulosa (MHEC), por lo que se optó por continuar el estudio con Klucel-G® (K), descartando continuar el muestreo con Tylose MH300P® (T) en el desarrollo de la investigación.

Se preparó un grupo experimental de 150 muestras para su ensayo controlado (estimando márgenes de error de ± 1). Las casas comerciales suministradoras de todos y cada uno de los materiales testados, se han especificado en el apartado III. *Materiales analizados*.

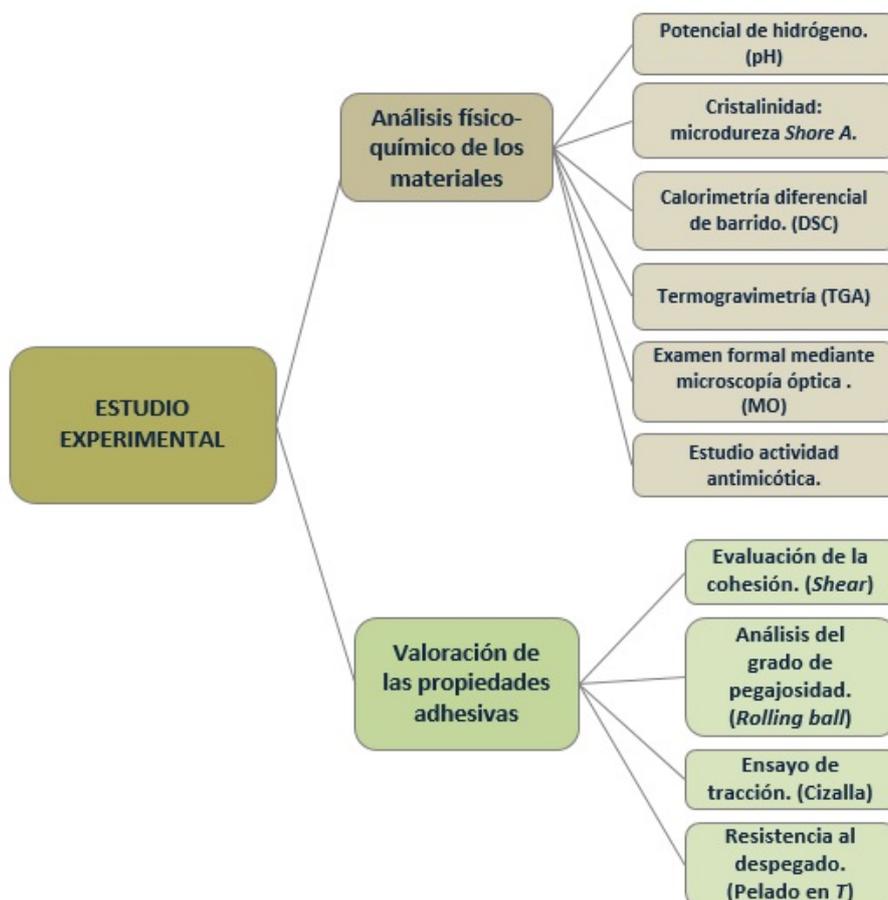


Figura VI-1. Desarrollo experimental de la Fase II de la investigación.



Figura VI-2. Esquemización de los materiales analizados en la Fase II de la investigación.

La metodología de preparación de las muestras fue idéntica a la desarrollada en la Fase I de este estudio, con la diferencia de que al final de la preparación de las mezclas, se añadieron los biocidas atóxicos, tal y como se indica en la **Tabla V-1**. La nomenclatura corresponde siempre a la inicial del polímero base de la mezcla, seguido de la inicial del espesante (teniendo como subíndice el porcentaje del mismo), y las iniciales del conservante añadido (con el subíndice del porcentaje).

Tabla VI-1. Materiales, abreviaturas y proporciones de las formulaciones adhesivas analizadas en la Fase II de la investigación.

MEZCLAS ADHESIVAS	ABREVIATURA Y PROPORCIONES
PLEXTOL B 500® + KUCEL G® 90 g/L en H₂O + 7 % biocida	(2 : 1: 0,7)
+ (Aceite esencial de tomillo)	(P_K ₉₀ _aT ₇)
+ (Aceite esencial de romero)	(P_K ₉₀ _aR ₇)
+ (Aceite esencial del árbol del te)	(P_K ₉₀ _aAT ₇)
+ (Extracto fluido de tomillo)	(P_K ₉₀ _eT ₇)
+ (Extracto fluido de romero)	(P_K ₉₀ _eR ₇)
HEWIT M218® + KUCEL G® 90 g/L en H₂O + 7 % biocida	(2 : 1: 0,7)
+ (Aceite esencial de tomillo)	(H_K ₉₀ _aT ₇)
+ (Aceite esencial de romero)	(H_K ₉₀ _aR ₇)
+ (Aceite esencial del árbol del te)	(H_K ₉₀ _aAT ₇)
+ (Extracto fluido de tomillo)	(H_K ₉₀ _eT ₇)
+ (Extracto fluido de romero)	(H_K ₉₀ _eR ₇)
BEVA D-8-S® + KUCEL G® 90 g/L en H₂O + 7 % biocida	(2 : 1: 0,7)
+ (Aceite esencial de tomillo)	(BD_K ₉₀ _aT ₇)
+ (Aceite esencial de romero)	(BD_K ₉₀ _aR ₇)
+ (Aceite esencial del árbol del te)	(BD_K ₉₀ _aAT ₇)
+ (Extracto fluido de tomillo)	(BD_K ₉₀ _eT ₇)
+ (Extracto fluido de romero)	(BD_K ₉₀ _eR ₇)

El porcentaje a aplicar de conservantes se determinó como resultado de varias series de ensayos, donde pudo concluirse que la concentración óptima del biopolímero no debería superar el 15% de la formulación, ya que al tratarse de sustancias oleosas se produciría una separación de fases de la mezcla adhesiva. Esto quedó corroborado por estudios publicados por investigadores de esta materia, donde determinan que concentraciones inferiores al 5% en biocidas naturales presentan escasos efectos biocidas. [DOMÉNECH, M.T. 2013]

Tras la correcta polimerización de los materiales, dejados secar bajo campana de aspiración a (21 ± 2 °C y 50 ± 2 % de HR) después de 7 días, se envejecieron la mitad de las probetas de forma acelerada en cámara climática DYCOMETAL, para poder determinar su comportamiento a corto y largo plazo, tal y como se ha descrito en el apartado en el apartado IV.6 *Envejecimiento acelerado*.

Los materiales envejecidos de forma artificial, se destinaron exclusivamente a los ensayos de pH, °Shore A, Shear, cizalla y pelado en T, al tratarse de los estudios que más información van a aportar del comportamiento físico-mecánico a largo plazo, de los materiales en un refuerzo textil de una pintura ejecutada sobre tela.

VI.1 Caracterización de las mixturas reformuladas mediante aditivos naturales. (pH, °Shore A, DSC, TGA)

Esta segunda fase de análisis se inició con la identificación del potencial de hidrógeno (acidez/basicidad) de cada uno de los materiales de testado tras la adición de conservantes 'bio', pudiendo determinar el pH de las mixturas obtenidas.

Como se ha descrito en apartados precedentes, el pH es un factor importante, al estar directamente relacionado con diferentes procesos de deterioro en la obra pictórica tales como la acidificación de las fibras textiles o el desarrollo de agentes de biodeterioro. Se trata en ambos casos de daños de tipo irreversible, poniendo en riesgo la correcta conservación futura de la pintura.

Tabla VI-2. pH de las formulaciones tras la adición de biocida natural y el envejecimiento en la cámara Dycometal. (Desvío de precisión $\pm 0,5$).

MEZCLA ADHESIVA	pH		MEZCLA ADHESIVA	pH		MEZCLA ADHESIVA	pH	
	Sin envejecer	Después envejecimiento		Sin envejecer	Después envejecimiento		Sin envejecer	Después envejecimiento
(2 : 1 : 0,7)			(2 : 1 : 0,7)			(2 : 1 : 0,7)		
(P_K90_aT0,7)	8,7	5,8	(H_K90_aT0,7)	5,7	5,2	(BD_K90_aT0,7)	4,8	4,6
(P_K90_aR0,7)	9,2	7,9	(H_K90_aR0,7)	6,9	6,4	(BD_K90_aR0,7)	6,6	6,2
(P_K90_aAT0,7)	7,8	7,3	(H_K90_aAT0,7)	7,2	6,8	(BD_K90_aAT0,7)	6,9	6,4
(P_K90_eT0,7)	6,4	6	(H_K90_eT0,7)	5,9	5,3	(BD_K90_eT0,7)	4,5	4,2
(P_K90_eR0,7)	6,8	5,6	(H_K90_eR0,7)	6,3	5,9	(BD_K90_eR0,7)	6	5,8

De estos resultados se desprende como los adhesivos (P) y (H) han sido los materiales con mejores cualidades en cuanto a acidez, tanto antes como después de su envejecimiento controlado.

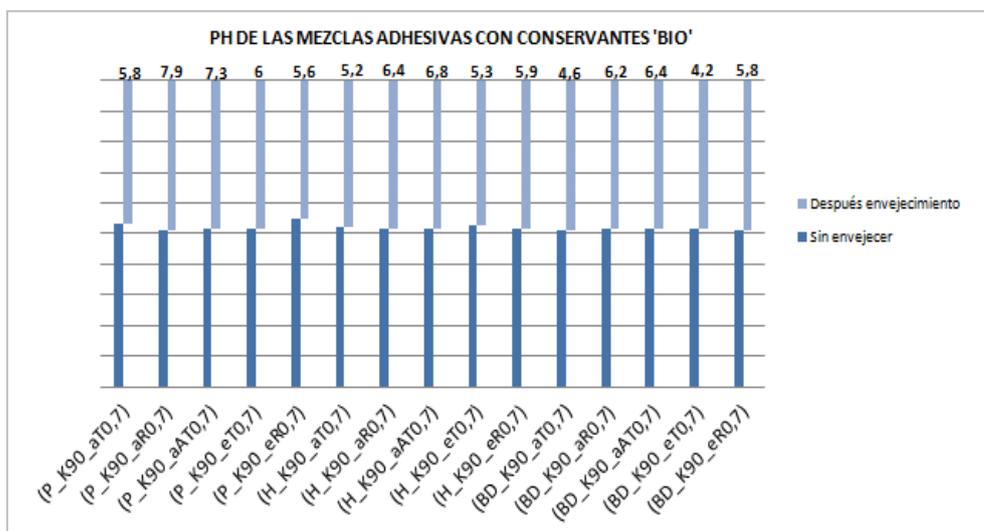


Figura VI-3. Comparativa del grado de acidez/basicidad de las formulaciones analizadas antes y tras envejecimiento.

En términos generales, puede decirse que casi la totalidad de los adhesivos han proporcionado un pH tendente a la acidez, a excepción de los valores proporcionados por las formulaciones adhesivas con (aR), (aAT) y (eR). El carácter ácido de las mixturas se acentúa tras su envejecimiento acelerado, si bien casi todas ellas se mantienen dentro de los rangos exigidos en intervenciones restaurativas del soporte textil (pH entre 5 y 9). Excepcionalmente, las muestras que contienen en su composición aceite o esencia de tomillo, muestran los valores de acidez más elevados, en cualquiera de las mixturas analizadas antes y después de su envejecimiento acelerado. $[(P_{K90_aT0,7}) > (H_{K90_aT0,7}) > (BD_{K90_aT0,7})]$

De todos los biocidas testados (aAT), es el compuesto que mejores datos ha aportado al estudio. Presenta un leve carácter ácido que se contrarresta con las propiedades alcalinas del agente espesante (K).

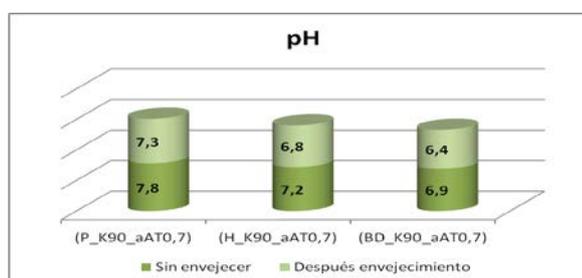


Figura VI-4. Valores de pH de las mixturas con biocida (aAT).

Dureza. (°Shore A)

Tras analizar el pH, se realizó la valoración de la resistencia al punzado (dureza °Shore A). De forma general, puede decirse que aunque el aporte de conservantes oleosos ha proporcionado una disminución de la resistencia a la penetración en todas las mezclas, el grado de dureza ha aumentado en mayor o menor medida en todas las mezclas tras el envejecimiento acelerado.

Todas las muestras han visto reducida su plasticidad en mayor o menor grado tras el envejecimiento, manifestándose más rígidas y cristalizadas. Esto puede relacionarse con la degradación producida en los segmentos cristalinos de las formulaciones debido a la reorganización de las cadenas poliméricas tras contrastes bruscos de temperatura/humedad.

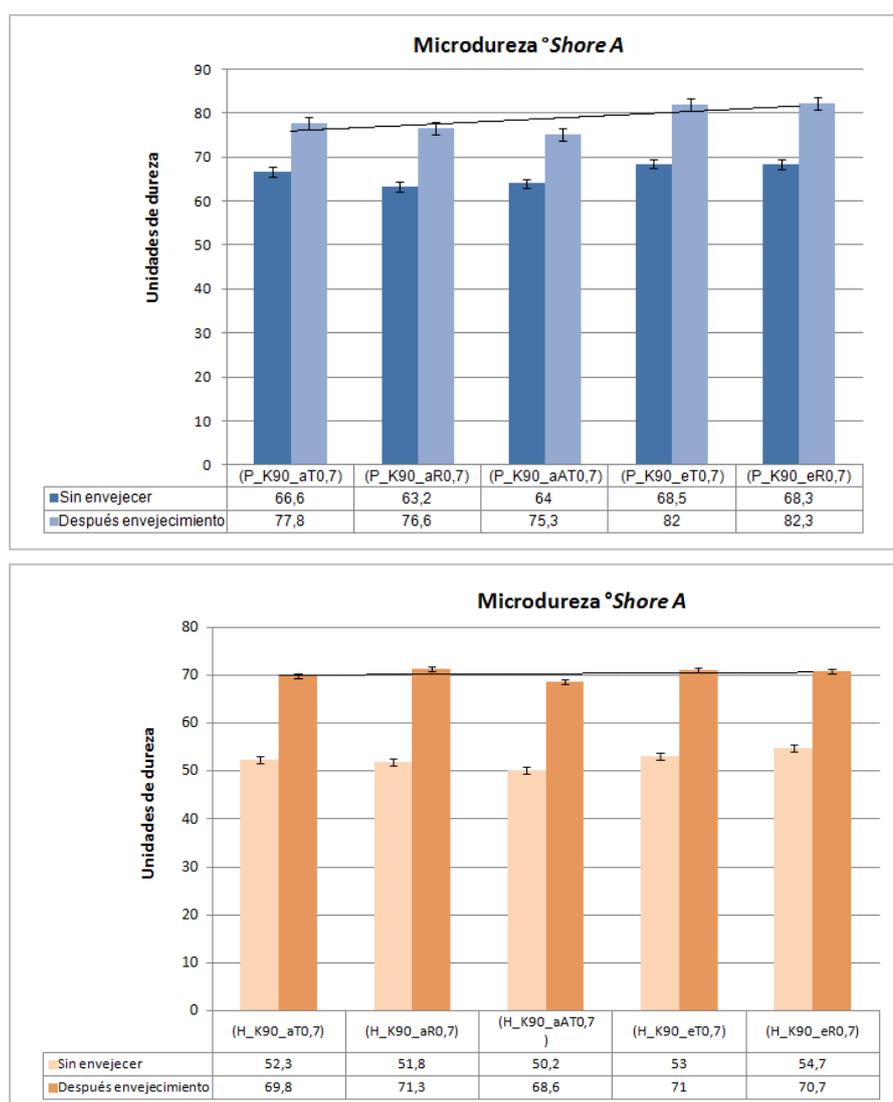


Figura VI-5. Valores de resistencia a la penetración de las formulaciones adhesivas (P) y (H) y (BD) como polímeros base tras la adición de biocidas naturales (antes y después de su envejecimiento). (Desvío de precisión ± 1).

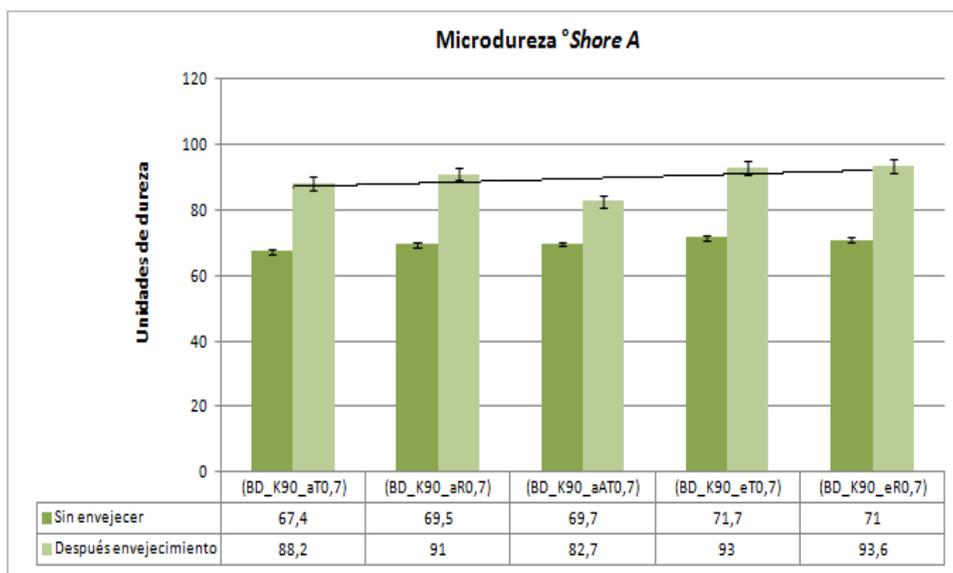


Figura VI-6. Valores de resistencia a la penetración de las formulaciones (BD) tras la adición de conservantes atóxicos (antes y después de su envejecimiento). (Desvío de precisión ± 1).

De las tablas de datos y gráficos anteriores se desprende que las formulaciones con el adhesivo vinílico (H) muestran menor resistencia al punzado en cualquiera de las mixturas, siendo los materiales más dúctiles de todos los testados, tanto en la fase sin envejecer, como en los resultados posteriores al envejecimiento acelerado. Las películas adhesivas con (BD) como polímero base fueron las que opusieron mayor resistencia a la penetración, independientemente del biopolímero conservante empleado en su formulación, frente a la mayor ductilidad presentada por (H).

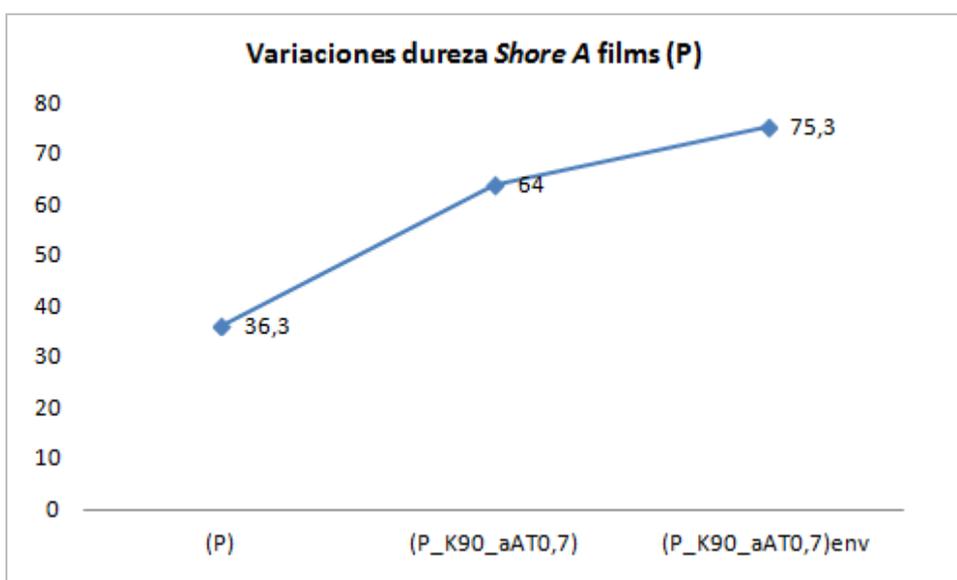


Figura VI-7. Comparativa del grado de resistencia al punzado de las mezclas con la resina (P) en su composición.

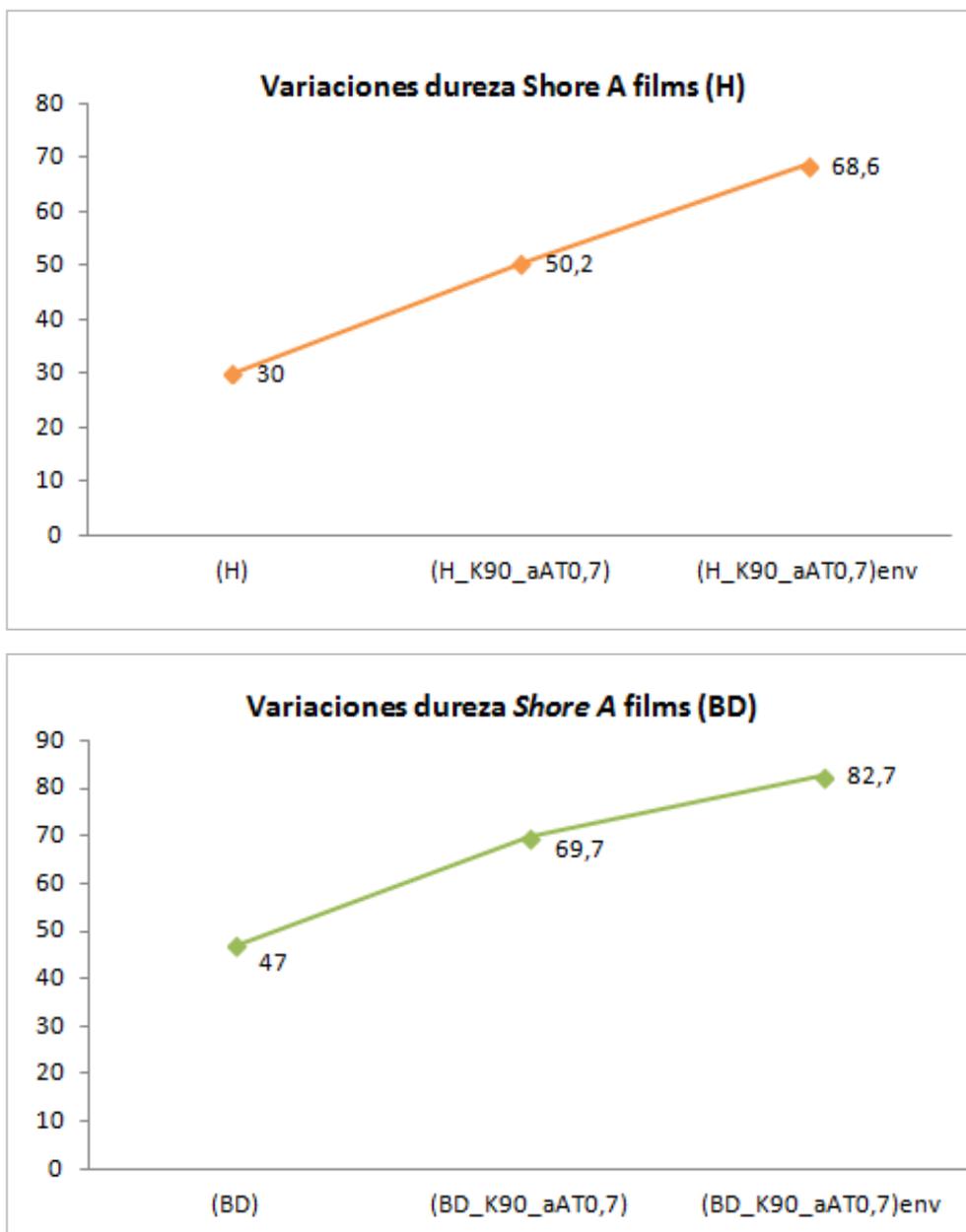


Figura VI-8. Variaciones del grado de resistencia al punzado de los films adhesivos, con incremento de los valores tras la adición de espesante+biocida, y del envejecimiento acelerado de la mixtura.

Atendiendo a los resultados obtenidos tras el envejecimiento acelerado de los materiales, se relacionaron los parámetros de dureza y flexibilidad de los mismos, siguiendo la norma ASTM-2240, donde se consideran materiales flexibles aquellos que se encuentren entre el rango de dureza Shore A de 66 a 83 (identificados en todas las mezclas adhesivas a excepción de las formuladas con el compuesto comercial BD). Se establecen como semi-flexibles los situados entre los valores de dureza Shore A de 83 a 95. De igual forma, puede establecerse un paralelismo entre la oposición al punzado y la fuerza (N) ejercida sobre la película.

Tabla VI-3. Estimación de la fuerza ejercida sobre los films en Newton (N) (Aceleración de 1m/s^2 por 1 kg de masa), relacionándolo con el grado de dureza ofrecido por las películas (P) y (BD), según norma ASTM 2240. (Desvío de precisión ± 1).

ADHESIVOS	(P_K ₉₀ _aT _{0,7})	(P_K ₉₀ _aR _{0,7})	(P_K ₉₀ _aAT _{0,7})	(P_K ₉₀ _eT _{0,7})	(P_K ₉₀ _eR _{0,7})	(BD_K ₉₀ _aT _{0,7})	(BD_K ₉₀ _aR _{0,7})	(BD_K ₉₀ _aAT _{0,7})	(BD_K ₉₀ _eT _{0,7})	(BD_K ₉₀ _eR ₀) ¹⁷
Valor medio punzado	77,8	76,6	75,3	82	82,3	88,2	91	82,7	93	93,6
Aproximación de la fuerza ejercida (N)	6,5	6,5	6,5	7,3	7,3	7,9	7,9	7,3	7,9	7,9

Como refleja la tabla anterior, pueden valorarse como flexibles todas las películas adhesivas, menos los films que contienen (BD) como polímero base (siendo semi-flexibles). Como excepción, queda fuera de este grupo la mezcla (BD_K₉₀_aAT_{0,7}), donde el fuerte efecto plastificante del aceite del Árbol del Te, magnifica la elasticidad de la película, siendo la única mixtura (BD) que puede ser considerada elástica.

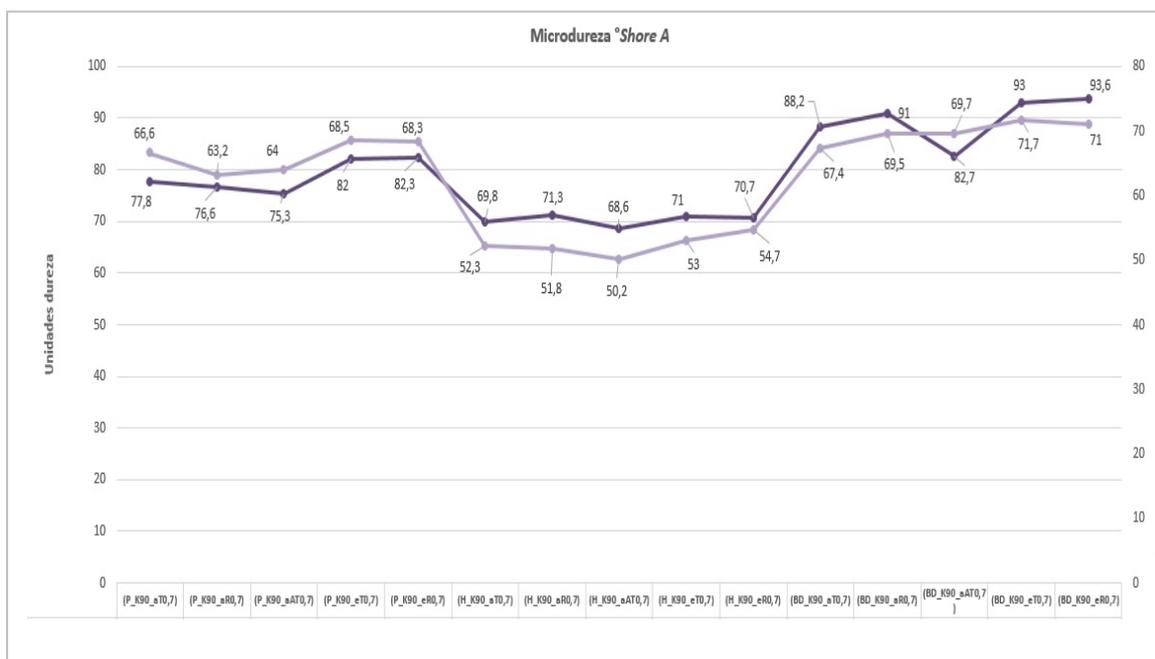


Figura VI-9. Diagrama comparativo de líneas apiladas de los valores de resistencia al punzado de todas las muestras analizadas antes y después de su envejecimiento acelerado. (Error experimental ± 2).

Como conclusión general del ensayo de dureza °Shore A debe indicarse que se observó mayor ductilidad en las películas con aceites esenciales como biocidas, frente a los resultados aportados por los mismos materiales con extractos fluidos. Esto puede explicarse debido a la fase continua que forman los segmentos amorfos de los polímeros en las mixturas, quedando menos definidos los segmentos cristalinos, debido a las interacciones entre las cadenas poliméricas. (aAT) es el conservante que ha proporcionado mayor plasticidad a todas las formulaciones, al aumentar el espacio libre entre los núcleos de los agregados moleculares, proporcionando una mejora en la flexibilidad de las películas adhesivas formadas.

Por el contrario, todas las formulaciones con extractos esenciales glicólicos, tras su envejecimiento han mostrado un mayor incremento de dureza en su resistencia a ser penetrados. [(eT) > (eR) > (aT) > (aR) > (aAT)].

Profundizando en el conocimiento de las mixturas objeto del estudio, se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g) y fusión (T_m) de los adhesivos base, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Tras los dos barridos consecutivos de temperatura para cada muestra, se obtuvieron las curvas de termogramas de cada compuesto donde se pudo determinar cómo los tres polímeros base presentan una estructura molecular típica de los polímeros amorfos, no mostrando regularidad en sus moléculas o la presencia de ramificaciones propias de los polímeros cristalinos.

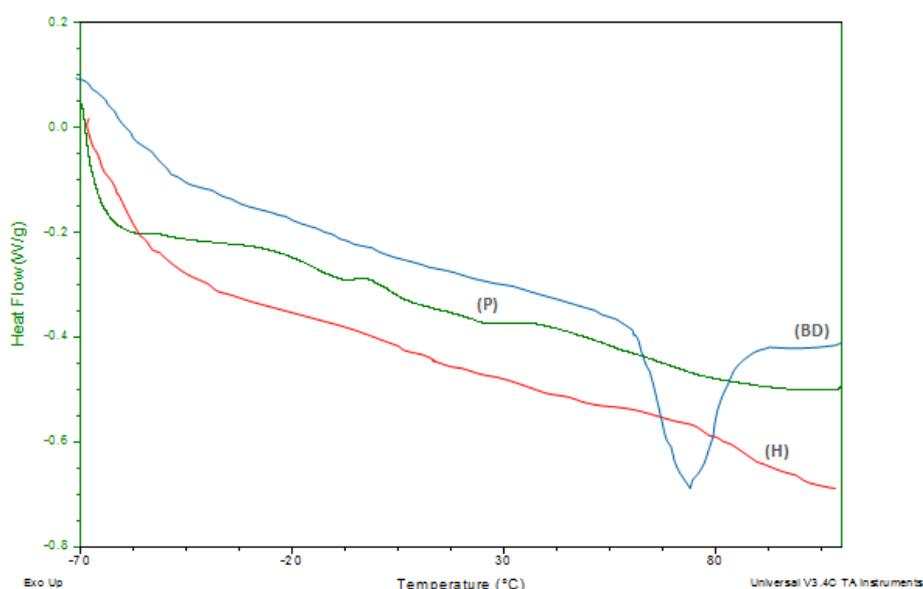


Figura VI-10. Termogramas (DSC) de los adhesivos base (P), (H) y (BD) empleados en las formulaciones de este estudio. Se percibe la similitud en las cadenas poliméricas de las tres resinas con (T_g) muy cercanas.

Los tres adhesivos (P), (H) y (BD), muestran temperaturas de transición vítrea muy similares en torno a -60 °C. Únicamente en el material (H) no presenta fusión, mientras que el material (P) presenta dos fusiones a -10 y -25 °C y el material (BD) presenta una única fusión (evidenciada con un fuerte pico exotérmico) a 70 °C, ambos debidos a la cristalización de los segmentos blandos del acetato de polivinilo de su composición. Los valores de Tg y Tm de las sustancias analizadas, se muestran en la **Tabla VI-4**.

Tabla VI-4. Temperaturas de transición vítrea (Tg) y de fusión (Tm) de los polímeros base empleados en las formulaciones de este estudio.

Adhesivo	Tg (°C)	Tm(°C)
(P)	-65	-10,25
(H)	-60	-
(BD)	-60	70

Tras el estudio experimental mediante DSC, se procedió a analizar las mixturas mediante análisis termogravimétrico, con el fin de conocer la pérdida de elementos volátiles tras ser sometidas a un calor progresivo y continuo.

Se pudo constatar por triplicado la variación de masa de los films adhesivos, al ser sometidos a una velocidad de calentamiento constante, caracterizando de esta forma como las formulaciones (BD_K90_aR0,7) resultaron levemente más higroscópicas y por tanto inestables a condiciones medioambientales de HR adversas.

En todos los sistemas adhesivos estudiados, la pérdida de la masa inicial transcurre durante los primeros 15' del calentamiento, lo cual indica su sensibilidad a temperaturas entre 15-20 °C. Son las formulaciones con extractos fluidos como conservantes naturales (eT) y (eR) las que se muestran más inestables con capacidades de absorción mayores que las mixturas con aceites esenciales como biocidas. Tras el envejecimiento acelerado, todas las películas que contienen este tipo de conservantes han mostrado una ligera disminución de la permeabilidad y un aumento de la absorción de agua. Esto es debido a la reticulación que promueve la temperatura y humedad, acusados en las redes tridimensionales de los adhesivos, y la posible polimerización de los terpenoides componentes de los extractos fluidos. De igual forma, la pérdida de moléculas de agua durante el envejecimiento por irradiación ha reducido la plasticidad de estas películas adhesivas aumentando su rigidez.

Por el contrario, las muestras adicionadas con aceites esenciales como biocidas, no experimentan aumento en el valor del peso inicial (aAT) o lo hacen de forma muy leve (aT) y (aR).

Estos resultados coinciden con los valores aportados en otros estudios dirigidos a investigar la influencia los aceites en las propiedades de barrera de las películas adhesivas. La capacidad de absorción baja de los (ae) es un indicio de como el polímero no modifica su estructura molecular inicial, no produciéndose pérdidas de cohesión en las películas.

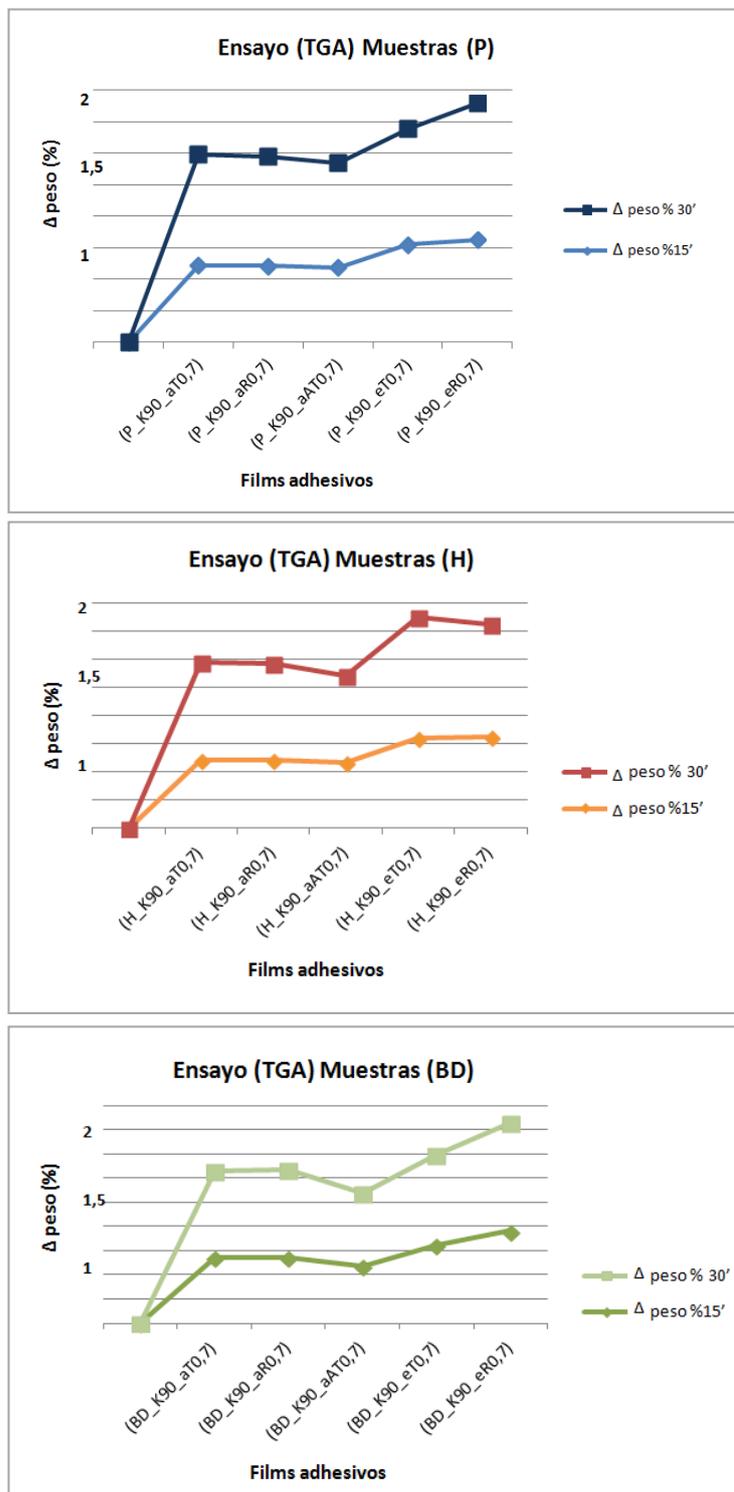


Figura VI-11. Ensayo (TGA). Resultados de la pérdida de peso de los films (P), (H) y (BD), a los 15' y 30'. Media de tres ensayos por muestra: $\Delta \text{ peso (\%)} = [m\theta \text{ (g)} - m(1/2; 1/4; 24h)] / m\theta \times 100$.

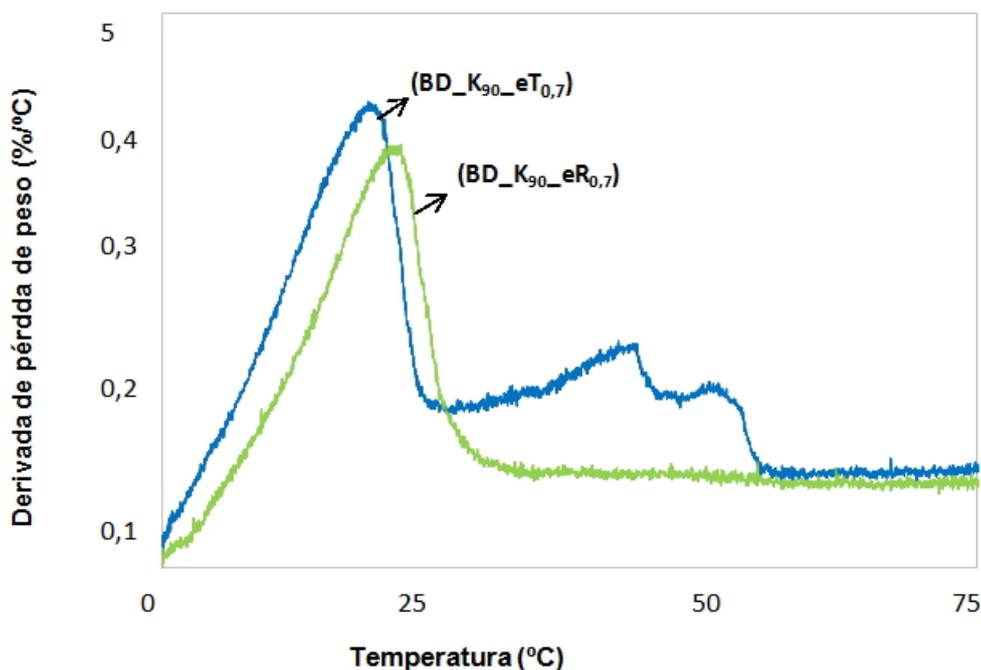


Figura VI-12. Resultados del ensayo TGA de pérdida de peso (24 horas) derivado de la temperatura en las formulaciones (BD) con (eT) y (eR) como conservantes.

La variación importante de peso que se produce en las formulaciones con (eT) y (eR) confirma que la degradación térmica favorece la eliminación de elementos volátiles de estas películas adhesivas, al producirse mayor separación entre las cadenas de los polímeros que las componen. Este factor se acentúa en las muestras con el polímero base (BD), tal y como se observa en la **Figura VI-12**.

Por otra parte, la leve modificación de la masa inicial y posterior recuperación de la misma en las mixturas con aceites esenciales, pone de manifiesto la potenciación de los segmentos blandos de estos films adhesivos, donde los conservantes oleosos realizan una función plastificante 'barrera' de las mezclas, haciéndolas más estables a la pérdida de humedad.

Considerando estos resultados junto a los anteriores de pH y dureza, se observa como los films que contienen extractos fluidos presentan resultados mucho más negativos en cuanto a estabilidad, reactividad y propiedades elasto-plásticas, en el diseño de este tipo de formulaciones (TMAs) por lo que no se testaron sus propiedades mecánicas ni adhesivas, desarrolladas en el apartado VI.3 *Valoración de las propiedades cohesivas y adhesivas*, al descartar su empleo en este tipo de sistemas adhesivos.

VI.2 Análisis topográfico y estudio de la actividad antimicótica de los conservantes 'bio'. (MO)

En primer lugar, se realizó un estudio visual mediante MO con el fin de determinar la homogeneidad y coalescencia de los films adhesivos. Se pudieron establecer estimaciones de comportamiento fundamentales de las películas (TMAs) formuladas, valorando sus aspectos morfológicos después de su deterioro acelerado.

En las mezclas con el polímero base (BD), se observaron pequeñas macroagregaciones derivadas de acumulación del espesante (K) formando nódulos que aportan discontinuidad al film (Imagen a) de la **Figura VI-13**.

La aparición de agregados esféricos de este tipo es habitual en algunos (TMAs) espesados mediante éteres de celulosa, donde la incorporación de biocidas oleosos hidrófobos, promueve la aparición de grandes cráteres discontinuos en el film. Es un aspecto negativo a tener en cuenta, ya que puede provocar problemas de fallo cohesivo en las uniones entre sustratos, al no estar bien cohesionados todos los componentes de la formulación.

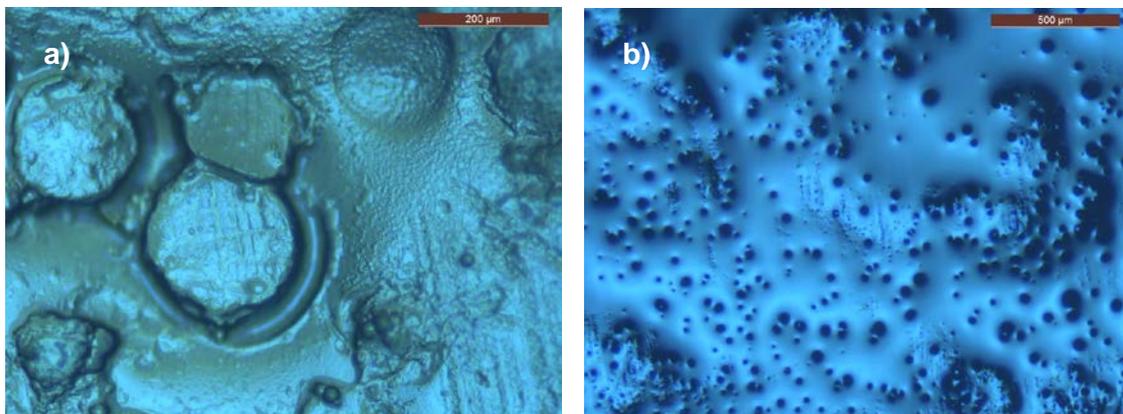


Figura VI-13. Análisis morfológico de las películas adhesivas mediante MO (Microscopio Leica M2APO). a) Muestra (X25) (BD_K₉₀_aT_{0,7}) b) Muestra (X10) (H_K₉₀_aR_{0,7})

La adición de extractos fluidos ha favorecido la aparición de espacios intersticiales más grandes, al reducir el tamaño de los agregados macromoleculares de los espesantes, promovido con toda probabilidad por los grupos OH de los alcoholes presentes en los biopolímeros analizados. De esta forma se ejemplifica en la Imagen b) de la **Figura VI-13**.

Tal y como se ha mostrado en los ensayos de caracterización precedentes, la adición de aceites esenciales como conservantes atóxicos en estas formulaciones (TMAs), aportan fluidez y elasticidad a las mezclas adhesivas, proporcionando films coalescentes y homogéneos.

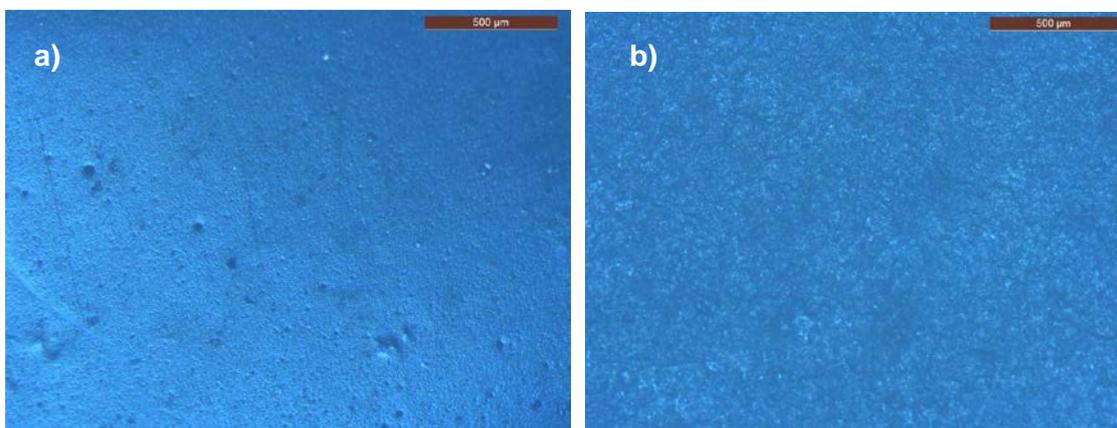


Figura VI-14. Imágenes del estudio morfológico de las películas adhesivas con conservantes (aAT) mediante Microscopio Leica M2APO (X10). **a)** Muestra (P_K₉₀) **b)** Muestra (H_K₉₀).

Por otra parte, también puede observarse como la adición de biopolímeros oleosos produce en las películas (BD) un ligero aumento de núcleos agregados de espesante, aunque sin ser excesivo como para provocar fallos cohesivos en la estructura del film.

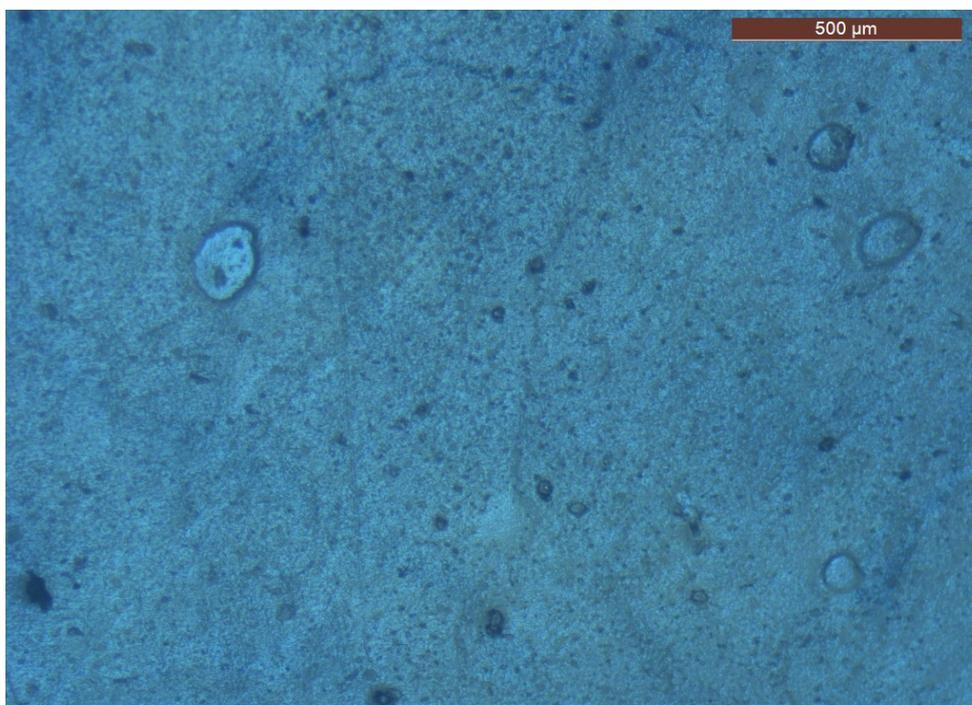


Figura VI-15. Imagen a luz visible (X25) del estudio morfológico de las películas adhesivas (BD_K₉₀).

Otro factor negativo a tener en cuenta es la excesiva coloración oscura que presentan los films adicionados con (eT) y (eR) como conservantes. Independientemente de que esta característica no influya en el comportamiento físico-mecánico del material adhesivo, es una cuestión a valorar, ya que en CRBC se prefieren mixturas transparentes o de tonalidad lo más neutra posible. El resto de los films revelan homogeneidad en cuanto a los parámetros morfológicos fundamentales, como es la distribución uniforme de los materiales de composición, textura, espesor y transparencia.



Figura VI-16. Análisis mediante (MO) de la muestra (P_K₉₀_eR_{0,7}) donde puede percibirse el color saturado que aporta el conservante a la mixtura.

El análisis de la actividad antimicótica de los conservantes, se realizó a los dos y a las cuatro semanas de la incubación de las muestras en la cámara estanca de luz y humedad. La observación de la evolución de las posibles cepas fúngicas en varios lapsos del tiempo permitió conocer en mayor detalle el proceso evolutivo que los microorganismos pueden desarrollar en una obra pictórica.

A las dos semanas de haber transcurrido el primer periodo de incubación, se establecieron estudios comparativos de las películas adhesivas con y sin la adición de biocidas, mediante examen visual mediante (MO). En las muestras con biocida no se apreció actividad fúngica, y en las exentas de conservantes, se observó un ligero desarrollo aún muy leve.

Tras cuatro semanas de incubación límite, pudo constatarse como ninguna mixtura con aceites esenciales o extractos fluidos como biocidas, mostró contaminación fúngica por cepas ni de *Penicillium crysogenum* ni de *Aspergillus niger*. Por el contrario, se observó un claro desarrollo de colonias fúngicas pardo-verdosas en los films que no presentaban la adición de biopolímeros conservativos, tal y como se desarrolla a continuación.

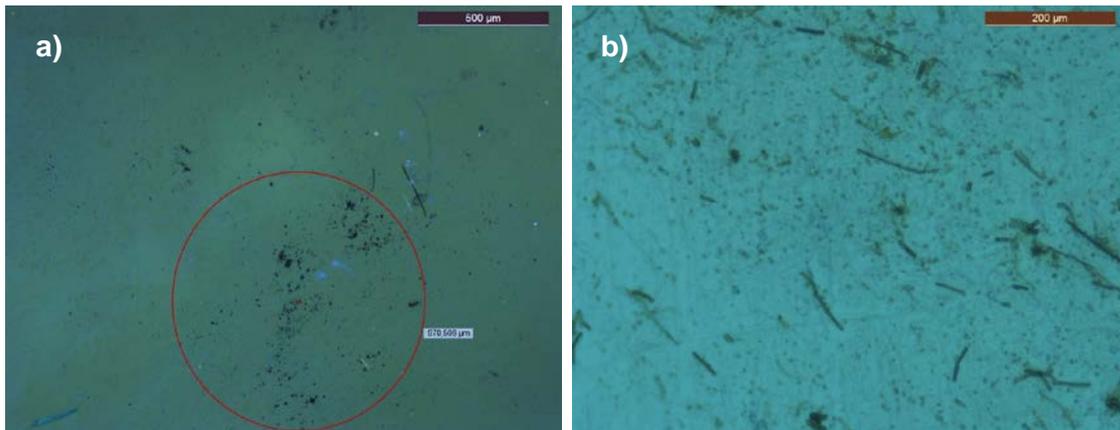


Figura VI-17. Probetas inoculadas de películas sin aditivos conservantes, examinadas a las cuatro semanas de la incubación mediante (MO) (X20). **a)** Muestra (P_K₉₀) contaminada por *Aspergillus niger* **b)** Muestra (H_K₉₀) germinada por *Penicillium crysogenum*.

En el film (BD_K₉₀) se observó a las cuatro semanas de incubación una manifestación de una cepa de hongos aéreos filamentosos de tonalidad pardo-verdosa, en avanzado estado de crecimiento. Se realizó su tipificación por taxonomía comparada en fuentes bibliográficas de micología clínica, pudiendo constatar que se trataba de la especie *Chaetomium globosum*, cepa no inoculada en este estudio, cuyo desarrollo se justifica por contaminación de la muestra.



Figura VI-18. Muestra (P_K₉₀), contaminada por la especie *Chaetomium globosum*. (MO) (X10)

Como se ha indicado previamente, no se observó germinación de esporas de ninguna de las estirpes inoculadas en (TMAs) con biocidas naturales en su formulación. La inexistencia de micelios indica la óptima actividad citotóxica de los aceites esenciales y extractos fluidos contra *Aspergillus niger* y *Penicillium crysogenum*.

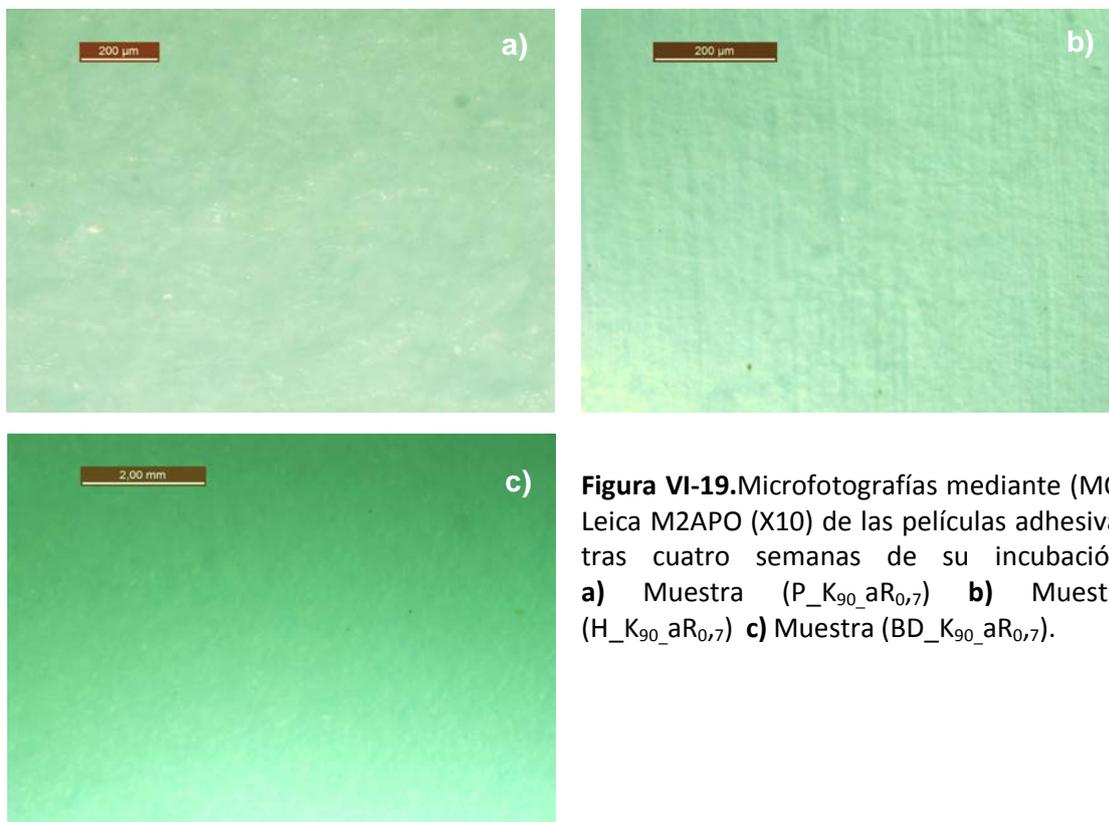


Figura VI-19. Microfotografías mediante (MO) Leica M2APO (X10) de las películas adhesivas tras cuatro semanas de su incubación. **a)** Muestra (P_K₉₀_aR_{0,7}) **b)** Muestra (H_K₉₀_aR_{0,7}) **c)** Muestra (BD_K₉₀_aR_{0,7}).

Esto apoya la teoría expuesta en el apartado III.3 *Aditivos conservantes*, donde se justifica que el contenido en componentes fenólicos de los aceites y extractos es el factor principal de sus propiedades antibacterianas. Tal es el caso del componente *Timol* identificado en un (44%) de la composición del (aT) empleado en este estudio, también del 1,8 *cineol* (45%) en el (aR) de las mixturas, o *Terpinen-4-ol* (47%) del (aAT).

Este es el primer estudio en CRBC en el que se demuestra la actividad antimicótica de los aceites esenciales y extractos fluidos, en la formulación de mezclas adhesivas atóxicas de contacto en intervención de pinturas sobre lienzo. Los resultados obtenidos son importantes si se tiene presente que las especies de *Penicillium crysogenum* y *Aspergillus niger* tienen gran capacidad para formar biopelículas de deterioro en pintura sobre lienzo, convirtiéndose en riesgo potencial para la correcta conservación de este tipo de obras.

VI.3 Valoración de las propiedades cohesivas y adhesivas.

VI.3.1 Ensayos mecánicos de las formulaciones. (Shear, cizalla)

El estudio cohesivo (*Shear*) de las películas adhesivas (TMAs) se realizó 24 horas después de su envejecimiento controlado, descrito en el apartado IV.6 *Envejecimiento acelerado*. Mediante este análisis se pudo valorar el grado de cohesión o fuerza interna de las muestras, y su estabilidad dimensional bajo un esfuerzo constante.

Los análisis que se realizaron en las películas adhesivas no se limitaron a la medición de la resistencia al despegado, sino que también se obtuvo información sobre su límite elástico bajo una carga continua, con el fin de poder predecir posibles defectos de fallo cohesivo derivados de su uso.

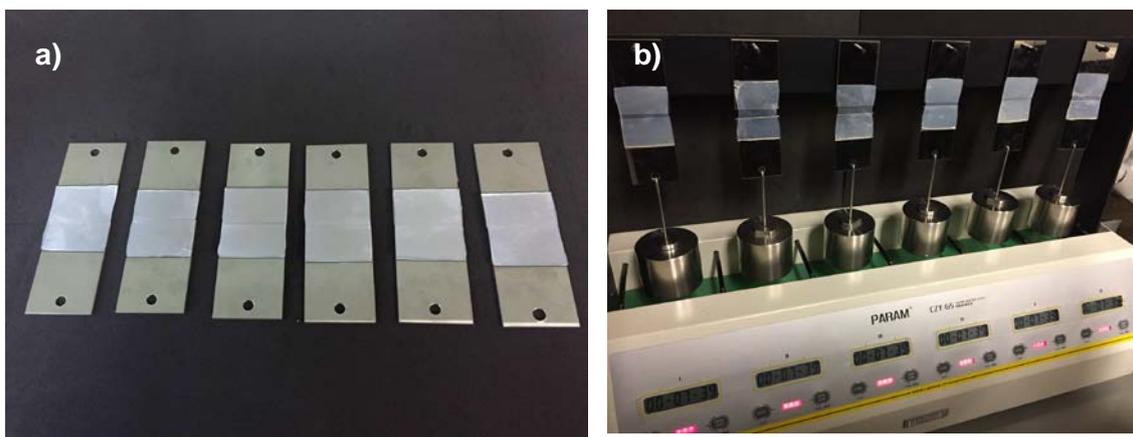


Figura VI-20. a) Preparación del muestreo antes del inicio del ensayo. b) Desarrollo del experimento de *Shear* de las probetas con (aAT) como aditivo conservante.

Tabla VI-5. Resultados del ensayo de cohesión y tiempos de resistencia cohesiva, antes y después del envejecimiento de los materiales. (Error experimental $\pm 0,5$).

MEZCLAS ADHESIVAS	Tiempo (min) (s)		MEZCLAS ADHESIVAS	Tiempo (min) (s)		MEZCLAS ADHESIVAS	Tiempo (min) (s)	
	Sin envej.	Envej.		Sin envej.	Envej.		Sin envej.	Envej.
(P_K ₉₀ aT _{0,7})	44'46"	59,55"	(H_K ₉₀ aT _{0,7})	60'03"	75'17"	(BD_K ₉₀ aT _{0,7})	75'13"	75'37"
(P_K ₉₀ aR _{0,7})	43'52"	58,41"	(H_K ₉₀ aR _{0,7})	61'47"	72,48"	(BD_K ₉₀ aR _{0,7})	75'36"	75'42"
(P_K ₉₀ aAT _{0,7})	45'58"	60,29"	(H_K ₉₀ aAT _{0,7})	61'56"	75,35"	(BD_K ₉₀ aAT _{0,7})	75'28"	75'31"

En el siguiente gráfico (**Figura VI-21**) puede observarse como en general las fuerzas de *Shear* de todas las uniones aluminio/TMA/aluminio analizadas, se muestran estructuralmente estables en cuanto a su cohesión y tenacidad. Estos aspectos son muy positivos en intervención del soporte textil en CRBC.

No obstante, debe destacarse el carácter más rígido de la película (BD) como polímero base. Estas muestras ofrecieron valores de módulo elástico superiores al resto, lo cual evidencia su mayor fuerza cohesiva molecular. De igual forma, presentaron una región de endurecimiento inducido por deformación, mostrando un peor comportamiento plástico que los films formulados mediante (P) y (H).

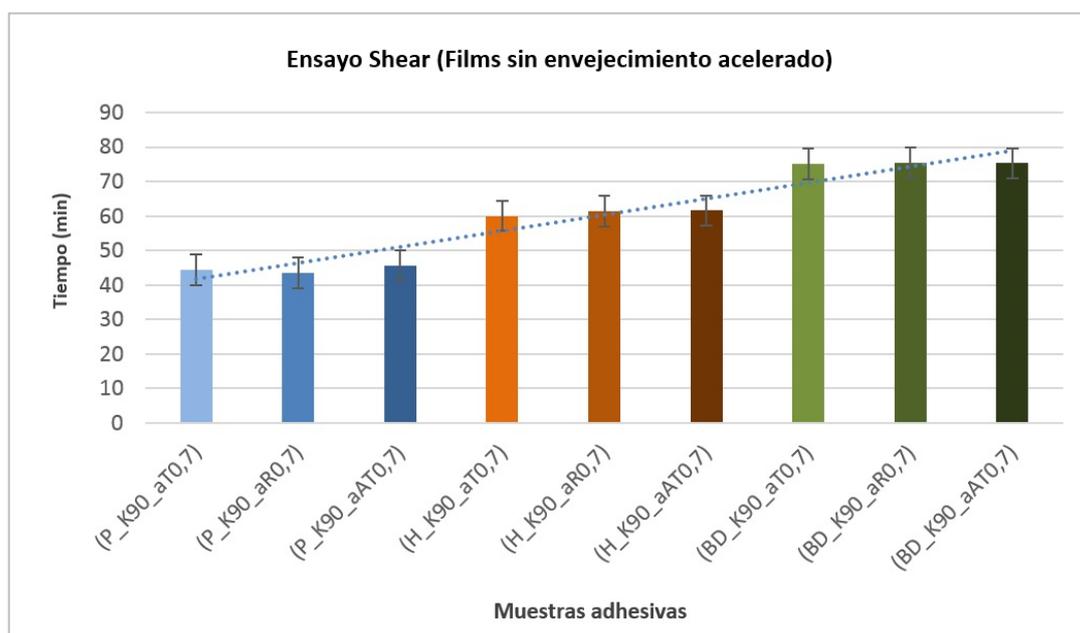


Figura VI-21. Diagrama de barras de los resultados de cohesión (*Shear*) de las formulaciones (TMA) sin envejecimiento acelerado.

Puede observarse el efecto plastificante que los aceites esenciales (aT), (aR) y (aAT) inducen en estas mezclas adhesivas, con valores de módulo de elasticidad muy semejantes entre sí. Estos cambios pueden ser indicativos de la desagregación de la estructura más o menos ordenada dentro del polímero (TMA), al aumentar el espacio intersticial entre las cadenas del adhesivo. A escala macroscópica esto podría paralelizarse con una reducción de la temperatura de transición vítrea de la formulación, volviéndose la mixtura más dúctil y blanda. Se trata de un factor positivo a tener en cuenta desde el punto de vista de la reología y la posterior reversibilidad de las uniones adhesivas.

Aún después del envejecimiento acelerado, la cohesión de los films se vio afectada levemente, presentando valores muy aceptables, pero inferiores a antes de su deterioro acelerado.

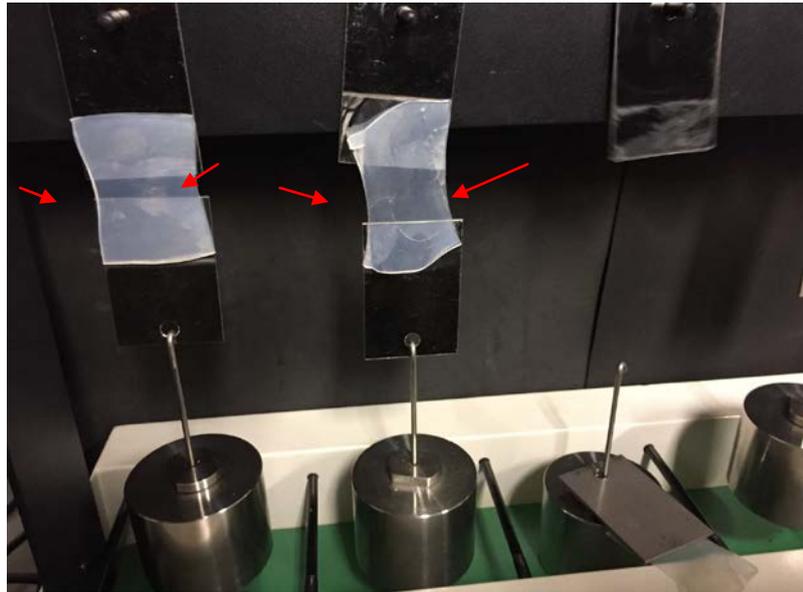


Figura VI-22. Proceso final del ensayo de Shear con estrechamiento longitudinal aparente en las muestras (H_K90_aAT0,7) por efecto Poisson.

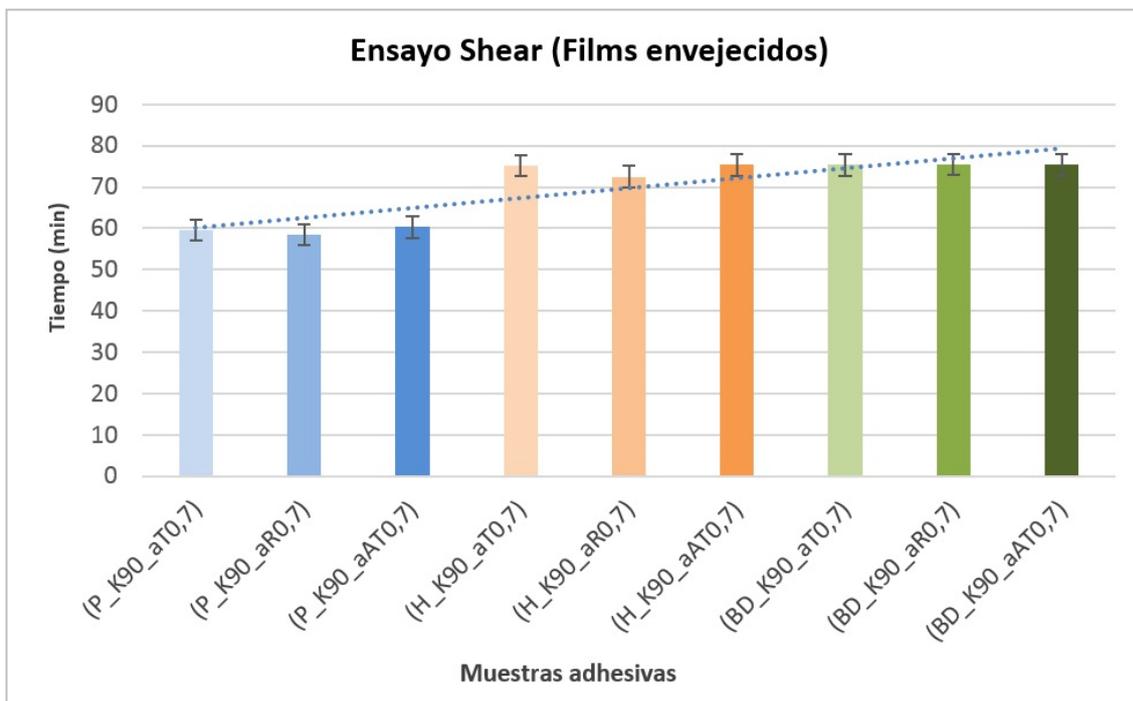


Figura VI-23. Diagrama de barras mostrando los valores del comportamiento cohesivo de las formulaciones (TMA) tras su envejecimiento.

La degradación térmica provocó una disminución del módulo elástico de las películas adhesivas, viéndose afectadas sus propiedades cohesivas y produciéndose fallo en las formulaciones (BD). Debe destacarse el aumento de la flexibilidad y de la fuerza adhesiva/cohesiva de las muestras en general (en un 5%), tras su envejecimiento acelerado.

En los films envejecidos, la región plástica exhibe una leve disminución, con rigidificación generalizada de las películas adhesivas. Se observó falta de cohesión en las películas (BD) con fallo cohesivo en (BD_K₉₀_aR₇) en el margen superior izquierdo de la muestra.

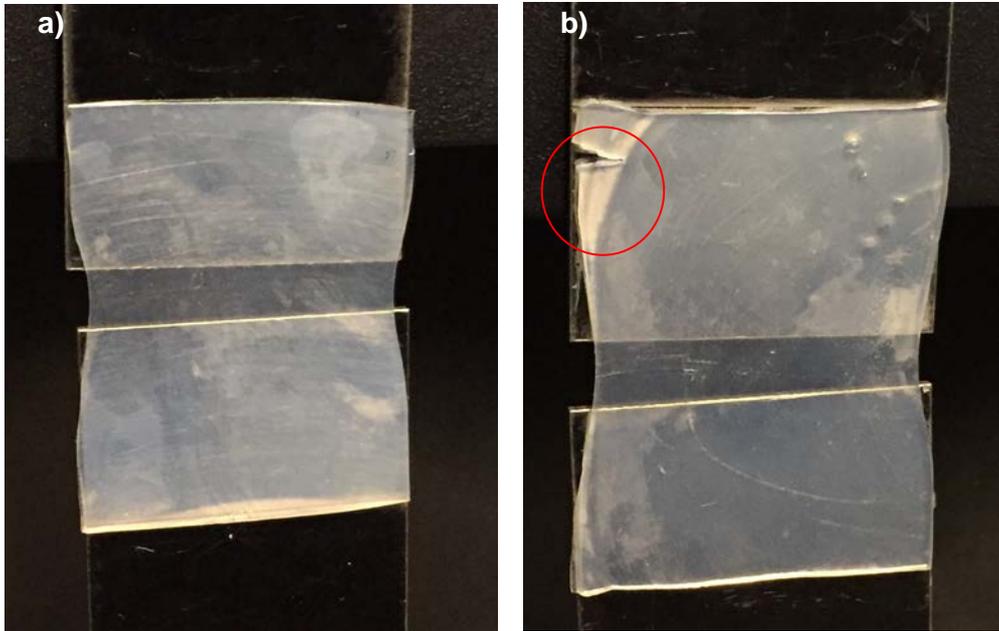


Figura VI-24. Distintas fases del ensayo de *Shear* con clara deformación longitudinal y adelgazamiento en regiones perpendiculares de los films. **a)** Película adhesiva (P_K₉₀_aR_{0,7}) a los 45' del inicio del ensayo. **b)** Muestra (BD_K₉₀_aR₇) con fallo adhesivo a los 55' del ensayo.

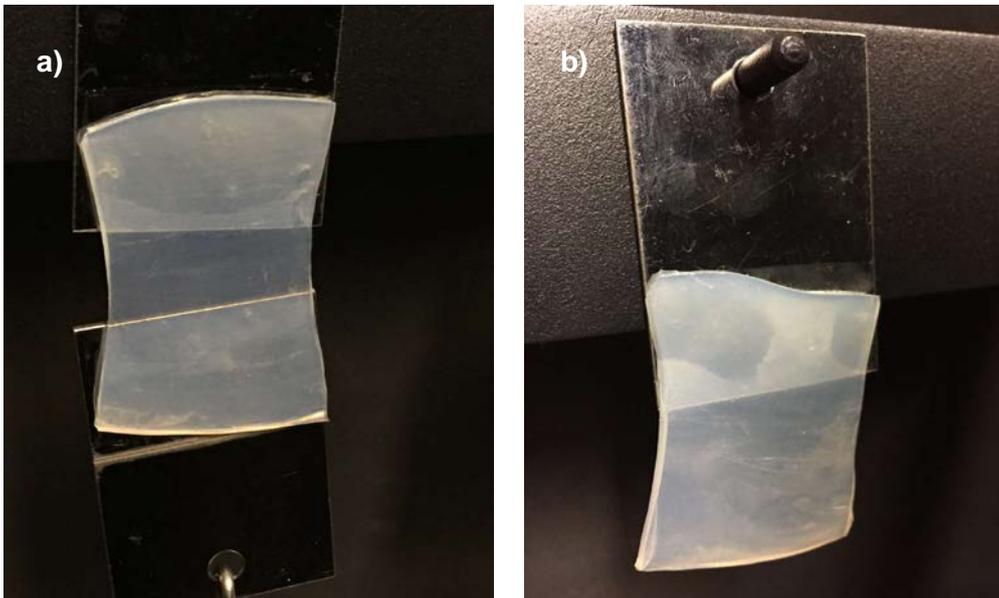


Figura VI-25. Valoración de los límites elásticos de las películas adhesivas. **a)** Muestra (P_K₉₀_aAT_{0,7}) a los 50' del inicio del ensayo con clara deformación por elongación. **b)** Film (H_K₉₀_aAT_{0,7}) tras fallo adhesivo a los 70'.

Como conclusión del ensayo de fuerza interna de los films, se pudo determinar que la adición de aceites esenciales en las mixturas (aT), (aR) y (aAT) promueve la formación de cadenas poliméricas más largas y algo más reticuladas, al favorecer la aparición de espacios intersticiales. Esto puede traducirse en consecuencia, en un aumento de la flexibilidad de la película a escala macroscópica. Por el contrario, la pérdida de moléculas de agua durante el envejecimiento acelerado, por contrastes acusados de temperatura y humedad, ha provocado la reducción de la plasticidad de las películas, aumentando su rigidez.

De igual forma, debe indicarse que ninguno de los films recuperó al 100% su forma inicial, poniendo en evidencia como se trataba en su totalidad de deformaciones permanentes. Las películas quedaron más estiradas longitudinalmente y estrechas en su parte central, derivado del efecto Poisson. Los experimentos de dureza °Shore A, descritos en el apartado VI.1 *Caracterización de las mixturas reformuladas mediante aditivos naturales*, apoyan de igual forma estos resultados sobre comportamiento plástico de los (TMAs) analizados.

Cizalla.

Mediante el análisis de cizalla se pudo conocer la respuesta de las películas adhesivas al ser sometidas a un esfuerzo biaxial de carga creciente hasta producir su rotura. Este estudio permitió observar como todas las muestras sufrieron deformación permanente, con un aumento en su longitud, y una disminución de sección entorno al 5%. Esta deformación se produjo de forma habitual en su parte central, una vez alcanzado el punto de máxima resistencia.



Figura VI-26. Estudio de cizalla de los films adhesivos mediante dinamómetro informatizado *Deben Gatan Microtest Tensile Tester* [C.2KN], con velocidad del motor de 0,5 mm/s.

Los films con polímero de base acrílica (P) mostraron una óptima tenacidad biaxial, con una resistencia a la tracción ligeramente superior a las de las películas de base vinílica (H). Los films con (BD) como polímero base en su composición, manifestaron un comportamiento menos dúctil y con límites elásticos inferiores al resto de las formulaciones. Puede deducirse que estas interacciones contribuyen a debilitar los enlaces iniciales entre las cadenas de las formulaciones adhesivas, resultando en una reducción de la rigidez.

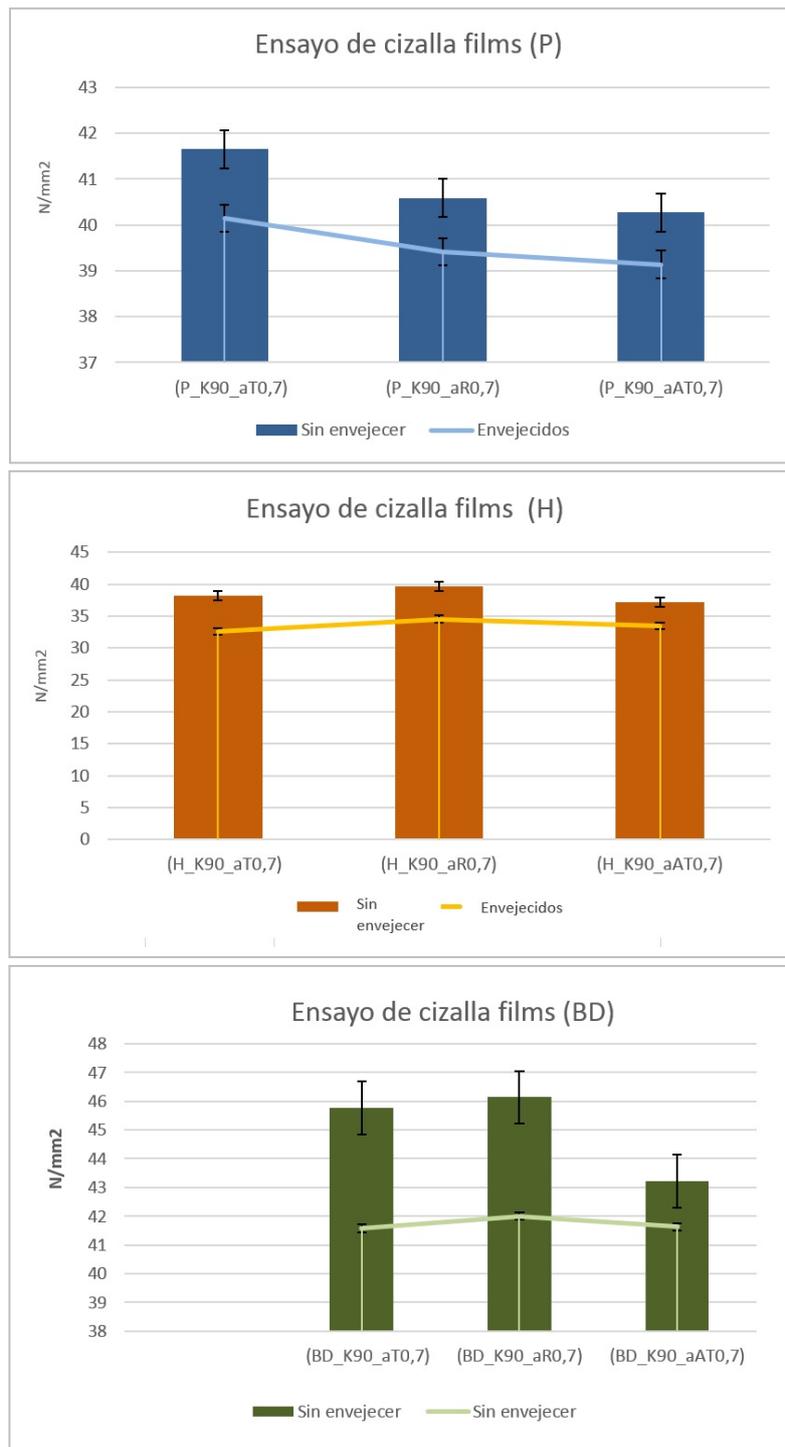


Figura VI-27. Resultados de los ensayos de cizalla de los films adhesivos antes y después de su envejecimiento acelerado.

En general, se observa cómo la adición de los conservantes (aR) y (aAT) modifica positivamente el comportamiento elasto-plástico de las mezclas con relación a su respuesta a los esfuerzos de cizalla aplicados. Esta pérdida de rigidez puede asociarse al efecto sinérgico de los compuestos monoterpénicos que presentan los aceites esenciales y extractos fluidos, que podrían formar enlaces de hidrógeno con los grupos etilacrilato (EA) y metilmetacrilato (MMA) de las resinas de tipo acrílico.

Al finalizar el ensayo de cizalla se pudo constatar que se trataron en su totalidad de deformaciones permanentes. Tras el esfuerzo de tracción ninguna de las muestras recuperó su longitud inicial, sólo recuperando una fracción de la deformación sufrida, lo que pone en evidencia el comportamiento reológico de las materias adhesivas.

En los gráficos de la **Figura VI-26**, se observa como las películas adhesivas adicionadas con los biopolímeros (aT) y (aR) ofrecen una respuesta elástica ligeramente inferior a las muestras con (aAT) como biocida.

Tras realizar el muestreo de las películas adhesivas, se procedió a valorar la resistencia a la tracción mediante cizalla de las uniones tela/TMA/tela con forma de halterio, descritas en el apartado IV.8. *Ensayos de cizalla simple*.

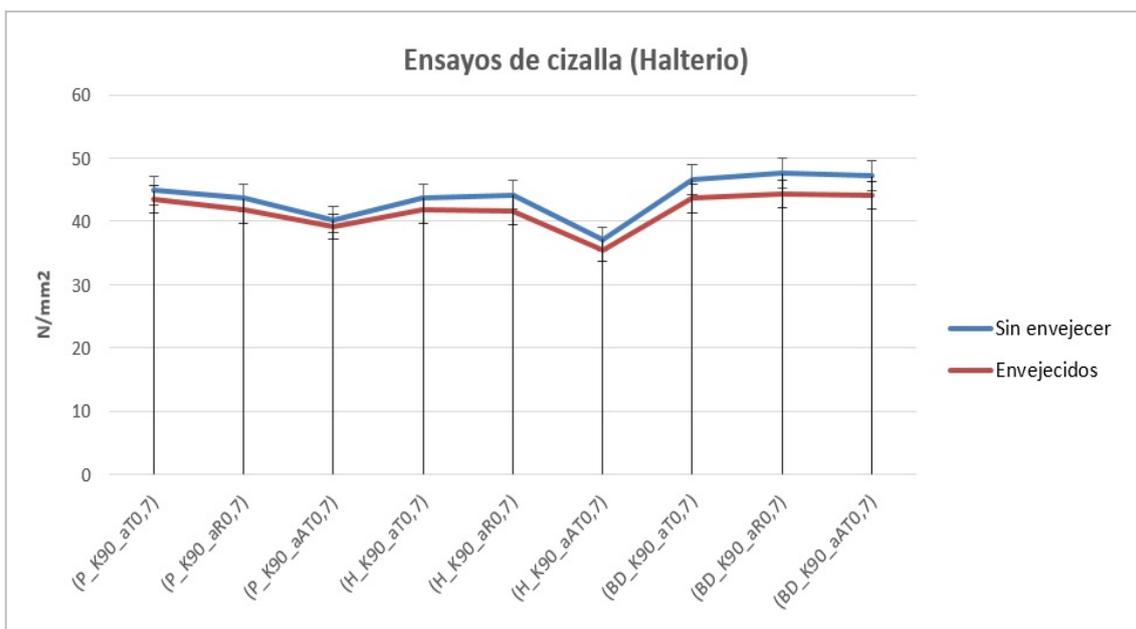


Figura VI-28. Resultados obtenidos del ensayo de cizalla con forma de halterio, de las probetas adhesivas tela/TMA/tela, antes y después de su envejecimiento acelerado.

De los resultados obtenidos, pudo observarse de nuevo, como los conservantes naturales (aT) (aR) y (aAT) actúan como plastificantes de las mixturas reorganizando la estructura del polímero. Su baja masa molecular (comparada con la del polímero base), ocupa los espacios intermoleculares existentes entre las cadenas de polímero, provocando una disminución del número de uniones intermoleculares.

Esto produce variaciones en el orden tridimensional molecular del (TMA), incrementando la distancia entre sus cadenas y en el denominado "volumen libre". Todo ello favorece la movilidad de las moléculas, reduciendo notablemente la rigidez del polímero y aumentando su capacidad de respuesta visco-elástica. Esto a su vez se traduce en la obtención de uniones adhesivas más maleables y fácilmente separables que los valores obtenidos en otros estudios que no contemplan su adición.

En la **Figura VI-28**, puede observarse como se produce una clara disminución de valores de resistencia a la tracción tras el envejecimiento acelerado de los materiales. Aún después de su deterioro, la adición de conservantes oleosos, mejora el flujo, la plasticidad y la flexibilidad de las mixturas, sin mostrar riesgo de contracción o rigidez excesiva, asociada al envejecimiento de las microestructuras de los materiales adhesivos de la formulación.

En los siguientes diagramas de curvas de esfuerzo-deformación queda manifiesto como los adhesivos preparados mediante emulsiones de biopolímeros muestran un comportamiento eminentemente plástico, antes y después de su envejecimiento acelerado.

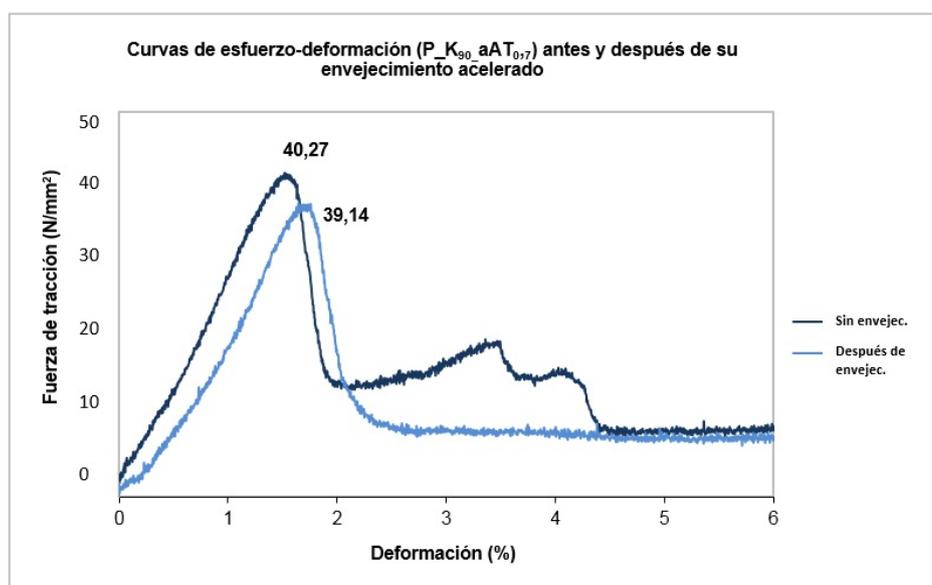


Figura VI-29. Curva esfuerzo-deformación de la película (P) con (aAT) como conservante.

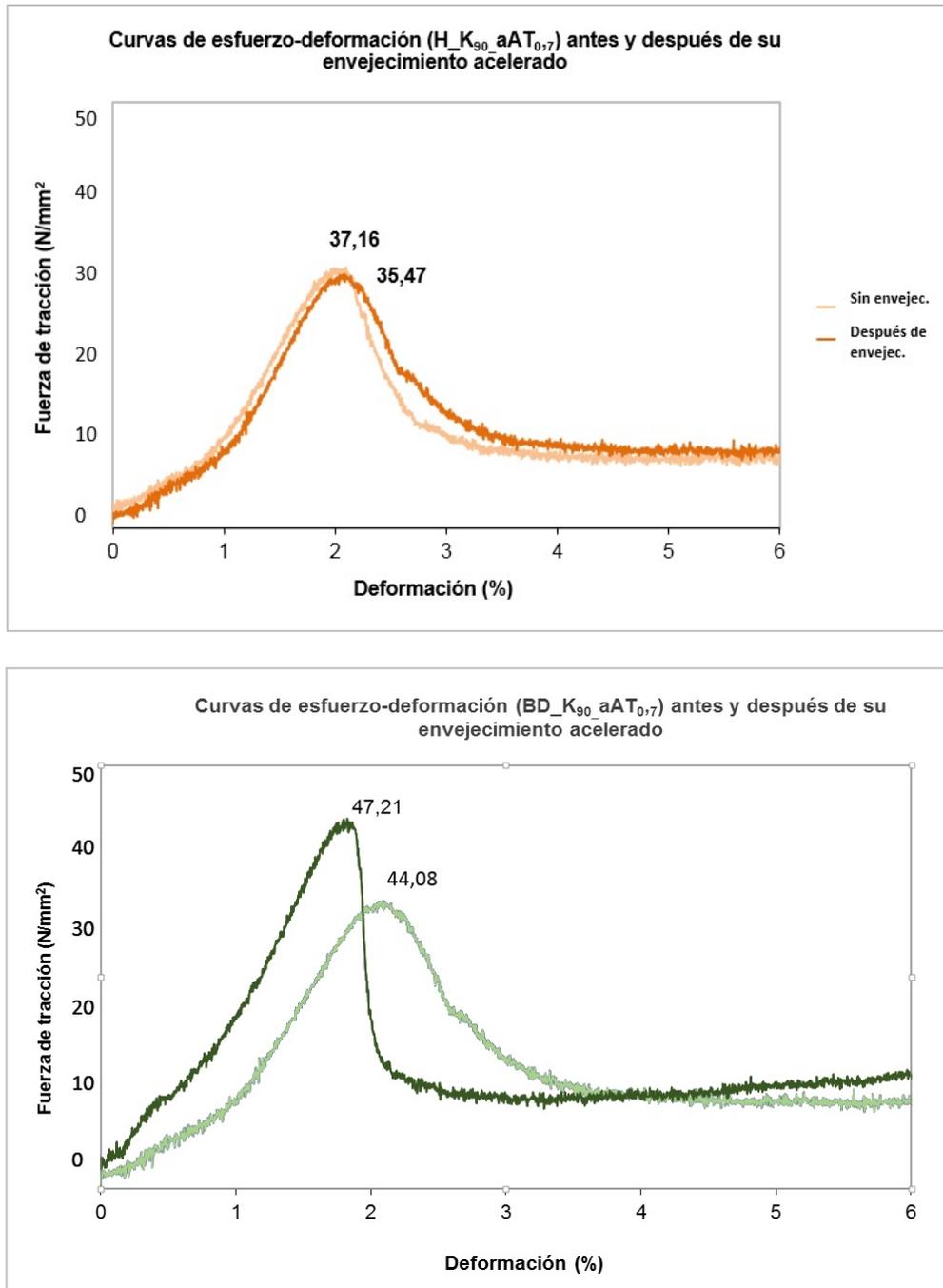


Figura VI-30. Curvas esfuerzo-deformación de las formulaciones (P), (H) y (BD) adicionadas con el conservante (aAT). Se puede observar como la región elástica se extiende hasta alcanzar el límite de proporcionalidad máximo, produciéndose finalmente la fractura de la probeta.

De modo general, cabe concluir que el ensayo mecánico de cizalla demuestra que las películas plastificadas mediante biopolímeros atóxicos como conservantes, no experimentan cambios significativos en sus propiedades mecánicas tras su envejecimiento acelerado. Se trata de un resultado favorable en conservación del Patrimonio, ya que demuestra que estas mixturas mantienen su estabilidad a largo plazo.

De todas las mezclas analizadas, el polímero base (H) es el que ha mostrado una mayor estabilidad y mejor comportamiento visco-elástico en los ensayos de cizalla. Posteriormente se sitúan las mezclas adhesivas formuladas mediante (P) y (BD), con propiedades óptimas desde el punto de vista de la adhesión y adhesivos en intervención de pinturas sobre tela, pero con peor respuesta que las aportadas por la resina vinílica.

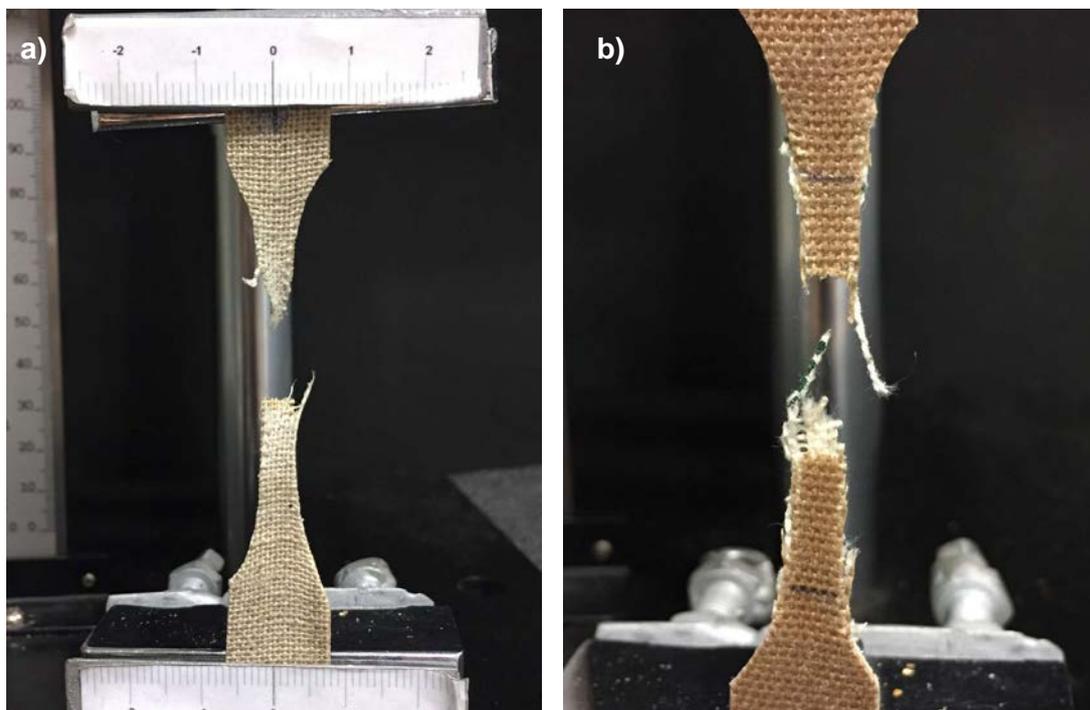


Figura VI-31. Ensayo de cizalla con las muestras seccionadas con forma de *halterio*, tras su envejecimiento. Puede observarse la zona central de rotura de la probeta, al alcanzar su tensión máxima. **a)** (P_K₉₀_aR_{0,7}) (38,42 N/mm²), **b)** (H_K₉₀_aR_{0,7}) (36,54 N/mm²).

En ningún caso se ha observado fallo de sustrato (de la tela original), rompiendo siempre antes la tela de refuerzo que la simulación de obra pictórica. Todas son por tanto (en mayor o menor grado), uniones adhesivas deseables desde el punto de vista de la intervención restaurativa de pinturas sobre tela.

VI.3.2 Pruebas de pegajosidad y resistencia al despegue. (Rolling ball, pelado en T)

En el ensayo de pegajosidad o análisis del *tack* mediante *Rolling ball* participan numerosos parámetros estructurales de las películas adhesivas, como su química superficial, la geometría de la superficie de la muestra y el entrecruzado de las cadenas poliméricas, y de los componentes de la formulación adhesiva, siendo determinantes el tiempo y la presión de contacto que se ejerza entre las superficies a unir.

Los estudios de pegajosidad se centran en su mayoría en el ensayo de adhesivos sensibles a la presión, no existiendo documentación específica sobre ensayos y análisis en adhesivos de contacto (EVA). Estos análisis nos han permitido poder determinar el comportamiento de las formulaciones (TMAs) diseñadas, en cuanto a su tiempo de reticulación o cristalización, *en pro* de obtener uniones tela/adhesivo/tela adecuadas.

Mediante el ensayo de pegajosidad realizado con el método de la bola de acero, se pudieron establecer conclusiones determinantes sobre la capacidad adhesiva de las películas al alcanzar su *tack*, en función al tiempo y distancia de rodaje recorrido por la bola. El ensayo se realizó 24 horas después del envejecimiento acelerado de las muestras, tal y como se ha descrito en el apartado IV.9 *Pegajosidad: Método de la bola de acero*. (Desvío de precisión $\pm 0,5$).

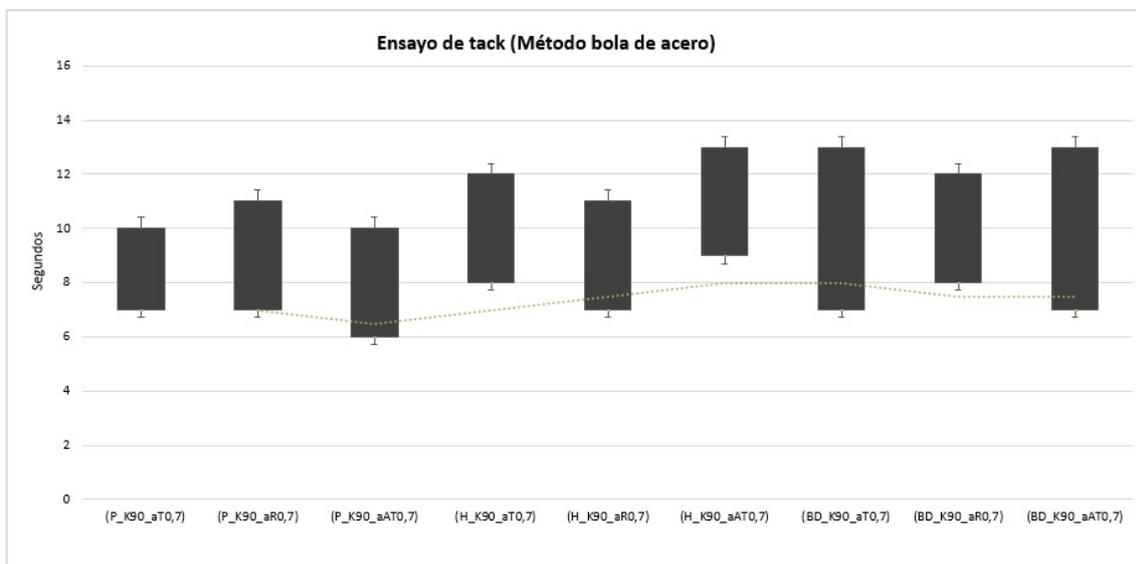


Figura VI-32. Resultados del ensayo de pegajosidad que reflejan la media de los tres recorridos por la bola de acero en el film adhesivo una vez regenerado. (inicial, a los 30'' y a los 60'').

La bola de acero recorrió en todas las películas adhesivas la totalidad de la superficie de la muestra, hasta llegar al final. Si bien la pegajosidad de las películas adhesivas fue mayor en las mixturas con (ae) en su composición. Esto queda relacionado con los compuestos terpenoides presentes en este tipo de biopolímeros, donde estructuras químicas alifáticas y cicloalifáticas tienen una función claramente tackificante.

Las moléculas de estos compuestos se distribuyen entre las cadenas del polímero, contribuyendo a la mejora de sus propiedades físico-químicas, al formar microdominios compatibles con los componentes de la mixtura.

El adhesivo (BD) es el que ha mostrado mayor resistencia a la separación de la bola de acero durante su recorrido, en cualquiera de los tres tiempos de medición realizados. La resina (P) es el material que aún presentando una pegajosidad aceptable, muestra valores inferiores con relación al resto.

Ensayo de pelado en 'T'.

Debe tenerse en cuenta que el ensayo de Pelado en *T* se realizó sin la regeneración previa de los adhesivos, con el fin de obtener datos de adhesión máxima.

Se obtuvieron resultados de la fuerza al pelado promedio, hasta alcanzar la carga de rotura o fuerza máxima de las uniones tela/TMA/tela. La longitud de ensayo de despegue fue de un mínimo de 15 mm, no considerando los 10 mm iniciales de pelado.

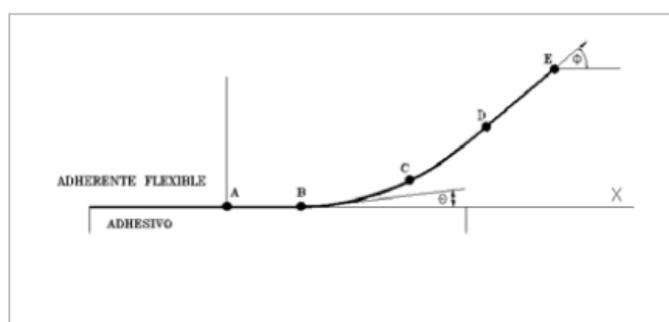


Figura VI-33. deformación

deformación del adherente durante el ensayo de pelado. [PARDO, D. 2006]

Curva de esfuerzo idealizada de la

Tabla VI-5. Resultados obtenidos del ensayo de pelado en *T* de las uniones tela/TMA/tela diseñadas, antes y después de su envejecimiento acelerado. (Error experimental ± 1).

MEZCLAS ADHESIVAS	(F)rotura (N)		MEZCLAS ADHESIVAS	(F)rotura (N)		MEZCLAS ADHESIVAS	(F)rotura (N)	
	Sin envej.	Envej.		Sin envej.	Envej.		Sin envej.	Envej.
(P_K ₉₀ _aT _{0,7})	59,64	46,12	(H_K ₉₀ _aT _{0,7})	60,35	53,52	(BD_K ₉₀ _aT _{0,7})	65,36	58,53
(P_K ₉₀ _aR _{0,7})	55,43	47,98	(H_K ₉₀ _aR _{0,7})	62,97	55,86	(BD_K ₉₀ _aR _{0,7})	66,40	60,76
(P_K ₉₀ _aAT _{0,7})	58,83	46,57	(H_K ₉₀ _aAT _{0,7})	62,13	54,43	(BD_K ₉₀ _aAT _{0,7})	64,75	58,92

Como puede observarse, el 90% de las fuerzas de *pelado* de las uniones tela/TMA/tela analizadas son óptimas desde los parámetros postulados en intervención estructural del soporte textil en CRBC al no superar 70 N de resistencia a la tracción.

De forma general en todos los refuerzos, la aplicación de tensión inicial ha provocado una deformación elástica conjunta de todos los sustratos participantes en la adhesión (tela de refuerzo, adhesivo y probeta de simulación pictórica), siendo una relación directa entre fuerza y deformación, relacionados por el módulo de elasticidad o de Young.

Las uniones realizadas con (BD) como polímero base, son las que muestran mayores fuerzas de pelado en T, antes y después de su envejecimiento, [(BD_K₉₀_aR_{0,7}) con 66,40 N/mm² y 60,76 N/mm². Aunque no llegan a producir fallo de sustrato, aportan los valores más elevados de, siendo un factor negativo desde el punto de vista de la reversibilidad, en comparación con el resto de mixturas testadas.

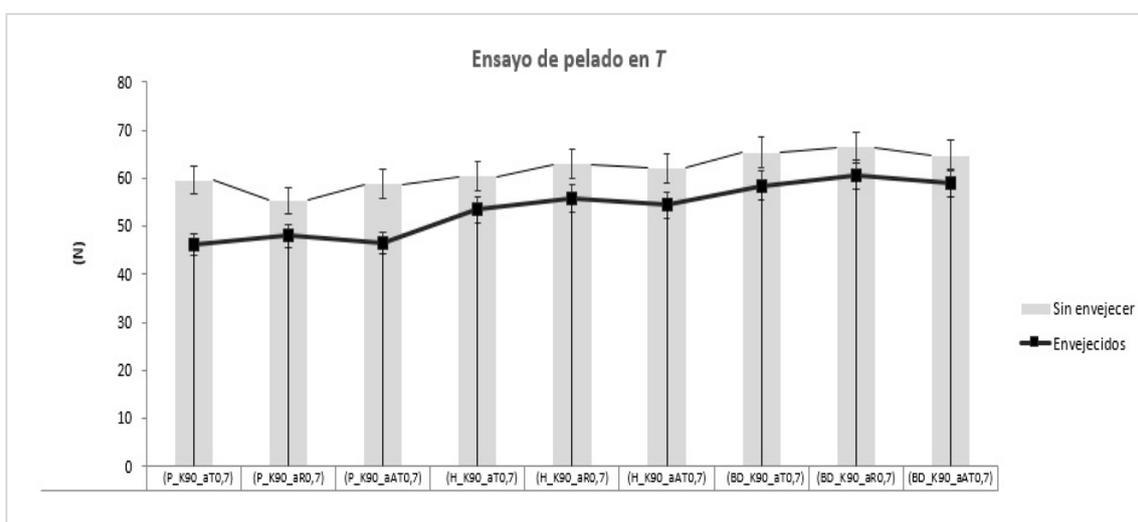


Figura VI-34. Valores de fuerza de pelado de uniones tela/TMA/tela antes y después de su envejecimiento acelerado.

Las uniones realizadas con el compuesto vinílico (P) son las que han mostrado los valores de resistencia al despegado más bajos, [(P_K₉₀_aR_{0,7}) con 55,43 N/mm² y 47,98 N/mm²]. A continuación se encuentran las uniones realizadas con las formulaciones acrílicas (H), [(H_K₉₀_aT_{0,7}) con 60,35 N/mm² y 53,52 N/mm²] estando ambas dentro de los parámetros estipulados para ser empleadas en intervenciones de refuerzo estructural de pinturas sobre lienzo.

En general, las uniones lienzo/TMA/adhesivo realizadas con el polímero base (BD) presentan elevadas fuerzas de pelado en T , en contraposición a las uniones realizadas con las mixturas (P) y (H) más dúctiles y fáciles de separar. Estas tendencias en las fuerzas de pelado se deben al aumento de la cristalinidad de las mezclas adhesivas y la acentuación del contenido de los segmentos cristalinos o duros de la formulación, provocado por los biopolímeros oleosos empleados como conservantes.

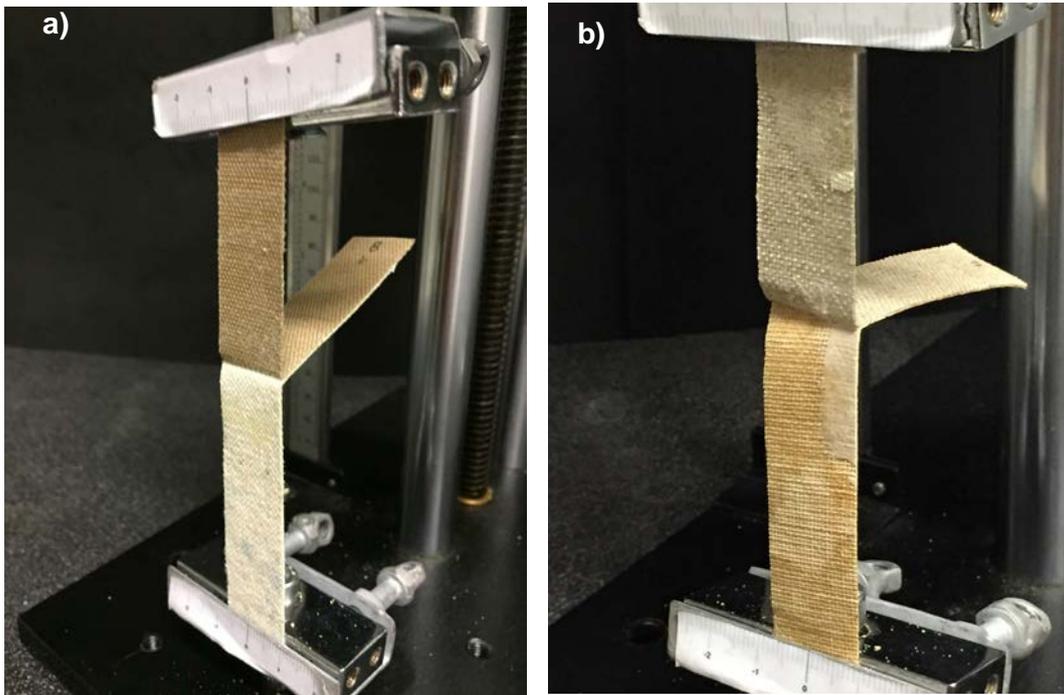


Figura VI-35. Proceso del ensayo de pelado en T de (BD_K₉₀_aT_{0,7}) antes de envejecer (a) y después de su envejecimiento (b). Puede verse como en la muestra b) se produce fallo adhesivo.



Figura VI-36. Detalle de la fuerza de pelado de la probeta (P_K₉₀_aT_{0,7}) durante el desarrollo del ensayo.

Se ha podido observar como la adición de biocidas oleosos mejora las propiedades adhesivas de las mixturas al imprimirles una mayor ductilidad y plasticidad. Son los flavonoides, aldehídos aromáticos y triglicéridos fenólicos, existentes en la composición de los (ae) empleados, algunos de los agentes que favorecen este comportamiento de acentuación de la elasticidad y maleabilidad de las mezclas adhesivas diseñadas.

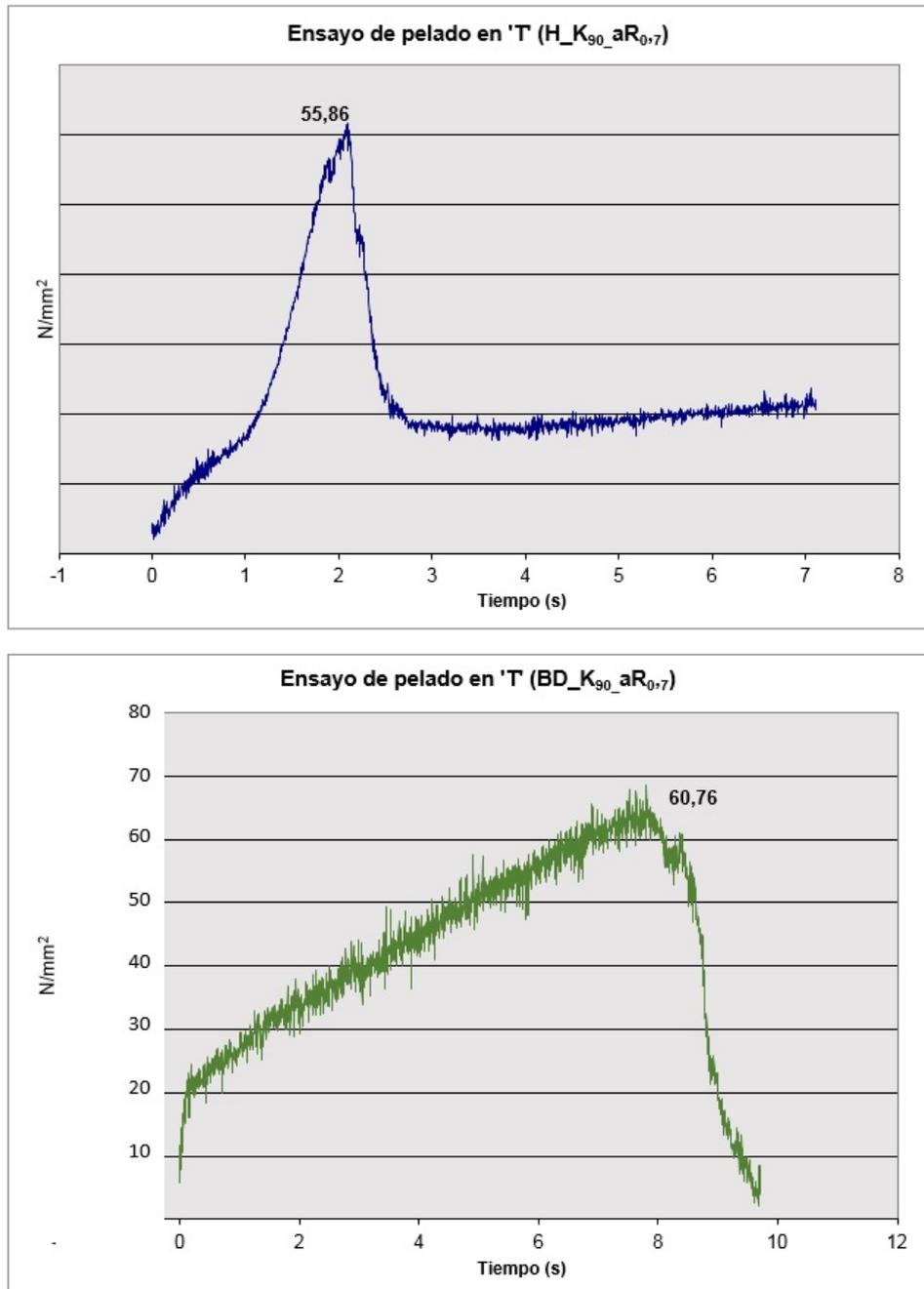


Figura VI-37 Diagramas de la curva de despegado de las dos muestras que aportaron los valores más altos y más bajos de resistencia máxima tras el ensayo de pelado en *T*.

VI.4 CONCLUSIONES DE LA FASE II DE ANÁLISIS.

Los resultados obtenidos, confirman que las formulaciones de adhesivo diseñadas con biopolímeros oleosos en su composición, presentan unas propiedades químico-físico-mecánicas satisfactorias, manteniéndose estables a largo plazo, tras exposiciones acusadas de humedad relativa y temperatura.

El envejecimiento acelerado no ha producido cambios de consideración en la serie de películas adicionadas con aceites esenciales, tal y como puede observarse en las curvas esfuerzo-deformación. Estas formulaciones (TMAs) exhiben un comportamiento eminentemente plástico, frente a la mayor rigidez presentada por los films con extractos naturales como conservantes.

Las películas adhesivas del polímero vinílico (H) son las que muestran un comportamiento plástico con valores de módulo de elasticidad ligeramente superior al de las probetas de resinas acrílicas (P) y al preparado comercial (BD), independientemente del biocida empleado.

En lo referente al análisis morfológico de los films mediante (MO) debe remarcarse que la adición de cualquiera de los tres biocidas oleosos testados en este estudio no provoca oscurecimiento acusado de los films. La estructura de las películas observadas es homogénea, únicamente presentando problemas por macroagregaciones de espesante en las mezclas con polímero base (BD).

En cuanto a los resultados cualitativos de crecimiento de colonias, debe indicarse que no se perciben cambios estructurales en las mixturas adhesivas inoculadas en medios biológicos de tipo fúngico, por lo que la actividad antimicótica de los biopolímeros (ae) puede ser determinada.

Las curvas esfuerzo-deformación obtenidas de las películas adhesivas antes y después de su envejecimiento presentan la forma típica de adhesivos sintéticos (EVA), con una región elástica que se extiende hasta alcanzarse el límite de proporcionalidad tras lo cual se produce la fractura de la probeta.

También ha podido constatararse en los ensayos mecánicos de cizalla y pegajosidad, y en el ensayo de pelado en T que la adición de agentes biocidas oleosos acentúa la capacidad plástica

de las mixturas. El conservante se distribuye entre las cadenas de polímero formando microdominios que contribuyen a la mejora de las propiedades físico-mecánicas de los (TMAs) formulados.

Como conclusión final del ensayo mecánico de tracción, se puede confirmar que las películas que contienen en su formulación (aAT) y (aT) como conservantes atóxicos, no experimentan cambios significativos en sus propiedades mecánicas tras su envejecimiento acelerado. Se trata de un resultado favorable al demostrar la estabilidad y vida útil de estas formulaciones adhesivas a largo plazo.

Finalmente, se puede concluir indicando que las formulaciones con (H) y (P) como polímeros base (por ese orden), adicionadas con los conservantes naturales (aAT) y (aR), muestran excelentes niveles de interacción plástica, física y mecánica en su capacidad de adherencia entre sustratos textiles, lo que les confiere un alto grado de confiabilidad al ser empleados como materiales base para la formulación de TMAs atóxicos en restauración de pinturas sobre lienzo.

(VII)

CONCLUSIONES
finales.

7. Conclusiones finales.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las dos fases experimentales, y la discusión de los mismos, se establecen las siguientes conclusiones:

ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL. (FASE I DEL ESTUDIO)

En la primera fase de ensayo de los materiales pudo determinarse como la adición de hidroxipropilcelulosa (HPC-H) como espesante mejora las propiedades filmógenas de las mezclas adhesivas, con respecto a la adición de metilhidroxietilcelulosa (MHEC). Las mezclas adhesivas espesadas con Klucel-G® muestran características tixotrópicas mejores frente a los valores aportados por Tylose MH300P®.

En lo referente a los resultados de conductividad, Beva-Gel® y Lineco® son los materiales con valores de pH no adecuados para ser empleados en intervención de pinturas sobre lienzo. Aunque son compuestos que actualmente se utilizan como adhesivos en intervención del soporte textil de pinturas, no se recomienda su empleo por los factores negativos de acidificación y dureza que muestran, y los deterioros añadidos que estos aspectos pueden provocar en las obras.

Atendiendo a las características de ductilidad de los materiales adhesivos, es la resina Hewit M218® (H) la que aporta valores de resistencia al punzado más bajos con y sin la adición de espesantes, [(H) valores de Shore A de 30 unidades]. De nuevo, los adhesivos Beva-Gel® y Lineco® son los que han manifestado un comportamiento más rígido y valores de cristalización excesivamente elevados, [(BG) valores de Shore A de 65,3 unidades; (L) valores de Shore A de 50 unidades]. En el resto de formulaciones, la adición de espesantes acentúa ligeramente la dureza, nunca superando el 5% del valor inicial.

En general, todas las muestras analizadas en la primera fase experimental no manifestaron diferencias acusadas en su comportamiento termogravimétrico, con oscilaciones muy pequeñas entre la masa inicial y final, nunca superiores al 1%.

FASE II DEL ESTUDIO: INCLUSIÓN DE ADITIVOS 'BIO' EN LAS MEZCLAS.**Estudios de caracterización estructural.**

El envejecimiento acelerado provoca una acidificación en todos los TMA's formulados, que se ve atenuada con la adición de los biocidas oleosos y los extractos fluidos. No obstante, un 98% de las mezclas adhesivas se mantienen dentro de los rangos exigidos en intervenciones restaurativas del soporte textil (valores de pH de 5-9), ninguna superando los valores de pH 8 tras la adición de biocidas. Excepcionalmente, las muestras que contienen en su composición aceite o esencia de tomillo, muestran los valores de acidez más elevados, en cualquiera de las mixturas analizadas antes y después de su envejecimiento acelerado. Los valores de acidez disminuyen en el orden: [(P_K_{90_aT}_{0,7}) > (H_K_{90_aT}_{0,7}) > (BD_K_{90_aT}_{0,7})]

El aporte de conservantes oleosos ha favorecido la disminución de la resistencia a la penetración en todas las mixturas, si bien, el grado de dureza ha mostrado tendencia ascendente en todos los TMA's tras el envejecimiento acelerado, manifestándose más rígidas y cristalizadas, tras la degradación producida de los segmentos cristalinos de las formulaciones debido a la reorganización de las cadenas poliméricas durante el proceso de degradación controlada.

Las películas adhesivas aditivadas con aceites esenciales como biocidas muestran mayor ductilidad que los mismos materiales con extractos fluidos como conservantes. Esto explica la fase continua que forman los segmentos amorfos de los polímeros en las mixturas, quedando menos definidos los segmentos cristalinos. Además, (aAT) es el conservante que ha proporcionado mayor plasticidad a todas las formulaciones, seguido de (aR).

Mediante el análisis con (DSC), se evidencia como los tres adhesivos base (P), (H) y (BD) muestran temperaturas de transición vítrea muy semejantes (en torno a -60°C). Mientras que (H) no presenta fusión, (BD) muestra un pico exotérmico acusado, derivado de la cristalización de los segmentos blandos del acetato de polivinilo de su composición.

En cuanto a las propiedades térmicas (TGA), la adición de los biocidas analizados no modifica la distribución entre segmentos duros y blandos de la formulación, existiendo buenas interacciones entre todos los componentes de la mezcla adhesiva. La pérdida de la masa inicial transcurre durante los primeros 15' de calentamiento, lo cual indica la sensibilidad de estas

mezclas adhesivas a temperaturas entre 15 y 20 °C. Las muestras aditivadas con aceites esenciales como biocidas muestran leves modificaciones en su masa, proporcionando propiedades barrera en las películas adhesivas, siendo un factor positivo a tener en cuenta.

Por el contrario, las formulaciones con extractos fluidos como conservantes naturales se muestran más inestables, con capacidades de absorción de humedad mayores que las mixturas con aceites esenciales como biocidas. En este caso, todas las películas con extractos fluidos han mostrado una ligera disminución de la permeabilidad y un aumento de la absorción de agua.

Actividad antimicótica de los conservantes analizados.

El empleo de aceites esenciales como conservantes en intervención de pinturas no debe realizarse de forma sistemática, ya que su uso como biocidas exige un profundo análisis que permita conocer su comportamiento a corto y largo plazo, con el fin de evitar riesgos asociados a su empleo en la Conservación del Patrimonio.

Las sustancias conservantes oleosas deben ser quimiotipadas, de tal forma que se garantice su calidad. Debe advertirse que ningún aceite esencial es universalmente efectivo contra todos los microorganismos, por lo que siempre existirá un factor de riesgo contaminante. Este aspecto deberá minimizarse seleccionando el biocida más adecuado en función al tipo de formulación adhesiva a conservar.

El objetivo de un biocida atóxico debe responder al doble criterio de eficacia e inocuidad, de tal forma que no permita el desarrollo de microorganismos en la mezcla adhesiva, sin modificar sus propiedades iniciales, pero que a su vez tenga características atóxicas y eco-amigables. Los sistemas adhesivos con (aR) y (aAT) han proporcionado los valores más adecuados en cuanto a estabilidad físico-química, debiendo destacarse la mixtura (H_K₉₀_aAT_{0,7}) como la más eco-amigable y compatible con los polímeros adhesivos, frente a (P_K₉₀_aAT_{0,7}) y (H_K₉₀_aR_{0,7}).

En cuanto a la citotoxicidad de los conservantes analizados, debe decirse que la actividad antimicrobiana de los aceites esenciales analizados está estrechamente ligada a su composición química. Es su composición en fenoles y terpinenos lo que potencia su efectividad como conservantes naturales de las mixturas adhesivas formuladas en este trabajo.

La segunda fase de la investigación, pone en evidencia como los biocidas orgánicos analizados tienen gran potencial como conservantes en formulaciones de TMAs en restauración de pinturas sobre tela. Se destaca la fuerte actividad antimicótica del aceite esencial de árbol del Te, rico en terpinenos y limonenos, frente al resto de bioconservantes analizados, por lo que la actividad antimicótica de los biopolímeros (ae) puede ser determinada.

No se recomienda la combinación de dos o más conservantes, con el fin de respetar la acción fúngica y bacteriológica de cada uno de ellos, y evitar reacciones químicas no deseables en las obras pictóricas.

Valoración de las propiedades cohesivas y adhesivas.

En el estudio cohesivo (*Shear*) de las películas adhesivas, un 98% de las formulaciones han superado correctamente el ensayo, con valores de resistencia muy adecuados en CRBC de pinturas sobre tela, superando los 75' de unión. El efecto plastificante de los tres aceites esenciales (aT), (aR) y (aAT) en las películas adhesivas analizadas, aportan datos de elasticidad muy semejantes entre sí.

Tras el envejecimiento acelerado, los films manifestaron una disminución del módulo elástico, viéndose afectadas sus propiedades cohesivas y produciéndose fallo adhesivo en las formulaciones (BD), mostrando peor comportamiento plástico que los films formulados mediante (P) y (H). Esto puede relacionarse con su adecuación para ser empleados como adhesivos en intervención del soporte textil.

El polímero base (H) es el que ha mostrado una mayor estabilidad y mejor comportamiento visco-elástico en los ensayos de cizalla. Posteriormente se sitúan las mezclas adhesivas formuladas mediante (P) y (BD) con fuerzas de tracción más elevadas, debidas al aumento de la cristalinidad de las mezclas adhesivas y la acentuación del contenido de los segmentos duros de las formulaciones tras su envejecimiento.

El 90% de las fuerzas de *pelado* de las uniones tela/TMA/tela analizadas son óptimas desde los parámetros postulados en intervención estructural del soporte textil en CRBC al no superar 70 N de resistencia a la tracción. Solo las uniones realizadas mediante (BD) muestran fallo de sustrato, con los valores de *pelado* más elevados (BD_K₉₀_aR_{0,7}) - 66,40 N/m.

De las nueve formulaciones que se han desarrollado en esta investigación doctoral, se considera que por sus características de comportamiento elastoplástico y estabilidad desde el punto de vista de la resistencia antimicótica, las más idóneas para ser aplicadas como adhesivos de refuerzo estructural en uniones tela/TMA/tela, son las mezclas (H_K₉₀_aAT_{0,7}) y (P_K₉₀_aAT_{0,7}), por este orden.

De esta investigación se desprende como los conservantes empleados en la actualidad de fuerte carácter carcinógeno en mezclas adhesivas (TMAs) pueden ser sustituidos por sustancias naturales de base oleosa. Se trata de sustancias biodegradables, con índices de toxicidad casi nulos, y con comportamiento biocida de alto nivel ante agentes patógenos de tipo bacteriológico y fúngico, con óptima actuación contra *Aspergillus niger* y *Penicillium crysogenum*.

Líneas futuras de estudio.

El éxito de una unión adhesiva en pintura sobre tela depende aún hoy en día en exceso del *modus operandi* del restaurador. Deberían desarrollarse procesos de mecanizado en la fase de aplicación del adhesivo (como herramienta de homogeneización y control del espesor de la capa), y también en la determinación del *tack*, que depende en gran medida además de la mezcla adhesiva y del entorno ambiental de trabajo del restaurador.

Se plantea como continuación de este estudio, profundizar en la formulación de mezclas adhesivas con liberación controlada de compuestos antifúngicos activos desde las matrices poliméricas del adhesivo, tal y como se está empezando a desarrollar actualmente en medicina, con la liberación de fármacos de forma retardada.

(VIII)

Bibliografía.

AAVV. *Synthetic materials used in the conservation of cultural property.* Roma: ICOM, 1963.

AAVV OECD *Environment Monograph* 81. UNEP IE/PAC, 1994.

AAVV (1998) *La relación entre la biodegradación y los residuos plásticos.* En: *Boletín Técnico informativo*, nº8. Centro de Formación y Comisión Técnica Plastivida (Argentina) p. 1-19.

AAVV (2001) Real Decreto 374/2001 de 6.4. (M. Presid., B.O.E 1.5.2001). *Protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo.* Madrid: Ministerio de Empleo y Seguridad social.

AAVV (2005) REGLAMENTO (UE) 1119/2014 Modifica el anexo III del Reglamento (CE) no 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo relativo a los límites máximos de residuos de cloruro de benzalconio y cloruro de didecildimetilamonio en determinados productos. Diario Oficial de la Unión Europea.

AAVV Règlement (UE) n o 487/2013 de la Commission du 8 mai 2013 modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement (CE) n o 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges.

AAVV (2016) *Límites de exposición profesional para los agentes químicos en España.* Madrid: Instituto Nacional de seguridad e higiene en el trabajo.

AAVV. *Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles : Contribution pour l'évaluation de la sécurité des produits cosmétiques contenant des huiles essentielles.* Pharmacopée européenne. Paris: Agence Française de sécurité sanitaire des produits de Santé, 2008.

AAVV. *Formulario médico farmacéutico.* Sao Paulo: PharmaBooks, 2010

ADELANTADO, C.; ACERO, X. *Et al.* "Evaluación de la capacidad de cepas de Bacillus Subtilis de degradar sustratos celulósicos", en *II Congreso del GEIIC.* Barcelona: Museo Nacional de Arte de Cataluña, 2005.

AIT-OUAZZOU, A.; LORAN, S.; BAKKALI, M. ; LAGLAOUI, A. ; ROTA, C. ; HERRERA, A. ; *Et al.* Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils of Thymus algeriensis, Eucalyptus globulus and Rosmarinus officinalis from Morocco. En: *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91. 2011.

ALI, R.M.; SAMAH, Z.A., MUSTAPHA, N.K., HUSSEIN, N. *Herbal and Medicinal Plants.* Jakarta: ASEAN, 2010.

ALLEN, N. S. ; BARCELONA, A. ; EDGE, M. ; WILKINSON, A. ; MERCHAN, C. G. ; QUITERIA, V. R. S. "Thermal and photooxidation of high styrene-butadiene copolymer (SBC) ". En: *Polymer degradation and stability.* Amsterdam: Elsevier, 2004. Vol. 86.

ALONSO, R.M.; GADEA, E. (2015) Reglamento CLP. Clasificación de mezclas: peligros para el medioambiente. (Notas técnicas de prevención). Instituto Nacional de seguridad e higiene en el trabajo, NTP 1059.

ALTIBRANDI, M.G.; SCLOCCHI, M.C Preservation of miniature painting: microbiological research on a few adhesives. En: International conference on conservation and restoration of archive and library materials, Erice (Italy): CCSEM, 1996.

ALTHOFER, H. *Restauración de pintura contemporánea: Tendencias, materiales, técnicas.* Madrid: Istmo – Akal, 2003.

ALVIANO, D.S.; ALVIANO CS. Plant extracts: search for alternatives to treat microbial diseases. En: Current Pharmaceutical Biotechnology. London: Bentham Science, 2009. Vol. 10.

ANDREWS J M. Determination of minimum inhibitory concentrations. En: *Journal Antimicrobial Chemotherapy.* London: BSAC, 2001. Vol. 48.

APPOLONIA, L. ; VOLPIN, S. *Le analisi di laboratorio applicate ai Beni Artistici Policromi,* 1999.

ARAVAS, N.; KIM, K.; LOUKIS, M. On the Mechanics of Adhesion Testing of Flexible Films. En *Materials Science and Engineering,* 1989. Vol. 107

ARRIANDIAGA, V. Adhesivos sintéticos: riesgo higiénico de resinas y otros componentes. (Notas técnicas de prevención). Instituto Nacional de seguridad e higiene en el trabajo, NTP 266. 2005.

ASAMI, T.; NITTA, K. Morphology and mechanical properties of polyolefinic thermoplastic elastomer I. Characterization of deformation process. En: *Polymer.* Amsterdam: Elsevier, 2004. Vol.45.

ASKELAND, D. Ciencia e Ingeniería de los materiales. Madrid: Paraninfo, 2001.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE 84174:1995 *Aceites esenciales. Determinación de la densidad absoluta y la densidad relativa de los aceites esenciales. (Método densiométrico electrónico).*

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE-EN 689: 1996. *Atmósferas en el lugar de trabajo. Directrices para la evaluación de la exposición por inhalación de agentes químicos para la comparación con los valores límite y estrategia de la medición.*

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE 84164:2001 *Aceites esenciales. Determinación del contenido en fenoles.*

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE 14187-2:2004 *Productos de sellado aplicados en frío.*

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE 84304:2006 *Aceite esencial de orégano español o tomillo carrasqueño [Thymbra capitata (L.) Cav.]*

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN UNE-EN 482:2012. *Exposición en el lugar de trabajo. Requisitos generales relativos al funcionamiento de los procedimientos de medida de los agentes químicos.*

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE 84306:2015 *Aceites esenciales. Aceite Esencial de Romero (Rosmarinus officinalis L.) de España.*

ATKINS, A.; MAI, Y. Residual Strain Energy in Elastoplastic Adhesive and Cohesive Fracture. *International Journal of Fracture.* 1986, Vol. 30.

ATLAS, R.; BARTON, R. *Ecología microbiana y microbiología ambiental.* España: Pearson Educación S. A., 2005.

AVILA, A.; BUENO, P. Stress analysis on a wavy-lap bonded joint for composites. En: *International journal of adhesion & adhesives.* Elsevier, 2004. Vol.24

AVILA, R.; NAVARRO, A.; VERA, O.; DÁVILA, R.; MELGOZA, N.; MEZA, R. (2011) Romero (*Rosmarinus officinalis L.*): una revisión de sus usos no culinarios. En: *Ciencia y Mar*, XV (43). Pp. 23-36.

BAER, N.S.; SCHWARTZMAN, T.I.; ROSENBERG, I.L. Chemical & Physical properties of poly (vinil acetate) copolymer emulsions. En: *Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting.* Venice: ICOM, 1995.

BAER, N.S. L'analyse des risques appliquée à la détermination des limites de toxicité des solvants", en *Adhesifs et consolidants, X^e Congrès International.* Paris: IIC, 1984.

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils: A review". En: *Food and chemical toxicology.* Amsterdam: Elsevier, 2008. Vol. 46.

BARTON, A.F. *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters.* Florida: Boca Ratón Edt., 1983.

BAŞER, K. C.; BUCHBAUER, G. *Handbook of essential oils: Science, technology, and applications.* New York: CRC Press-Taylor & Francis, 2010.

BATES, R. Studies in the nature of adhesive tack. En: *Journal of applied polymer science.* New York: J. Wiley Periodicals, 1976. Vol. 20.

BEECHER, E.R. Reinforcing Weakened textiles with syntetic-Fibre Net. En: *Recent Advances in Conservation.* London: IIC, 1963.

BERGEAUD, C.; Hulot, J.F. La reprise de la transposition : à la recherche de stabilité. En : *Conservation, restauration des biens culturels. Recherches et techniques actuelles* Paris: ARAAFU, 1987.

BERGER, G.A. Heat-seal lining of a torn painting with BEVA-371. En: *Studies in Conservation.* London: IIC, 1975. vol.20.

BERGER, G.A. Formulating Adhesives for the Conservation of Paintings. En: *Technology of Adhesives.* London: IIC, 1963.

BIANUCCI, R.; HABICHT, M.; BUCKLEY, S.; FLETCHER, J. *Et al. Shedding New Light on the 18th Dynasty Mummies of the Royal Architect Kha and His Spouse Merit.* En: Public Library of science (PLOS). San Francisco (USA): Lockss, 2015. Vol.22.

BOLÍVAR, F.C.; SÁNCHEZ, F. "Restauración de los tapices de La Abadía del Sacromonte: Estado de conservación y estudio del biodeterioro", en *XII Congreso de Conservación y Restauración de BBCC*. Alicante: Grupo Español IIC, 1998.

BONARDET, J-L. ; FRAISSARD, J. *Liasons chimiques*. Paris: Breal, 2003.

BORGIOLI, L.; CREMONESI, P. *Le resine sintetiche usate nel trattamento di opere policrome*. Padova: Il Prato, 2005.

BORLINGHAUS, J.; ALBRECHT, F.; GRUHLKE, MC.; NWACHUKWU, ID; SLUSARENKO, AJ. *Allicin: chemistry and biological properties*. En: *Molecules*. 2014. Vol.19.

BOUBAKRI, A.; GUERMAZI, N. ; ELLEUCH, K. ; AYEDI, H. F. Study of UV - aging of thermoplastic polyurethane material. En: *Materials Science and Engineering*, 2010. Vol.24.

BOUBAKRI, A.; HADDAR, N. ; ELLEUCH, K. ; BIENVENU, Y. Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane. En: *Materials & design*. 2010. Vol.31.

BOUCHIKHI T. Activité antimicrobienne de quelques huiles essentielles. Thèse Doctorale.
Université Balaise Pascal. Clermont-Ferrand, 1994.

BOZIN, B.; MIMICA-DUKIC, N.; SIMIN, N.; ANACKOV, G. Characterization of the volatile composition of essential oils of some Lamiaceae spices and the antimicrobial and antioxidant activities of the entire oils. En: *Journal of Agricultural Food Chemistry*. Washington DC: ACS publications, 2006. Vol. 54.

BURT, S. A., VLIELANDER, R., HAAGSMAN, H. P., & VELDUIZEN, E. J. A. Increase in activity of essential oil components carvacrol and thymol against *Escherichia coli* O157:H7 by addition of food stabilizers. En: *Journal of Food Protection*, 2005. Vol. 68.

CAMPO, G.; RUIZ, C.; ALCOBÉ, M.; NUALART, A.; MASCARELLA, M. Identificación de patologías causadas por el PVAc en Bienes Culturales. En: *Actas del Primer Congreso Iberoamericano y VIII Jornada Técnica de Restauración y Conservación del Patrimonio. La Plata (Argentina)*, 2009.

CANDAL M, GORDILLO, A.; SANTANA, O.; SÁNCHEZ, J. Study of adhesion strength on overmoulded plastic materials using the essential work of interfacial fracture (EWIF) concept. *Journal of Materials Science*. Springer, 2008. Vol.43.

CANEVA, G.; Nugari, M.P.; Pinna, D.; Salvadori, O. *Il controllo del degrado biologico. I biocidi nel restauro dei materiali lapidei*. Madrid: Nerea, 2000.

CANEVA, G.; Nugari, M.P.; Salvadori, O. *La biología en restauración*. Madrid: Nerea, 2000.

CANTAREL-BESSON, Y. Musée du Louvre (Janvier 1797-Juin 1798) : procès verbaux, du Conseil d'administration du Musée Central des Arts. En : *Revue du R.M.N.* Paris: RMN, 1992. Vol.24.

CARBONELL, P. *Adhesivos de poliuretano termoplástico potencialmente biodegradable obtenido con derivados de productos naturales*. Tesis doctoral, Universidad de Alicante, Laboratorio de Adhesión y Adhesivos-Dpto. de Química Inorgánica, 2013.

CASEY, A. Resin dispersions. En: *Handbook of pressure sensitive adhesive technology*. New York: Van Nostrand Reinold, 1989.

CHAMILOS G.; KONTOYIANNIS DP. Update on antifungal drug resistance mechanisms of *Aspergillus fumigates*. En: *Drug Resistance Updates*. Amsterdam: Elsevier, 2005. Vol. 8.

CHAMPETIER, G. *Physique des peintures, vernis et pigments*. Paris : Dunod,1962.

CHANG, E. Viscoelastic Properties of Pressure-Sensitive Adhesives. En: *Journal of Adhesion*. Elsevier, 1997. Vol. 60.

CHU, S.G. Viscoelastic properties of pressure sensitive adhesives', en *Handbook of pressure sensitive adhesive technology*. New York: Van Nostrand Reinold, 1989.

CLULOW, E.; TAYLOR, H. An experimental and theoretical investigation of biaxial stress-strain relations in a plain-weave cloth. En: *Journal of the Textile Institute*, 1963. Vol. 54.

CLUTTON, E. Essential work of fracture, en *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers adhesives and Composites*. En: *ESIS Publication*. Elsevier: Amsterdam, 2001.

COCA, P.; ROSIQUE, J. *Ciencia de materiales: teoría, ensayos, tratamientos*. Madrid: Pirámide, 2000.

CONTRERAS, R. *Química verde: haciendo química amigable con el medioambiente*. Mérida: CDCHTA-ULA, 2014.

COSTERTON, J.W.; LEWANDOWSKI, Z. ; CALDWELL, D. ; KORBER, D. ; LAPPIN-SCOTT, H.M. Microbial biofilms. En: *Annual Review Microbiology*. 1995. Vol. 49.

COURAJOD, L. *L'administration des Beaux-Arts au milieu du XVIII siècle : La restauration des tableaux du roi*. En : *La Gazette des Beaux Arts*, 1869. vol.2

CREMONESI, P. *Materiali e metodi per la pulitura de opere policrome*. Padova: Il Prato, 1997.

CROSBY, A.; SHULL, R.; LAKROUT, H.; CRETON, C. Deformation and Failure Modes of Adhesively Bonded Elastic Layers. En: *Journal of Applied Physics*, 2000. Vol. 88.

CUAMATZI, O. *Bioquímica de procesos metabólicos*. Barcelona: Reverté, 2004.

CUENCA-ESTRELLA, M.; MOORE, C.B.; BARCHIESI, F.; BILLE, J.; CHRYSSANTHOU, E. Et al., Multicenter evaluation of the reproducibility of the proposed antifungal susceptibility testing method for fermentative yeasts of the Antifungal Susceptibility Testing Subcommittee of the European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing (AFST-EUCAST). En: *Clinical Microbiology Infect Journal*, 2003. Vol. 9.

DAHLQUIST, C. An investigation into the nature of tack. En: *Adhesion Age*, 1959. Vol. 2:25.

DALE, W.; PASTER, M.; HAYNES, J. Mechanical properties of acrylic pressure sensitive adhesives and their relationships to industry standard testing. En: *Journal of adhesion*, 1989. Vol. 31-1.

DUPUY, B. *Traité sur la peinture: Pour en apprendre la théorie et se perfectionner dans la pratique.* París : Librairie Philosophique J.Vrin, 2011.

DÁVILA, E.; VIRGINIA, M.; SÁNCHEZ-SOTO, M. Estudio de la adhesión en uniones poliméricas sobreinyectadas rígido-rígido. (ABS/SAN). En: *Revista iberoamericana de polímeros.* Bizkaia: Universidad País Vasco, 2013.

DAWSON, J. (1981) "Some considerations in choosing a biocide", en *Proceedings ICOM, Waterlogged wood working group conference.* Pp. 269-277.

DEL ZOTTO, F. (1990) "Preservation of canvas paintings structural solutions in relation to environmental changes",

DEMICHELI, M. (1996) *Plásticos biodegradables a partir de fuentes renovables*, Ed. IPTS.

DEODELSY, B.; MONTEAGUDO, E.; BOFFILL, M.; DÍAZ, L.; ROCA, A.; BETANCOURT, E.; SILVEIRA, E. Evaluación de la toxicidad aguda de extractos de plantas medicinales por un método alternativo. En: *Revista electrónica de Veterinaria*, 2007. Vol. VIII, num.3.

DOI, Y. *Biodegradable Plastics and Polymers.* Elsevier, 1994.

DOMÉNECH, M.T. *Principios físico-químicos de los materiales integrantes de los bienes culturales.* Valencia: Editorial de la UPV, 2013.

DOMÉNECH, M.T.; LEE, Y.; OSETE, L.; MARTIN, S. *Influence of plasticizer and biocide on the functional properties of gelatin-based adhesives used in painting consolidation.* En: *Journal of Adhesion Science and Technology.* Elsevier, 2015.

DORLOT, J-M.; BAÏLON, J-P. *Des materiaux.* Paris: Lavoisier, 1986.

DU PONT, F. Movement of wood and canvas for paintings in response to high and low RH cycles. En: *Studies in Conservation*, 1967. Vol.12.

EMILE-MALE, G. *Florence et la France: Le séjour à Paris entre 1799 y 1815 de quelques tableaux du Palais Pitti.* En: *Actes du Colloque Florence et la France: rapports sous la Révolution et l'Empire.* Firenze: Institut Français de Florence, 1979.

EMILE-MÂLE, G. La première transposition au Louvre en 1750 : La Charité d'Andrea del Sarto. En : *La revue du Louvre et des Musées de France.* París: Musée du Louvre, 1982. Nº 35.

- EMILE-MÂLE, G.** *Restauration des Peintures de Chevalet*. Fibourg: Office du livre, 1976.
- FARRÉ, R.;** RODRÍGUEZ, R.M.; MANGUES, M.A. Conceptos fundamentales de Toxicocinética. En: *Toxicología Clínica*. Madrid: Grupo Difusión, 2003.
- FELLER, R.L.;** WILT, M. *Evaluation of cellulose ethers for conservation*. Los Ángeles: Paul Getty Trust, 1993.
- FERNÁNDEZ, I.;** ESTEBAN, I. *Adhesivos y pinturas. Textos de Educación Permanente*. Madrid: UNED, 1999.
- FERRÁNDIZ, T.** *Adición de resinas de hidrocarburos a adhesivos de policloropreno*. Tesis doctoral de la Universidad de Alicante, Laboratorio de Adhesión y Adhesivos-Dpto. de Química Inorgánica, 1995.
- FERRY, J.D.** *Viscoelastic properties of polymers*. New York: J. Wiley Periodicals, 1980
- FLORES, M.C.** *Investigación de los aceites esenciales, sus características y finalidad de uso*. Tesis doctoral, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias químicas y farmacéuticas. 2010.
- FOO, Y.;** WEST, R.; CHIN, S.; MARRIOTT, P. Evaluation of fast enantioselective multidimensional gas chromatography methods for monoterpene compounds: Authenticity control of Australian tea tree oil. En: *Journal of Chromatography A.*, 2015. Vol. 1406.
- FOWKES, F.M.** Attractive forces at interfaces. En: *Journal of industrial and engineering chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1964. Vol. 12.
- GACHTER, R.;** MULLER, H. (1999) *Plastics additives*. New York: Hanser, 1999.
- GALLO, F.** *Biological factors in deterioration of paper*. Roma: ICCROM, 1985.
- GARCIA, S.** Recomendaciones, salud y seguridad en la manipulación de las resinas. En *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Vol. 14, Bilbao: Universidad del País Vasco, 2013.
- GARCÍA-DÍEZ, J.;** ALHEIRO, J., PINTO, A.; SOARES, L.; FALCO, V.; FRAQUEZA, M.; PATARATA, L. Behaviour of foodborne pathogens on dry cured sausage manufactured with herbs and spices essential oils and their sensorial acceptability. En: *Food Control*, 2016. Vol. 59.
- GAY, C.;** LEIBLER, L. Theory of Tackiness. En: *Physical Review Letters*, 1999. Vol. 82.
- GENIN, G.** Emulsions et suspensions, phénomènes superficiels, mouillage. En : *Adhesifs*, (s.a) Vol. II. Cap.VI.
- GIARRATANA, F.;** MUSCOLINO, D.; BENINATI, CH.; ZIINO, G.; GIUFFRIDA, A.; PANEBIANCO, A.: Activity of R(+) limonene on the maximum growth rate of fish spoilage organisms and related effects on shelf-life prolongation of fresh gilthead sea bream fillets. En: *International Journal of Food Microbiology*, 2016. Vol. 237.

GÓMEZ, M. La restauración: Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte.

Madrid: Cátedra, 1998.

GRANDJEAN, PH. Skin penetration. Hazardous chemicals at work. *Pub. n° EUR 12599 of the Commission of the European communities*. London: Taylor and Francis, 1990.

GUARDINO, X. Regulación UE sobre productos químicos (IV). Reglamento CLP: peligros para la salud y para el medioambiente. (Notas técnicas de prevención). Instituto Nacional de seguridad e higiene en el trabajo, n° 881. 2010.

HACKNEY, S.; HEDLEY, G. Measurements of the ageing of linen canvas. En: *Studies in Conservation*. London: IIC, 1981. Vol.26.

HACKNEY, S.; HEDLEY, G. Linen canvas artificially aged. En: *Measured Opinions, Collected papers on the Conservation of Paintings*. London: UKIC, 1993.

HAMMOND, F.H. 'Tack' en *Handbook of pressure sensitive adhesive technology*. New York: Van Nostrand Reinold, 1989.

HARTIN, D.D.; MICHALSKI, S. ; PACQUET, C. Ongoing Research in the CCI Lining Project: Peel Testing of BEVA 371 and Wax-Resin Adhesives with Different lining Supports. En: *Triennial meeting (10th)*. Washington: IIC, 1993.

HATA, T. Mechanisms of adhesive failure. En: *Journal of Adhesion*, 1972. Vol. 4,

HOWELLS, R.; BURNSTOCK, A.; HEDLEY, G.; HACKNEY, S. Polymer dispersions artificially aged. En: *Measured Opinions, Collected papers on the Conservation of Paintings*. England: UKIC, 1993.

HUSSAIN, A.; ANWAR, F.; NIGAM, P.; SARKER, S.; MOORE, J.; RAO, J.; MAZUMDAR, A. Antibacterial activity of some Lamiaceae essential oils using reassuring as an indicator of cell growth. En: *LWT-Food Science and technology*, 2011. Vol.44-4.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 212:2007. *Essential oils sampling*.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 4720:2002. *Essential oils-nomenclature*.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 4720:2002. *Essential oils-characterization*.

INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION. ASTM D3330. *Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape, adhesion to backing, adhesion to liner, peel adhesion at 90°*.

JAÏS-CAMIN, C. Étude sur la réversibilité d'une nouvelle méthode de doublage avec la Beva 371 vaporisée chaude", en *Conservation et Restaurations des Biens Culturels*, nº 10. Paris : ARAAFU, 1997.

JONES, J.; HIGHAN, R.; O'CONNOR, T.; BUCKLEY, S. Evidence for prehistoric origins of egyptian mummification in late neolithic nurials. En: *Public Library of Science (PLOS)*. San Francisco (USA): Lockss, 2014. Vol.13.

KAMAGATA, K.; SAITO T.; TOYAMA, M. The Methods of measuring tackiness of pressure sensitive adhesive tapes. En: *Journal of Adhesion*, 1970. Vol. 2.

KEIMEL, F.A. Theories and mechanisms of adhesion. *Handbook of Adhesive Technology* Marcel New York: Dekker, 1994.

KIM, K.S.; ARAVAS, N. Elastoplastic analysis of the peel test. En: *International Journal of Solids and Structures*, 1998. Vol. 24.

KRAUS, G.; ROLLMANN, K.W. 'Tack and viscoelasticity of block copolymer based adhesive. En: *Journal of adhesion*, 1979. vol. 10-221.

KULIK E.; LENKEIT K.; MEYER J. Antimicrobial effects of tea tree oil (*Melaleuca alternifolia*) on oral microorganisms. En: *Schweiz Monatsschr Zahnmed*, 2000. Vol.110(11).

LAKHDAR, L. Evaluation de l'activité antibacterienne d'huiles essentielles marocaines sur *aggregatibacter actinomycetemcomitans* : Étude in vitro. These de l'Université Mohammed V de Rabat. Centre d'études doctorales des sciences de la vie et de la santé, 2015.

LAKHDAR, L.; HMAMOUCHE, M.; RIDA, S.; ENNIBI, O. Antibacterial activity of essential oils against periodontal pathogens: a qualitative systematic review. En: *Tropical Dental Journal*. 2012. Vol. 35(140).

LAUWERYS, R. *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*. Masson, 2003.

LEES, P.; CUNNINGHAM, F.M.; ELLIOTT, J. Principles of pharmacodynamics and their applications in veterinary pharmacology. En: *Journal of Veterinary. Pharmacology*. Vol. 27.

LIU, X.; LIU, Q.; WU, H. Effect of surface modifications and environmental the interfacial adhesion of polymer/aluminum alloy. En: *Materials Science and Engineering*. Vol. 683. Amsterdam: Elsevier, 2008.

LODEWIJKS, J. Heat-seal lining useful for relining of paintings. En: *Committee for the Care of Paintings*. Bruselas: ICOM, 1967.

LÓPEZ, A. Prevención de riesgos laborales en la investigación e intervención en Patrimonio Histórico. Granada: Consejería de Cultura Junta de Andalucía (IAPH), 1999.

- LORRAIN E.** *100 questions sur la phytothérapie*. Villeneuve-d'Ascq: La boétie, 2013.
- LYND, L.; WEIMER, P.; ZYL, H.; PRETERIUS, I.** Microbial cellulose utilization: Fundamentals and Biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2002.
- MACARRÓN, A.** *Historia de la conservación y la restauración, desde la antigüedad hasta finales del siglo XIX*. Madrid: Tecnos, 1997.
- MANGONON, P.L.** *Ciencia de materiales: selección y diseño*. Pearson Educación, 2001.
- MARCELA, S.; MILENA, E.; GUERRERO, H.J.** (2014) Aislamiento de microorganismos amilolíticos, celulolíticos y lignolíticos a partir del suelo de humedales de Bogotá. En: *Revista Sennova*, 2014. Vol.1.
- MARCHI, R.; OTTOGALLI, F.** *Patologie da solventi per gli addetti al restauro*. Padova: Il Prato, 1999.
- MARECOS, S.; MARTIN, S.; DOMÉNECH, M.T.** *Compatibility, adhesion and reversibility parameters of tack-melt and hot-melt adhesives in painting conservation*. *Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing*, 2013.
- MARIJNISSEN, R.H.** *Degradation-Conservation. Restauration de l'oeuvre d'art*. Paris: Arcade, 1967.
- MARRIOTT, P.J.; SHELLIE, R.; CORNWELL, C.** Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils. En: *Journal of Chromatography A*. Vol. 936, pp.1-22. 2001.
- MARTÍ, C.; ALONSO, R.; CONSTANS, A.** (s.a.) *NTP 539: Prevención del riesgo biológico en el laboratorio: trabajo con hongos*. Nota de prevención técnica, Instituto Nacional de seguridad e higiene en el trabajo.
- MARTÍN, J.M.** *Adhesivos, vol. I*. Alicante: Universidad de Alicante, 2000.
- MARTÍN, J.M.** *Caracterización físico-química, evaluación de la adhesión y comportamiento in-vitro e in-vivo de adhesivos tisulares de cianoacrilato con diferente longitud de cadena alquídica*. Tesis doctoral, Universidad Católica de Valencia, Facultad de Ciencias Experimentales, 2013.
- MARTIN-REY, S.; CASTELL, M.; GUEROLA, V.; ROBLES, C.** *Intervención de las pinturas sobre lienzo de gran formato de la Galería Dorada del Palau Ducal de Gandia: A grandes problemas, grandes soluciones*. En: R&R. Valencia: Editorial UPV, 2012.
- MARTIN-REY, S.; CASTELL, M.; GUEROLA, V.; ROBLES, C.** Requisiti e problemi delle velinature di protezione di grandi dipinti su tela: nuovi materiali utilizzati nelle opere del Palazzo Ducale di Gandia (Spagna). En: *Prima, durante... invece del restauro*. Padua: Il Prato, 2012.
- MARTIN-REY, S.** Mecanismos y handicaps de adhesión en el estrato pictórico de las pinturas sobre lienzo. En: Arché. Valencia: UPV, 2012.

MARTIN-REY, S.; CASTELL, M.; GUEROLA, V. Valoración de las interacciones adhesivo-sustrato según los principios de adhesión mecánica entre superficies textiles. En: *Innovaciones científicas en Adhesión (ICA)*. Alicante: Txto Ed., 2013.

MARTIN-REY, S.; CASTELL, M.; GUEROLA, V.; ROBLES, C. Natural or synthetic adhesives? Question of use on painting consolidation treatments. En: *EURADH. 10th European Adhesion Conference*. Alicante: Sociedad de Adhesión-Grupo Iberoamericano de adhesión, 2014.

ROBLES, A.; MARTÍN, S.; CASTELL, M.; GUEROLA, V. Evaluation of consolidation methods on pictorial strata affected by extreme exothermic processes: comparative study and materials testing. En: *pH Investigación*. Sevilla: Insituto Patrimonio Andaluz, 2016.

MARTINDALE. *Guía completa de consulta farmacoterapéutica*. Madrid: S.L. Pharma, 2005.

MASPOCH, M.L.; SANTANA, O. O.; GRANDO, J.; FERRER, D.; MARTINEZ, A. B. The essential work of fracture of a thermoplastic elastomer, 1997

MASSCHELEIN-KLEINER, L. *Liants, vernis et adhésifs anciens*. Bruxelles: IRPA, 1992.

MASSING, A. Restoration policy in France in the Eighteen Century. En: *Studies in the History of Paintings Restoration*. London: Archetype, 1998.

MATTEINI, M.; Moles, A. *Ciencia y restauración*. Madrid: Nerea, 2001.

MATTEINI, M.; Moles, A. *La química y la restauración*. Madrid: Nerea, 2001.

MEHRA, V.R. Minimizing strain and stress in lining canvas paintings. En: *Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting*. Ottawa: ICOM, 1981.

MEHRA, V.R. *Foderatura a freddo: I testi fondamentali per la metodologia e la pratica*. Padua: Nardini, 2004.

MERIANOS, J.J. Surface, active agents. En: *Block, S. S.* Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2001.

MILLET, I. Toxicología y contaminación ambiental en la restauración. En: VIII Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Vitoria: Servicio Central de Publicaciones del Gobierno Vasco, 1991.

MOMBELLI, B. *Processus optiques dans les solides*. Paris: Masson, 1995.

MONTAGUD, A.; ALONSO, R.M. Propiedades fisicoquímicas relevantes en la prevención del riesgo químico. En Nota técnica de prevención (NPT 663). Madrid: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2004.

MORÁN, I.; BALDIRÀ, J.; MARRUECOS, L.; NOGUÉ, S. *Toxicología clínica*. Madrid: Grupo Difusión, 2003.

MORENO, M.D. *Toxicología ambiental: Evaluación del riesgo para la salud humana*. Madrid: McGraw-Hill, 2003.

NAKASON, C.; JAMJINNO, S.; KAESAMAN, A.; KIATKALMJORNWONG, S. Thermoplastic elastomer based on high -density polyethylene/natural rubber blends: rheological, thermal, and morphological properties, En: *Polymers for advanced technologies*. New York: J. Wiley Periodicals, 2008.

NATIONAL COMMITTEE for Clinical Laboratory Standards 2002. Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Filamentous Fungi; Approved Standard. Document M38-A. Wayne, USA: National Committee for Clinical Laboratory Standards.

OBICO, J.; RAGRAGIO, E. A survey of plants used as repellents against hematophagous insects by the Ayta people of Porac, Pampanga province, Philippines. En: *Philippine Science Letters*. 2014. Vol.7 (1).

ORGILÉS, E. *Adición de espesantes poliuretánicos a adhesivos de poliuretano en base acuosa en la industria del calzado*. Tesis doctoral, Universidad de Alicante, Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Dpto. de química inorgánica, 2008.

OTTAVIOLI, J. Contribution de la RMN 13C a l'analyse d'huiles essentielles et d'oleoresines: caracterisation de genévriers et du pin maritime de corse. These de l'Université de Corse. Paris: HAL, 2011.

PACHECO, F. *El arte de la pintura, su antigüedad y grandezas*. Madrid: Cátedra, 1990.

PALMER, R. J.; STERNBERG, C. Modern microscopy in biofilm research: confocal microscopy and other approaches. En: *Current Opinion in Biotechnology*, 1999. Vol.10.

PAOLINI, C. Y FALDI, M. *Glossario delle tecniche artistiche e del restauro*. Firenze: Istituto per l'Arte e il Restauro, 2000.

PAPACHRISTOS, D., KARAMANIOL, K., STAMOPOULOS, D., MENKISSOGLU-SPIRUDI, U. The relationship between the chemical composition of three essential oils and their insecticidal activity against *Acanthoscelides obtectus* (Say). En: *Pest Management Science*, 2004. Vol. 60.

PARDO, D. *Propiedades superficiales y evaluación de la adherencia mecánica - química de laminados metal- polímero*. Tesis doctoral, Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad Austral de Chile. 2006.

PARIJA, C. *Textbook of Microbiology & Immunology*. India: Elsevier, 2009.

PARRA, J.M. *Momias: La derrota de la muerte en el antiguo Egipto*. Barcelona: Crítica, 2010.

PAULUS, W.; GENTH, H. *Compuestos fenólicos microbicidas. Un examen crítico*. Bayer, 1990.

PEQUIVEN, A.M.; LOS PUERTOS DE ALTAGRACIA, Z. (2014) Estabilizantes térmicos alternativos para el PVC. En *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Bilbao: Universidad del País Vasco, 2014. Vol. 15.

PEREIRA, V., DIAS, C., VASCONCELOS, M. C., ROSA, E., & SAVEDRA, M.J. Antibacterial activity and synergistic effects between *Eucalyptus globulus* leaf residues (essential oils and extracts)

and antibiotics against several isolates of respiratory tract infections (*Pseudomonas aeruginosa*). En: *Industrial Crops and Product*, 2014. Vol. 67.

PÉREZ-ÁLVAREZ, M.; PALOS-PIZARRO, I.; GARCÍA-ZAMORA, M.; ÁLVAREZ-CASTILLO, A.; JIMÉNEZ-REGALADO, E.; CADENAS-PLIEGO, G. Síntesis y caracterización de los copolímeros de éteres vinílicos. En *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Bilbao: Universidad del País Vasco, 2012. Vol. 13.

PERRIN, E. Les restaurations au Musée du Louvre. En : *Revue Européenne mélanges*, 1860. nºIX.

PHENIX, A. ; HEDLEY, G. Lining without heat or moisture. En: *7th Triennial meeting, Commitee for Conservation*. Copenhagen: ICOM, 1984.

PLOEGER, R.; MUSSO, S.; CHIANTORE, O. Contact angle measurements to determine the rate of surface oxidation of artists paints during accelerated photo-ageing. En: *Progress in Organic Coatings*, 2009. Vol.65.

PIVA, G. *L'arte del restauro. Il restauro dei dipinti nel sistema antico e moderno*. Milano: Ulrico Hoepli, 2001.

PORCEL, J.; DELGADO, P.; ABRIL, M. Exposición a contaminantes químicos por vía dérmica. En: *Nota técnica de prevención (NPT 697)*. Madrid: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2011.

POYATOS, F. *Procesos de biodeterioro en pinturas sobre lienzo del Museo de Bellas Artes de Granada: Examen visual y gráfico*. Tesis doctoral, 2007, Universidad de Granada.

POYATOS, F.; BOLÍVAR, F. *Et al.* Análisis del biodeterioro en obras pictóricas del Museo de Bellas Artes de Granada mediante FESEM –Microscopía electrónica de alta resolución). En: *XVI Congreso de Conservación de BBCC*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2006.

REPETTO, M.; REPETTO, G. *Toxicología fundamental*. Madrid: Díaz de Santos, 2009.

RIBAS, B. Biocidas: Datos sobre su evaluación para la salud, industria alimentaria e impacto ambiental. En: *Aspectos higiénicos de los alimentos microbiológicamente seguros*. Vol. XXXI. Madrid: Real Academia Nacional de Farmacia. s.a.

ROBLES, A.; MARTIN-REY, SUSANA; CASTELL, M.; GUEROLA,V.: ROBLES, C. Evaluation of consolidation methods on pictorial strata affected by extreme exothermic processes: comparative study and materials testing. En: *PH investigación*. Sevilla: IAPH, 2016. Vol.6.

ROCHE, A. Etude comparative des toiles de lin et de poliéster utilisés dans le doublage des tableaux. En: *4 Colloque International ARAAFU*. París: ARAAFU, 1989.

ROCHE, A. Colas auto adhesivas para pegar lienzos de forración. En: *Studies in Conservation*. London : IIC, 1996. vol. 41.

ROCHE, A. Collage du PMMA: Étude des propriétés adhésives et mécaniques de six adhésifs structuraux. En : *CCI Symposium Adhesives and consolidants for conservation*. Ottawa : IIC, 2011.

ROCHE, A. Climat e biocontamination. Études de cas d'archives. En: *In Situ, revue des Patrimoines*. Paris : Ministère de la culture et de la communication Française, 2012.

ROCHE, A. *La conservation des peintures modernes et contemporaines*. Paris : CNRS, 2016.

RODRICH, J.V. *Calculated risks. The toxicity and human health risks of chemicals in our environment*. London: Cambridge, 1994.

ROGERIO-CANDELER, M.A.; LAZZARI, E.; CANO, E. *Science and technology for the conservation of Cultural Heritage*. London: Taylor & Francis Group, 2012.

ROSE, S.; PREVOTEAU, A.; ELZIERE, P.; HOURDET, D.; MARCELLAN, A.; LEIBLER, L. Nanoparticle solutions as adhesives for gels and biological tissues. En: *Nature*, 2014. Vol. 505.

ROSSMOORE, H.W. *Handbook of biocide and preservative use*. Springer: Malaysia, 1995.

ROUSSEAU, M. *La vie et l'oeuvre de Philippe Auguste Jeanron*. Paris: RMN, 2000.

RUBIO, R.; BOLÍVAR, F. Preliminary study on the biodeterioration of canvas paintings from the seventeenth century by microchiroptera. En: *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1997. Num. 40, vol.2-4.

RUIZ DE LACANAL, M.D. **Conservadores y restauradores en la Historia de la Conservación y Restauración de Bienes Culturales: historia de la profesión. Madrid: Síntesis, 1999.**

SANCHEZ-ADSUAR, M.S.; PAPON, E.; VILLENAVE, J. J. Rheological characterization of thermoplastic polyurethane elastomers. En: *Polymer international*. London: Society of Chemical Industry, 2000.

SÁNCHEZ-FORTÚN, S.; BARAHONA, M.V. *Riesgo toxicológico medioambiental de compuestos activos utilizados para la desinfección de torres de refrigeración*. Madrid: Universidad Complutense, 2009.

SANTOS, F.; NOVALES, M. Essential oils from aromatic herbs as antimicrobial agents. En: *Current Opinion in Biotechnology*, 2012. Vol. 23.

SATAS, D. Rheological properties and performance of PSAs. En: *Adhesion*, 1988. Vol.31:28.

SCHAAF, S.; LUTHI, H. Copolyamide thermoplastic adhesives for special textile fixation. En: *Textilveredlung*, 1976.

SCHLADEMAN, J.A. Tackifier resins. En: *Handbook of pressure sensitive adhesive technology*. New York: Ed. Van Nostrand Reinold, 1989.

SCHULTZ, J. ; CARRE, A. L'adhesion des polymeres : état des connaissances et perspectives. En : *Bulletin GFP*, 1982.

SEIDLER, M.J.; SALVENMOSER, S.; MÜLLER, F.M. *Aspergillus fumigatus forms biofilms with reduced antifungal drug susceptibility on bronchial epithelial cells*. En: *Antimicrobial Agents Chemotherapy*, 2008. Vol. 52.

- SEVES, A.;** SORA, S. *Et al.* The microbial colonization of oil paintings: A laboratory investigation. En: *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1996. Vol.14.
- SEYHAN, E.** *Química orgánica: estructura y reactividad*. Barcelona: Reverté S.A., 2000. Vol. 2.
- SPEECE, R.E.** Toxicity screening procedures using bacterial systems. En *Environmental toxicology*, 1987. Vol. 2.
- SILVA, M.S.;** CARBÓ, M.T.; FUSTER, L.; MECKLENBURG, M.; MARTIN, S. Identification of additives in poly(vinylacetate) artist's paints using PY-GC-. En: *Analytical and bioanalytical chemistry*. Springer, 2010.
- SPEECE, R.E.** Nutrient Requirements. En: *Anaerobic digestion of biomass*. Amsterdam: Elsevier applied science, 1987.
- SPERLING, L.H.** Introduction to Physical Polymer Science. New York: J. Wiley Periodicals, 2006.
- STEPHENSON, J.** *The materials and techniques of painting*. London: Thames and Hudson, 1993.
- SUN, S.;** MENGLING, L.; LIU, A. (2013) 'A review on mechanical properties of pressure sensitive adhesives. En: *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Amsterdam: Elsevier, 2013. Vol. 41.
- SWANSON, M.B.;** DAVIS, G.A.; KINCAID, L.E. A Chemical Risk Ranking and Scoring Method for the Selection of Harmful Substances to be Specially Controlled in Occupational Environments. En: *International Journal of Environmental Research*. Washington: PMC-USA, 2014. Vol.11.
- SZYMCZYK, A.;** ROSLANIEC, Z. Degradation and stabilization of thermoplastic ether -ester elastomers (TPE -E). En: *Polymer Degradation and Stability*. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- TAKAHASHI, K.;** SHIMIZU, M.; INABA, K.; KISHIMOTO, K.; INAO, Y.; SUGIZAKI, T. Tack performance of pressure-sensitive adhesive tapes under tensile loading. En: *International Journal of adhesion and adhesives*. Elsevier, 2013. Vol. 45.
- THARANATHAN R.N** Biodegradable films and composite coatings: past, present and future, En: *Trends Food Science Technology*, 2003. vol.14.
- TIMBRELL, J.A.** *Introduction to toxicology*. London: Taylor & Francis Ltda, 1989.
- TUMOSA, C.;** MECKLENBURG, M. Weight changes in acrylic emulsion paints and the implications for accelerated ageing. Washington: WAAC, 2003.
- VAILLANT, M.** *Una Mirada hacia la conservación preventiva del Patrimonio*. Valencia: UVP, 2003.

- VALLEJO, B.; PERILLA, J. Elementos conceptuales para estudiar el comportamiento bioadhesivo en polímeros. En: *Revista colombiana de Ciencia y Química farmacológica*, 2008. Vol. 37.**
- VÁZQUEZ, C.; ALONSO, J.L.** Estudio del biodeterioro producido por hongos en pintura de caballete del siglo XVIII. En: *VIII Congreso de Conservación de BBCC*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2006.
- VELOO, A.C.; SEME, K.; RAANGS, E.; RURENGA, P.; SINGADJI, Z.; WEKEMA-MULDER, G.; VAN WINKELHOFF, A.J.** Antibiotic susceptibility profiles of oral pathogens. En: *International Journal Antimicrobial Agents*, 2012. Vol. 40(5).
- VILLARQUIDE, A.** *La pintura sobre tela I: Historiografía, técnica y materiales*. Barcelona: Nerea, 2005. [1]
- VILLARQUIDE, A.** *La pintura sobre tela II: Alteraciones, materiales y tratamientos*. Barcelona: Nerea, 2005. [2]
- VOYUTSKII, S.** *Autoadhesion and adhesión of High Polymers*. New York: Wiley, 1963.
- YOUNG, C.** Towards a better understanding of the physical properties of lining materials for paintings: interim results. En: *The Conservator*. London, 1999.
- YOUNG, C.; ACKROYD, P. (2001)** "The mechanical behaviour and environmental response of paintings to three types of lining treatment", en *National Gallery Technical Bulletin*, vol.22. London. pp.85-102.
- ZAICA L.** Spices and Herbs - Their antimicrobial activity and its determination. En: *Journal of Food Safety*. 1988. Vol. 9.
- ZAMBELLI, G. ; VINCENT, L.** *Materiaux et contacts: une approche tribologique*. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires romandes, 1998.
- ZEGGWAGH, A.; LAHLOU, Y.; BOUSLIMAN, Y.** Survey of toxicological aspects of herbal medicine used by a herbalist in Fes, Morocco. En: *Panafrican Medical Journal*. 2013. Vol.14.
- ZHONG Y.; SONG, X.; LI, F.** Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types. En: *Carbohydrates Polymers*. 2011. Vol. 84.
- ZIEHL, J.** Identifying thermoplastic elastomer materials. En: *Journal of applied polymers*, 1995.
- ZOSEL, A.** Adhesion and Tack of polymers: Influence of mechanical properties and surface Tensions. En: *Colloid & Polymer Science*, 1985. Vol. 263.
- ZOSEL, A.** Adhesive failure and deformation behaviour of polymers. En: *Journal of Adhesion*, 1989. Vol. 30.

ZULUAGA, F.; VALDERRUTEN, N.E.; MUÑOZ, F. Síntesis y estudio de hidrogeles de acrilamida/ácido metacrílico y su aplicación en la liberación de fármacos. En: *El hombre y la máquina*. Colombia: Redalyc, 2006.

CONSULTAS ON-LINE.

AGENCIA EUROPEA DE SUSTANCIAS QUÍMICAS (ECHA):

<https://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/cl-inventory-database>

AGENCIA MEDIOAMBIENTAL NORTEAMERICANA (EPA) : www.epa.gov

AGENCIA NORTEAMERICANA DE SUSTANCIAS TÓXICAS Y RIESGOS ASOCIADOS (ATSDR).

<http://www.atsdr.cdc.gov/>

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE FARMACOLOGÍA: <http://www.far.es.org/tox.html>

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE TOXICOLOGÍA. (AET): <http://tox.umh.es/aet/>

BASE DE DATOS DE SUSTANCIAS PELIGROSAS (HSDB). <http://toxnet.nlm.nih.gov>

CENTRO DE ESTUDIOS AMBIENTALES DEL MEDITERRÁNEO (CEAM): www.gva.es/ceam

EMERGENCIAS QUÍMICAS TOXICOLÓGICAS. <http://www.cepis.ops-oms.org>

EUROPEAN BIOPLASTICS ORGANIZATION: <http://en.european-bioplastics.org/>

EUROPEAN SOLVENTS INDUSTRY GROUP: <http://www.esig.org/discover-solvents/paints-and-coatings/>

HOJAS TÉCNICAS DE SEGURIDAD: <http://www.ilpi.com/msds/index.html>

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS: <http://pslc.ws/macrog//mech.htm>

ADHESIVES AND SEALANTS INDUSTRY:

http://www.adhesivesmag.com/Articles/Feature_Article/BNP

THE NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH):

<http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>

EPI: http://www.epi-global.com/es/products/tdpa_explain.htm

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS: <http://www.ictp.csic.es>

SITES AVEC BASES DE DONNÉES TOXICOLOGIQUES GRATUITES:

http://www.regetox.med.ulg.ac.be/l_bd_tox_fr.htm

THE SMITHSONIAN'S MUSEUM CONSERVATION INSTITUTE:

http://www.si.edu/MCI/english/learn_more/taking_care/acrylic_paintings_sp.html

SPECIALCHEM: <http://www.specialchem4polymers.com/>

ALFA AESAR: <https://www.alfa.com/es/>

GREENFACTS: <https://www.greenfacts.org/es/glosario/abc/biocida.htm>

INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO:

http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/201a300/ntp_266.pdf

MERCK, LTD: <http://www.merck.de>

MINISTERIO NACIONAL DE JUSTICIA. (TOXICOLOGÍA): <http://www.mju.es/toxicologia/>

NATURE: <http://www.nature.com/pj/journal/v30/n3/abs/pj199835a.html>

ORGANIZACIÓN NACIONES UNIDAS PARA EL DESARROLLO INDUSTRIAL. (ONU):

<http://www.unido.org>

RIESGOS EN ACCIDENTES QUÍMICOS (OCDE): <http://www.oecd.org/ehs/accident.htm>

SOCIEDAD MEXICANA DE TOXICOLOGÍA: <http://www.somtox.unam.mx/~somtox/>

UNEP-CHEMICAL. (IRPTC): <http://www.chem.unep.ch>

(IX)

Apéndice
DOCUMENTAL.

Aportación científica. (Años 2012-2016).

A continuación se anexan las cinco aportaciones científicas que se consideran más importantes, relacionadas directamente con la investigación desarrollada en esta tesis doctoral.

MARTIN-REY, SUSANA; CASTELL, M.; GUEROLA, V.; ROBLES, C. Requisiti e problemi delle velature di protezione di grandi dipinti su tela: nuovi materiali utilizzati nelle opere del Palazzo Ducale di Gandia (Spagna). En: *Prima, durante... invece del restauro*. Padua: Il Prato, 2012.

MARTIN-REY, SUSANA; CASTELL, M.; GUEROLA, V. Valoración de las interacciones adhesivo-sustrato según los principios de adhesión mecánica entre superficies textiles. En: *Innovaciones científicas en Adhesión (ICA)*. Alicante: Txto Ed., 2013.

MARTIN-REY, S.; CASTELL, M.; GUEROLA, V.; ROBLES, C. Natural or synthetic adhesives? Question of use on painting consolidation treatments. En: *EURADH. 10th European Adhesion Conference*. Alicante: Sociedad de Adhesión-Grupo Iberoamericano de adhesión, 2014.

DOMÉNECH, MT.; LEE, Y.; OSETE, L.; MARTIN-REY, SUSANA. Influence of plasticizer and biocide on the functional properties of gelatin-based adhesives used in painting consolidation. En: *Journal of Adhesion Science and Technology*. London: Taylor & Francis, 2015. Vol.29.

ROBLES, A.; MARTIN-REY, SUSANA; CASTELL, M.; GUEROLA, V.; ROBLES, C. Evaluation of consolidation methods on pictorial strata affected by extreme exothermic processes: comparative study and materials testing. En: *PH investigación*. Sevilla: IAPH, 2016. Vol.6.



PRIMA, DURANTE ... INVECE DEL RESTAURO

atti del congresso
Parma, 16-17 novembre 2012

a cura di:
CESMAR7
Chiara Lodi
e Cristiana Sburlino

PRIMA, DURANTE ... INVECE DEL RESTAURO

atti del congresso

Parma, 16-17 novembre 2012

a cura di:

CESMAR7

Chiara Lodi e Cristiana Sburlino

Sesto congresso internazionale

COLORE E CONSERVAZIONE

materiali e metodi nel restauro delle opere policrome mobili



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI PARMA



CESMAR7



il prato

Con il patrocinio di:



Le giornate del convegno sono state organizzate con il contributo di:



In copertina:

P.I. Spolverini (1657-1734), *Corteo del Cardinale Ulisse Gozzadini verso il Duomo di Parma in occasione delle nozze di Elisabetta Farnese*, Civiche Raccolte d'arte del Comune di Parma, Municipio di Parma, olio su tela

INDICE

Prima, durante... invece del restauro

E. Signorini

I gemelli dissimili o: vero e falso nel confronto

E. Weddigen

Opere o feticci: restituire il senso alle cose

M. Fratelli

Per un'etica del restauro: ritorno ai principi

G. Bonsanti

Sostenibilità: un nuovo paradigma per il restauro

M. Fratelli

Il controllo ambientale nella nuova normativa italiana ed europea per la conservazione dei beni culturali

D. Camuffo

Esempi di controllo ambientale condotti all'interno del Progetto Europeo Climate For Culture

C. Bertolin, D. Camuffo, A. Vergottini, I. Bighignoli, M. Tonellato

Il monitoraggio assistito per la conservazione preventiva dei beni culturali: dal progetto all'applicazione

P. Mandrioli, D. Fernandez, P. De Nuntis, L. Branzanti

Ai primordi del controllo del clima nella letteratura tecnica e negli edifici dell'Età Moderna: sistemi passivi e "sistemi attivi" tra architettura e "meccanica"

La liofilizzazione quale intervento di recupero di volumi alluvionati ed attaccati da microfunghi

F. Troiano, N. Barbabietola, P. Colaizzi, P. Livi, M. Montanari, F. Pinzari

Farnesia Arbor, opera grafica dipinta su carta foderata: dalla caratterizzazione preliminare al trattamento di deacidificazione

A. Casoli, C. Isca, F. Romagnoli, I. Saccani, F. Saggese

Problemi conservativi ed espositivi delle opere grafiche su carta trasparente di Giuseppe Pellizza, dello Studio-Museo di Volpedo

L. Montalbano, S. Micheli

Influenza delle preparazioni sul comportamento meccanico delle tele

A. Roche

The choice of consolidating materials: concerns and solutions

R. Ploeger, E. R. de la Rie, C. McGlinchey

Trattamento del legno con chelati metallici in matrici apolari e con gel di silice funzionalizzato. Preparazione e caratterizzazione chimico-fisica

M. Berlanda, G. Predieri, O. Allegretti

Le grandi tele nel soffitto della Galeria Dorada di Gandia (Spagna).

Smontaggio e ricollocazione, restauro e rifunzionalizzazione elastica dei telai originali

A. Iaccarino Idelson, C. Serino

Requisiti e problemi delle velature di protezione di grandi dipinti su tela: nuovi materiali utilizzati nelle opere del Palazzo Ducale di Gandia (Spagna)

S. Martín-Rey, M. Castell-Agustí, V. Guerola-Blay, C. Robles-De La Cruz

Soluzioni per la movimentazione in sicurezza delle opere d'arte

D. Riggiardi

A. Grimoldi

Il rilievo del microclima nella Galleria d'Arte Moderna di Milano

C. Manfredi, A. Luciani, D. Del Curto, L. Valisi

La Palazzina gonzaghesca nel Bosco della Fontana (Mantova). Il monitoraggio di uno "storico" clima interno

D. Del Curto

La conservazione del patrimonio storico-artistico: la necessità di un progetto integrato

M. Ciatti

"Una città per gli archivi".

Digitalizzazione e conservazione preventiva: una doppia strategia per salvare la nostra memoria

M. Montanari, E. Boccedi, M. di Marco, A. Antonelli

Tüchleine of St. Nicholas of Bari (Casbas, Huesca): Preservation and Maintenance Plan

G. Torres Llopis, R. Piquero Fernández

Determining the acceptable ranges of Relative Humidity and Temperature in museums and galleries

M. F. Mecklenburg, L. Fuster López

The De-acidification of Canvas Paintings

S. Hackney

Nanomateriali per la deacidificazione di materiale archivistico e librario

R. Giorgi, G. Poggi, N. Toccafondi, P. Baglioni

pH and DP studies of painting canvases

M. Oriola, M. Strlič, G. Campo, A. Možir, A. Nualart-Torroja, C. Ruiz-Recasens

SEZIONE POSTER

Pratiche di controllo e di prevenzione nell'esposizione di oggetti in materia plastica. Un caso di studio: il Museo della Plastica Cannon-Sandretto.

S. Bassotti, G. Sidoti

La conservazione preventiva al Museo del Risorgimento Vittorio Emanuele Orlando di Palermo

M.R. Carotenuto, R. Licciardi, G. Milazzo, M. F. Mulè, D. Pasta, V. Rosselli

Manutenzione programmata su opere contemporanee: due casi di studio

A. Barbuto, F. Cangià, F. Graziosi

Ricollocazione di un dipinto su tela di grandi dimensioni utilizzando supporti innovativi

P. Garberini

I magneti come una possibile alternativa ai tradizionali sistemi di chiodatura per l'ancoraggio dei dipinti su tela

A. Giordano

Il Progetto IMAT: lo sviluppo di una lamina riscaldante e l'applicazione dei nano tubi per il restauro e la conservazione del patrimonio artistico

L. Amorosi, L. Conti, V. Balzani, N. Olsson, T. Markevicius

Studio chimico-fisico per la valutazione del trattamento di pulitura di manufatti cartacei antichi mediante gels rigidi di Gellano

A. Casoli, P. Cremonesi, C. Isca

Colori indesiderati: prove di rimozione enzimatica di macchie di origine fungina dalla carta

M. Fiacconi, P. Colaizzi, D. Ruggiero, L. Botti, F. Pinzari

Requisiti e problemi delle velature di protezione di grandi dipinti su tela: nuovi materiali utilizzati nelle opere del Palazzo Ducale di Gandia (Spagna)

Susana Martin-Rey*, María Castell-Agusti*, Vicente Guerola-Blay*, Cristina Robles-De La Cruz*

Abstract

In numerose occasioni, i dipinti su tela di grandi dimensioni devono essere arrotolati per il trasporto dal luogo di posizione iniziale al laboratorio dove devono essere restaurati, e hanno bisogno di essere arrotolati nuovamente dopo il restauro, per ritornare al loro luogo di origine. I materiali utilizzati nel processo di protezione del colore in ciascuna di queste due fasi devono essere chiaramente diversi, poiché le condizioni dell'opera cambiano sostanzialmente prima e dopo il restauro.

In questo lavoro si presentano gli studi e i criteri di qualità sviluppati da un gruppo di ricercatori dell'Istituto di Restauro del Patrimonio dell'Università Politecnica di Valencia, in occasione dell'intervento sui dipinti su tela di grandi dimensioni del soffitto della "Galería Dorada" del Palazzo Ducale di Gandia a Valencia.

L'obiettivo principale è stato ottenere una protezione finale dei dipinti abbastanza forte per resistere all'arrotolamento per il loro trasferimento, allo srotolamento e montaggio finale.

1. Introduzione

Questo macro progetto si è svolto da Giugno 2009 a Dicembre 2010; la complessità tecnica e materiale dell'intervento ha favorito la messa a punto di controlli di qualità che hanno permesso di valutare i processi e i materiali di intervento per affrontare i lavori di restauro senza rischi.

Il programma pittorico che si sviluppa sul soffitto delle cinque sale della "Galería Dorada" del Palazzo Ducale di Gandia, è stato condotto dall'artista valenzano barocco Gaspar de la Huerta, che ha eseguito un totale di 200m² di pittura ad olio su tela (fig. 1).

Per ottenere risultati empirici, sono stati condotti studi scientifici in entrambi i materiali inerenti le opere, come adesivi e tessuti utilizzati nell'intervento. Essa sottolinea l'analisi sul comportamento fisico-meccanico, e l'adesività tra i substrati. In questo modo, abbiamo ottenuto dati quantitativi e qualitativi sulle caratteristiche tecniche dei dipinti, essenziali prima di procedere all'intervento. Si sono condotti un'osservazione e un rigoroso studio dei materiali, in modo da essere in grado di interpretare, analizzare e determinare correttamente la composizione interna dei lavori e i materiali aggiunti in precedenti restauri.

L'intervento sui dipinti è iniziato con un approfondito studio teorico, tecnico e fisico-chimico di ciascuna delle opere, che ha permesso di caratterizzare la natura dei materiali ed il loro stato di conservazione. Questi studi e lavori preliminari hanno portato allo sviluppo dell'intervento in modo sistematico e controllato, assicurando la conservazione per il futuro di opere emblematiche e uniche nella Regione di Valencia.

1.1. I cinque grandi dipinti: tecnica e stato di conservazione

Le cinque opere del ciclo della Galleria Dorada sono state eseguite su supporto cellulosico con legamento semplice. I tessuti corrispondono per tipologia di fibre cellulosiche (lino), e per tessuto dei fili (tafetano), con lo spessore del supporto come fondamentale differenza, cosa che i ricercatori legano alla paternità dei dipinti.

* Instituto Universitario de Restauro del Patrimonio, Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera, s/n 46022 Valencia (España), e-mail: smartinl@crbc.upv.es

In questa maniera, le densità variano da una stanza all'altra, dopo aver identificato due diversi tipi di tessuto. Uno più denso e ruvido, con lo screening più spesso (densità utilizzate per l'esecuzione delle stanze "Araldica" e "Ornamentale", attribuito a E. Romaguera) e un'esecuzione più sottile e delicata, impiegata da Gaspar de la Huerta nelle altre tre sale rimanenti (fig. 2).

Stato di conservazione delle opere

I supporti pittorici delle cinque sale della Galleria Dorada mostravano la fragilità delle fibre cellulosiche danneggiate dall'interazione di ossigeno, luce, calore, umidità e sollecitazioni meccaniche, manifestando chiari cambiamenti fisico-chimici nella struttura interna.

Uno dei problemi principali, è derivato dalla perdita di resistenza meccanica dei due tessuti che formano parte originale delle pitture. Inoltre, le distensioni nel piano che deformavano la superficie pittorica, provocavano due tipi di danni. L'estetica dei dipinti sembrava modificata, variando notevolmente l'aspetto iniziale fino a far perdere la leggibilità a causa dello stress e della tensione.

D'altra parte, queste distorsioni del piano favorivano la comparsa di craquelure nello strato pittorico, evidenziando una maggiore incidenza nelle stanze dell'"Araldica" e "Glorificazione di S. Francesco Borgia", dove il degrado e l'erosione del colore sono stati più pronunciati, con problemi preoccupanti di decoesione e deconsolidamento pittorico.

Non può essere ignorato che l'ubicazione delle tele sui soffitti della Galleria Dorada, è stato anche un fattore negativo per la loro conservazione. Il grande formato, con la sua posizione rispetto al piano orizzontale, aveva creato negli anni una grave tensione vettoriale per la forza gravitazionale.

Questa tensione dovuta all'interazione di gravità ed invecchiamento naturale del supporto tessile, aveva provocato deformazioni generali e gravi distensioni, inoltre il rilassamento delle fibre tessili e le tensioni causate dai telai, hanno comportato gradualmente e progressivamente ulteriori alterazioni. Queste erano più pronunciate a causa della naturale perdita di elasticità dei materiali e della cristallizzazione della colla animale utilizzata in precedenti restauri (fig. 3).

2. Obiettivi

Fino al secolo scorso, gli adesivi utilizzati dai restauratori nei trattamenti di consolidamento di dipinti di grandi dimensioni, erano sostanze (adesivi o solventi) con alti livelli di tossicità, con soglie che superavano i limiti di sicurezza raccomandati da tossicologi e specialisti in rischi chimici. Il *team* di gestione dell'intervento delle grandi tele di Palazzo Ducale di Gandia, ha fissato come uno degli obiettivi principali la riduzione massima dei parametri di tossicità, preservando la salute del restauratore e l'ambiente.

Indubbiamente, la superficie complessiva dei cinque dipinti, intorno ai 200 m² (tre di 50 m² e gli altri due di 25 m²) e la concentrazione dei materiali di intervento presenti quotidianamente nei laboratori, ha portato alla necessità di questo tipo di impiego di miscele adesive, anche se è stato il campionamento testato in laboratorio quello che ha fornito precisi valori empirici per l'applicazione.

Allo stesso modo sono state prese in considerazione altre questioni, come la reversibilità in ciascuno dei trattamenti (protezione, consolidamento, staffa di rinforzo generale, reintegrazione cromatica) e la loro stabilità e durata nel tempo. In questo modo è stato possibile stabilire ipotetici metodi deduttivi, tenendo conto di parametri quali resistenza fisica e meccanica, valutazione della forza di adesione, resistenza al peeling, elasticità, reversibilità, sicurezza, ecc., sempre soggetti agli attuali standard internazionali di qualità (figg. 4 e 5).

Uno degli obiettivi principali stabiliti all'inizio di questi studi, era ottenere legami adesivi che svolgessero la funzione fisica ed estetica richiesta in questo tipo di trattamento. Pertanto, uno dei requisiti chiave era che gli adesivi dovessero avere una minima variazione dimensionale passando dallo stato viscoso allo stato solido, impedendo la retrazione degli strati pittorici dell'opera.

I fattori più importanti su cui ci siamo concentrati nel nostro studio sulla messa a punto dell'adesivo di protezione finale per spostare l'opera sono stati:

- *Grado di incollaggio richiesto*: questo parametro è collegato direttamente alla reversibilità del nostro intervento. Il requisito richiesto per legami adesivi è stato elevato. Questo ha permesso di discriminare le miscele adesive che non hanno fornito risultati ottimali con diversi tipi di guasti obbligazionari, per eccesso o per difetto (figg. 6 e 7).
- *Capacità d'umidificazione*: questo concetto è direttamente correlato all'energia superficiale dell'adesivo utilizzato ed i substrati da incollare. L'umidificazione facilita che le forze di adesione tra superfici entrino in gioco, essendo nel nostro caso l'adesione chimica e meccanica quelle che formano il legame adesivo tra le superfici del dipinto.
- *Viscosità*: questo è un fattore determinante per ottenere il legame adesivo finale, dato che una viscosità eccessiva può impedire la corretta applicazione del collante, mentre una viscosità troppo bassa farebbe bagnare troppo la superficie (fig. 8).
- *Riduzione della tossicità*: sono stati ridotti al minimo i rischi specifici di pericolo, di solito associati all'uso di adesivi a base sintetica. Tuttavia, sono state adottate misure adeguate di prevenzione e protezione, per garantire materiali sicuri e privi di rischi alla squadra di restauro (fig. 9).

Per queste ragioni, gli studi sono stati sviluppati sull'analisi e compatibilità delle sostanze sintetiche e degli adesivi cellulosici naturali. Abbiamo valutato la qualità dell'adesivo ottenuto e la sua reversibilità, così come la sua applicazione in trattamenti di protezione determinati, da qui la novità della nostra ricerca.

3. Processo sperimentale

Sono state analizzate miscele adesive realizzate con materiali naturali e aggiunta di un componente plastico che migliorasse le qualità fisiche e meccaniche della sostanza naturale, e quindi il suo comportamento reologico. Inoltre, i polimeri analizzati come addensanti (eteri di cellulosa non ionici), ci hanno permesso di ridurre l'umidità su gli strati pittorici.

Ognuno dei processi di intervento è stato limitato ai processi di analisi, a seconda delle esigenze dei Laboratori di prova e taratura, sulla base degli attuali standard nazionali e internazionali come ISO/IEC 17025:2005 e i principi dell'ISO 9001:2000.

Per raggiungere l'obiettivo di ottenere risultati analitici tecnicamente validi, sono stati progettati diversi sistemi di test / calibrazione, al fine di attuare controlli specifici che hanno permesso di affermare la qualità di ciascuno dei test. Tutti gli strumenti e le attrezzature di laboratorio utilizzati per l'analisi di questi materiali, appartengono all'Istituto del Restauro del Patrimonio (dinamometro, durezza, pHmetro e lucentometro), e al servizio di Microscopia Ottica (Tensile Tester) dell'Università Politecnica di Valencia. Essi sono assicurati da un programma di controllo della qualità e manutenzione preventiva in base alle istruzioni del produttore e le procedure per la verifica periodica.

Negli studi di qualità realizzati sui materiali e i processi, si sono valutati gli aspetti principali in base ai quali si sono eseguite le velature di protezione finale dei dipinti su tela di Palazzo Ducale di Gandia (Valencia), come:

- **Precisione**. Abbiamo valutato il grado di concordanza nei risultati ottenuti nelle singole analisi.
- **Riproducibilità e ripetibilità**. Si è valutata l'accuratezza della procedura da eseguire in condizioni / attrezzature differenti e campioni identici, ottenuti dallo stesso lotto di materiale omogeneo. Si è anche valutata l'accuratezza della procedura facendola ripetere dallo stesso analista, sotto la stessa serie di condizioni ed in breve tempo.
- **Funzioni di convalida**. In genere corrispondono a: accuratezza, precisione, specificità, limite di rilevazione, limite di quantificazione, linearità, intervallo di linearità e robustezza.

3.1. Studi di caratterizzazione strutturale

Analogamente, si sono stabiliti tre parametri principali, in questi studi iniziali di caratterizzazione dei materiali, come descritto di seguito:

- **Stima delle incertezze:** tutti gli adesivi e le prove sui tessuti sono state eseguite cinque volte, analizzando test di varianza per il confronto di mezzi. In questo modo, si è riscontrato che non vi erano differenze tra le repliche (valore > 0,05).
- **Fattori di esigenza in queste nuove formulazioni adesive:** i requisiti richiesti in queste miscele sono: riduzione della tossicità, con l'eliminazione o riduzione significativa dei rischi specifici di tossicità che di solito sono associati all'uso di materiali a base sintetica; l'analisi della qualità delle pellicole adesive, con alto requisito di qualità chimica, fisica e meccanica sia a breve termine sia a lungo termine.
- **Protocollo di campionamento eseguito:** tutti i materiali utilizzati per il restauro dei dipinti (tessuti e adesivi), sono stati forniti da *Productos de Conservación Madrid*, e *CTS, SL Spagna*. Tutti i campioni adesivi sono stati adeguatamente etichettati ed identificati per un facile controllo e recupero in laboratorio. L'essiccazione è stata controllata in camere climatizzate, eseguendo scarichi in capsule di Petri a temperatura costante di 25° C e 50% UR.

3.2. Materiali analizzati: perché questi materiali e non altri?

Uno dei requisiti richiesti a tali miscele è quello di ottenere una formulazione in emulsione di alta viscosità, ma con bassa tensione superficiale e buona bagnabilità, e quindi idrofilia. Così la distribuzione del volume del collante sulla superficie di lavoro ha stabilità molecolare sufficiente per ottenere un legame finale con successo.

Gli elementi funzionali che hanno composto i sistemi adesivi analizzati sono stati: polimeri base ad alto peso molecolare (sono state testate dispersioni acriliche metacrilate di etile e metile). Polimeri ausiliari (agenti viscosi che hanno permesso di ottenere miscele adesive semisolide, sradicando l'uso di solventi cancerogeni per eteri di cellulosa non ionici). Come veicolo di trasporto dei diversi polimeri e additivi è sempre stata usata l'acqua deionizzata.

In seguito è esposta la ragione per cui alcuni componenti sono stati infine selezionati per le nostre miscele adesive e altri sono stati scartati:

- **Kluccel-C® e MH300P Tylose®:** Klucel-C®: si tratta di una sostanza adesiva idrossipropilica a pH ionico neutro, con alta compatibilità con i materiali originali della composizione dei dipinti su tela della Galería Dorada. Il vantaggio principale per l'uso nelle nostre miscele adesive è che si tratta di una sostanza solubile in acqua a temperatura ambiente, in gran parte compatibile con le emulsioni adesive acriliche, con buone proprietà elastiche, oltre ad essere una sostanza completamente biodegradabile nell'ambiente. Come sostanze alternative sono state eseguite prove comparative usando metilidrossietilcellulosa (MH300P Tylose®), ottenendo risultati meccanici di deformazione e invecchiamento chimico sostanzialmente diverso rispetto a Klucel-C®.
- **Plextol B-500® e Lineco®:** abbiamo scelto l'uso di una resina di base acrilica sintetica di produzione industriale. Si tratta di un materiale plastico comprendente una dispersione di acrilati e metacrilati di metil e etil a viscosità media. Per quanto riguarda la loro degradabilità nell'ambiente, è un materiale che può essere eliminato dall'acqua mediante processi abiotici con argille attivate con biosorbenti. Sono state eseguite anche prove utilizzando Lineco®, per valutare miscele adesive alternative a quelle ottenute con Plextol B-500®, ma i risultati di reversibilità sono stati negativi, annullando perciò queste miscele.

Per quanto riguarda il ruolo della carta di velinatura, abbiamo esaminato le risposte comparative tra microfibre non tessute e adesivi. I materiali delle velinature di protezione devono rispondere adeguatamente alle sollecitazioni meccaniche interne fornite dai movimenti naturali del supporto pittorico, analizzando le misure di resistenza allo stress e la tensione. Quindi era necessario trovare un materiale con buone proprietà d'umidificazione, capillarità e adsorbimento.

- **Tissu non tissé-54 (TNT)®**: le fibre che lo compongono, essendo disposte in strati intersecanti non pongono alcun rischio aggiunto di interferenza con le texture originali. I tessuti sono elastici con buona deformazione plastica, con il 34% viscosa e 66% poliestere nella composizione (33g/m²). (Forniti da CTS, SL Spagna).

4. Studi di caratterizzazione fisica e strutturale

Abbiamo condotto una grande serie di prove e test di laboratorio solo con componenti adesivi (Lineco® e Plectol B-500®) lasciandoli polimerizzare progressivamente sotto condizioni ambientali di 25 °C e 50% UR. Dall'altra parte, c'era un secondo gruppo di campioni delle due sostanze adesive con ciascuno degli addensanti e degli addensanti idratati in 40g/L d'acqua deionizzata (Klucel-G® e Tylose® MH-300P) (fig. 10).

Alcune delle caratteristiche dei materiali valutate più importanti sono state le proprietà di coesione, flessibilità, nessuna modifica della superficie pittorica, reversibilità e stabilità alle variazioni di umidità relativa e temperatura. Tutte le analisi in questo studio sono state effettuate con attrezzature di proprietà presso l'Istituto di restauro del patrimonio dell'Università Politecnica di Valencia (Spagna).

4.1. Determinazione del pH delle miscele adesive

La procedura di prova seguita è stata quella della norma spagnola UNE-EN 1245 Determinazione del pH negli adesivi: Metodo di prova, il cui segretariato è AENOR. Si è utilizzata acqua deionizzata libera di anidride carbonica. Sono state usate soluzioni tampone a pH in ciascuna delle prove preparate con un pH-metro Delta DHM, 2105-1 modello HD (fig. 11).

4.2. Test di peeling: resistenza alla trazione

Abbiamo condotto una prova di delaminazione (*peeling*) per ottenere dati qualitativi e quantitativi delle caratteristiche meccaniche di resistenza allo sforzo. L'obiettivo è stato quello di determinare il comportamento delle unioni tra carta di velinatura e pellicole adesive; questo ci ha permesso di verificare l'adeguatezza o meno di questi materiali per l'utilizzo nel processo di protezione del colore, visto che non devono offrire resistenza eccessiva al dipinto originale (fig. 12).

4.3. Durezza

Le pellicole adesive sono state testate con un durometro durezza Shore digitale TH200. Sono stati ottenuti dati dalla misurazione della durezza dell'adesivo, che ci hanno permesso di conoscere il suo comportamento plastico a temperatura ambiente e di prevedere il comportamento di questo materiale in futuro. Il durometro fornisce un valore con un margine di errore ≤ 1 grado di durezza nel campo da 20 a 90 unità di durezza (fig. 13).

4.4. Variazioni di massa mediante essiccazione

Per determinare il contenuto di umidità degli adesivi è stato condotto uno studio di essiccazione termogravimetrica. Questo sistema di misura si basa sulla determinazione della perdita di peso attraverso un processo di essiccazione. Il campione adesivo viene pesato prima e dopo l'essiccazione. I problemi di ritiro che i materiali possono causare sulla superficie del colore e in tutta l'opera possono essere determinati. Questo studio è stato effettuato con una bilancia di essiccazione PCE-MB (fig. 14).

4.5. Analisi della superficie pittorica dopo la velinatura di protezione

Questo studio è stato fatto con il fotometro Horiba IG - 331. In questo modo abbiamo esaminato la variazione della superficie dei dipinti, prima e dopo la protezione, così da ottenere dati sulla percentuale di residui di adesivo sul colore, modificando l'aspetto di luminosità iniziale delle opere.

5. Risultati e conclusioni

- Le miscele adesive realizzate con l'addensante MH300P Tylose®, in ognuno dei gradi di viscosità testati, hanno evidenziato le peggiori proprietà elastoplastiche, ingiallimento e ritenzione idrica nelle nostre miscele adesive.
- Plectol B-500® ispessito da Klucel-G® 40g/L (acqua) in percentuali (1:1) dopo invecchiamento accelerato ha un valore di acidità più stabile (pH 7,3), rispetto alle miscele di Lineco® che hanno pH più alcalini, in alcuni casi vicino a 9.
- La miscela (PL/Klu2), è il composto adesivo migliore dal punto di vista della reversibilità delle velature a secco con il test di *peeling* (1,5N/mm). Mentre (LIN/Klu1) è indicata come la miscela più forte e irreversibile di tutte quelle testate (5,2N/mm). I campioni con l'addensante MH300P Tylose®, hanno mostrato risultati simili a quelli ottenuti con Klucel-G®, anche se si devono confrontare con altri test, come pH o futuro invecchiamento.
- Lineco® addensato con Klucel-G (LIN/Klu1), dà una durezza più elevata, che raggiunge tassi di 55,2 punti Shore-A, con maggiore deterioramento delle loro proprietà viscoelastiche iniziali con un elevato irrigidimento e indurimento, mentre la durezza di (PL/Klu1) nella stessa proporzione è di 41,7 punti.
- Per quanto riguarda lo studio di essiccazione termogravimetrica e il comportamento alla perdita di umidità, le pellicole adesive addensate da MH300P Tylose® (LIN/Tyl2), (PL/Tyl2) hanno mostrato una maggiore sensibilità alla perdita e al recupero d'acqua dopo la loro essiccazione (8,55%) e (8,47%). Sono risultati un po' più stabili i film ispessiti con Klucel-G (PL/Klu1) e (PL/Klu2) con variazione rispettivamente del 5,13% e 5,42%.
- I risultati delle analisi della superficie pittorica con il fotometro, hanno rivelato come le miscele adesive ispessite (1:2) in uno qualsiasi degli addensanti non mostrano modifiche speculari sulla superficie pittorica dopo la rimozione del protettivo.
- Si consiglia l'uso di miscele adesive a bassa tossicità come le miscele studiate in questo lavoro, che non lasciano residui dannosi per la conservazione delle opere (fig. 15).

Ringraziamenti

Al ricercatore José María Juan Baldó, per la sua disponibilità a tradurre questa ricerca in italiano. Al Comune di Gandia, la Fondazione di Palazzo Ducale, e il gruppo di partecipanti nell'intervento di restauro, docenti ricercatori, tecnici di laboratorio e ricercatori. Allo stesso modo si ringraziano le società di restauro che hanno collaborato al progetto (Equilibrarte SRL e Art i Restauració SL).



Fig 1. Vista generale della "Galería Dorada" del Palazzo Ducale di Gandía a Valencia.

Fig 2. Programma pittorico che si sviluppa sul soffitto delle cinque sale della "Galeria Dorada".

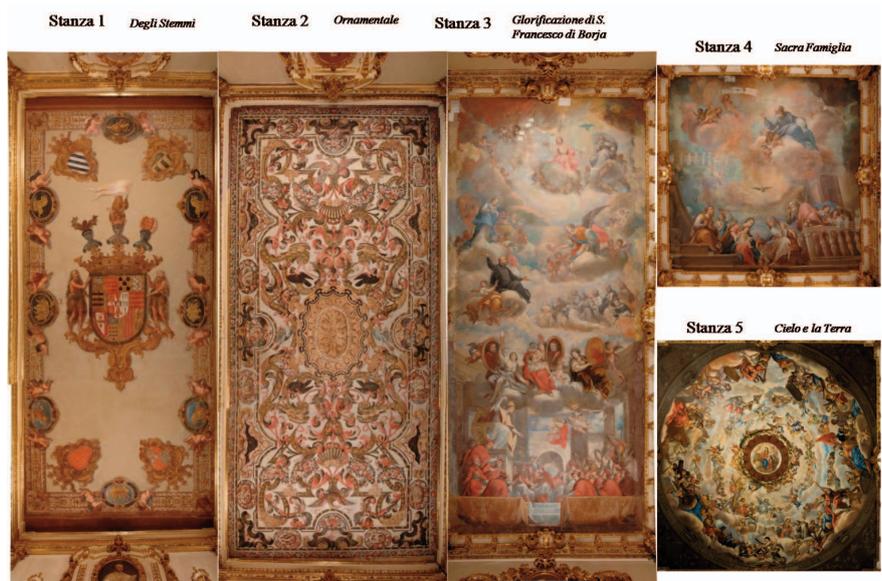


Fig 3. Prove di velinature di protezione in-situ analizzando lo stato di conservazione iniziale delle opere.





Fig 4, 5. Lavoro nel laboratorio di restauro, dove si può apprezzare la grande dimensione delle opere, e il rischio di concentrazione di vapori tossici che possono esistere.

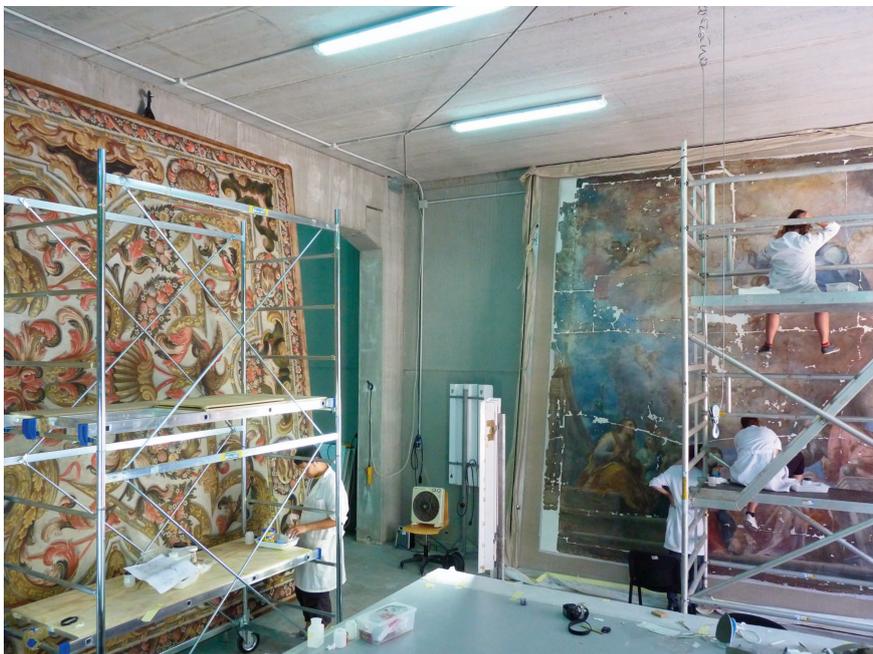




Fig 6, 7. Velinature di protezione finale utilizzando materiali atossici per il restauratore, analizzati in questa ricerca, e sicuri per la corretta conservazione delle opere.





Fig 8. Il controllo della viscosità dell'adesivo permette l'applicazione a pennello, senza fornire umidità eccessiva alla superficie pittorica.



Fig 9. Vista generale di una delle opere durante il processo di essiccazione della protezione.

Fig 10. Tabella delle miscele adesive testate.

MISCELE ADESIVE TESTATE	ABBREVIAZIONE	PERCENTUALI
LINECO®	LIN	(1)
LINECO + KLUCEL G° 40g/L ACQUA	LIN/Klu1	(1:1)
LINECO + KLUCEL G° 40g/L ACQUA	LIN/Klu2	(1:2)
LINECO + TYLOSE MH300° 40g/L ACQUA	LIN/Tyl1	(1:1)
LINECO + TYLOSE MH300° 40g/L ACQUA	LIN/Tyl2	(1:2)
PLEXTOL B 500°	PL	(1)
PLEXTOL B 500° + KLUCEL G° 40g/L ACQUA	PL /Klu1	(1:1)
PLEXTOL B 500° + KLUCEL G° 40g/L ACQUA	PL /Klu2	(1:2)
PLEXTOL B500 + THYLOSE MH300° 40g/L ACQUA	PL/Tyl1	(1:1)
PLEXTOL B500 + THYLOSE MH300° 40g/L ACQUA	PL/Tyl2	(1:2)



Fig 11. Risultati di pH ottenuti in questo studio.

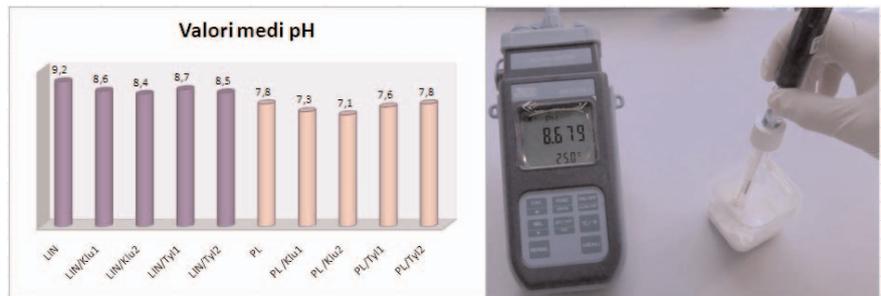
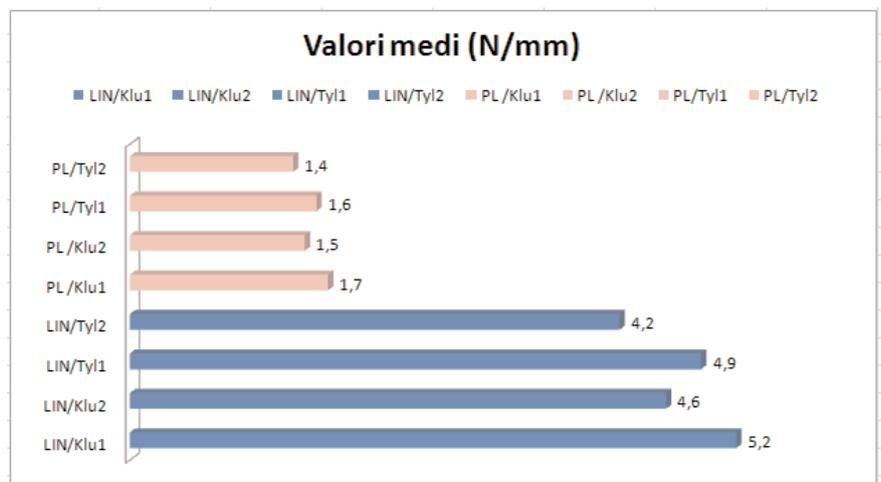


Fig 12. Valori ottenuti dal test di peeling o resistenza alla trazione.



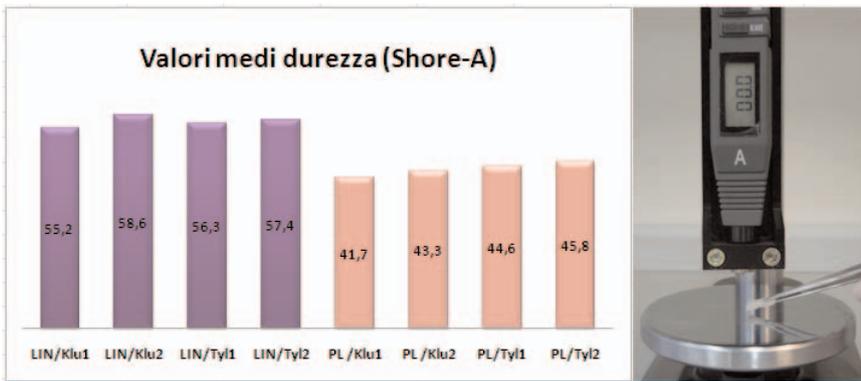


Fig 13. Valori medi di durezza (Shore-A) degli adesivi.

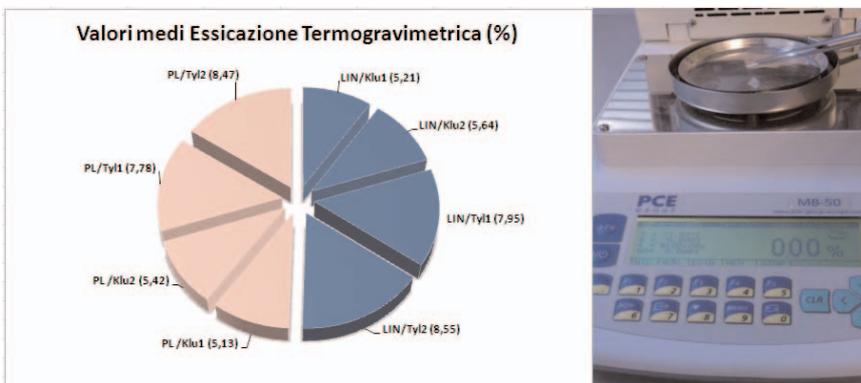


Fig 14. Studio di essiccazione termogravimetrica e comportamento alla perdita di umidità.

Fig 15. Particolare della rimozione delle velinature delle opere, dopo essere collocate di nuovo sui soffitti del Palazzo.



ICA-2013

Innovaciones Científicas en Adhesión

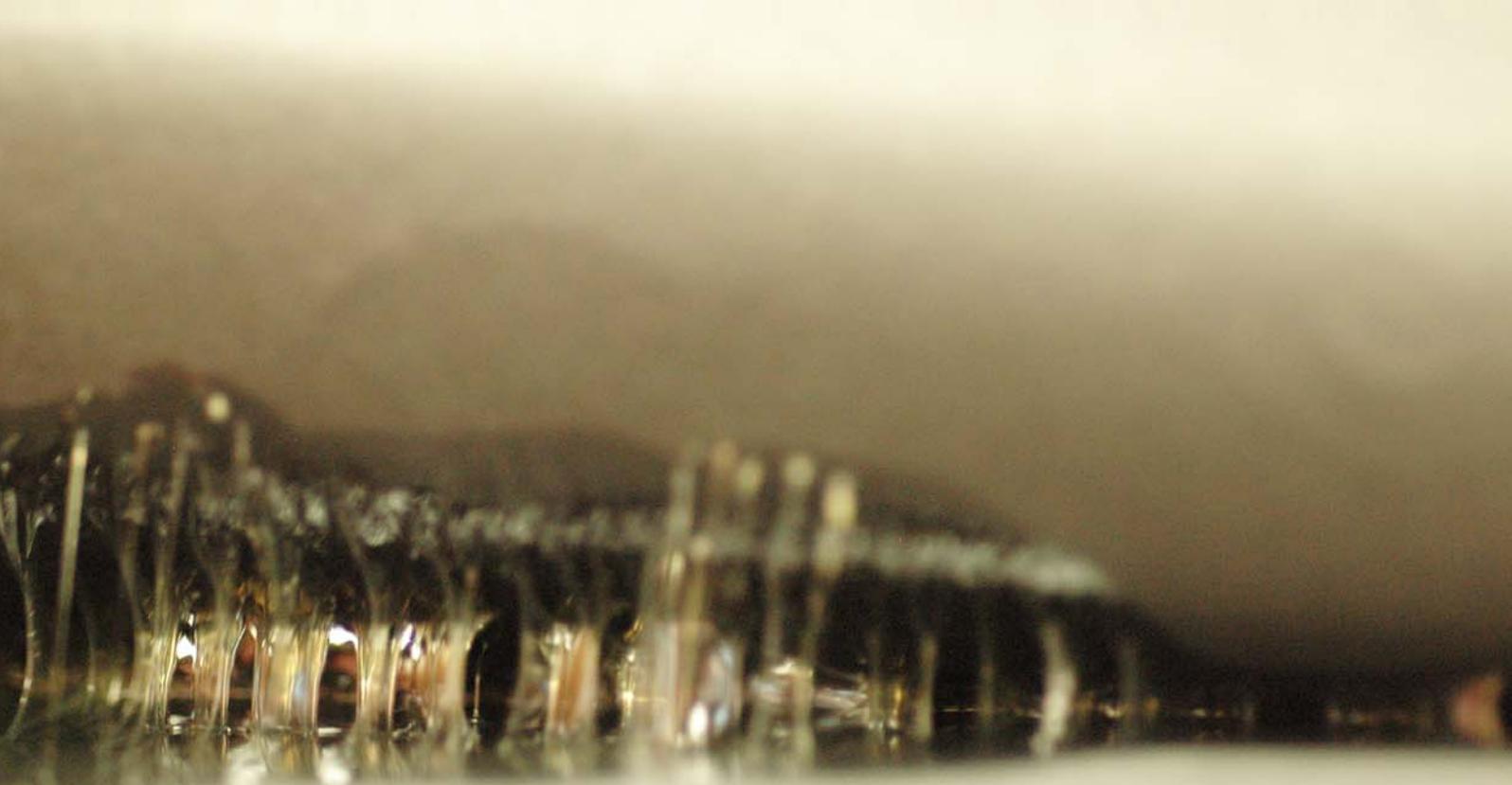


UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



IRP

INSTITUTO DE
RESTAURACIÓN DEL
PATRIMONIO
INSTITUTO UNIVERSITARIO DE INVESTIGACIÓN



EDITORES:

José Miguel Martín Martínez, Susana Martín Rey y Juan Carlos Suárez Bermejo

ICA-2013

Innovaciones Científicas en Adhesión

TXT 
EDITORIAL

Primera edición, 2013

Editores:

José Miguel Martín Martínez

Susana Martín Rey

Juan Carlos Suárez Bermejo

© de la presente edición:

TXTO Editorial

Tel.: 96 291 04 43 – 96 291 03 80 – 46870 ONTINYENT

© de los textos los autores

© de las imágenes los autores

Maquetación: Susana Martín Rey, Stephan Kröner

Diseño de portada: Mónica Espí Pastor, Ignasi Gironés Sarrió

ISBN: 978-84-940379-3-1

ÁREA ADHESIÓN

<i>Bioadhesión, Bioadhesivos y Adhesivos Naturales</i>	7
JC. Suárez Bermejo	
<i>Consideraciones para la aplicación industrial de juntas adhesivas estructurales en la unión aluminio-materiales compuestos</i>	13
J.M.. Arenas, C. Alía, R. Ocaña, J.J. Narbón	
<i>Obtención de aditivos antimicrobianos mediante una síntesis sol-gel</i>	17
R. Arreche, F. Hernandez, M. Blanco, P. Vázquez	
<i>Degradación a largo plazo de uniones adhesivas. Ensayos acelerados en modo mixto</i>	21
C. Alía García, P. Pinilla Cea, J.M. Arenas Reina, J.C. Suárez Bermejo	
<i>Tratamiento superficial de caucho vulcanizado con un alto contenido en aceites de procesado mediante plasma de oxígeno/argón de baja presión</i>	25
Beatriz Cantos Delegido, José Miguel Martín Martínez	
<i>Adhesivos potencialmente biodegradables basados en poliuretanos termoplásticos obtenidos con Diol de aceite de Tung</i>	29
P. Carbonell Blasco, M.I. Cárdenas Montiel, J.M. Martín Martínez	
<i>Propiedades comparativas de adhesivos acuosos de poliuretano obtenidos con polioles de diferente naturaleza</i>	33
V. García Pacios, J.A. Jofre Reche, M. Colera, V. Costa, J.M. Martín Martínez	
<i>Mejora de la Adhesión de Polidimetilsiloxano por Tratamiento Superficial con Antorcha de Plasma Atmosférico</i>	37
J.A. Jofre-Reche, J. Pulpytel, F. Arefi-Khonsari, J.M. Martín-Martínez	
<i>Mejora de la adhesión de cauchos de estireno-butadieno vulcanizado con adhesivos acuosos de poliuretano mediante tratamiento con radiación UV-ozono</i>	41
M.A. Moyano, J.M. Martín Martínez	
<i>Propiedades comparativas de bioadhesivos de monómeros de cianoacrilato con diferente longitud de cadena alquímica.</i>	45
Ana M ^a Villarreal Gómez, Manuel Martínez Paino, Jose Miguel Lloris Carsi, Agustín Lahoz Rodríguez, José Miguel Martín Martínez	
<i>Nuevo tratamiento superficial de un material compuesto de madera-wood plastic composite (WPC) - con plasma de baja presión</i>	49
A.J. Yáñez Pacios, J.M. Martín Martínez	
<i>Estudio de la Influencia de la Presencia de Ligante en la Aplicación de Nanopartículas de TiO₂ Sobre Tejido de Algodón</i>	53
E. Bou, P. Monllor, M. Bonet, P. Díaz	

ÁREA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

<i>Contribución al diagnóstico de adhesivos orgánicos en el Instituto del Patrimonio Cultural de España</i> Marisa Gómez	55
<i>El empleo de gomas orgánicas en la elaboración de morteros de reintegración. Estudios previos para la evaluación de su comportamiento en clima tropical</i> B. Carrascosa Moliner, F. Lorenzo Mora	61
<i>Estuco experimental para material óseo. Determinación de la resistencia a la adhesión sobre soporte óseo</i> B. Carrascosa Moliner, M.A. Linares Soriano	65
<i>Estudio comparativo de consolidantes organosilíceos para la conservación de las plataformas de barro cocido del Parque Arqueológico de Cochasquí, Ecuador</i> B. Carrascosa Moliner, O. Medina Lorente	69
<i>Las resinas acril-vinílicas como aditivos de morteros arcillosos. Estudios previos para la reintegración volumétrica de pavimentos cerámicos en clima Andino</i> Begoña Carrascosa Moliner, Andrea Sanz Catalá	73
<i>Ensayos de envejecimiento de aglutinantes y barnices, basado en los materiales identificados en la policromía del alfarje del Patio de las Doncellas, Real Alcázar de Sevilla</i> A. C. Coba Peña, A. García Bueno, I. Martín Sánchez, V. J. Medina Flórez	77
<i>Evaluación del comportamiento mecánico de consolidantes pictóricos proteicos modificados</i> M.T. Doménech-Carbó S. Martín-Rey, Y. Lee, S. Martín-Rey, L. Osete-Cortina	81
<i>Problemas de cohesión intermolecular entre partículas de estratos pictóricos en pintura sobre lienzo</i> J.M.Juan-Baldó, S. Martín-Rey, C.Robles-de la Cruz, I.Carpio-Sánchez	85
<i>Valoración de las interacciones adhesivo-sustrato según los principios de adhesión mecánica entre superficies textiles</i> S. Martín-Rey, M. Castell-Agustí, V. Guerola-Blay	89
<i>Caracterización del comportamiento térmico y propiedades dieléctricas de tres resinas sintéticas en aplicaciones de desinsectación de maderas con microondas</i> Eva Pérez-Marín, Amparo Lloret-Barberá, Ana Viñes-Aguilella, Luis Nuño	93
<i>Aplicación práctica de un estrato de intervención químico adhesivo a pinturas murales arrancadas y trasladadas a nuevo soporte</i> M ^a Pilar soriano Sancho, José Luis Regidor Ros, M ^a Antonia Zalbidea Muñoz, Antonio Iaccarino Ildeson	97
<i>Evaluación del comportamiento de adhesivos utilizados como estrato de intervención químico en el traslado a nuevos soportes de pinturas murales arrancadas por medio de strappo tras ciclos térmicos</i> M ^a Pilar Soriano Sancho, Laura Osete Cortina	100
<i>Penetrabilidad de los adhesivos utilizados para la adhesión de estratos de intervención laminares en el traslado a nuevos soportes de pinturas murales arrancadas por medio de strappo</i> M ^a Pilar Soriano Sancho, Laura Osete Cortina	104
<i>Control de parámetros de calidad en sistemas adhesivos no tóxicos empleados en pinturas sobre lienzo de gran formato</i> S. Martín-Rey, V. Guerola-Blay, M. Castell-Agustí, C. Robles de la Cruz	107

PREÁMBULO

En estos momentos de convulsión social, económica y política, la Universidad tiene que aportar nuevas perspectivas que permitan ayudar a crear un futuro más prometedor laboralmente. El ingenio hace que se planteen actuaciones ajustadas a las limitaciones actuales, pero con la misma exigencia en la calidad de los resultados que se han perseguido siempre.

La Adhesión es una ciencia relativamente reciente, que tiene un gran impacto social ya que nada en nuestra sociedad actual deja de ser ámbito de la misma. Cada día se aplican más los principios de la Adhesión para optimizar las prestaciones de los adhesivos, las masillas, los barnices, las lacas y los recubrimientos. Desde el año 2010 se creó la Sociedad Española-Grupo Iberoamericano de Adhesión con el objetivo de implantar esta ciencia en España y extenderla a ámbitos menos convencionales, adaptados al entorno industrial y empresarial de nuestro país. Por eso, la restauración del patrimonio constituye un ámbito nuevo en el que, si bien se usa la Adhesión desde hace varios siglos, no se ha hecho siempre con una aproximación suficientemente científica.

El triángulo Equilátero ha sido considerado desde la antigüedad una forma geométrica mágica. Son esos tres lados igualmente equidistantes entre sí, los que le confieren esa armonía a la vez que cierta simbología mística. En este caso, el triángulo lo han formado tres grandes Universidades españolas, quienes después de varias tentativas, por fin han logrado confluír en la realización de unas jornadas con marcado carácter multidisciplinar sobre Innovaciones Científicas en Adhesión y Adhesivos. Este es el primer evento soportado por la Sociedad Española-Grupo Iberoamericano de Adhesión y no existe un mejor marco que la ciudad de Valencia para hacerlo. El apoyo inestimable de la Universidad Politécnica de Valencia y del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la misma, ha sido imprescindible para que se pueda realizar este evento.

Así surgió ICA-2013, con sinergias afines, materias dispares, pero donde todo confluye, todo se comparte, y todo se aprende.

El Comité de Edición

José Miguel Martín Martínez

Presidente de la Sociedad Española-Grupo Iberoamericano de Adhesión

Susana Martín Rey

Subdirectora del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València

Juan Carlos Suárez Bermejo

Vicepresidente de la Sociedad Española-Grupo Iberoamericano de Adhesión

Valoración de las interacciones adhesivo-sustrato según los principios de adhesión mecánica entre superficies textiles

S. Martín-Rey⁽¹⁾, M. Castell-Agustí⁽¹⁾, V. Guerola-Blay⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio - Universidad Politécnica de Valencia
Teléf.: +34 96 387 78 35 E-mail: smartin1@crbc.upv.es

1. Introducción

Una pintura sobre tela es una estructura 'compleja', sometida a continuas fuerzas y tensiones, provocadas sobre todo por la naturaleza tan dispar que presentan los materiales que la componen. Cuando la obra es 'joven' puede perfectamente hacer frente a estas tensiones y movimientos continuos, pero al envejecer y perder sus propiedades físico-mecánicas iniciales. Los materiales antes elásticos, se vuelven frágiles y quebradizos, sufriendo un peligroso descenso de la flexibilidad y fuerza tensora.

Llegado el momento de realización de un refuerzo estructural que solucione los problemas conservativos de la obra, son varios los principios físicos, químicos y mecánicos los que determinarán el grado de adhesión logrado (denominados *modelos de adhesión*). En la actualidad existen varias teorías que tratan de explicar el fenómeno de adhesión entre sustratos, si bien actualmente no existe una idea unificada que justifique todos los casos, siendo necesario el uso y combinación de estas diferentes teorías para justificar casos particulares.



Figura 1. Daño estructural del soporte textil que precisa de un refuerzo para su conservación futura

El Modelo de adhesión mecánica y las interacciones sustrato-adhesivo

Este modelo de adhesión, se fundamenta en que la adhesión entre superficies rugosas y porosas favorece el pegado correcto entre sustratos. Cualquier tipo de material si es observado a nivel microscópico, dispone de una superficie compuesta por valles y crestas, esta topografía superficial permite al adhesivo penetrar y rellenar los valles, produciéndose zonas de anclajes entre el adhesivo y el sustrato. No obstante, resulta esencial la obtención de films y mezclas homogéneas sin burbujas de aire o elementos extraños (suciedad), que puedan provocar la contaminación de la unión, pudiendo provocar por ello fallos adhesivos.

Vinculado con el modelo de adhesión mecánica, pueden relacionarse los fenómenos físico-químicos que se producen en la superficie de los materiales y que participan activamente en la unión entre sustratos. En intervención de pintura sobre lienzo, resulta de vital importancia tenerlos en cuenta para obtener uniones de calidad, con el grado de adhesión requerido en cada caso en función al estado de conservación de la pieza. Algunos de los fenómenos de superficie más importantes que deben tenerse en cuenta en la adhesión entre superficies pictóricas con soporte textil son:

- **Humectancia:** Analiza la capacidad de un sólido a ser mojado por un líquido y viceversa, siendo conocido también como humectabilidad o mojabilidad de un sustrato. Se trata de una propiedad fundamental cuando se analiza la adhesión entre superficies.
- **Capilaridad:** Propiedad física de los materiales que se asienta en los principios de tensión superficial y energía superficial de los sustratos. Resulta importante en restauración de pinturas sobre lienzo, ya que la cualidad de adsorción de las sustancias puede influir de forma notable en el éxito y la reversibilidad de la intervención, al tratarse de superficies altamente porosas.
- **Hidrofilia:** También relacionada con la Tensión Superficial. En el caso de una intervención estructural del soporte textil, se analiza la capacidad que tiene el material adhesivo aplicado por el restaurador, para mojar al sustrato empleado en el refuerzo.

Estos tres factores se encuentran íntimamente relacionados, y de ellos dependerá la firmeza y éxito de la adhesión obtenida, dependiendo en gran parte del grado de mojado y por consiguiente de la energía superficial de los sustratos. Por otra parte, resulta fundamental el control de la cohesión del adhesivo, ya que las interacciones que sucedan en su interior, pueden derivar en la pérdida de su fuerza interna, poniendo en peligro la estructura molecular de la mezcla, viéndose afectado el fenómeno de adherencia producido entre los sustratos.

2. Experimental

2.1 Preparación de las muestras

Debido al carácter destructivo de los ensayos de muestreo, se realizaron tres baterías de probetas reproduciendo la tipología de las obras y los materiales de estudio. Por una parte se prepararon 20 films mediante adhesivos puros prepolimerizados en solución acuosa. Concretamente se seleccionó Hewit PVA M218® (PVAc), Plextol B-500® (PEA/MMA) y KLUCEL-G® (Hidroxipropilcelulosa), que se hidrataron en agua a razón de 150g/L). Los materiales fueron suministrados por *CTS-Europe.*, dejándose polimerizar de forma progresiva bajo condiciones medioambientales de 25°C y 50% HR.

Tabla I. Materiales testados

Mezclas adhesivas y refuerzos textiles analizados	Abreviatura	Porcentaje
HEWIT PVA- M218 ®	(Hw)	(1)
HEWIT PVA- M218 ® + KLUCEL G® 150g/L en H ₂ O	(Hw-K)	(1:1)
HEWIT PVA- M218 ® + KLUCEL G® 150g/L en H ₂ O + <i>Tissu non tissé</i> 100% poliéster	(Hw-K) <i>Tnt</i>	(1:1)
HEWIT PVA- M218 ® + KLUCEL G® 150g/L en H ₂ O + Tejido 100% poliéster	(Hw-K) <i>Pes</i>	(1:1)
PLEXTOL B 500®	(Pl)	(1)
PLEXTOL B 500® + KLUCEL G® 150g/L en H ₂ O	(Pl-K)	(1:1)
PLEXTOL B 500® + KLUCEL G® 150g/L en H ₂ O + <i>Tissu non tissé</i> 100% poliéster	(Pl-K) <i>Tnt</i>	(1:1)
PLEXTOL B 500® + KLUCEL G® 150g/L en H ₂ O + Tejido 100% poliéster	(Pl-K) <i>Pes</i>	(1:1)

Se realizó una segunda batería de muestras, con 20 uniones de tipo a solape en pinturas al óleo sobre lienzo de algodón, empleando como telas de refuerzo telas 100% poliéster, tanto tejida *Trevira* (15x15hilos cm²), como sin tejer (*non-tissé*) TNT-54 (34% Viscosa - 66% Poliéster), de *CTS-Europe.* Tras la correcta hidratación del espesante (KLUCEL-G®) se añadieron los adhesivos base porcentualmente (1:1) y un 0,2% de Propóleo® como conservante de las mixturas.

De esta forma persiguió obtener una unión adhesiva mediante el adhesivo de contacto (*Tack-melt*), persiguiendo la obtención de una óptima resistencia mecánica, plasticidad y buen comportamiento reológico. La aplicación del adherente se realizó aplicando una capa uniforme de la mezcla adhesiva (1mm) y esperando durante 2' hasta lograr lo que terminológicamente se denomina 'pegajosidad en seco' o *Tack*. Transcurrido este tiempo, se provocó la polimerización del adhesivo bajo presión uniforme y controlada.



Figura 2. Preparación de las muestras de testado (Pl-K)*Tnt*

El tercer y último grupo de probetas se realizó aplicando dos capas uniformes de cada una de las mezclas adhesivas (1mm) en las telas de refuerzo, dejando polimerizar el adhesivo a temperatura ambiente (25°C). Se regeneró el adhesivo 24h después mediante alcohol bencílico aplicado a pincel, hasta obtener su pegajosidad en seco tras esperar 2'. Posteriormente se procedió a realizar las uniones bajo presión uniforme y controlada hasta la adhesión total entre las superficies.

La mitad de las muestras se sometieron a ciclos continuos de envejecimiento acelerado de 30 minutos en una *Cámara climática Dymetal DI-100*, durante un tiempo programado de 72h. Las condiciones climáticas de cada ciclo fueron: [20°C-65%HR],[10°C-65%HR], [40°C-20%HR], [20°C-20%HR], [20°C-65%HR], [10°C-65%HR]. El resto de muestras sin envejecer, permitieron poder establecer conclusiones sobre el comportamiento mecánico a corto plazo de los materiales.

2.2 Estudio Termogravimétrico: desecado

Se valoró la variación de la masa inicial de los adhesivos, mediante el análisis de la pérdida de su masa inicial (humedad). Las muestras de películas delgadas de adhesivo (3mm de espesor), de 3x3cm de tamaño, se calentaron de forma gradual durante 30', en la báscula de desecado de precisión (*PCE-MB50-PCE Group*) con un rango de error de ± 1 gr. Las películas se sometieron al calor gradual de lámparas halógenas de cuarzo radiante (200W), hasta llegar a los 65°C. Se realizaron tres ensayos de cada muestra obteniendo la media ponderada para su análisis, a una temperatura ambiental de 25°C y una humedad relativa del 50%.

2.3 Ensayo de pelado

Se realizó un ensayo de delaminación o *pelado* en 'T' (180°) mediante dinamómetro PCE-FM 200, para evaluar las propiedades de los films adhesivos, y la resistencia a la separación entre los dos sustratos adheridos. El objetivo, fue determinar el comportamiento de los materiales, bajo una carga continua. Esto permitió verificar su adecuación o no para ser empleados en tratamientos restaurativos, ya que no deben suponer en ningún caso una resistencia excesiva a los movimientos o fluctuaciones naturales de la tela original. Se testaron probetas normalizadas tal y como dicta la norma Española (PNE) 53538, de dimensiones 10x30mm. Los valores finales, se obtuvieron de la media de 3 mediciones por muestra (3mm de espesor) a una carga y velocidad media de 50kg a 1mm/s. Las condiciones ambientales del muestreo fueron 25°C y una humedad relativa del 50%.



Figura 3. Imagen mediante microscopía óptica (8x) del ensayo de pelado de la muestra (PI-K)Tnt

El ensayo se realizó sin la regeneración previa de los adhesivos, con el fin de obtener datos de adhesión máxima. Este estudio, nos permitió obtener datos del coeficiente de deformación plástica (muy importante en la práctica de refuerzo del soporte textil), al mismo tiempo que se pudieron caracterizar los diferentes fallos de las uniones adhesivas objeto de examen.

3. Resultados y Discusión

Del estudio de *Desecado*, se desprende como en todos los sistemas adhesivos estudiados, una pérdida inicial de la masa transcurre durante los primeros 15' del calentamiento de las muestras, indicando así su sensibilidad a temperaturas entre 30-45 °C. Las mezclas que contienen Hewit PVA M218® se muestran más inestables, con mayor pérdida de masa final.

Tabla II. Resultados pérdida peso por desecado

NOMENCLATURA	Δ peso % 15'	Δ peso % 30'	Δ peso % 24h
(Hw)	1,82	2,21	0,2
(Hw-K)	1,96	2,34	0,23
(PI)	1,36	1,98	0,17
(PI-K)	1,42	2,12	0,19

Los films y uniones adhesivas con Plextol B-500® y Klucel G®, muestran un comportamiento más estable con 0,19% en su pérdida de masa inicial pasadas 24h, frente al 0,23% mostrado por la mezcla de Hewit PVA M218®. Tal y como se desprende en el gráfico, siempre se registran porcentajes de pérdidas de peso superiores en las mezclas adhesivas de Hewit PVA M218® con respecto a las de Plextol B500®, lo cual indica la inestabilidad de las mezclas, ante HR y temperaturas elevadas.

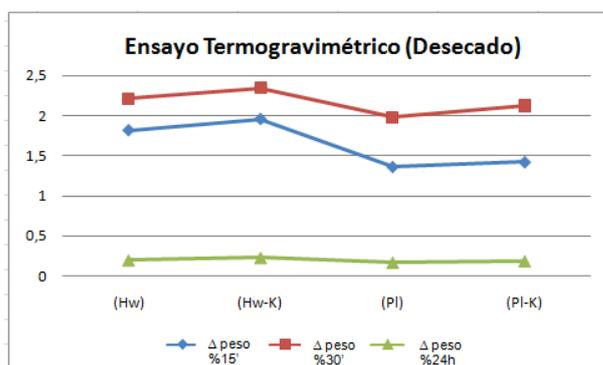
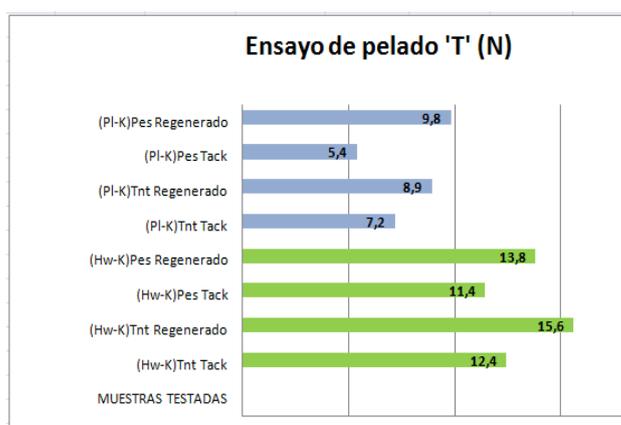


Figura 4. Gráfico de la evolución en la pérdida de masa



Las uniones adhesivas mediante (PI-K) empleados como adhesivos *Tack-melt*, crean uniones óptimas desde el punto de vista de la Conservación y Restauración, con menos resistencia al pelado (5,4N/mm), que cuando son empleados como films en seco regenerados, al crear enlaces moleculares muy superiores entre los sustratos (9,8N/mm), presentando índices de resistencia al despegado más elevados.

Este dato puede ser necesario en algunos casos, pero puede suponer un factor negativo en otros, dependiendo del grado de resistencia físico-mecánica que precise la obra. Desde el punto de vista de la reversibilidad, en general las telas 100% poliéster tejidas *Trevira* crean puntos de unión más fuertes en uniones mediante *Tack*, reteniendo mayor cantidad de adhesivo en la superficie de la tela original.

4. Conclusiones

Las interacciones superficiales entre los sustratos aumentan en las uniones realizadas mediante regeneración de los films mediante alcohol bencílico, presentando fuerzas más tenaces al despegado y resistencia al pelado que las mismas mezclas aplicadas por contacto polimerizadas bajo presión. Los tejidos sin tejer (*non-tissé*) presentan mejores aptitudes de reversibilidad, al crear menos puntos de unión entre superficies y presentar una mayor tensión superficial, apareciendo en su mayoría fallo de tipo adhesivo. Por otra parte, la interacción entre las cadenas de los polímeros vinílicos se debilita notablemente tras el envejecimiento acelerado en cámara *Dycometal DI-100*, con respecto a la estabilidad mostrada por los films de tipo acrílico, siendo más conservativamente estables.

5. Referencias

- [1] Baldan, A. (2012) 'Adhesion phenomena in bonded joints', en *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol.38, pp.95-116.
- [2] Mittal, K. L. (2003) *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, 4º International Symposium on Polymer Surface Modification.
- [3] Mojtaba, S.; Mirzadeh, H.; Barikani, M. (2009) 'Miscibility and tack of blends of poly vinylpyrrolidone/acrylic pressure-sensitive adhesive', en *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, pp. 302-308.
- [4] KANERVA, M. (2013) "The peel ply surface treatment for adhesive bonding of composites: a review", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol.43, pp.60-69.

6. Agradecimientos. Los análisis realizados en este estudio se enmarcan en las líneas de investigación del Proyecto *HAR2011-25802*, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO).



Influence of plasticizer and biocide on the functional properties of gelatin-based adhesives used in painting consolidation

María Teresa Doménech-Carbó, Yu Lee, Laura Osete-Cortina & Susana Martín-Rey

To cite this article: María Teresa Doménech-Carbó, Yu Lee, Laura Osete-Cortina & Susana Martín-Rey (2015) Influence of plasticizer and biocide on the functional properties of gelatin-based adhesives used in painting consolidation, Journal of Adhesion Science and Technology, 29:17, 1774-1795, DOI: [10.1080/01694243.2014.975999](https://doi.org/10.1080/01694243.2014.975999)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/01694243.2014.975999>



Published online: 03 Nov 2014.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 83



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Influence of plasticizer and biocide on the functional properties of gelatin-based adhesives used in painting consolidation

María Teresa Doménech-Carbó*, Yu Lee, Laura Osete-Cortina and Susana Martín-Rey

Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio, Universitat Politècnica de València, Edificio 8B, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

(Received 18 July 2014; final version received 30 September 2014; accepted 3 October 2014)

The study presented herein focuses on the influence of glycerol and citronella oil, added to gelatin dispersions as plasticizer and biocide, respectively, on the mechanical, water barrier and other functional properties of gelatin-based adhesives used in treatments of painting consolidation. For this purpose, ATR-FTIR spectroscopy, gas chromatography–mass spectrometry, atomic force microscopy analyses combined with tensile, water vapour permeability, water content and water solubility tests were performed on gelatin films prepared by adding glycerol and citronella oil. These two products were chosen for their low toxicity and eco-friendly properties. The modification in the behaviour of gelatin-based adhesives as a result of addition of glycerol and citronella oil was evaluated on the basis of changes of the three-dimensional structure of the protein molecules due to their interaction with glycerol and citronella oil. All these data were provided by the analytical techniques. In a second step, stability of the proposed adhesive to light was assessed to establish its suitability for painting consolidation. The results suggest that citronella oil enhances the effectiveness of glycerol to improve mechanical behaviour and reversibility of the gelatine-based adhesive. Light ageing of the specimens containing the proposed additives produced no remarkable changes in structure, mechanical, water barrier and other functional properties of the adhesives.

Keywords: glycerol; citronella oil; plasticizer; gelatin; painting; FTIR spectroscopy; GC–MS; AFM

Introduction

Animal glue prepared by heating collagen is a structural protein of connective tissues (skin, muscle tissue, tendons, bone and hide) in mammals and fish. Since ancient times, this material has been widely applied as a strong adhesive for wood and fabric, as a binding medium, and also as an adhesive for paintings and grounds of easel paintings.[1–3]

Gelatin, which is obtained by partial collagen degradation, has attracted much attention thanks to its abundance and biodegradability. Commercial gelatin is presented as colourless or slightly yellow transparent, brittle sheets, flakes or coarse powder. It swells up and absorbs 5–10 times its weight of water to form a gel in solutions below 30–40 °C. Gelatin is a hydrocolloid that consists of a heterogeneous mixture of water-soluble proteins of high average molecular mass and forms thermo-reversible films, which have important applications in the pharmaceutical [4] and food (confectionery,

*Corresponding author. Email: t domenec@crbc.upv.es

jellies, ice cream) sectors as rubber substitutes, adhesives, photographic plates and films, matches and clarifying agents.[5] Gelatin is composed mainly of glycine and proline, and contains a remarkable amount of hydroxyproline. Aromatic amino acids tyrosine and phenylalanine are also present in small amounts.

Use of gelatins (from mammals and fish) as consolidants and adhesives in conservation treatments performed on paintings has progressively increased in recent years given conservators' interest in replacing synthetic polymers with more eco-friendly materials.[6] Technical gelatin forms a three-dimensional network with zones of intermolecular microcrystalline junctions. Due to this microstructure, the dehydration of this system may result in increased brittleness that, consequently, reduces the ability to consolidate this material when applied to a painting undergoing conservation treatment. This problem can be overcome by adding a plasticizer that increases the workability and improves flow, extensibility and flexibility to the gelatin-based consolidant and reduces the risk of shrinking.

The most widely used plasticizers for biopolymers are polyols, mono-, di- and oligosaccharides. Among them, polyols (glycerol, propylene glycol, diethylene glycol and ethylene glycol) have been found to be particularly effective in the plasticization of hydrophilic proteinaceous polymers such as gelatin.[7–16]

Plasticization lowers the glass–rubber transition temperature of the polymer concomitantly to the reduction in viscosity, and has a positive impact on the gas permeability of the film. It is attributed to a reorganization of the polymer network, which leads to reduced intermolecular hydrogen bonding and increased intermolecular spacing and chain mobility.[7]

Pinus oils of turpentine, distilled from resin, have been extensively used as solvents of varnishes based on diterpenoid and triterpenoid resins and drying oils. Oil of turpentine is composed of a variety of monoterpenoids, among which α - and β -pinene are the major components. Besides them, other essential oils, composed of complex mixtures of monoterpenoids, have been used in the preparation of varnishes and paints to different extents. Thus, a number of recipes that include them can be found in old artists' treatises. In particular, camphor (*Cinammomum camphorae* Nees) has been found to be used as a plasticizer.[3,17] Other essential oils, such as clove oil (*Syzygium aromaticum* (L.)), oil of spike (*Lavandula spica* DC) and oil of rosemary (*Rosmarinus officinalis*), have been used mainly as weak preservatives for paintings.[18] Their ability to slowly evaporate has also been utilized for retarding the drying of varnishes.[18] In general, biocide properties of essential oils are well known, and a number of studies can be found in recent literature which evaluate the antioxidant and inhibitory properties, [19,20] and the fungicide [21–25] and antibacterial activity [26–28] of essential oils. These products, such as citronella, cedar leaf and geranium oil, are easily available commercially.

The study presented herein focuses on evaluating the influence of citronella oil (biocide) on the mechanical, water vapour barrier and other functional properties of gelatin-based adhesives plasticized with glycerol and used in painting consolidation treatments. For this purpose, ATR-FTIR spectroscopy, gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS), atomic force microscopy (AFM) analyses, tensile, water vapour permeability (WVP), water content (WC) and water solubility (WS) tests were performed on gelatin films prepared by adding glycerol and citronella oil. These two products were chosen for their low toxicity and eco-friendly properties. Discussion is based on the changes in the three-dimensional structure of the protein molecules due to their interaction with glycerol and citronella oil. All these data were provided by the above

analytical techniques. In a second step, photoresistance of the proposed adhesive was assessed to establish its suitability for painting consolidation purposes.

Experimental

Reagents and materials

Technical gelatin of pure skin was purchased from CTS® (Spain). This material is a glue that is proteinaceous in nature, is composed quite exclusively of collagen, and obtained by grinding skins and other animal cartilaginous parts that are soluble in water. Citronella oil (*Cymbopogon nardus*) was purchased from Anshin camphor oil Ltd (Hsingchu, Taiwan). Glycerol (1,2,3-Propanotriol) was purchased from Guinama® (Spain).

Preparation of test specimens

Test specimens, prepared as thin films, were obtained from the film-forming dispersions of pure gelatin; gelatin plasticized with glycerol including citronella essential oil as a biocide agent. Rectangular strips of (30 × 10) mm dimensions were prepared. Film thickness was measured with a micrometer at a sensitivity of 0.001 mm. Five to ten thickness measurements were taken for each film, and the average was taken as the mean value. From these specimens, samples of specific dimensions were taken to perform the analyses and tests carried out in this study.

Three specimen series were prepared. The first series was prepared by dispersing gelatin in water with constant stirring at 80 °C. The concentration of the proteins in the final film-forming solutions was 25 (w/w)% (specimen A). The pH value of all the gelatin aqueous solutions was 7 ± 0.5 . A second series was prepared by adding a pure plasticizer to the gelatin solution so that the plasticizer:gelatin ratio was 0.51 (w/w) (specimen AG). Glycerol was added when the adhesive reached 30 °C (± 3 °C). The third specimen series was prepared in the same way as the second series by adding an amount corresponding to 1 (w/w)% of citronella to glycerol (specimen AGC). After the addition of glycerol or glycerol–citronella emulsion to the gelatin solution, a new dispersion step was carried out for 15 min to remove air bubbles. The film-forming solution was then spread onto a glass plate coated with a special sheet of polyacrylamide to facilitate film recovery. After a one-week drying period, the film was peeled off the plate and equilibrated for three days in an environmental chamber under constant temperature and relative humidity conditions (20 °C; RH 60%) before performing analyses and tests.

Instrumentation and testing methods

Gas chromatography–mass spectrometry

A gas chromatograph Agilent 6890N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA), coupled to an Agilent 5973N mass spectrometer (Agilent Technologies), was used. A capillary column HP-5MS (5% phenyl–95% methylpolysiloxane, 30 m, 0.25 mm i.d., 0.25- μ m film thickness, Agilent Technologies) was used to adequately separate components. Samples were injected in the split mode (split ratio 1:20). The chromatographic conditions were: initial temperature of 50 °C held for 15 min, which was then increased by 2 °C min⁻¹ up to 295 °C and held for 10 min. Helium gas flow was set at

1.3 mL min⁻¹. The electronic pressure control was set to the constant flow mode with vacuum compensation. Ions were generated by electron ionization (70 eV). The mass spectrometer was scanned from *m/z* 20 to *m/z* 800, with a one-second cycle time. The Agilent Chemstation software G1701CA MSD was used for the GC–MS control, peak integration and mass spectra evaluation. Mass spectrometer tuning was checked using perfluoro-tributylamine. EI mass spectra were acquired by the total ion monitoring mode. The temperatures of the interface and source were 280 °C and 150 °C, respectively. Wiley Library of Mass Spectra and NIST were used for identifying compounds. Finally, 1.5 µL of pure citronella, both unaged and light aged, was injected into the GC–MS system.

FTIR spectroscopy

The IR spectra in the ATR mode of the films were obtained using a Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Germany) Fourier transform infrared spectrometer with an FR-DTGS (fast recovery deuterated triglycine sulphate) temperature-stabilized coated detector and a MKII Golden Gate Attenuated Total Reflectance (ATR) accessory. Thirty-two scans were collected at a resolution of 4 cm⁻¹ and the spectra were processed by the OPUS 5.0/IR software (Bruker Optik GmbH, Germany).[29]

In order to determine the secondary structure of the gelatin proteins in the films, the main features of the commonly used procedure, including second derivative, Fourier Self-Deconvolution (FSD) and a curve fitting analysis, were applied.[30–35] The position of the overlapped IR bands, which appeared as shoulders of the most intense bands in the IR absorption spectra, was made to correspond to the frequency of the minima in the second derivative of the undeconvoluted spectra with a nine-point Savitsky–Golay smoothing filter.[29,35] The selected band frequency values were also used as the starting parameters for the curve fitting analysis. In a second step, FSD of the IR spectra covering the amide I region (1595–1705 cm⁻¹) was performed using the Lorentzian line shape. Apodization with a Blackman-Harris function was always performed automatically at the same time in the software. FSD was performed with a bandwidth at half the height of 13 cm⁻¹ and with a resolution enhancement factor of 2.4. These values, which are widely used to quantitatively estimate protein secondary structures,[32,33,36,37] were selected in an attempt to avoid possible random noise artefacts, which are indistinguishable from the amide bands appearing in gelatin samples.[33,38] Prior to curve fitting, a straight base line, passing through the ordinates at 1700 and 1600 cm⁻¹, was subtracted.[38] Curve fitting was performed in a third step. As previously mentioned, the number and position of the fitted bands were taken from the second derivative spectrum. The Levenberg–Marquardt algorithm was used for the curve fit of the Lorentzian band shape profiles. This band shape function was used because it yields slightly better results than the Gaussian band shape function. The base line was modified again by the least-squares curve-fitting programme, which allows a horizontal base line to be adjusted as an additional parameter to obtain the best fit. The areas of all the bands assigned to a given secondary structure were then summed and divided by the total area. The number obtained in this way was taken to be the proportion of the gelatin protein chains in that conformation.[38]

Atomic force microscopy

A multimode AFM was used (Digital Instruments VEECO Methodology Group, USA) with a NanoScope IIIa controller equipped with a J-type scanner (max. scan size of

150 × 150 × 6 mm). The topography of the samples was studied in the tapping mode. A silicon tip mounted onto a cantilever was used (Bruker Tapping Mode etched silicon probes, model OTESPA-R3) with a spring constant of ~26 N m⁻¹. Images were obtained by employing probe excitation frequencies of 300 kHz. All the images were captured at a scan rate of 0.5–1 Hz.

In order to conduct the AFM morphological study, specimens were prepared by adapting the studied gelatin dispersions to the method previously described by Diaz-Calderón et al. [39] Solutions A, AG and AGC were diluted to 10⁻⁴ g L⁻¹ in an attempt to obtain a satisfactory resolution in the images and were then stored at 5 °C for 48 h. A small drop of the diluted dispersions was poured and extended to form a thin layer on the surface of a high-oriented pyrolytic graphite plate (HOPG) with the help of a thin glass slide. After drying by Ar gas, the sample was inserted into the AFM cell. For all the samples, several images were recorded at different locations to verify the reproducibility of the observed features.

Mechanical properties

Tensile strength (TS), elongation to break (EB) and elastic modulus (EM) were measured on a microcomputer-controlled electronic testing machine Deben-Gatan Microtest. Samples were conditioned at 22 °C and at 50 ± 3% RH in a desiccator containing magnesium nitrate saturated solution (Mg(NO₃)₂·6HNO₃) for at least two days prior to the analysis. The initial grip separation was set at 10 mm, the rectangular strip was 30-mm long and 10-mm wide, and the cross-head speed was set at 0.4 mm min⁻¹. The mechanical parameters of the strips were measured in the static mode. The measurement was taken immediately after a sample was removed from the desiccators. The measurements for each type of film were repeated at least three times, and the averages were taken as the results.

Water vapour permeability

The *WVP* of the films was determined gravimetrically in three replicates, according to the ASTM E96-01 method.[40] Films were sealed with paraffin and an O-ring rubber on glass cells, which were 2 cm (o.d.), 2 cm (i.d.), 2 cm (depth) and filled with silica gel. Cells were then placed inside a desiccator containing saturated Mg(NO₃)₂·6HNO₃ solution 52% ± 2 RH, which was maintained at 22 °C. The RH gradient was 50:0 (RH outside: RH inside of cells). Cells were weighed (±0.0001 g) at different intervals until the change in weight became constant. The *WVP* was calculated with Equation (1):

$$WVP = (G/t) \cdot \delta / [A\rho_o(RH_1 - RH_2)] \quad (1)$$

where δ is the average film thickness, ρ_o is the vapour pressure of pure water (22 °C, 2.635 kPa), A is the permeation area, RH_1 is the RH inside the chamber and RH_2 is the RH inside the cell. The term G/t (g water/s) was calculated by linear regression from the weight variation over the time data in the steady state.

Water content

According to the literature [41], triplicate strips of (30 × 10) mm for each type of gelatin-based adhesives studied were weighed (w_1), dried at 105 °C for 24 h and reweighed (w_2). WC was determined as the percentage of initial film weight lost during drying and was reported on a wet basis according to Equation (2).

$$\text{WC}(\%) = 100(w_1 - w_2)/w_1 \quad (2)$$

Water solubility

This test is based on a reported method.[42,43] Triplicate strips of (30 × 10) mm for each type of studied gelatin-based adhesive were dried in oven at 100 °C for 24 h until constant weight (w_1) (± 0.0001 g). Afterwards, specimens were immersed in deionized water for 24 h, followed by redrying in an oven at 100 °C for 24 h and reweighed (w_2). WS was calculated according to Equation (3):

$$\text{WS}(\%) = 100(w_1 - w_2)/(w_1) \quad (3)$$

Accelerated light ageing

In order to study the stability of the adhesives prepared from the gelatin plasticized with glycerol, and including citronella essential oil as the biocide, specimens were light exposed. Light exposure tests were carried out in a QUV-BASIC model Q-Panel chamber with fluorescent lamp type UVA, which emits 25 W m^{-2} at 300–400 nm (115,000 lx). The average temperature was 40 °C and RH was 35–40%. The samples of the prepared specimens were irradiated for 100 h (A-UV, AG-UV and AGC-UV).

The behaviour of the polymers used as artists' media, adhesives and consolidants in paints is notably influenced by the characteristics of radiation to which these materials are exposed. For this reason, a UVA-type radiation source, close to the sunlight spectrum, was selected. Thus, the photoageing test was performed under similar experimental conditions to those to which paintings and polychromies are subjected under indoor conditions.

The radiation exposure time of 100 h was chosen according to Feller's stability classification of materials.[44] Thus, the exposure dose to which specimens were subjected can be equated to the exposure doses on display under the indoor conditions of a member material of Feller's stability 'class A'. According to Feller's model, the materials included in class A adequately maintain their properties up to 100 years. To establish the light exposure time value in the accelerating ageing test, the corresponding exposure dose was equated to the equivalent value of dose in indoor environments, as previously reported in the literature, by following Bunsen and Roscoe's classical model [45] for the reciprocity principle. Thus, a 'museum year' value of 100 was obtained as the equivalent to the artificial ageing dose reached after 100 h, based on the indoor exposure dose value provided by Whitmore and Colaluca [46].

Results and discussion

Effect of additives

FTIR spectroscopy

Figure 1 shows the IR absorption spectra of specimens A and AGC, which correspond to the films formed from pure gelatin and the gelatin containing glycerol and citronella. The IR spectra showed characteristic IR bands of gelatin films, which are also summarized in Table 1. The amide A band was broad and merged with methyl and methylene

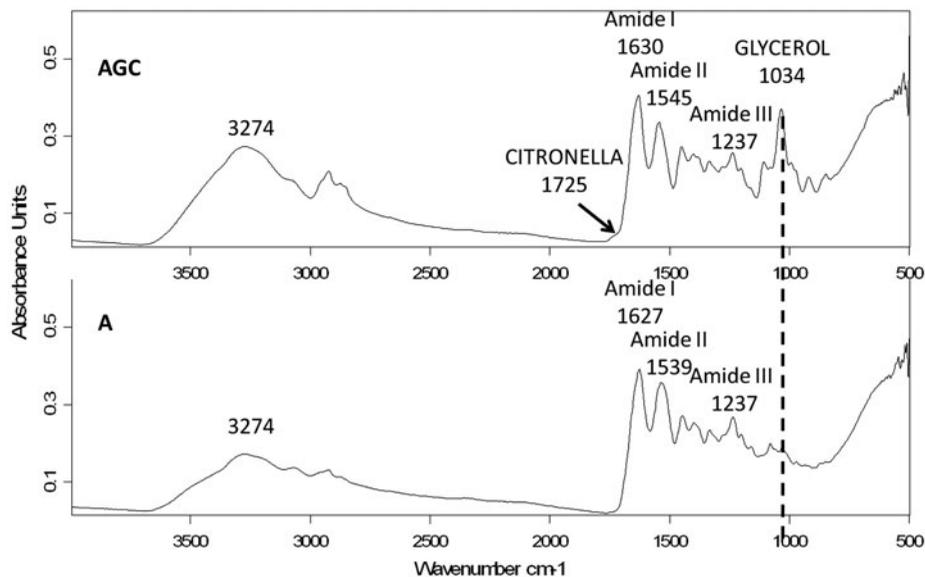


Figure 1. IR absorption spectra of specimens A (bottom) and AGC (top), which correspond to the film of gelatin and gelatin containing glycerol with 1% citronella oil.

stretching bands. This broadening has previously been described as a result of the intermolecular associations formed prevalently between low molecular gelatin fractions in high-temperature extracted gelatins and surviving crosslinks of the former collagen.[47] Some bands associated with glycerol and citronella were recognized in the spectrum of specimen AGC at 1034 cm^{-1} (OH bend) and at 1725 cm^{-1} (C=O stretch), respectively. A number of shoulders were also recognized in the gelatin bands that appeared within the $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ region, which were ascribed to the specific stretches of the hydrocarbon skeletons of glycerol and the monoterpenoid mixture that composed the citronella essential oil (*vide infra*). The lower intensity shown for the amide III region, if compared with the amide I and II bands, was associated with loss of the triple helix state during thermal gelatin extraction.[47] Interestingly, the increased intensity of the amide I band and the small shift towards the higher frequencies of the maximum of the amide I band were observed in plasticized specimens AG and AGC. The individual components of the amide I band, which dominated the IR spectrum, broadened slightly, which is indicative of general protein backbone disordering. This disordering was probably due to the multiple stable conformations adopted by the protein upon dehydration.[48] The amide I band presented an asymmetric shape with a maximum at 1627 cm^{-1} . [32,47,49] This feature indicated that the β -sheet conformation was prevalent in the gelatin films studied.[47,48,50] The plasticized specimens exhibited a band shift towards a higher wavenumber (1630 cm^{-1}). The observed displacement was related to the conformational changes undergone by the protein in the gelatin film in the presence of glycerol [16,42,51] and citronella monoterpenoids. Three prominent shoulders *at ca.* 1660 , 1652 and 1645 cm^{-1} were also observed in the pure gelatin and plasticized specimens, which were associated with helical and random coil conformations.[32,47,49,50] These features suggest a noticeable contribution of the helical and random coil conformations in the protein structure of the formed films. The band

Table 1. IR absorption bands and assignments for untreated gelatin specimen A and plasticized specimens AG and AGC.

Frequency (cm ⁻¹)			Assignment
A	AG	AGC	
3450	3450	3450	Bond water
–	–	3400 ^{sh}	OH stretch (citronella)
–	3300 ^{sh}	3300 ^{sh}	OH stretch (glycerol)
3274	3274	3274	Amide A, N–H stretch
3070	3070	3070	Amide B, N–H Fermi resonance between amide II overtone and N–H stretch
2957	2957	2957	Antisymmetric stretch CH ₃
–	2934 ^{sh}	2934 ^{sh}	Antisymmetric stretch CH ₃ (glycerol)
–	–	2925 ^{sh}	Antisymmetric stretch CH ₂ (citronella)
2923	2923	2923	Antisymmetric stretch CH ₂
–	–	2913 ^{sh}	Antisymmetric stretch CH ₂ (citronella)
–	2880 ^{sh}	2880 ^{sh}	Symmetric stretch CH ₂ (glycerol)
2875	2875	2875	Symmetric stretch CH ₃
–	–	2872 ^{sh}	Symmetric stretch CH ₃ (citronella)
–	–	2856 ^{sh}	Symmetric stretch CH ₂ (citronella)
2853	2853	2853	Symmetric stretch CH ₂
–	–	1725	C=O stretch (citronella)
1627	1630	1630	Amide I, C=O stretch/hydrogen bond coupled with COO ⁻
1539	1545	1545	Amide II, NH bond coupled with CN stretch
1450	1450	1450	CH ₂ bend
1401	1401	1401	C–O symmetric stretch carboxyl group
–	–	1377 ^{sh}	CH ₃ bend (citronella)
1334	1334	1334	CH ₂ wagging
1237	1237	1237	Amide III, C–O stretch
–	1034	1034	OH bend (glycerol)
1030	1030 ^{sh}	1030 ^{sh}	Skeletal stretch

Note: sh: shoulder.

ascribed to the bend vibrations of OH group which, in pure glycerol occurred at 1036 cm⁻¹ (data not shown), also presented a slight displacement in the plasticized specimens to change to 1034 cm⁻¹ (see Table 1). This shift has been related to the possible extra interactions that arise between the plasticizer and protein molecules.[14,51]

An accurate study of the amide I band by means of mathematical treatment, which included deconvolution followed by curve fitting,[32], provided information on the secondary structure of proteins. Figure 2(A) and (B) shows the curve-fitted FSD spectra of the amide I band for specimens A and AGC. The large number of individual bands that made up the whole amide I band is indicative of the high degree of complexity of the secondary structure of gelatin molecules. The frequency of each individual band position was established from the second derivative spectra. The range of frequencies for each predominant conformation was determined in accordance with the literature.[30,32,33,35,47,50,52,53] Table 2 summarizes the calculated percentage of the area contribution of the different amide I components for the films of the pure and plasticized gelatin. In line with Dong et al. [53] and Prystupa and Donald [50], and after considering prior seminal literature,[32,35,52,54] the individual deconvoluted bands that fell within the range of 1611–1630 cm⁻¹ and the band at 1693–1695 cm⁻¹, were assigned to the protein aggregates and intermolecular β -sheet structures associated with β -turns, with the contribution of solvent-gelatin H bonds. The bands within the

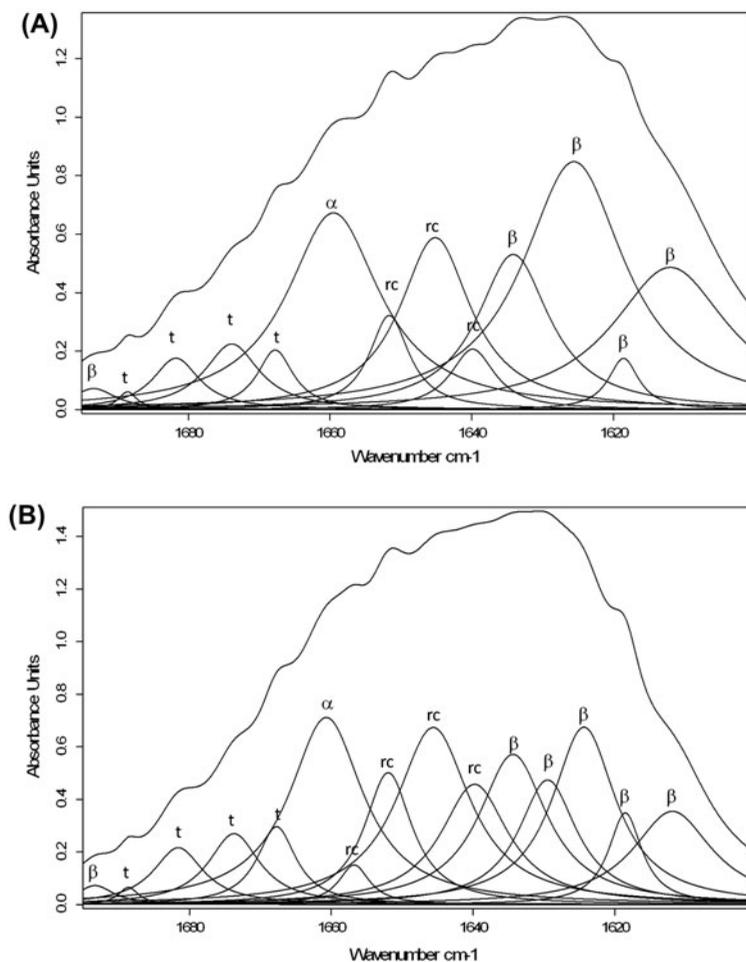


Figure 2. (A) The amide I curve-fitted band for specimen A prepared from pure gelatin dispersion with fitted band components. Assignment of individual bands: (β) β -sheet: 1612, 1619, 1626, 1634 and 1695 cm^{-1} . (rc) random coil and helical: 1640, 1645 and 1652 cm^{-1} . (α) triple helical: 1660 cm^{-1} . (t) turns: 1668, 1674, 1682 and 1689 cm^{-1} . (B) The amide I curve fitted band for specimen AGC prepared from gelatin-glycerol with 1% citronella dispersion and fitted band components. Assignment of individual bands: (β) β -sheet: 1612, 1619, 1624, 1629, 1634 and 1693 cm^{-1} . (rc) random coil and helical: 1640, 1645, 1652 and 1657 cm^{-1} . (α) triple helical: 1661 cm^{-1} . (t) turns: 1668, 1674, 1682, 1689 cm^{-1} . Residual RMS error of the curve fitting under 0.006.

1631–1640 cm^{-1} range were associated prevalently to intramolecular β -sheet conformations.[36] The bands that fell within the 1640–1650 cm^{-1} range were associated prevalently with random coils and solvent-gelatin H bonds. The bands within the 1650–1660 cm^{-1} range were ascribed to random coils and helical conformations with the contribution of β -turns, whereas the bands within the 1661–1689 cm^{-1} range were assigned to turns. As seen in Table 2, film A, prepared from the pure gelatin dispersion, obtained values higher than 50% of the area contribution for the β -sheet conformation. The low position of the maximum of the amide I band (1627 cm^{-1}), the

Table 2. The percentage area contribution of the amide I components for untreated gelatin specimen A and plasticized specimens AG and AGC. Position of the individual bands from the second derivative spectra, and in agreement with the literature.[30,32,33,35,47,50,52,53]

Predominant conformation	Frequency range (cm ⁻¹)	A		AG		AGC	
		Unaged	Light aged	Unaged	Light aged	Unaged	Light aged
β-sheet	1611–1640, 1690	54	54	48	44	48	46
Random coil, helical	1641–1659	18	21	26	32	27	26
Triple helical	1660	19	13	16	14	15	15
Turns	1662–1689	9	12	10	10	10	13

intense shoulder at 1620 cm⁻¹ and the band at 1694 cm⁻¹ also confirmed that not only the forces in the hydrogen-bonded planes of the β-sheet regions of protein molecules were prevalently intermolecular, but also that conformational changes, which resulted in an intermolecular association, probably preceded by unfolding, took place during film drying to a large extent.[36,53]

Protein self-aggregation could take place during protein-based adhesive drying. The amount of water covering the protein surface in a fully hydrated state is around 0.3 g/g protein, while the WC of a dried protein product was usually less than 10%. Therefore, the drying process is known to remove part of the hydration layer, which disrupts the native state of the protein and causes protein aggregation.[43] Dehydration induces conformational changes by maximizing intra- and interchain hydrogen bonding in an attempt to compensate the loss of hydrogen bonding interactions with water. The β-sheet conformation, which requires a lower degree of solvation, is energetically more favourable.[48] This has been attributed to the stronger dipole moment of alpha-helices than that of β-sheets.[43,55] Thus, the preferred conformation in the dried state is the β-sheet, regardless of the initial conformation in the aqueous solution at low hydration levels.

Addition of the plasticizer and biocide had a minimal effect on the IR spectra of both types of gelatin former solutions, which agrees with prior studies that have focused on the effect of polyalcohol-type additives on protein drying.[48] In agreement with the upward shift of the maximum of the amide I band (1627–1630 cm⁻¹), a slight decrease in the percentage of the area contributed by intermolecular β-sheet and helical conformations was observed for the AG and AGC glycerol-plasticized specimens and, conversely, the percentage of the area contributed by random coil and turns increased (see Table 2). These changes may be indicative of the deaggregation accompanied by the partial opening/unfolding of the ordered structure into random coils, turns and bends,[43] which should result in both the spacing apart of protein chains and the increased ‘free volume’ to consequently lower the glass transition temperature for the adhesive to make it softer (*vide infra*). The obtained results are in agreement with the reported use of glycerol to either inhibit protein aggregation during protein refolding,[56,57] or increase the folding yield of reduced proteins.[58,59] As also seen in Table 2, the addition of a small amount of citronella did not modify the trend exhibited by specimen AG in the percentage areas contributed by the different conformations. This result suggests that citronella, if added at a low concentration, does not interfere with glycerol to modify the gelatin film structure and to, hence, plasticize the film.

GC–MS

The chemical composition of commercial citronella oil is characterized by GC–MS. Table 3 summarizes the main compounds identified. Figure 3(A) shows the chromatogram of citronella oil. Citronella oil is composed mainly of monoterpenoids, which appeared within the 5–13 min range. The main components were citronellal, β -citronellol, geraniol and citronellyl acetate. Geraniol acetate, dl-limonene, linalool, eugenol, β -elemene, α -muurolene, α -cadinene, δ -cadinene, naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1 α ,4 $\alpha\beta$,8 $\alpha\alpha$)]-, elemol, germacrene D-4-ol, τ -eudesmol, τ -cadinol and α -cadinol were moderately present. The monoterpenoids also present at a lower concentration included myrcene, α -thujene, α -pinene, camphene, β -phellandrene, α -phellandrene, myrcene 2- β -pinene, among others. The mass spectra from these series of compounds were dominated by fragment ions with m/z values of 41, 55 and 69, which were characteristic of the direct and consecutive cleavages of allylic bonds in the compounds containing aliphatic alkene chains, such as myrcene, linalool, citronellal, citronellol or geraniol.[60] These results are consistent with other previously reported ones in the literature corresponding to other botanical species of citronella oil.[61]

Plasticizers have generally been described as high-boiling point compounds, including linear or cyclic carbon chains of 14–40 carbons, whose average molecular mass falls within the 300–600 range. In the more specific case of biopolymers, apart from water, the most widely used plasticizers are polyols and oligosaccharides.[62] The GC–MS analysis performed on citronella oil confirmed that this essential oil is a mixture of hydrocarbons, aldehydes, ketones and alcohols, whose molecular mass fell within the 46–222 range. Interestingly, most of the major compounds found in citronella oil were alcohols (citronellol, geraniol, elemol, linalool, eugenol). Therefore, and coherently with the mechanical results obtained (*vide infra*), it can be assumed that these molecules should contribute, to some extent, to the plasticization of the gelatin films together with glycerol molecules.

AFM

Although the effects of polymer additives such as plasticizers have been studied in past decades, the fundamental understanding of how these products affect the polymer properties is still incomplete. The free-volume theories developed by Fujita-Doolittle [63] and Ventras-Duda [64] are postulated to discuss the mobilities of solvent and chain segments in concentrated polymer solutions. Thus, these models are applicable to initial stages of gelatin film formation. Blending in miscible components such as plasticizers impacts the nucleation and growth of crystalline spherical nuclei and the intermolecular links (hydrogen bonds, hydrophobic interactions and electrostatic repulsions) that connect these crystalline domains.[65,66] Accordingly, glycerol and citronella molecules are expected to distribute between the gelatin chains and, preferably, form some kind of compatible microdomain. Incompatibility between biopolymer and additive (glycerol or citronella) can be recognized by the occurrence of phase separation (blooming) [62] and phase inversion processes, to some extent.[67]

Figure 4 shows the topological graphs of the precursor aqueous dispersions of specimens A, AG and AGC, which were conveniently diluted at 10^{-4} g L⁻¹. HOPG was chosen for this series of experiments because it is a hydrophobic substrate that can promote faster water release during gelatin fixation by inert gas so that the morphological

Table 3. The main compounds identified by GC-MS in the commercial unaged citronella (C) and 100 h UVA light-aged (C-UV) samples, together with the molecular weight, retention time and main fragment ion identified in the mass spectra (base peak underlined).

Peak	Compound	R_t (min)	m/z	M_w	C	C-UV
1	Ethanol	1.57	<u>31</u> ,45	46	√	–
2	2-Propanone	1.64	<u>31</u> ,43,58	58	√	√
3	1-Methyl-3-(1-methylethyl)-cyclopentane	4.64	<u>55</u> ,67, <u>83</u> ,111	126	√	√
4	α -Thujene	5.46	77,91, <u>93</u> ,136	136	√	√
5	α -Pinene	5.56	77,79,91, <u>93</u>	136	√	√
6	Camphene	5.77	79, <u>93</u> ,107,121	136	√	√
7	β -Phellandrene	6.06	77,91, <u>93</u> ,136	136	√	√
8	2- β -Pinene	6.11	41,69,79, <u>93</u>	136	√	√
9	6-Methyl-5-hepten-2-one	6.18	<u>43</u> ,55,69,108	126	√	√
10	α -Myrcene	6.23	41, <u>69</u> ,93,95	136	√	√
11	α -Phellandrene	6.43	77, <u>93</u> ,136	136	√	√
12	1-Methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	6.67	77,91, <u>119</u> ,134	134	√	√
13	dl-Limonene	6.74	<u>68</u> ,79,93,121	136	√	√
14	Eucalyptol	6.79	<u>43</u> ,81,108,154	154	√	√
15	2,6-Dimethyl-5-heptenal	6.98	41,55,67, <u>82</u>	140	√	√
16	3-Carene	7.08	77, <u>93</u> ,121,136	136	√	√
17	Terpinolene	7.42	79,93, <u>121</u> ,136	136	√	√
18	Linalool	7.51	41,55, <u>71</u> ,93	154	√	√
19	β -Pinene oxide	7.63	41, <u>67</u> ,82,123	152	–	√
20	Tetrahydro-4-methyl-2-(2-methylpropenyl)-2H pyran	7.65	41,69,83, <u>139</u>	154	√	√
21	Citronellal	8.14	<u>41</u> ,69,95,121	154	√	√
22	Isopulegol	8.28	41, <u>69</u> ,84,121,136	154	√	√
23	5-Methylcyclohexanone	8.33	69, <u>112</u> ,139,154	154	–	√
24	Isopulegol 2	8.38	41,69, <u>81</u> ,95,121	154	√	√
25	α -Terpineol	8.55	<u>59</u> ,93,121,136	154	√	√
26	2-Decen-1-ol	8.62	41, <u>57</u> ,70,82	156	√	√
27	β -Citronellol	8.89	41, <u>69</u> ,81,95	156	√	√
28	β -Citral	9.03	<u>41</u> ,69,94,109	152	√	√
29	Geraniol	9.23	41, <u>69</u> ,93,123	152	√	√
30	α -Citral	9.32	41, <u>69</u> ,84,109	152	√	√
31	Citronellyl formate	9.34	<u>41</u> ,55,69,81,95	184	√	√
32	Geraniol formate	9.57	41, <u>69</u> ,93,136	182	√	√
33	Citronellic acid	9.69	41,55, <u>69</u> ,95,110	170	√	√
34	Pulegone	9.86	41,67, <u>81</u> ,109	158	√	√
35	2-(2-Hydroxy-2-propyl)-5-methyl-cyclohexanol	9.98	43,59, <u>81</u> ,96	172	√	√
36	Citronellyl acetate	10.04	<u>43</u> ,69,81,95	198	√	√
37	Eugenol	10.17	103,131,149, <u>164</u>	164	√	√
38	Geraniol acetate	10.33	41, <u>69</u> ,93,121	196	√	√
39	β -Elemene	10.51	68, <u>81</u> ,93,107	204	√	√
40	β -Cubebene	10.79	91,105,120, <u>161</u>	204	√	√
41	Cariophyllene	10.83	41, <u>69</u> ,93,133	204	√	√
42	ν -Cadinene	10.87	91,105,119, <u>161</u>	204	√	√
43	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-/germacrene-D	11.01	81,91,119, <u>161</u>	204	√	√
44	Trans- α -bisabolene	11.11	80, <u>93</u> ,121,161	204	√	√
45	ν -Muurolene	11.26	105,119, <u>161</u> ,204	204	√	√
46	Germacrene D	11.34	105,119, <u>161</u> ,204	204	√	√

(Continued)

Table 3. (Continued).

Peak	Compound	R_t (min)	m/z	M_w	C	C-UV
47	α -Muurolene	11.45	91, <u>105</u> ,161,204	204	√	√
48	α -Cadinene	11.59	105,119, <u>161</u> ,204	204	√	√
49	δ -Cadinene	11.66	119,134, <u>161</u> ,204	204	√	√
50	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1 α ,4 α β ,8 $\alpha\alpha$)]-	11.78	<u>105</u> ,161,189,204	204	√	√
51	Elemol	11.86	<u>59</u> ,93,161,189	222	√	√
52	Germacrene D-4-ol	12.12	43, <u>81</u> ,123,161	222	√	√
53	τ -Eudesmol	12.56	43, <u>161</u> ,189,204	222	√	√
54	τ -Cadinol	12.61	43,105, <u>161</u> ,204	222	√	√
55	α -Cadinol	12.73	<u>43</u> ,95,121,204	222	√	√
56	Dimer	14.99	41, <u>69</u> ,81,95	290	–	√
57	Dimer	15.09	41,55, <u>69</u> ,109	290	√	√
58	Dimer	15.14	<u>41</u> ,55,69,95	222	–	√
59	Dimer	15.19	41, <u>69</u> ,109,121	290	–	√
60	Dimer	15.36	41, <u>69</u> ,95,121	288	–	√
61	Dimer	15.45	<u>69</u> ,81,95,137	306	–	√
62	Dimer	15.62	41, <u>69</u> ,81,95	308	–	√
63	Dimer	15.71	41, <u>69</u> ,81,95	306	–	√
64	Dimer	15.74	41, <u>69</u> ,81,109	308	–	√
65	Farnesol isomer β	15.76	41, <u>69</u> ,81,95	222	√	–
66	Farnesol isomer α	15.79	41, <u>69</u> ,81,93	222	√	–
67	Dimer	15.81	41, <u>69</u> ,81,95	308	–	√
68	Dimer	15.87	41, <u>69</u> ,81,109	308	–	√
69	Dimer	15.91	41, <u>69</u> ,81,109	306	–	√
70	Dimer	15.98	41, <u>69</u> ,95,109	310	–	√
71	Dimer	16.08	41, <u>69</u> ,95,109	310	–	√
72	Dimer	16.23	41, <u>69</u> ,81,109	310	–	√
73	Dimer	16.32	41, <u>69</u> ,95,109	310	–	√

changes of gelatin dispersion, in the presence of additives and as a result of drying, are enhanced. Figure 4(A) shows the features that were associated with the rounded nuclei or crystalline domains formed by the association of entangled strongly bonded gelatin chains. The dimensions of the rounded nuclei fell within the 200–20 nm range with a maximum height of 9 nm. Strands formed by a few single gelatin chains, which were 100–20-nm long, were identified. They emerged from nuclei or connected them to form small chains. These results correlate with reports evidencing that protein chains aggregate in the dilute regime by forming fractal structures. These aggregates have been described as cluster-occluding solvents.[68]

Addition of glycerol (Figure 4(B)) resulted in the reduced average size of nuclei (85–20 nm) and in a slight increase in their maximum height (11 nm). A larger number of the strands and connecting nuclei was also evident. Figure 4(C) shows the effect of the addition of citronella on gelatin dispersion. A bigger number of connected nuclei (50–10-nm width, 14-nm height) are observed in the image. The larger amount of the nuclei connected by single strands observed in the gelatin dispersion plasticized with glycerol or glycerol/citronella suggests that these additives improved the microscopic texture of cast films by reducing size and promoting an interconnection between the nuclei of entangled gelatin chains. This situation favours the appearance of the interstitial spaces between precursor larger clusters in the coalescence phase.

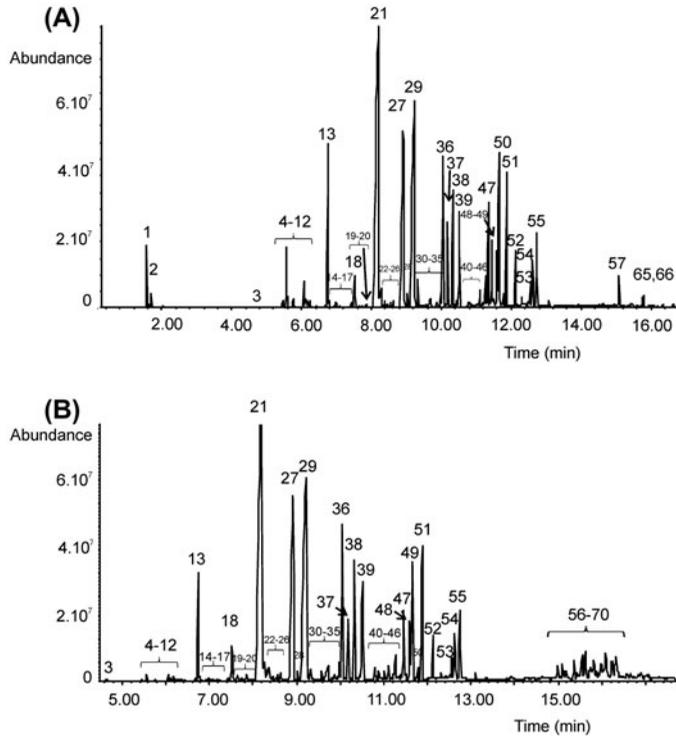


Figure 3. Chromatogram of: (A) citronella oil (B) citronella oil photoaged 100 h.

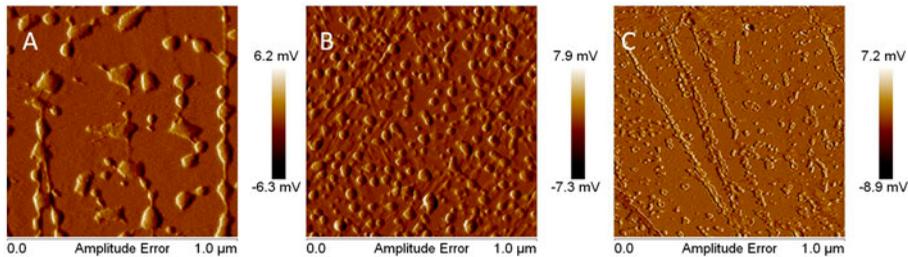


Figure 4. The amplitude error channel graphs that illustrate the typical structures obtained after depositing a drop of aqueous dispersion, previously aged for 48 h at 5 °C, onto a HOPG substrate kept at 22 °C: (A) gelatin dispersion (10^{-4} g L $^{-1}$); (B) gelatin-glycerol dispersion (10^{-4} g L $^{-1}$); (C) gelatin-glycerol with 1% citronella dispersion (10^{-4} g L $^{-1}$).

Mechanical test

Table 4 summarizes the elastic modulus (EM) values obtained in the specimens prepared with pure gelatin (A), gelatin plasticized with glycerol (AG) and gelatin plasticized with glycerol, including citronella (AGC). Film A, prepared without the addition of a plasticizer, exhibited a high EM, up to 1400 MPa. Glycerol had a strong plasticizing effect on gelatin films, and specimen AG was characterized by a notable drop in the EM value. Addition of citronella improved the plasticizing effect of glycerol, as

Table 4. Mean value and standard deviation of elastic modulus, water vapour permeability (WVP), water solubility (WS) and water content (WC) obtained in the studied specimens.

Series	Elastic modulus (MP)	WVP (g mm/m ² kPa day)	WS (wt%)	WC (wt%)
A	1400 ± 300	20 ± 4	20.2 ± 1.1	14.5 ± 0.2
A-UV	1800 ± 300	17 ± 2	11.1 ± 0.9	14.7 ± 0.3
AG	65 ± 10	24 ± 5	23.1 ± 1.5	24.5 ± 0.7
AG-UV	54 ± 4	23 ± 6	20.3 ± 1.5	23.3 ± 0.6
AGC	16 ± 2	37 ± 4	26.6 ± 1.5	22.8 ± 0.5
AGC-UV	21 ± 1	32 ± 6	18.5 ± 1.5	21.5 ± 0.5

suggested by the slightly lower EM value obtained in specimen AGC. These results are in agreement with prior studies which addressed the plasticization of protein films with glycerol.[9,12,15,16,42,51,69,70]

The FTIR spectroscopy data obtained from the plasticized films of gelatin AG and AGC also supported the mechanical results obtained. The plasticized specimens exhibited an upward shift of the amide I band maximum from 1627 to 1630 cm⁻¹, together with a reduced percentage area contributed by the β -sheet conformation and an increase in the percentage area contributed by the random coil conformations. These conformational changes can be associated with the larger scale three-dimensional changes that involved molecule unfolding and a lower aggregation level of gelatin chains. These changes correlated well with the effect of the small plasticizer molecules, which establish new linkages with gelatin and occupy the intermolecular spaces between the polymer chains to, thus, result in a wider polymer network reorganization.[71] The AFM experiments, which were performed with gelatin dispersions A, AG and AGC and their diluted counterpart solutions, also supported this mechanism. As previously described, addition of glycerol/citronella promotes the formation of a network of well-interconnected smaller nuclei of the entangled proteins, which should result in a more homogeneous three-dimensional network with increased interstitial spaces and flexibility on the macroscopical scale.

Water vapour permeability

The *WVP* of the film samples prepared with pure gelatin (A) and the gelatin-glycerol (AG) and gelatin-glycerol (citronella) (AGC) blends are shown in Table 4. Addition of glycerol and glycerol/citronella caused the *WVP* value of gelatin films to slightly increase, which is in agreement with the values previously reported in the literature.[12,42,70,72] This was caused by an increase in the free volume as a result of gelatin network reorganization.

Water content

Analogously to the *WVP* values, the *WC* values (see Table 4) obtained in the plasticized gelatin films were higher than those found in pure gelatin film A. The AGC specimen, including citronella, gave a similar *WC* value to that obtained for the AG specimen.

Water solubility

This parameter is of much interest in the heritage conservation field. The reversibility of the adhesives applied to painting in an intervention treatment is a major requirement.

Thus, the higher the solubility of a dried film, the better the behaviour of the reversible adhesive. Analogously to previously described barrier properties, the *WS* values for plasticized specimens AG and AGC were higher than those obtained by pure gelatin film A.

Light ageing

FTIR spectroscopy

The most remarkable change noted in the IR spectra of the films after subjecting them to UV irradiation was the reduced absorbance of the bands at 3300, 3274, 3070 and 2853 cm^{-1} , which were ascribed to the reduced content of the $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$ and $=\text{CH}_2$ bonds in the gelatin main chain. These results suggest that, as previously reported,[73] the photodegradation of gelatin along its main chains, with a scission of these bonds, takes place in gelatin to some extent. A drop in the band at 3450 cm^{-1} , which was associated with loss of the water bonded to gelatin, was also observed.

Aged specimen A-UV, prepared from pure gelatin film-forming dispersion, had a similar content of the β -sheet percentage of the band area contribution to specimen A. The β -sheet percentage of the band area contribution in plasticized film AG-UV slightly lowered, as it also did in plasticized film AGC-UV, but to a lesser extent, when these values were compared with those obtained from their unaged counterparts, along with the FSD curve-fitting graphs for the 100 h UV-irradiated glycerol(citronella)-gelatin film (specimen AGC-UV) (see Figure 5). Therefore, in addition to the scission of protein chains, the UV light ageing carried out under our experimental conditions seemed to promote the partial conversion of short gelatin segment to form other conformations similarly to that which occurs in the gelation process.[74]

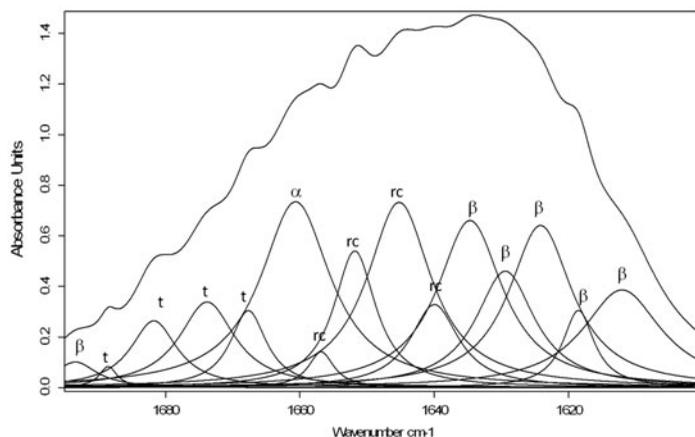


Figure 5. Amide I curve-fitted band for specimen AGC-UV prepared from UV-aged specimen AGC with fitted band components. Assignment of individual bands: (β) β -sheet: 1612, 1619, 1624, 1629, 1635 and 1693 cm^{-1} . (rc) random coil and helical: 1640, 1645, 1652 and 1657 cm^{-1} . (α) triple helical: 1661 cm^{-1} . (t) turns: 1668, 1674, 1682 and 1689 cm^{-1} . Residual RMS error of the curve fitting under 0.006.

GC-MS

Given the notable volatility of essential oils, a parallel study of compositional changes, undergone by citronella oil during ageing, was carried out by GC-MS. Table 3 provides the main compounds identified. Figure 3(B) shows the chromatogram of the 100-h-photoaged citronella oil. In this chromatogram, the monoterpene fraction, which fell within the 5–13 min range, exhibited identical features to that from the unaged citronella. In general, the relative proportion between the main compounds did not significantly change. A second terpene fraction was observed in the chromatogram of the irradiated citronella sample, which appeared within the 14.5–17 min range. These compounds were recognized as the dimers that formed from the combination of monoterpenes as a result of UV light irradiation. The mass spectra of these series of compounds, analogously to the compounds of the monoterpene fraction, were also dominated by fragment ions with m/z values of 41, 55 and 69. The molecular ions with m/z values of 290, 308 and 310 were also recognized, whose m/z value was exactly equal to the summation of the molecular masses of $136 + 154$, $154 + 154$ and $156 + 154$, respectively, which correspond to the major monoterpenes composing citronella oil (limonene, citronellal, citronellol, geraniol). Other involatile trimer, oligomer or polymer species probably formed during ageing which, owing to their higher molecular mass, were not detected by GC-MS. This finding suggests that the polymerization of the monoterpenes from citronella oil probably would have taken place in the aged gelatin films to some extent. Similar polymerization processes have been reported for diterpene resins.[75]

Mechanical test

As reflected in Table 4, UV light irradiation did not produce significant changes in the studied specimen series. The EM value of pure gelatin film A slightly increased after UV light irradiation. The effect of the crosslinking of collagen and gelatin films caused by UV irradiation is well known, and has been used in medical and pharmaceutical applications.[76–79] It has been demonstrated that hydrocarbon groups (an alkyl or a phenyl group of side chains) are the prevalent cross-linking sites of gelatin hydrogels.[79] The scission of segments in protein chains, with the consequent lowering of the average molecular weight of protein molecules, has also been reported.[73] The slight increase in stiffness observed in the pure gelatin specimen A could be attributable to crosslinking accompanied by chain scission, at lesser extent.

The EM value of plasticized specimen AG-UV slightly lowered if compared with its unaged counterpart. De-aggregation of gelatin molecules, favoured by the presence of additives, should result in the loss of crosslinking in the gelatin network, which could also take place in aged plasticized specimen AG-UV. This is in good agreement with previously described FTIR spectroscopic data that showed a reduced contribution of the β -sheet structures associated with the diminished unfolding/aggregation of the protein molecules in specimen AG-UV.

Finally, the EM slightly increased in the film AGC-UV if compared to the unaged AGC film. In this case, other processes associated with citronella addition should be considered to justify the slight increase in stiffness observed in AGC-UV. Thus, the results provided by the GC-MS analyses indicate that the polymerization of the main components of citronella took place during UV light irradiation in parallel to the evaporation of the most volatile components, at least to some extent. This evidence suggests that UV light could also induce the free-radical cross-linking processes that affected the gelatin network, in which the terpene molecules should act as initiators.

These reactions probably contributed to the slight loss of mechanical properties found in the citronella-containing film.

Water vapour permeability

The *WVP* of the 100-h light-aged films, prepared with pure gelatin (A) and blends of gelatin-glycerol (AG) and gelatin-glycerol(citronella) (AGC), is also shown in Table 4. The values obtained in the UV-aged specimens were slightly lower than those exhibited by their unaged counterparts.

Water content

Analogously to the *WVP* values, the *WC* values (see Table 4) obtained in the UV-aged films were slightly lower than those exhibited by their unaged counterparts. As in the unaged series of films, plasticized specimens AG and AGC exhibited higher *WC* values than the A film.

Water solubility

The solubility of the aged films was, in all cases, lower than that exhibited by the unaged ones (see Table 4). Nevertheless, a drop in the *WS* values for plasticized specimens AG and AGC was less marked than that exhibited by pure gelatin film A, and particularly for film AG. This result denotes a less pronounced loss of solubility properties upon ageing and, hence, reversibility for plasticized specimens.

Conclusions

Based on previous studies into the effect of glycerol as a plasticizer of gelatin films used for drug and food packaging, and also based on studies into the capabilities of citronella oil as a low-toxic biocide, this paper presents a study on the synergistic effect of two specific additives, namely, glycerol and citronella oil, on several functional properties of gelatin-based adhesives used in painting conservation treatments.

The spectroscopic and microscopic studies indicate that the combination of glycerol and citronella oil influences not only the formation process of gelatin film, but also its final properties and structure in a complex way. The results obtained herein also confirm the excellent properties of glycerol as a plasticizer of gelatin-based adhesives, and indicate that citronella oil acts as a biocide and also contributes, together with glycerol, to improve the mechanical, water barrier and other functional properties of the adhesive.

The proposed gelatin-based adhesive, including glycerol and citronella oil, also satisfactorily accomplish the basic requisites required in any consolidation of paintings:

- (a) Low toxicity owing to the use of eco-friendly additives.
- (b) Reversibility or ability to remove the adhesive after application, if necessary, provided by the better *WS* value of the adhesive containing citronella oil if compared with those of pure gelatin or glycerol-gelatin adhesives.
- (c) Flexibility. The proposed gelatin-based adhesive applied to old oil or tempera paintings and polychromies, which display notably increased stiffness upon ageing, can confer them a suitable degree of flexibility. A series of

consolidation trials performed on model paint specimens, prepared as part of a study prior to conserving the polychromies of an old Taiwanese temple (*Longshan*) placed in Lukang, confirms the improvement in flexibility of the painting, which is obtained by using the proposed adhesive instead of conventional gelatin (unpublished data).

- (d) Evaluating the hydric properties of adhesives is interesting in consolidation tasks, particularly in wall paintings where the content and transport of water are determinants for a number of alterations, such as formation of efflorescences, and freeze/unfreeze cycles. Gelatin is a material with excellent properties as a binding medium and adhesive. Its hydric behaviour is well known and, for all these reasons, it has been traditionally used since antiquity. Nevertheless, hydric properties such as *WC* and *WVP* have been scarcely tested in the conservation field. In the present study, no remarkable variation between the *WC* and *WVP* values of the pure gelatin and glycerol-citronella-gelatin adhesive is observed, which is indicative of the suitability of the proposed adhesive.
- (e) Photo-oxidation stability. The photoageing carried out in the present study, the equivalent to 100 years of natural ageing of the proposed adhesive, resulted in a slightly increased stiffness and in the slight loss of *WVP*, *WS* and *WC*, thus, denoting the high degree of photoresistance exhibited by the proposed gelatin-based adhesive.

Acknowledgements

This work has been performed by members of the microcluster *Grupo de análisis científico de bienes culturales y patrimoniales y estudios de ciencia de la conservación* (Ref. 1362) belonging to the Valencia International Campus of Excellence. The authors wish to thank Mr. Manuel Planes and Dr. José Luis Moya, technical supervisors of the Electron Microscopy Service of the Universitat Politècnica de València.

Funding

Financial support is gratefully acknowledged from the Spanish 'I+D+I MICINN' projects CTQ2011-28079-CO3-01 supported by ERDEF funds.

References

- [1] Cennini C. *Il libro dell' arte* [The book of art]. Vicenza: Akal; 1982.
- [2] Gettens RJ, Stout GL. *Painting materials. A short encyclopaedia*. New York, NY: Dover; 1966.
- [3] Mills JS, White R. *The organic chemistry of museum objects*. London: Butterworths; 1987.
- [4] Achet D, He XW. Determination of the renaturation level in gelatin films. *Polymer*. 1995;36:787–791.
- [5] Jones NR. Uses of gelatin in edible products. In: Ward AG, Courts A, editors. *The science and technology of gelatin*. New York, NY: Academic Press; 1997. p. 365–370.
- [6] Vizárová K, Reháková M, Kirschnerová S, Peller A, Šimon P, Mikulášik R. Stability studies of materials applied in the restoration of a baroque oil painting. *J. Cult. Herit*. 2011;12:190–195.
- [7] Byun Y, Zhang Y, Geng X. *Innovation in food packaging*. (New York, NY: Academic press (Elsevier); 2014. Chapter 5, Plasticization and polymer morphology; p. 87–108.
- [8] Vanin FM, Sobral PJA, Menegalli FC, Carvalho RA, Habitante AMQB. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. *Food Hydrocolloids*. 2005;19:899–907.
- [9] Audic J-L, Chaufer B. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. *Eur. Polym. J*. 2005;41:1934–1942.

- [10] Jongjareonrak A, Benjakul S, Visessanguan W, Tanaka M. Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper. *Eur. Food Res. Technol.* 2006;222:229–235.
- [11] Lim L-T, Mine Y, Tung MA. Barrier and tensile properties of transglutaminase cross-linked gelatin films as affected by relative humidity, temperature, and glycerol content. *J. Food Sci.* 1999;64:616–622.
- [12] Thomazine M, Carvalho RA, Sobral PJA. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. *J. Food Sci.* 2005;70:172–176.
- [13] Jongjareonrak A, Benjakul S, Visessanguan W, Prodpran T, Tanaka M. Characterization of edible films from skin gelatin of brownstripe red snapper and bigeye snapper. *Food Hydrocolloids.* 2006;20:492–501.
- [14] Sobral PJA, Menegalli FC, Hubinger MD, Roques MA. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids.* 2001;15:423–432.
- [15] Cuq B, Gontard N, Cuq J, Guilbert S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. *J. Agr. Food Chem.* 1997;45:622–626.
- [16] Gueguen J, Viroben G, Noireaux P, Subirade M. Influence of plasticizers and treatments on the properties of films from pea proteins. *Ind. Crops Prod.* 1998;7:149–157.
- [17] Learner TJS. Analysis of modern paints. Los Angeles, CA: The Getty Conservation Institute; 2004.
- [18] Mayer R. *Materiales y técnicas del arte [Materials and techniques of art]*. Madrid: Blume; 1993.
- [19] Hsu W-S, Yen J-H, Wang Y-S. Formulas of components of citronella oil against mosquitoes (*Aedes aegypti*). *J. Environ. Sci. Health, Part B.* 2013;48:1014–1019.
- [20] Huang X-W, Feng Y-C, YHuang, H-LLi. Chemical composition, antioxidant and the possible use as skin-care ingredient of clove oil (*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & Perry) and citronella oil (*Cymbopogon goeringii*) from China. *J. Essential Oil Res.* 2013;25:315–323.
- [21] Dawson-Andoh BE, Lovell R, Kamdem DP. Inhibitory and compatibility effects of essential oils on sapstain and biological control fungi. *J. Essential Oil Res.* 2000;12:509–515.
- [22] Yang VW, Clausen CA. Antifungal effect of essential oils on southern yellow pine. *Int. Biodeter. Biodegr.* 2007;59:302–306.
- [23] Tzortzakis NG, Economakis CD. Antifungal activity of lemongrass (*Cymbopogon citratus* L.) essential oil against key postharvest pathogens. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2007;8:253–258.
- [24] Khan MSA, Ahmad I. Biofilm inhibition by *Cymbopogon citratus* and *Syzygium aromaticum* essential oils in the strains of *Candida albicans*. *J. Ethnopharmacol.* 2012;140:416–423.
- [25] de Billerbeck VG, Roques CG, Bessière J-M, Fonvieille J-L, Dargent R. Effects of *Cymbopogon nardus* (L.) W. Watson essential oil on the growth and morphogenesis of *Aspergillus niger*. *Can. J. Microbiol.* 2001;47:9–17.
- [26] Gonçalves TB, Sousa EO, Rodrigues FFG, Costa JGM. Chemical composition and antibacterial evaluation of the essential oil from *Cymbopogon winterianus* Jowitt (Gramineae). *J. Essential Oil Bearing Plants.* 2010;13:426–431.
- [27] Naik MI, Fomda BA, Jaykumar E, Bhat JA. Antibacterial activity of lemongrass (*Cymbopogon citratus*) oil against some selected pathogenic bacteria. *Asia. Pac. J. Trop. Med.* 2010;3:535–538.
- [28] Skočibušić M, Bezić N, Dunkić V. Phytochemical composition and antimicrobial activities of the essential oils from *Satureja subspicata* Vis. growing in Croatia. *Food Chem.* 2006;96:20–28.
- [29] Taddei P, Monti P. Vibrational infrared conformational studies of model peptides representing the semicrystalline domains of *Bombyx mori* silk fibroin. *Biopolymers.* 2005;78:249–258.
- [30] Kong J, Yu S. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures. *Acta Biochim. Biophys. Sinica.* 2007;39:549–559.
- [31] Haris PI, Severcan F. FTIR spectroscopic characterization of protein structure in aqueous and non-aqueous media. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 1999;7:207–221.
- [32] Byler DM, Susi H. Examination of the secondary structure of proteins by deconvolved FTIR spectra. *Biopolymers.* 1986;25:469–487.

- [33] Pelton JT, McLean LR. Spectroscopic methods for analysis of protein secondary structure. *Anal. Biochem.* 2000;277:167–176.
- [34] Surewicz WK, Mantsch HH. New insight into protein secondary structure from resolution-enhanced infrared spectra. *Biochim. Biophys. Acta.* 1988;952:115–130.
- [35] Dong A, Huang P, Caughey WS. Protein secondary structures in water from second-derivative amide I infrared spectra. *Biochemistry.* 1990;29:3303–3308.
- [36] Hu X, Kaplan D, Cebe P. Determining beta-sheet crystallinity in fibrous proteins by thermal analysis and infrared spectroscopy. *Macromolecules.* 2006;39:6161–6170.
- [37] Rajkhowa R, Hu X, Tsuzuki T, Kaplan DL, Wang X. Structure and biodegradation mechanism of milled *Bombyx mory* silk. *Biomacromolecules.* 2012;13:2503–2512.
- [38] Goormaghtigh E, Gasper R, Bénard A, Goldsztein A, Raussens V. Protein secondary structure content in solution, films and tissues: redundancy and complementarity of the information content in circular dichroism transmission and ATR FTIR spectra. *Biochim. Biophys. Acta.* 2009;1794:1332–1343.
- [39] Diaz-Calderón P, Caballero L, Melo F, Enrione J. Molecular configuration of gelatin water suspensions at low concentration. *Food Hydrocolloids.* 2014;39:171–179.
- [40] ASTM, Standard test method for water vapor transmission of materials. Annual books of ASTM Standards. Designation E 96-01. Philadelphia, PA: ASTM, American Society for Testing Materials; 2001.
- [41] Rhim JW, Gennadios A, Weller CL, Hanna MA. Sodium dodecyl sulfate treatment improves properties of cast films from soy protein isolate. *Ind. Crops Prod.* 2002;15:199–205.
- [42] Nur Hanani ZA, McNamara J, Roos YH, Kerry JP. Effect of plasticizer content on the functional properties of extruded gelatin-based composite films. *Food Hydrocolloids.* 2013;31:264–269.
- [43] Wang L, Holmes J, Kerry JP. Assessment of film-forming potential and properties of protein and polysaccharide-based biopolymer films. *Int. J. Food Sci. Technol.* 2007;42:1128–1138.
- [44] Feller RL. Accelerated ageing. Photochemical and thermal aspects. Michigan: Dinah Berland; 1994.
- [45] Bunsen RW, Roscoe HE. Photochemical researches. Part IV. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 1859;149:879–926.
- [46] Whitmore PM, Colaluca VG. The natural and accelerated aging of an acrylic artists' medium. *Stud. Conserv.* 1995;40:51–64.
- [47] Muyonga JH, Cole CGB, Duodu KG. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*). *Food Chem.* 2004;86:325–332.
- [48] Prestrelski SJ, Tedeschi N, Arakawa T, Carpenter JF. Dehydration-induced conformational transitions in proteins and their inhibition by stabilizers. *Biophys. J.* 1993;65:661–671.
- [49] Hashim DM, Man YB, Norakasha R, Shuhaimi M, Salmah Y, Syahariza ZA. Potential use of Fourier transform infrared spectroscopy for differentiation of bovine and porcine gelatins. *Food Chem.* 2010;118:856–860.
- [50] Prystupa DA, Donald AM. Infrared study of gelatin conformations in the gel and sol states. *Polym. Gels Networks.* 1996;4:87–110.
- [51] Bergo P, Sobral PJA. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *Food Hydrocolloids.* 2007;21:1285–1289.
- [52] Payne KJ, Veis A. Fourier transform IR spectroscopy of collagen and gelatin solutions: deconvolution of the amide I band for conformational studies. *Biopolymers.* 1988;27:1749–1760.
- [53] Dong A, Prestrelski SJ, Allison SD, Carpenter JF. Infrared spectroscopic studies of lyophilization- and temperature-induced protein aggregation. *J. Pharm. Sci.* 1995;84:415–424.
- [54] Clark AH, Saunderson DPH, Suggett A. Infrared and laser-Raman spectroscopic studies of thermally-induced globular protein gels. *Int. J. Pept. Protein Res.* 1981;17:353–364.
- [55] Sassi P, Giugliarelli A, Paolantoni M, Morresi A, Onori G. Unfolding and aggregation of lysozyme: a thermodynamic and kinetic study by FTIR spectroscopy. *Biophys. Chem.* 2011;158:46–53.
- [56] Hevehan D, De Bernardez-Clark E. Oxidative renaturation of lysozyme at high concentrations. *Biotechnol. Bioeng.* 1997;54:221–230.
- [57] Rariy RV, Klibanov AM. Correct protein folding in glycerol. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1997;94:13520–13523.

- [58] Maeda Y, Ueda T, Imoto T. Effective renaturation of denatured and reduced immunoglobulin G *in vitro* without assistance of chaperone. *Protein Eng.* 1996;9:95–100.
- [59] Maeda Y, Yamada H, Ueda T, Imoto T. Effect of additives on the renaturation of reduced lysozyme in the presence of 4 M urea. *Protein Eng.* 1996;9:461–465.
- [60] Gross JH. *Mass spectrometry.* Berlin: Springer; 2004.
- [61] Millezi AF, Cardoso MG, Alves E, Piccoli R. Reduction of *Aeromonas hydrophyla* biofilm on stainless steel surface by essential oils. *Braz. J. Microbiol.* 2013;44:73–80.
- [62] Vieira M, da Silva M, dos Santos L, Beppu M. Nautal-based plasticizers and biopolymer films: a review. *Eur. Polym. J.* 2011;47:254–263.
- [63] Fujita H. Notes on free volume theories. *Polym. J.* 1991;23:1499–1506.
- [64] Vrentas JS, Vrentas CM, Duda JL. Comparison of free-volume theories. *Polym. J.* 1993;25:99–101.
- [65] Fowler JN, Chapman BR, Green DL. Impact of plasticizers and tackifiers on the crystallization of isotactic poly(1-butene). *Eur. Polym. J.* 2010;46:568–577.
- [66] Xu J, Li T-D, Tang X-L, Qiao C-D, Jiang Q-W. Effect of aggregation behavior of gelatin in aqueous solution on the grafting density of gelatin modified with glycidol. *Colloid Surf. B.* 2012;95:201–207.
- [67] Paiva A, Foster MD, Von Meerwall ED. Mobility of a tackifying resin in a pressure-sensitive adhesive. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 1998;36:373–381.
- [68] Ramzi A, Sutter M, Hennink WE, Jiskoot W. Static light scattering and small-angle neutron scattering study on aggregated recombinant gelatin in aqueous solution. *J. Pharm. Sci.* 2006;95:1703–1711.
- [69] Galiotta G, Di Gioia L, Guilbert S, Cuq BJ. Mechanical and thermomechanical properties of films based on whey proteins as affected by plasticizer and crosslinking agents. *Dairy Sci.* 1998;81:3123–3130.
- [70] Rocha Plácido Moore G, Maria Martelli SM, Gandolfo C, José do Amaral Sobral PJ, Borges Laurindo J. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. *Food Hydrocolloids.* 2006;20:975–982.
- [71] Wypych G. *Handbook of plasticizers.* Toronto: Chem. Tec. Publishing; 2004.
- [72] Cao N, Yang X, Fu Y. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids.* 2009;23:729–735.
- [73] Kamińska A, Sionkowska A. Effect of UV radiation on the infrared spectra of collagen. *Polym. Degrad. Stab.* 1996;51:19–26.
- [74] Ross-Murphy SB. Structure and rheology of gelatin gels: recent progress. *Polymer.* 1992;33:2622–2627.
- [75] Scalarone D, Lazzari M, Chiantore O. Ageing behaviour and analytical pyrolysis characterisation of diterpenic resins used as art materials: Manila copal and sandarac. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2003;68–69:115–136.
- [76] Bhat R, Karim AA. Ultraviolet irradiation improves gel strength of fish gelatin. *Food Chem.* 2009;113:1160–1164.
- [77] Fujimori E. Ultraviolet light-induced change in collagen macromolecules. *Biopolymers.* 1965;3:115–119.
- [78] Tomihata K, Burczak K, Shiraki K, Ikada Y. Crosslinking and biodegradation of native and denatured collagen. *Polymer Preprints.* 1992;33:534–535.
- [79] Vaz CM, De Graaf LA, Reis RL, Cunha AM. Effect of crosslinking, thermal treatment and UV irradiation on the mechanical properties and *in vitro* degradation behavior of several natural proteins aimed to be used in the biomedical field. *J. Mat. Sci.: Mater. Med.* 2003;14:789–796.

EURADH 2014
10th European Adhesion Conference
Alicante (Spain) - 22-25 April 2014



***10th European Conference
on Adhesion – Papers***

Editors : José Miguel Martín Martínez
Juan Carlos Suárez Bermejo

Organised by:

Sociedad de Adhesión



Grupo Iberoamericano de Adhesión

In cooperation with:



Editors : José Miguel Martín-Martínez
Juan Carlos Suárez-Bermejo

ISBN : 84-616-9067-2
978-84-616-9067-1

Alicante, 21 April 2014

©Sociedad de Adhesión-Grupo Iberoamericano de Adhesión - 2014

PAPERS

	Page
FUNDAMENTAL ADHESION	
Christophe Nies, Jannik Summa, Helga Kraemer-Lucas, Dirk J. Dijkstra, Wulff Possart - Formation of the interphase polyurethane – Native metals: adsorption studies	1
Frank Fug, Adrien Petry, Hendrik Jost, Wulff Possart - Adhesion of polyurethane monomers on native metals: Adsorption from the gas phase	9
Christophe Nies, Kevin Belener, Wulff Possart - Adhesion-induced orientation of MDI on native metals – Model experiments	15
Ana Lucia Palencia Penagos, Kai von Garnier, Wulff Possart - Adhesion of silicon adhesive prepolymers on aluminum - An FTIR-ERAS study	21
Michael Schmitt, Rolf Hempelmann, Katja Groß, Florian Heib - Introduction in the high-precision drop shape analysis (HPDSA)	27
Florian Heib, Rolf Hempelmann, Katja Groß, Michael Schmitt - Introduction in the statistical evaluation of dynamic contact angles by using high-precision drop shape analysis	31
ADHESIVES	
Zhigang Ling, Naruhito Hori, Tadahisa Iwata, Akio Takemura - The <i>in-situ</i> adhesive layer chemical analysis of aqueous API adhesive	35
Cristina Alía-García, José A. Jofre-Reche, Juan C. Suárez-Bermejo, José M. Arenas-Reina, José Miguel Martín-Martínez - Structure changes induced by thermal post-curing of vinyl ester adhesive	37
Zenichi Miyagi, Kyohei Hasebe, Masami Hosino - Shear phenomena based on static viscoelastic properties in micro shear test for pressure sensitive adhesive	43
Thomas Christ, Matthias Gerst, Heinrich Harrer, Markus Rückel, Dirk Wulff - Advanced polymer design for adhesive tapes	47
R. F. Rocha, C. Klein, S. Einloft, M. Seferin, R. Ligabue - Evaluation of dimer fatty acid composition in thermal and mechanical properties of hot melt polyamide	51

M. Alejandra Moyano, José Miguel Martín-Martínez - Comparative properties of EBA and EVA based hot melts containing tackifiers of different nature	55
Lewis M. Broomfield, Rosa M. Sebastián, Jordi Marquet, Rainer Schönfeld - Ambient temperature polymerization of oxiranes initiated by MSbF ₆ /H ₂ O	59
Franziska Wehnert, Maurice Langer, Jörg Kaspar, Irene Jansen - The contribution of nanoparticles towards multifunctionality within adhesives	63
Mohammed A. Bahattab, Vanesa García-Pacios, Jessica Donate-Robles, J.M. Martín-Martínez - Effect of fumed silica addition on polyurethane adhesives properties	69
R. H. Aguirresarobe, M. J. Fernandez-Berridi, L. Irusta - Synthesis of photoresponsive waterborne polyurethane coatings with coumarin groups	73
Gabriel Estan-Cerezo, José Miguel Martín-Martínez - Polymerization of ethyl cyanoacrylate adhesive with triethylamine at different temperatures	77
Ana M^a Villarreal-Gómez, Manuel Martínez-Paino, José Miguel Martín-Martínez - Comparative properties of cyanoacrylate adhesives with different alkyl chain length before and after polymerization	81
EPOXY ADHESIVES	
Anthony J. Kinloch, F.J. Guild, K. Masania, A.C. Taylor, S. Sprenger - The toughness of nano-modified epoxy resins	85
Matthias Gössi - Toughened epoxy adhesives: Phase analysis and mechanical properties	89
H.M. Chong, A.C. Taylor - The fracture performance of hybrid silica nanoparticle/block copolymer-modified epoxy polymers	93
Robert D. Adams - The influence of cure dynamics on the physical properties of thermosetting epoxy adhesives	97
Andre Arnebold, Karsten Thiel, Andreas Hartwig - Morphological and mechanical investigation on epoxide/poly(ε-caprolactone) copolymers and alloys	101
Léo Depollier, Matthieu Gsell, Wulff Possart, Florian Goldschmidt, Stefan Diebels - Water diffusion in different epoxies at different temperatures	105

So-Jeong Lee, Jong-Dae Lee, Jong-DeokSeo, Sang-Hyun Doh, Jun-Ki Kim - Study on the mechanical properties of cured epoxy adhesive affecting the shock transfer behavior for car body assembly	109
Celia Guillem-López, Vicente Forrat-Pérez, Corneliu Hamciuc, Diana Serbezeanu, Ionela-Daniela Carja, Tachita Vlad-Bubulac, Valentina-Elena Musteata - New epoxy resins containing DOPO units and polydimethylsiloxane segments. Assessment of their flame retardant properties	111
L. Sánchez-Bajo, A.M. Romerosa-Nievas - Synthesis of zinc nanoparticles into epoxy resin matrix	117

SURFACE TREATMENT

Gyung Soo Jeon - On characterizing microscopically the adhesion interphase for the adhesion between brass-plated steel cords with different Cu content and rubber compound	121
Beatriz Cantos-Delegido, José Miguel Martín-Martínez - Adhesion improvement of vulcanised rubber containing noticeable amount of processing oils by treatment with low pressure plasma with different shelves configuration in the reactor chamber	127
B. Weller, C. Kothe, J. Wünsch - The stability of surface pretreatments on different stainless steels	131
Amit Kumar Ghosh, Ellen Bertels, Gabriella Da Ponte, Danny Van Hemelrijck, Bart Goderis, Bert Verheyde, Bruno Van Mele - Optimising interfacial strength between steel and epoxy resin through atmospheric plasma and wet chemistry treatments	135
Giovanni Chiodo, Marco Alfano, Stefano Pini, Alessandro Pirondi, Franco Furgiuele, Roberto Groppetti - Low-power laser ablation of metal substrates for enhanced adhesive bonding	139
Uwe Specht, Jörg Ihde, Karsten Thiel, Bernd Mayer - Self-assembled nanostructures on titanium surfaces by Nd:YAG-laser treatment for durable adhesion	143
Jean-Pierre Jeandrau - Evaluation of the durability of new “eco-efficient and REACH compliant” surface pre-treatments on metallic substrates prior to adhesive bonding	147
J. Schäfer, J. Holtmannspötter, M. Frauenhofer, T. Hofmann, J. von Czarnecki, H.-J. Gudladt - Atmospheric pressure plasma jet treatment for structural adhesive bonding of thermoplastic composites	151

Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, Takuto Tanaka, Yuki Yamaguchi - Improvement in the adhesion property of CFRP materials and the water-based paint coating and ink-jet printing of silicone rubber, PP and PET films, etc	155
Gaëlle M. Roger, Mai T. Nguyen - Surface treatments for adhesive bonding of composite materials	159
Andrés J. Yáñez-Pacios, José Miguel Martín-Martínez - Incidence of wood content on the surface modifications and adhesion of wood plastic composites (WPCs) treated with oxygen-argon low pressure plasma	163
Hitoshi Kanazawa, Aya Inada - Improvement in the adhesion property and ink-jet printing of polypropylene, PET, silicone resin, and other polymeric materials	167
K. Grundke, K. Estel, A. Marschner, C. Bellmann, B. Joos-Müller and A. Stoll - Surface characterization and comparison of surface pretreated thermoplastic polyolefins –Relevance to adhesion for waterborne paints	171
Gavin Creech, Victoire Bresset, Heather Puddephatt, Dean Bugg - Evaluation of primer-less methyl-methacrylate adhesive technology and surface treatments for adhesion promotion	177
Maribel Butrón-García, José A. Jofre-Reche, José Miguel Martín-Martínez - Optimization of hydrophobic recovery of PDMS by treatment with low pressure plasmas made with different mixtures of argon and oxygen plasmas	183

MECHANICS OF ADHESIVE JOINTS

N.Stein, P. Weißgraeber, W. Becker - Analysis of adhesive joints containing cracks in the adhesive layer	187
Yu Sekiguchi, Shigeki Saito, Kunio Takahashi, Chiaki Sato - Discussion on possibility of adhesion force control using adhesional elastic beams	191
M. D. Banea, L. F. M. da Silva, R. J. C Carbas, R.D.S.G Campilho - Characterization of a structural polyurethane adhesive modified with thermally expandable particles	195
Ludovic Krogh, Adrien Schmitt, Wulff Possart - Interrelation between viscoelastic functions of adhesive joints	199
U. Rietz, D. Lerche, U. Beck, S. Hielscher, J. Kern - Determination of bonding, adhesive and composite strength by means of centrifuge technology	203

U. Rabe, U. Netzelmann, S. Hirsekorn, R. Friedland, P. L. Geiß, L. Depollier, W. Possart - Ultrasonic testing of adhesive layers exposed to complex mechanical and environmental loads	207
U. Beck, J. Baier, G. Hidde, S. Hielscher, K. Kittler, Th. Lange, R. Mix, M. Weise - Multiple-sample approach: Reliable ranking and validated statistics of bonding and adhesive strength	211
Kazuyoshi Seto, Yu Sekiguchi, Hiroshi Suto, Hayato Miyazaki, Kosuke Haraga, Chiaki Sato - Analytical prediction of bending stiffness of honeycomb sandwich panels bonded adhesively	215
Julian Felger, Philipp Weißgraeber, Wilfried Becker - Effect of unsupported adherend length on the failure load of single lap joints	219
Ricardo J.C. Carbas, Guilherme M.S.O. Viana, Lucas F.M. da Silva, Garry W. Critchlow - Functionally graded adhesive patch repairs in civil applications	223
N. Carrere, D. Leguillon, J.-Y. Cognard - Effect of geometrical parameters on the 3D stress state of adhesively bonded scarf joints under elastic assumptions	227
Chiaki Sato, Yu Sekiguchi and Hiroki Hattori - Absorbed energy by adhesive layer subjected to high-rate combined loading of tension and shearing	231
Paz Pinilla, Santiago Miguel, Francisco López, Juan Carlos Suárez - Molecular Dynamics modelling of conformational changes in polymer to metal bonds	233
M. Cabello, A. Cenitagoya, J. Renart, J. Zurbitu, A. Turon - A comparative study on the applicability of existing analytical models to predict failure of flexible adhesives joints	237

AGEING AND FATIGUE

Milan Sernek, Maksimilijan Mravljak - Influence of moisture content and orientation of wood fibres on the adhesion between wood and steel	241
Florian Goldschmidt, Stefan Diebels - Modelling inhomogeneous material properties in adhesive bonds in consideration of environmental influences	243
Cristina Alía, Paz Pinilla, José Manuel Arenas, Juan Carlos Suárez - Cohesive laws in structural adhesives related to long term degradation tests	247

Vivien Reuscher, Rico Bauer, Markus Jordan, Gesa Patzelt, Michael Guyenot, Bernd Mayer - Ageing of polymer-based coatings in aggressive media	251
J. Ernesto Huacuja-Sánchez, Pascal Klein, Daniel Schäfer, Wulff Possart - Ageing in polyurethane-steel adhesive joints: Water immersion	255
Adam Voelkel, Beata Strzemiecka, J. Zięba-Palus, T. Lachowicz - Aging of the adhesives and the influence of this phenomenon on the mechanical properties of final products	259
R. Friedland, P. L. Geiß, L. Depollier, W. Possart, U. Netzelmann, U. Rabe, S. Hirsekorn - Aging of adhesively bonded joints under exposure to combined climatic and mechanical	263

BIOADHESION AND MEDICAL ADHESION

Manuel Toledano, Raquel Osorio - Surface microanalysis and chemical imaging of early dentin remineralization	267
Hanadi Yousif Marghalani - Microleakage at tooth/composite interface affected by various modes of light-irradiation	271
Raquel Osorio, Manuel Toledano - Zinc promotes hydroxylapatite and scholzite formation in dentin	275
Zuzanna Okulus, Beata Strzemiecka, Beata Czarnecka, Adam Voelkel - Determination of the adhesion between tooth and dental filling by Inverse Gas Chromatography	277
M.A. Pacha-Olivenza, A.M. Gallardo-Moreno, J.M. Bruque, M.L. González-Martín - The effect of saliva on the bacterial adhesion and retention to titanium of two oral Streptococci	281
A. Rodríguez-Cano, M.A. Pacha-Olivenza, M.C. Fernández-Calderón, A.M. Gallardo-Moreno, C. Pérez-Giraldo, J.M. Bruque, M.L. González-Martín , Dynamic bacterial retention and biofilm formation on silanized Ti ₆ Al ₄ V surface	285

INDUSTRIAL CHALLENGES AND INNOVATIVE APPLICATIONS

Andreas Hartwig, Andreas Lühring, Manfred Peschka, Matthias Popp - Pre-applicable structural adhesives (PASA [®]) – Adhesives chemistry for new assembling concepts	289
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Hyun-Joong Kim, Ji-Won Park, Young-Min You, Seung-Han Shin - Breakthrough of OCA for the next generation display –The challenge of the new OCA	291
J.O. Schulenburg, D. Hofstetter, C. Mayer - Testing of toughened 2C epoxy adhesives for automotive and wind applications	295
Alfonso Cortés-Izurdiaga, Lourdes Sánchez-Bajo, Ana de la Cruz-González, Diego Martínez-Cruz - Dimensioning of anchors for natural stone tiles based on epoxy acrylate adhesives	297
C. Tornow, K.Brune, M. Schlag, M.Hoffmann, D. Stübing, S. Dieckhoff - Quality assurance concepts for adhesive bonding of composite aircraft structures - Characterisation of adherend surfaces by extended NDT	303
Gregor Wisner, Elisabeth Stammen, Fabian Fischer, Klaus Dilger, Andreas Zillessen, Maria Brodel - Accelerated adhesive bonding of wood panels for prefab houses	307
Gregor Wisner, Elisabeth Stammen, Fabian Fischer, Klaus Dilger, André Spiekermeier, Sven Hübner, Bernd-Arno Behrens - Adhesively bonded blanks for flexible and increased reinforcement	311
M. Schiel, J. Kahrs, E. Stammen, K. Dilger , Determination of cure-dependent properties by rheological and dynamic mechanical analysis	315
Andrea Glawe - From low to high viscose – Selection of the optimal coating technology for hotmelt application	319
Jhon Wilson Peláez, Joan Arley Ortega, Daniel H. Builes - PSA scale-up of functional properties from lab production to industrial plant: from monomers to label	323
I. Käßler, A. Younes, P. Matthäi, O. Döbrich, G. Bardl, Ch. Cherif - A new type of non-crimp fabric – A new production technology	327
Fabio Chiozza, Benedetto Pizzo - Limits and innovation in poly(vinyl acetate) water resistant D3 glues	333
Steffen Kelch, Urs Burckhardt, Fabien Choffat, Tristan Corbière - Recycling of polyurethane adhesive residues	337
B. Leitner, B. Schönteich, S. Forster, H. Dinnebier, J. Holtmannspötter, J. von Czarnecki, K. Dilger, H.-J. Gudladt - Ultrasonic-assisted mixing of high viscosity 2-component adhesives	341
Yu-Lee, María Teresa Doménech-Carbó, Susana Martin-Rey - Adhesion parameters in protein adhesives stabilized by natural biocides on paintings consolidation treatments	345

Susana Martin-Rey, J. Manuel Simón-Cortés, M^a Victoria Vivancos-Ramón, Cristina Robles-de la Cruz - Studies on the structural stability of cohesive fill materials employed in metal sculptures preserved outdoor 351

Susana Martin-Rey, María Castell-Agustí, Vicente Guerola-Blay, Cristina Robles-de la Cruz, Antonio Iaccarino-Ildelson - Natural or synthetic adhesives? Question of use on painting consolidation treatments 355

Natural or synthetic adhesives? Question of use on painting consolidation treatments.

Susana Martin-Rey, María Castell-Agustí, Vicente Guerola-Blay, Cristina Robles-de la Cruz, Antonio Iaccarino-Ildelson

Instituto U. Restauración del Patrimonio / Universitat Politècnica de Valencia (Spain)
E-mail: smartin1@crbc.upv.es

ABSTRACT

It is a primacy to establish the parameters before the consolidation treatment on canvas painting conservation, to determinate the adhesion between the materials to be joined and quantify the bond created between them.

One of the most challenged and valued technology throughout the history of the restoration, has been the application of excessive heat and very strong adhesives on certain treatments, such as painting consolidation.

In this communication different natural adhesives were studied, assessing their adhesive properties upon the addition of various synthetic polymeric materials, to avoid the inconveniences due to the application of these materials in the layers of painting.

The adhesive behaviour on consolidations treatments was studied, analysing his properties and this applicability on the consolidation of paintings. Several issues were considered particularly the compatibility of adhesive mixtures, their application, and how the improper application affect the quality to the intervention.

KEY WORDS: consolidation treatments, conservation, canvas paintings, adhesives, adhesion.

1. INTRODUCTION

There are so many factors to consider when studying the interaction between substrates and adhesives in the painting restoration processes. It is very difficult to determinate exactly which are the best materials and their application methods, when serious signs of deterioration appears and adhesion problems between its layers.

Therefore, one of the most complex problems that can face a conservative, is to address the consolidation treatment of colour. Degradation factors of different nature, modify the intramolecular bonds of the adhesive materials used by the artist in creating his work (binders), appearing irrigation cohesion and separation between the substrates.

Accord the structural problems will expose the integrity of the painting, unable to resist the significant efforts required for the natural movements of contraction and expansion of textile fibres from the pictorial support.



Figure 1. Example of cohesion structural problems on a surface painting.

The diversity opinions between the suitability of the use of natural or synthetic materials in colour fixing on consolidating process, has happened and will always exist.[4] Ages, fashions or ignorance have compromised on many occasions the future conservation of the works, as throughout history, restorers have tried to control this problem, using all kinds of materials and adhesives with high concentrations, which occasioned serious stiffness, deformation of the plane and of course problems about future reversibility.

After complex problem of protection, is the sum of the removal the substrate interposed between the colour and

adhesive. The use of excessively concentrated or poorly hydrated for disposal erroneous adhesive materials, may cause starting detachment of colour, creating irreversible damage to the paint surface. [9]

Nowadays, science and art are complementary to scientifically understand the complex of material that makes up a painting, assuming a form of fundamental work to achieve adequate quality in each intervention and proper heritage conservation. Key factors such as cohesion and optical properties are analyzed carefully before proceeding with direct application to the work. [3,6]

This study follow analyze physical and mechanical behavior of different blends of natural and synthetic adhesives, commonly used in treatments to fix oil-based paint layers on canvas paintings. The research has focused on the removal of toxic solvent, assessing the applicability of water-based adhesives.

Natural adhesives mixtures modified by the addition of acrylic synthetic substances was analyzed, to assess the compatibility between these materials, the stability of the films, to assess the color residue added in each case.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials and sample preparation

Two protein-based adhesives (Isinglass® and Technical gelatin®) were tested, with two types of synthetic resins additives (Hewit Acril M218® and AC-33®), diluted in deionized water. An preservative in each adhesive mixture (Biotin-G®) was used, and the paper of protection analyzed was Tissu non Tisse 30B®. All of the materials supplied by *CTS Spain Products and Equipment Restoration*.

Table 1. Samples

Mixtures	Abreviatura	Porcentaje
Acril AC-33® / H ₂ O	(A33)	(1:3)
Hewit M218® / H ₂ O	(Hw)	(1:3)
Technical gelatin® H ₂ O	(GT)	(1:16)
Technical gelatin® H ₂ O/Acril AC-33®	(GT/A33)	(1:16:1)
Technical gelatin® H ₂ O/ Hewit M218®	(GT/Hw)	(1:16:1)
Isinglass® / H ₂ O	(CP)	(1:10)
Isinglass® / H ₂ O/Acril AC-33®	(CP/A33)	(1:10:1)
Isinglass® / H ₂ O/ Hewit M218®	(CP/Hw)	(1:10:1)

Consolidating the specimens was applied on canvas paintings prepared for this study, using oil paint on linen canvas with traditional preparation layer (sulfate /

rabbit skin glue). Samples for continuous cycles of accelerated aging in climatic chamber (DYKOMETAL) for 72 hours, seeing altered by marked changes in humidity and temperature, starting at 20 ° C and 65% RH, which was declining and sharply ascending cycle to cycle during underwent the scheduled time.

2.2 Instrumental

2.2.1 Determining the pH of the adhesive blends

The test method followed was determined by the Spanish UNE (1245), using pH meter Delta DHM HD 2105 (Institute of Heritage Restoration -UPV), and deionized water and reagent (free carbon dioxide) and buffer solutions pH 7, 4 and 9 in each of the tests.

Final values were obtained from the mean of three consecutive readings per sample and discarding those that provided more acidic or basic values, away from neutrality. The sample temperature was 25 ° C with 50 ± 3% RH environment.

2.2.2 Physical- mechanical study

Peel strength tests protections were performed to evaluate the degree of adhesion obtained value peel strength under continuous uniaxial loading. [7,8]

In this way it was possible to verify their suitability or otherwise to use it restorative treatments. Since consolidating should not, under any circumstances excessive movements or natural fluctuations required by the original painting resistance.

Dynamometer PCE -FM 200 (Institute of Heritage Restoration -UPV) was used, preparing samples Rectangle 125mm long x 150mm wide. The end of the essay values were obtained from the average of 5 measurements per sample at an average speed of 5mm/min. Environmental sampling conditions were 25 ° C with RH 50 ± 3%.

2.2.3 Measurement of surface brightness

One Leveler brightness IG- 331 (U. Institute of Heritage Restoration -UPV) was employed to assess by light microscopy changes in the specular reflection of the pictorial surface before and after application of consolidating. Gloss units obtained in each case from 0 to 100 (UG) with a measurement angle of 60° , at ambient conditions of 25°C and 50 ± 3 % RH was analyzed.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 pH-Test.

It can be seen a favorable effect on the initial pH of animal glues after adding a synthetic resin adhesive, the acidity subtracting the mixtures. Hewit M218® is the polymer that offers better results both Technical gelatin® (7.3) and with Fishtail® (6.9), providing very positive values. Acril AC-33® (acrylic resin) contributed no negative results, but are worse than those obtained with the vinyl adhesive.

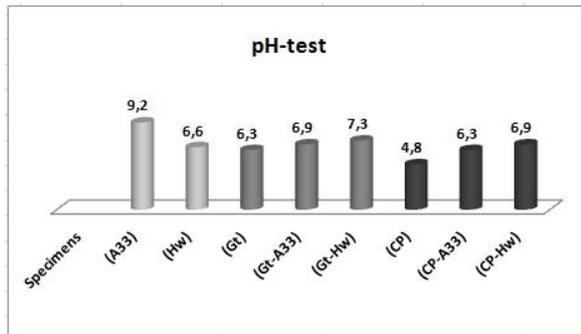


Figure 2. Study pH specimens.

3.3 Peel-Test

It may be noted that the addition of Hewit M218® substantially improves the viscoelastic response characteristics and strength of the two studied protein adhesives (GT) and (CP). The peel strength values of Hewit M218® are slightly lower than those obtained with the same percentage of Acril AC-33®, being an aspect to be considered from the standpoint of reversibility.

The adhesive blends by (CP), substantially improve consolidation and elasticity response capability, by addition of either synthetic resins.

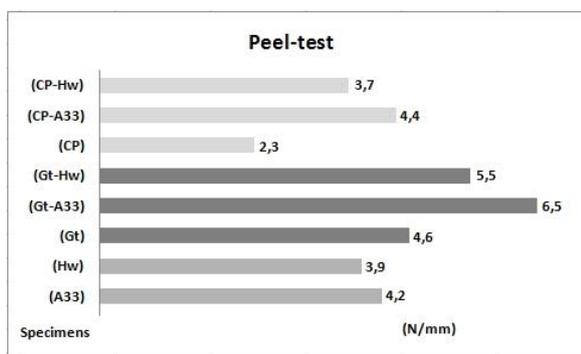


Figure 3. Resistance to delamination.

3.4 Gloss-Test

After making an adjustment with data measurement of 60 and after the checkout process color end between 2 and 8 (UG) values were obtained. AC-33® acrylic synthetic polymer is higher gloss value on the surface is

provided in any of the mixtures (A33), (Gt-A33) and (CP-A33) with (4.2), (6, 5), and (4,4) respectively UG. The contribution of Hewit M218® provides very positive results in terms of the final residue specular surface modifications or changes to the paint layer, in each and every one of the adhesive mixtures analyzed.

4. CONCLUSIONS

In general, it can be determined that the contribution of synthetic polymeric substances as additives in protein-based mixtures, provides clearly better-quality in their viscoelastic properties and adhesive stickers.

There are amenable blends with traditional oil pictorial structures (pigments, driers and vegetable oils), used by artists in the performance of their works throughout history. While it is strictly necessary to always perform a pre-tested compatibility of restorative materials to ensure the success of the intervention.

The tests using mixtures of Technical gelatin® and Hewit M218®, show very good results in terms of future stability, reversibility, and brightness changes on the original painting, supposing a positive alternative to adhesive protein blends, used today.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was conducted with funding from the Spanish Ministry of Science and Innovation (MINECO) within HAR2011-25802 Research Project.

REFERENCES

- [1] AAVV, *Adhesives and Coatings*. Museum & Galleries Commission London, UK, 1984.
- [2] Borsellino, C., Calabrese, L., *Et Al*. "Comparisons of processing and strength properties of two adhesive systems for composite joints", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2006.
- [3] Demicheli, M. *Plásticos biodegradables a partir de fuentes renovables*, Ed. IPTS, 1996.
- [4] De Mouthe, J.F. *Natural materials: sources, properties, and uses*, Elsevier BH, Oxford, UK, 2006.
- [5] Londoño, M.E.; Echeverri, C.E.; Restrepo, C.V.; Godoy, M. "Síntesis y caracterización de propiedades mecánicas e hinchamiento de hidrogeles de alcohol polivinílico para aplicaciones médicas", *Jornadas de Investigación EIA*, pp.1-6, 2007.
- [6] Paruta, E., Marchal, P., Choplin, L. "Application of the systemic rheology to the in situ follow-up of viscosity evolution with reaction time in the synthesis

of urethane prepolymers”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 50, pp. 32-36, 2014.

[7] Seung, L., Ji, P., Cho, P., Hyun, J. “*Enhanced optical properties and thermal stability of optically clear adhesives*”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 50, pp. 93-96, 2014.

[8] Takahashi, K., Shimizu, M., Inaba, K. “Tack performance of pressure-sensitive adhesive tapes under tensile loading”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 45, pp. 90-97, 2013.

[9] Wang, J.; Zhang, C. “*Three-parameter, elastic foundation model for analysis of adhesively bonded joints*”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 29, pp. 495-502, 2009.

Evaluation of consolidation methods on pictorial strata affected by extreme exothermic processes: comparative study and materials testing

Adrián Robles-Andreu **01** | Susana Martín-Rey **01** | María Castell-Agustí **01** | Vicente Guerola-Blay **01** | Cristina Robles-de la Cruz **01**

One of the most aggressive agents of deterioration that can affect the colors of a painting easel, is the damage caused by extreme heat. This type of alteration is manifested as blisters, extreme stiffness and loss of elasticity of pictorial materials, is extremely complicate the processing of color fixation. In this paper, the fundamental elements that come into play in these exothermic reactions are analyzed. The original paint layers performance and the consolidating materials suitability was considered too. The study methodology was divided into three main stages. First, a study of the physical-mechanical behavior of oil paintings on canvas commercial primer (used routinely by the artists) when they are subjected to extreme temperatures was performed. Later, we analyzed the types and degrees of alteration proceeded to the experimental laboratory, by comparative of different materials consolidating. Finally we proceeded to the elaboration of a specific methodological guideline, to facilitate this complex treatment.

Keywords

Adhesives | Burned paintings | Canvas | Tested materials |

Evaluación de métodos de consolidación de estratos pictóricos afectados por procesos exotérmicos extremos: estudio comparativo y testado de materiales

Adrián Robles-Andreu **01** | Susana Martín-Rey **01** | María Castell-Agustí **01** | Vicente Guerola-Blay **01** | Cristina Robles-de la Cruz **01**

Uno de los agentes de deterioro más agresivos que puede afectar a la policromía de una pintura de caballete, es el daño provocado por fuentes de calor extremo. Este tipo de alteración se manifiesta en forma de ampollas, con extrema rigidez y pérdida de elasticidad de los materiales pictóricos, que extremadamente quebradizos complican las labores de manipulación y el tratamiento de fijación del color. En este trabajo se analizan los elementos fundamentales que entran en juego en estas reacciones exotérmicas, para evaluar el comportamiento tanto de los estratos pictóricos originales, como de diferentes materiales consolidantes y su adecuación o no en el tratamiento de pinturas afectadas por esta problemática. La metodología de estudio se dividió en tres etapas fundamentales: estudio del comportamiento físico-mecánico de pinturas al óleo sobre tela de imprimación comercial, cuando se encuentran sometidos a temperaturas extremas; estudio experimental de laboratorio, comprendidos los tipos y grados de alteración, mediante el análisis comparativo de diferentes materiales consolidantes, y elaboración de unas pautas metodológicas concretas, que facilitasen este tipo de tratamientos tan complejos.

Palabras clave

Adhesivos | Lienzos | Pinturas quemadas | Testado materiales |

URL de la contribución <<http://www.iaph.es/phinvestigacion/index.php/phinvestigacion/article/view/XX>>

INTRODUCTION

Intense heat sources, such as fires, have accounted for one of the most serious causes of deterioration with the greatest effect on heritage conservation. This research arises as a result of this type of problem and is focused on the study of the pathologies and alterations in the pictorial stratum when subjected to elevated temperatures.

The interrelation existing between temperature and the different degrees of lifting that can occur is analysed, as well as the risks which favour migration and the loss of several components of colour. Similarly, procedural protocols are established for use prior to and following the consolidation phase, such as safety tools in the treatment of these types of extremely rigid and brittle pictorial layers.

The test trials conducted in the laboratory during the testing phase have allowed for the assessment of intervention material quality, thus certifying the future stability requirements that are demanded.

OBJECTIVES AND METHODOLOGY

The objectives set out in this study have been focused on elaborating a procedural methodology which is able to safely address the intervention of these types of pathologies.

To do so, different adhesive substances and support materials were selected to carry out the fixation of colour, –conducting physical, chemical and mechanical tests– in test tubes for this purpose. These empirical studies have provided accurate data with which we can assess the effectiveness of the materials and their applicability to these types of pictorial strata.

DEGREES OF DETERIORATION IN PRONOUNCED EXOTHERMIC PROCESSES

Naturally, extreme heat near a pictorial work favours deterioration of the materials it is made of. It should be noted that there are very few studies on the thermal behaviour of the layers that form an oil painting on canvas. This is fundamentally due to the difficulty involved in measuring the resistance of each of the different materials that make up the pictorial surface.

The resistance displayed by this stratum will depend on the sum of the components that form it in each case; thus, each layer of colour will show a greater or lesser tenacity against heat (COLOMBINI; KLEITZ,

2004: 59). Generally, organic materials will present thermal resistance values between 30 and 100°C, while synthetic polymers vary between 150 and 200°C (KLEITZ; VALLET, 2000: 190).

Thus, when ignition temperatures that fluctuate around 100 °C are reached, several organic compounds in the paint undergo serious thermal degradation processes including the distillation of volatile compounds and the partial oxidation of alcohol, aldehydes and acids.

Prior to reaching the melting point of the material, different degradation processes will occur such as discoloration of pigment, fragility of upper strata, softening of the pictorial layer, contraction or swelling of binding media and marked dehydration of the organic materials (BOISSONNAS, 1963: 57).

In the event that the process of pyrolysis occurs, combustion will lead to the decomposition of the pictorial materials (with the exception of glass and metal compounds). When the material reaches its softening point (Tg), plastic deformation will take place and different degrees of alteration will occur in the form of blisters. The lack of plastic memory will favour the permanence of deformations in the material, thus failing to recover its original nature. It is determined that the elasticity of a pictorial stratum will display the stretching capacity and orientation of its micromolecular chains in the direction of the force it is subjected to (BOISSONNAS, 1963: 58).

Different degrees of lifting can be established and are divided into three levels according to their seriousness. We will refer to first degree lifting when the lifting presents a cavity measuring between 0 and 0.7 millimetres (it must be pointed out that these cavities do not contain any air in their interior –a type of deformation to the pictorial layer that is poorly reversible).

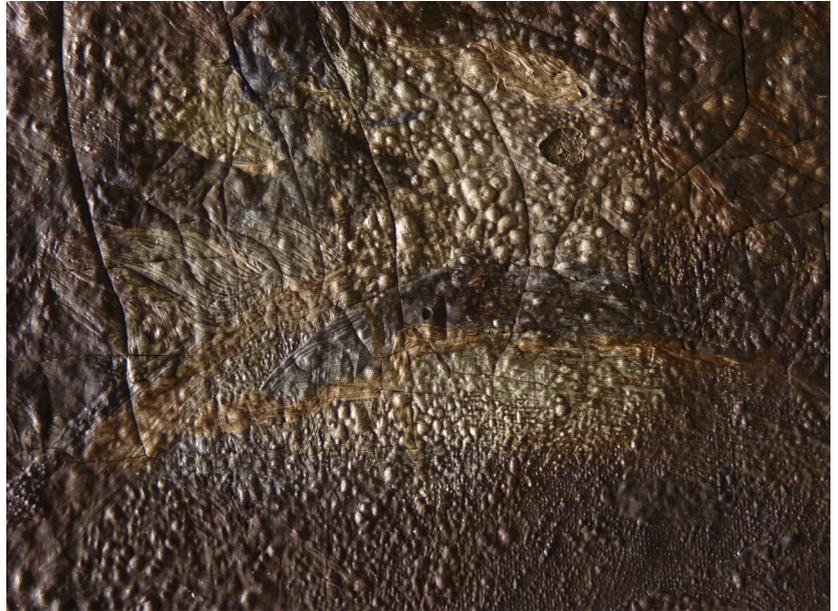
Second degree blisters refer to lifting that ranges between 0.7 and 1.35 mm (presenting air in their interior and capable of affecting the ground layer) (see image 1).

Finally, third degree blisters refer to those which, in addition to containing air inside, have normally exceeded their plastic deformation limit (see image 2).

HISTORICAL EVOLUTION OF TREATMENTS: MATERIALS AND TOOLS

The evolution of treatments for burnt paintings over time has been very controversial given the wide disparity in products and methodolo-

Image 1 |
 Close-up under tangential light of second
 degree blistering of the pictorial stratum



gies employed. Although the early methods used on these layers are unknown, it can be said with some certainty that many works were never treated, but rather considered untreatable or irrecoverable on several occasions.

One of the major alterations exhibited by a painting that has been affected by fire is its darkening and the formation of different degrees of blistering.

Early interventions did not present an organised or consistent procedural methodology, as written sources allow us to read how the paintings were even forcefully shaken with the aim of eliminating all of the lifting that had been caused by heat. Similarly, it has also been found that the use of rough brushes (made from animal hair or metal teeth) was very common, in addition to scrapers and even razor blades; these tools were used to abrade the pictorial surface, thus eliminating the blistering and discoloured areas. Once eliminated, inpainting of the works was then normally carried out in an attempt to restore their original appearance (DUPONT, 1966: 33).

During the 17th century the physician Theodore de Mayerne recommended applying consecutive layers of fish glue to strengthen the burnt paintings. The concentration was gradually increased and it was applied on both the front and back sides of the painting. Additionally, flaxseed oil and litharge (lead oxide) were also recommended for use as colour fixatives and final varnish. After applying this oil it was suggested that the blisters be gently pressed (with fingers) in order to achieve their adhesion. The use of shellac or diluted casein was also



Image 2 |

Third degree blistering with the maximum limit of plastic deformation

proposed as an alternative to oil as they did not cause shine like the oil did (DE MAYERNE, 1963: 65).

However, one of the most widely used materials for flattening blisters was the Italian glue-paste adhesive called *colletta*. Walnut oil was sometimes added to this adhesive so that it would have a greater affinity with the painting's original materials (MAYER, 1993: 533).

It has also been confirmed that formalin or mixtures of vaseline and artists' white spirit were used in a (1:1) proportion as colour softening agents to then puncture the blister and introduce painting varnish as filling material. Pressure was then applied to the area using a cloth and was maintained with an iron and controlled heat (VILLARQUIDE, 2005: 505).

Chloroform has also been utilised in the softening of these types of surfaces (GÓMEZ, 2001: 148). Its use required that the restorer had a great deal of experience as this material could end up causing extreme softening of the colour and even lead to its disintegration. It must be taken into account that the chloroform could end up leading to the regeneration of the pictorial stratum or, in other words, the materials themselves of the pictorial layer (such as Venice turpentine, Dammar varnish and rectified turpentine oil).

In this way, once the chloroform had been applied it permeated the work by osmosis and could excessively and irreversibly soften the colour. Likewise, we cannot overlook the danger that this method posed to the restorer's health.

In 1930 the first piece of equipment designed by restorers was presented in Madrid at the ICOM Conference; it was used for easel painting interventions and was known as the hot table.

This device was a major step forward in linings but also provided great assistance to the treatment of burnt canvas paintings. The hot table consisted of a system of infrared lamps which were incorporated onto the bottom of a metallic iron; these infrared lamps were used to evenly heat the entire surface. This first prototype included a vacuum pump for achieving pressure; however, the pressure exerted was too high, thus leading to texture interferences with the lining fabrics in addition to crushing of the inlays (SCICOLONE, 2002: 107-111). This problem would not be completely rectified until 1974 when the new suction table prototype was presented at the Greenwich conference. The improvements were substantial given that the table allowed for the circulation of homogeneous air thanks to the perforations made to the metal surface (SANCHEZ ORTIZ, 2012: 125).

The first clear publication that can be found concerning interventions on burnt paintings is from 1963 by Alain Boissonnas. In this article, prior to beginning to describe the intervention process, the author stated that the only way to carry out a proper fixation of colour was by thoroughly treating each one of the blisters (BOISSONAS, 1964: 45).

From the same decade we also find similar treatments applied to works on panels, utilising the vacuum pump and heat application on the front side of the work with the help of hot air guns. In this case the blisters were reduced with the help of a rubber roller and wax-resin mixtures were used as an adhesive (BOISSONAS, 1964: 49).

EXPERIMENTAL STUDY

The research was conducted in three fundamental stages. First, a study was carried out on the pathologies presented by different oil paintings on cotton canvas that were damaged by extreme exothermic sources. Their pictorial techniques were analysed as well as the degree of deterioration suffered in the fire. Afterwards, this damage was reproduced with total accuracy on paintings of the same nature by using controlled heat sources; the objective was to obtain the same degrees of alteration.

During the second stage of the study, different adhesive and support materials were selected for use in colour fixation trials. Following this stage, an organised procedural methodology was developed for properly flattening blisters and subsequently assessing the degree of adhesion achieved.

Protein adhesive materials were tested (6g of Technical Gelatin of pure skin® in 72mL of water), as well as polysaccharide adhesives (1g of Funori® in 150mL of water) and synthetic adhesives (a 1:1 Beva-371® and White Spirit solution). In terms of the papers or support materials, Japanese tissue paper (18g) and TNT Non-Woven Support Material-54 were analysed.

All materials were provided by CTS España. For each of the materials a total of 3 solutions were prepared under stable weather conditions of 50 % relative humidity and an average temperature of 25 °C.

All tests were conducted at the Easel Painting and Altar Workshop at the Polytechnic University of Valencia's University Institute for Heritage Restoration.

pH measurement

This study was conducted in order to determine the range of alkalinity or acidity of the adhesive substances and to assess their suitability (or lack thereof) as strengthening materials. To do so, a DELTA pH/mV meter was used for all of the water-based adhesives, while the BEVA 371® adhesive was measured using surface pH indicator strips.

It was first observed that Funori® was the material which registered values closest to a neutral pH (7.2). Its use on works affected by fires, as far as its pH is concerned, would be acceptable. On the other hand, BEVA 371® (6.5) and Technical Gelatin® (6.3) registered more acidic ranges, although within the margins allowed.

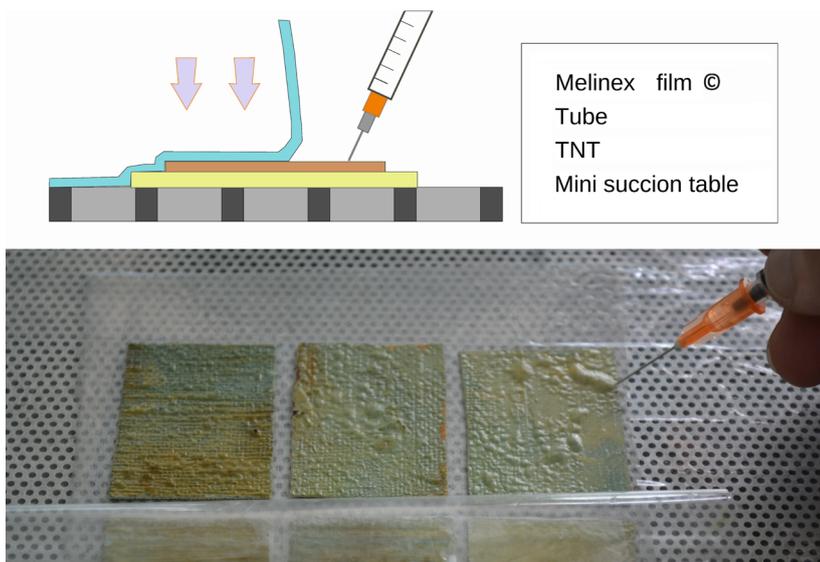


Image 3 |
Outline of the consolidation process on the mini suction table

Analysis of hardness

The objective of the hardness test was to check the resistance of a material against a continuous, penetrating force. In this way, an adhesive that is excessively rigid could compromise the integrity of the pictorial layer if it does not adapt to the physical-mechanical necessities required by this layer.

In this case, the Shore-A measurement scale was used and the test was conducted with a TH200 Shore hardness digital durometer. Each of the adhesive mixtures were poured into non-stick containers and after their polymerisation they were cut into squares measuring 1cm on each side and 3mm thick.

From the results we observed that, within the range of measurement of 0 to 100, the synthetic adhesive BEVA 371® offered a value of resistance to penetration much lower than the rest of the materials (42.7). Meanwhile, Funori® and Technical Gelatin® registered much higher values, with (93.6) and (92.4) units of hardness, respectively. These values, however, always registered on the hardness scale marked by Shore-A regulations, thus the reason why none of the adhesives were ruled out for the next phase of testing.

Separation resistance: Quick Stick

In order to evaluate the degree of consolidation provided by each of the materials, adhesive bonds were made using the support papers (Japanese paper (18g) and TNT-54®), and each of the mixtures tested during earlier trials.

Adhesion was carried out using the mini suction table and with the aim of evenly applying pressure and temperature in a controlled manner. This way, the test tubes were gradually introduced to heat (until reaching 50°C) and suction (up to 30HP), and a Mylar Melinex film was inserted to achieve the vacuum effect.

Holes were only made to the second and third degree samples with the help of a hypodermic needle to remove the air from inside and inject the adhesive in its place. Afterwards, following elastification of the surface, the protective paper was applied to gradually eliminate colour deformations and consolidate the blisters and lifting of the stratum (see Image 3).

To assess the resistance to traction and, correspondingly, the degree of maximum adhesion achieved with each of the materials, the Quick Stick test method was applied using a FORCE GAUGE-FM200 digital dynamometer.

This is an innovative study in the field of canvas painting interventions as it can be applied to other areas of research. It is based on measuring the separation resistance of a body that is subjected to continuous and gradual manual traction forces.

When the adhesion is correct it will bond in the moment it is applied to the substratum, with a high propensity to creep, which can lead to cracking.

When it is low it will allow the substrata to separate without excessive resistance (measured in Newtons).

Four centimeters of protective paper was bonded to the central part of the test tubes that were consolidated (described above) with the mini suction table. The trial began, observing how and when the paper and/or the pictorial surface started to separate. This way, we could verify the adhesive strength achieved and its surface penetration through the different strata. This study allowed us to determine the type of

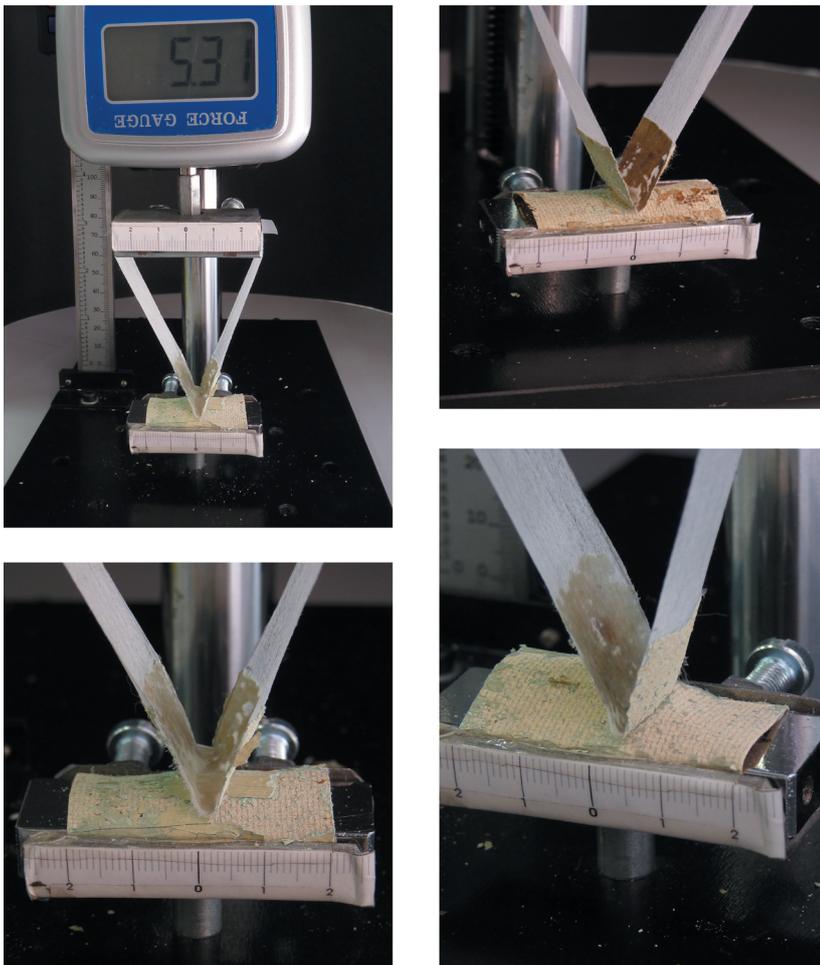


Image 4 |
Outline of the consolidation process on the mini suction table

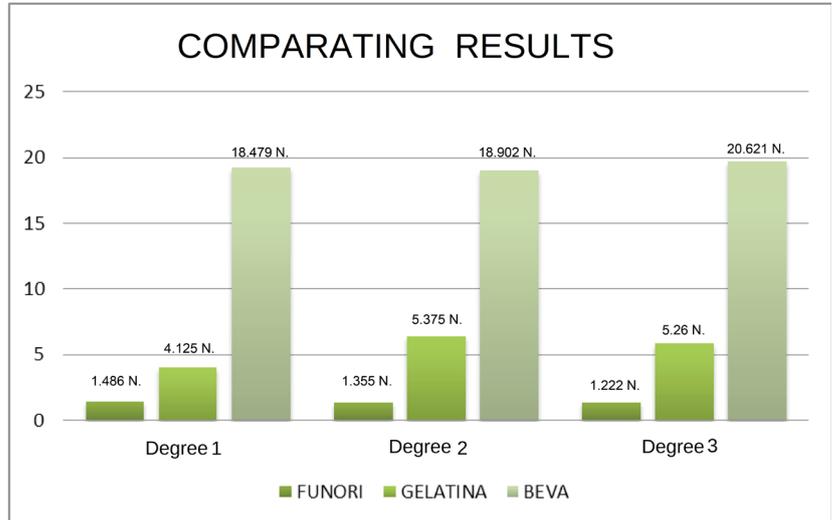


Image 5 |
 Results obtained from adhesion testing

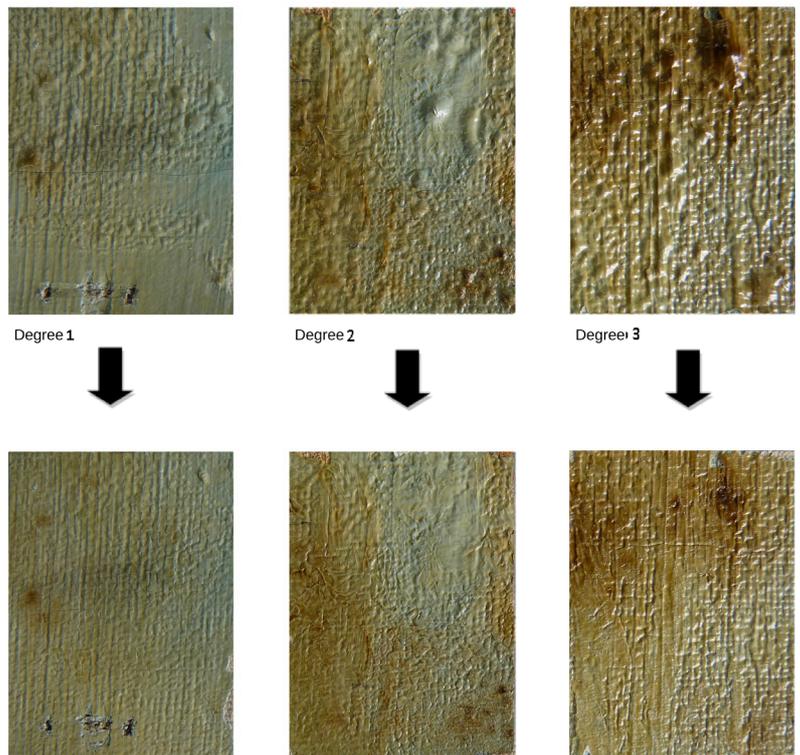


Image 6 |
 Macrophotographs of the pictorial stratum before (upper images) and after the consolidation process (lower strip)

adhesive failure that occurred as well as the affinity between the pictorial substrata and the materials used in the intervention.

It must be noted that in this trial the reversibility of the adhesive material is not induced (by means of heat or solvent), to obtain the data corresponding to maximum adhesion or maximum separation resistance (see Image 4).

After individually assessing the results for each of the adhesive materials, the large difference in the values registered must be highlighted as they did not meet all of the objectives set out at the beginning of the trial. Funori® is the adhesive substance presenting results that fall far below the necessities required by the pictorial stratum for all three degrees of alteration tested (failing to exceed 1.4 N in all cases).

Technical Gelatin® is the strengthening material with the best results in terms of consolidation and separation resistance parameters for all degrees of deterioration analysed, with average values that are not elevated (around 5.3 N). BEVA 371® is the material which presents the highest degree of adhesion and separation resistance (reaching 20.6 N), but with optimum results with regard to hardness and elasticity (see Image 5).

In this case, the protein-based adhesive is the one which most evenly adjusts to the necessities manifested in the typology of the artwork being studied as well as to the adhesion standards required in the conservation and restoration of canvas paintings. The samples maintained their original rigidity and were not elasticised by the application of this substance. TNT-54® is the most suitable paper due to its high resistance, capacity to adapt and high porosity as compared to the fragility of the Japanese paper substratum (see Image 6).

RESULTS AND FINAL CONCLUSIONS

> The use of suction and controlled heat with the mini suction table and a hot scraper proved favourable to the flattening of second and third degree alterations, making their application very important.

> TNT demonstrated high resistance, optimum porosity and an elevated capacity to adapt to the irregularities of the pictorial surface.

> The polysaccharide adhesive Funori® registered an appropriate pH but presented increased hardness and a capacity to bond that was more limited than the rest of the materials.

> BEVA 371® is the strengthening material with the greatest capacity to bond but presented excellent results with regard to hardness and elasticity in the test tubes.

> Although Technical Gelatin® offers a greater degree of hardness than other strengthening materials and a slightly acidic pH, it is the material which presented the best adhesion results in burnt paintings for every degree of deterioration analysed.

> It is important to emphasise that during the puncture stage prior to the protection of colour for second and third degree liftings, an incorrect methodological implementation may cause fragmentation of the blisters, thus leading to a network of craquelures that will show in the final results.

> These studies are in the developmental stage with the incorporation of elastifying materials to improve the elastic properties of the protein materials and aggregates to strengthen the adhesive capacity of the mixtures with polysaccharides.

> The growing value of the use of natural substances that are harmless to the restorer and his/her environment is promoted over more toxic and harmful substances.

> Finally, it should be indicated that the use of one adhesive mixture or another will depend on the nature and technique of the artwork and its degree of deterioration, in addition to the intervention necessities the artwork presents.

BIBLIOGRAPHY

- BASSET, J. M. et ál.** (2005)
Diploma de especialización Profesional Universitario en Servicios de Prevención, Extinción de Incendios y Salvamento. Módulo IV: Fundamentos teóricos y técnicos. Valencia: Alfa Delga Digital S.L., 2005
- BERGER, G.** (1965)
A vacuum envelope for treating panel painting. *Studies in Conservation*, vol. 10, n.º 1, 1965, pp. 18-23
- BOISSONNAS, A.** (1963)
The treatment of fire-blistered oil painting. *Studies in Conservation*, vol. 8, n.º 2, 1963, pp. 55-66
- BOISSONNAS, P.** (1964)
Emploi du vacuum pour les tableaux sur Bois. *Studies in Conservation*, vol. 9, n.º 2, 1964, pp. 43-49
- CIVIL, I.; MICHALSKI, S.; MURRAY, A.** (2002)
Crackin the "matter paintings" of Antonio Tápies: The role of artistic intent, deterioration and underlying mechanical. *Thirteenth Triennial meeting ICOM-CC.* Rio de Janeiro, 22-27 September 2002. London: James & James, 2002, pp. 407-413
- COLOMBINI, A.; KLEITZ, M. O.** (2004)
Thermal behaviour of a painting near a tire hearth. En Mader, S. (ed.) *Proceedings of the International Congress Catastrophes and Catastrophe Management in Museums. Sarajevo, 17-21 April 2001.* Innsbruck: Tyrolean Provincial Museum, 2004, pp. 57-63
- DE MAYERNE, T.** (1967)
Le Manuscrit de Turquet De Mayerne: 1620-1646. Lyon: Audin Imprimeurs, 1967
- DUPONT, C.** (1966)
Further developments in the treatment of fire-Blistered oil Painting. *Studies in Conservation*, vol. 11, n.º 1, 1967, pp. 31-36
- ERHARDT, D.; TUMOSA, C. S.; MECKLENBURG, M. F.** (2000) Natural and Accelerated Thermal Aging of Oil Paint Films. En ROY, A.; SMITH, P. (eds.) *Tradition and Innovation: Advances in Conservation, Preprints of the Contributions to the Melbourne Congress, 10-14 October.* London: The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 2000, pp. 65-69
- FINOZZI, A.; LODI, C.; SBURLINO, C.** (2012)
Progetto Restauro: Trimestrale per la tutela dei Beni Culturali. *Fondazione Villa Fabris Supplemento*, n.º 3, al 62, 2012, p. 42
- GÁLVEZ, E.** (1989)
Tratamiento de pinturas quemadas: El Cristo de la Villa de Yangüas. *Revista Pátina*, n.º 4, 1989, pp. 56-61
- GÓMEZ, M.** (2001)
Las pinturas quemadas de la catedral de Valencia: el retablo de San Miguel del Maestro de Gabarda. Valencia: Conselleria de Cultura i Educació, Subsecretaria de Promoció Cultural, 2001
- KLEITZ, M. O.; VALLET, J. M, et. ál.** (2000)
La prévention des sinestres dans les aires de stockages du patrimoine: Questions sur la sensibilité Thermique des peintures de chevalet en présence d'un incendie. Marseille. 2000, pp. 189-190
- MARTÍN-REY, S.; MARTÍN, J. M.** (2008)
Adhesión y adhesivos en intervención de pintura sobre lienzo. Valencia: Universitat Politècnica de València, 2008
- MAYER, R.** (1993)
Materiales y técnicas del arte. Madrid: Akal, 1993
- MCKAY, D. A.** (1977)
The Treatment of Blistered Paintings. Kingston, Ontario: Queen's University, 1977
- NICOLAUS, K.** (1999)
Manual de restauración de cuadros. Alemania: Konemann, 1999
- PIVA, G.** (2001)
L'Arte del Restauro: Il restauro dei dipinti nel sistema antico e moderno. Secondo le opere di Secco Suardo e del prof. R. Mancia. Milano: Ulrico Hoepli, 2001
- ROS, F.** (2001)
La polémica sobre los retablos de estuco en Sevilla a finales del siglo XVIII. *Laboratorio de Arte*, n.º 14, 2001, pp. 109-110
- SANCHEZ ORTIZ, A.** (2012)
Restauración de obras de arte: Pintura de caballete. Madrid: Akal, 2012
- SCHAIBLE, V.** (1993)
Il risamento del supporto e l'adesione del colore nei dipinti su tela. *O.P.D. Restauro*, n.º 5, 1993
- SCHILLING, M. R., KHAJIAN, H. P.; CARSON D. M.** (1997)
Fatty acid and glycerol content of lipids effect of ageing

and solvent extraction on the composition of oil paints. *Techne*, 5, 1997, pp. 71- 78

SCICOLONE, G. C. (2002)

Restauración de la pintura contemporánea: de las técnicas de intervención tradicionales a las nuevas metodologías. Hondarribia (Guipúzcoa): Nerea, 2002 (Arte y Restauración; 8)

STRAUB, R. E.; REESJONES, S. (1955)

There has been no previous of this method of treating fire-blistered painting, thought the hot-table has been used since its inception for attaching flaking and cupping paint. *Studies in Conservation*, vol. 2, n.º 2, 1955, pp. 55-63

SWEIDER, J. R.; SMITH, M. (2005)

Funori: Overview of a 300-Year-Old consolidant. *Journal of the American Institute for Conservation*, 2005, pp. 117-126

TAHK, C. (1979)

The recovery of color in Scorched Oil Paint films. *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 19, n.º 1, pp. 25-27

THIERRY, O. (2006)

Il trattamento di tre dipinti danneggiati da un incendio nella Chiesa di Eidsvoll, Norvegia. Lugano: Salvati dale fiamme: Gli interventi su edificio e oggetti d'arte danneggiati dal fuoco. SUPSI, 6 de octubre, 2006, pp. 98-100

VILLARQUIDE, A. (2005)

La pintura sobre tela II: Alteraciones, materiales y tratamientos de restauración. San Sebastián : Nerea, 2005