

REPOSICIÓN DE LAGUNAS EN CERÁMICA ARQUEOLÓGICA. COMPARACIÓN DE LA ESCAYOLA Y UN PRODUCTO COMERCIAL ANTE ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO

Montserrat Lastras Pérez¹, M^a Teresa Doménech Carbó², Begoña Carrascosa Moliner¹ y Dolores Julia Yusá Marco²

Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia

¹Taller de materiales arqueológicos y etnográficos

²Laboratorio de análisis físico-químico y control medioambiental de Obras de Arte

AUTOR DE CONTACTO: MMontserrat Lastras, monlaspe@rcbc.upv.es

RESUMEN: *A lo largo de la historia se han venido empleando variados materiales en la elaboración de masillas para la reposición de faltantes en cerámica arqueológica. En la actualidad, la investigación de nuevos materiales ofrece al campo de la restauración innumerables productos, siendo los tradicionales sustituidos.*

En este trabajo se realiza el estudio comparativo de dos tipos de materiales: uno tradicional como la escayola y un producto comercial en polvo utilizado desde hace dos décadas en sustitución del anterior.

Tras preparar distintas probetas, éstas han sido sometidas a condiciones de envejecimiento acelerado (humedad-deseccación, luz ultravioleta y atmósfera saturada con SO₂, siendo analizadas mediante distintos ensayos físico-químicos. De los resultados obtenidos se concluye que ambos materiales tienen el mismo comportamiento, por lo que su elección estará determinada por la manejabilidad y aplicación del producto y no por su envejecimiento a largo plazo o incompatibilidad con la cerámica.

PALABRAS CLAVE: cerámica, arqueología, lagunas, reintegración, estuco, masilla, envejecimiento acelerado, FT-IR, escayola, Polyfilla

1. INTRODUCCIÓN

Hasta hace unas décadas, lo concerniente a la conservación y restauración de cerámica arqueológica, en especial en nuestro país, no ha sido tan ampliamente investigado si lo comparamos con otros ámbitos de restauración de bienes culturales. Los motivos pueden ser varios, como la no valoración de la cerámica como bien cultural sino más bien como bienes destinados a investigaciones arqueológicas, y la no especialización en el campo de la restauración entre muchos. Hoy en día, con el resurgimiento de los Museos Arqueológicos y las nuevas leyes de protección de patrimonio arqueológico, la especialización en la restauración de estos bienes está en auge, pretendiendo con este estudio aportar más datos en su investigación.

Somos conscientes de cómo responden los estucos tradicionales, pero ¿qué efectos tendrán los estucos que hoy en día se utilizan? ¿Cómo responderán a cambios climáticos o a vitrinas poco acondicionadas? ¿Qué deterioros por sí mismos experimentan con el paso del tiempo? Estas cuestiones son las que nos planteamos día a día cada vez que nos enfrentamos a una restauración y más en concreto a la hora de abordar la Restitución formal o Reintegración volumétrica de piezas cerámicas de tipo arqueológico o etnográfico en el Taller de materiales arqueológicos y etnográficos del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio así como cuando realizamos nuestra labor docente en la especialidad de materiales arqueológicos en el Dpto. de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia.

De las distintas fases que intervienen en la restauración de cerámicas la reintegración formal tiene una doble función, la de aportar

estabilidad, dependiendo de las lagunas existentes en la pieza, y la de legibilidad. En la actualidad la investigación de nuevos materiales ofrece innumerables productos al campo de la restauración, siendo los tradicionales, en el caso de la cerámica, poco a poco sustituidos. La utilización de estos productos se basa, en la mayoría de las ocasiones, en su fácil trabajabilidad o fraguado, sin investigar qué efectos a largo plazo presentará este tipo de masillas o si afectará al material original. Conscientes de estos hechos, es necesario que cada producto sea investigado y que cada tipo de pieza sea intervenida con unos materiales acordes a su estructura, estado de conservación y condiciones de exposición.

Tradicionalmente el material de relleno más utilizado ha sido y es la escayola. Es el material más conocido, usado y referenciado bibliográficamente, y sin lugar a dudas figura en la práctica totalidad de restauraciones efectuadas en nuestro país, Europa y EE.UU. En las dos últimas décadas hemos asistido a un menosprecio generalizado de este material, no sabemos muy bien si debido a la supuesta agresividad de éste hacia la cerámica o a la intencionalidad de utilizar otros materiales, generalmente comerciales. La mayor desventaja de la escayola es su alta higroscopicidad traspasando sales solubles a la cerámica, al igual que otras masillas a base de sulfato de calcio por las que se aboga su sustitución. En nuestra opinión, en el caso de que este tipo de daño pueda originarse sería mínimo o nulo, si tenemos en cuenta que antes de aplicar cualquier tipo de masilla debemos aislar los bordes cerámicos de la laguna (Lastras, 2007: 131), con el fin de que la masilla no se introduzca en los poros cerámicos y no pueda efectuarse por higroscopicidad la contaminación por sales solubles.

De la escayola se ha hecho un mal uso. La tendencia a pigmentarse en exceso, por lo general con pigmentos de baja calidad, para conseguir una coloración neutra en las reintegraciones ha hecho que la escayola pierda sus propiedades cohesivas. Las limpiezas deficientes o excesivas, la no eliminación de sales solubles contenidas en la pasta cerámica, el uso de adhesivos poco apropiados, las exposiciones a temperaturas y humedades relativas altas, acompañados casi siempre de retoques cromáticos antiestéticos, hace que estas cerámicas presenten un estado deficiente de conservación, atribuyendo su mala conservación a la escayola. Hay también que tener en cuenta que, dependiendo de las calidades de la escayola, dependerá su estabilidad a largo plazo.

La escayola que se utiliza en la actualidad por todos los laboratorios de restauración es la escayola dental, siendo la dureza de ésta variable dependiendo del tamaño de partículas, tiempo de secado, densidad, expansión y color. La escayola es fácil de adquirir, económica, cómoda de usar, puede utilizarse con cualquier tipo de molde o soporte, se puede tallar y lijar sin demasiada dificultad y tiene un tiempo de fraguado rápido. Una vez seca puede retocarse cromáticamente con cualquier tipo de pintura. De hecho, estudios realizados con respecto a la escayola en comparación con otras masillas utilizadas en la actualidad (Pantelli, 2002:21; Baroz y Lambert, 1984:10), no revelan que este tipo de material posea malas características.

De entre las masillas comerciales en polvo, la *Polyfilla Interior*[®] ha sido y es uno de los materiales más profusamente utilizado y referenciado en la bibliografía específica en la última década en sustitución de la escayola. Este material presentado en polvo, del que no se sabe a ciencia cierta sus componentes, es un material de relleno, según sus fabricantes y distribuidores, básicamente formado de celulosa soluble en agua (para aportar ligereza), sulfato de calcio y agentes retardantes del secado.

Esta masilla es útil debido a su estabilidad dimensional, no encoge ni expande, es resistente al calor y tras su aplicación es relativamente insoluble en agua. La *Polyfilla* es considerada un relleno ideal para cerámicas de tipo arqueológico cocidas a baja temperatura. Es mucho más blanda que la escayola por lo que se recomienda adicionar al agua una resina vinílica en dispersión acuosa (Oakley, 2002:75) y prepararla con una consistencia pastosa. Se caracteriza por ser utilizable, al menos, durante media hora y por su buena trabajabilidad después del secado, mediante bisturí y papel abrasivo. Al igual que en la escayola y la cera, en este producto es posible agregar pigmentos para colorear la masilla. Una vez seca puede retocarse cromáticamente con cualquier tipo de pintura.

Un aspecto importante a tener en cuenta con el uso de la *Polyfilla* es que también puede contaminar la pasta cerámica original con sales solubles debido a su alta higroscopicidad y a su contenido en sulfato de calcio. Es por ello necesario aplicar un estrato intermedio al igual que en la escayola.

El objetivo del estudio llevado a cabo se ha centrado en el comportamiento físico-mecánico de dos materiales, habitualmente utilizados en el relleno de lagunas de cerámica arqueológica, la escayola dental *Álamo 70*[®] y la masilla comercial en polvo *Polyfilla Interiores*[®], ante escenarios de envejecimiento acelerado.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Instrumentación

Las durezas obtenidas sobre la superficie de todas las muestras de masillas y cerámicas sin envejecer y envejecidas artificialmente han sido determinadas mediante un Microdurómetro MICROHARDENESS TESTER FM de la marca Future-Tech, eligiendo como condiciones la dureza Vickers con penetrador de diamante con una carga de 300 gr.

La observación de la superficie de las muestras ha sido realizado mediante microscopio estereoscópico marca Leica, modelo MZ APO,

con sistema fotográfico adaptable e iluminación por fibra óptica. Resolución/ aumentos entre 8x y 80x.

Los espectros de IR han sido obtenidos con un Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo VERTEX 70 BRUKER, equipado con el accesorio de ATR (Reflexión Total Atenuada) y un detector estabilizado de temperatura FR-DTGS (Sulfato Triglicina Deuterada). Los espectros fueron procesados con el software OPUS/IR. Para la obtención de los espectros IR se efectuaron 32 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹.

Las coordenadas cromáticas han sido obtenidas con un Espectrofotómetro Minolta CM-2600d, eligiendo como condiciones de medidas el iluminante estándar CIE tipo D56 (luz día, temperatura de color 6500° K) y el observador estándar 10°. Los datos se han tomado con componente especular incluida (SCI), que minimiza la influencia de las condiciones de la superficie de medida. La fuente de luz, incluida en dicho medidor, está formada por tres lámparas de xenón pulsante, estando su esfera integradora (de 52 mm de Ø) recubierta de BaSO₄. El rango de longitud de onda del espectrofotómetro está comprendido entre 360 y 740 nm, cada 10nm, siendo su rango fotométrico de 0 al 175% de reflectancia, con resolución 0,01%. En cuanto a su repetibilidad presenta una desviación estándar de 0,1%, en reflectancia espectral, y, 0,04 para los valores colorimétricos de ΔE*ab (CIE 76). Se han utilizado los perceptivos CIELAB y CIELCH que simplifica la comparación de los resultados respecto al CIEYxy.

2.2. Ensayos de envejecimiento acelerado

El ensayo de envejecimiento acelerado de humidificación y secado ha consistido en la exposición de tres probetas de cada masilla estudiada durante 12h. a dos ciclos de H.R. (98% y 15%), con un total de 140 ciclos, en dos campanas de vidrio de tipo desecación, una con agua alcanzando al cabo de 1h el 95-98% de H.R. y otra con gel de sílice alcanzando al cabo de 1h el 10-15% H.R.

El ensayo por irradiación con luz ultravioleta ha consistido en la exposición de tres probetas de cada masilla durante 10 h, en una cámara modelo QUV-Basic, con una temperatura constante de 45° C. La unidad contiene lámparas fluorescentes UV modelo QUVB-313EL, con una emisión de radiación máxima de 295 nm.

El envejecimiento acelerado en atmósfera saturada de SO₂ ha consistido en la exposición de tres probetas de cada masilla en una cámara de envejecimiento de SO₂ modelo VCK-300 durante siete días a una temperatura de 40° C y una humedad relativa del 100%, con una concentración de SO₂ de 0,2-21/g. Pasado este tiempo, sigue una segunda etapa de 16 horas en la cual las probetas quedan expuestas al aire a temperatura ambiente. La duración del ensayo se estableció en 7 ciclos (168 h.).

2.3. Selección de masillas

Los materiales seleccionados para el desarrollo del estudio han sido la escayola dental *Álamo 70*[®] y la masilla en polvo *Polyfilla Interiores*[®], adicionando a ambas un 10% de resina termoplástica Acril 33[®] al agua de su preparación. Ambos estucos se caracterizan por su componente principal en yeso y por ser los más habitualmente utilizados en la reposición de lagunas en cerámicas de tipo arqueológico.

Para el estudio se seleccionaron 2 tipos de masillas:
N° 1: Escayola *Álamo 70*[®]: 90% (m/m) + disolución de Acril 33[®] acuosa al 66,7 % (v/v): 10%.

N° 2: Masilla en polvo *Polyfilla Interiores*[®] 90% (m/m) + disolución de Acril 33[®] acuosa al 66,7 % (v/v): 10%.

2.4. Preparación de las muestras

Los diferentes componentes de las masillas se mezclaron homogéneamente, y se vertieron o aplicaron mediante espátula flexible en un

Masillas	Dureza inicial	S	Dureza final	S	Δ Dureza
Nº1	6,79	1	4,51	0,9	-2,28
Nº2	4,57	1,2	4,47	1,3	-0,10

Tabla 1. Dureza (Vickers) de las masillas antes y después de ser sometidas a envejecimiento acelerado de humidificación y secado, valores medios, desviación estándar y diferencia total de dureza.

Nombre	L* inicial	S	L* final	S	ΔL*	a* inicial	S	a* final	S	Δa*	b* inicial	S	b* final	S	Δb*	ΔE
Nº1	89,71	0,09	88,19	0,07	-1,52	1,17	0,09	1,60	0,01	0,43	4,84	0,47	6,55	0,03	1,71	2,33
Nº2	92,02	0,16	90,61	0,05	-1,41	0,37	0,02	0,52	0,01	0,15	3,30	0,16	3,86	0,02	0,56	1,52

Tabla 2. Valores de variación de las coordenadas cromáticas L*, a*, b*, desviación estándar y variación de color total (ΔE). Correspondientes a las masillas sometidas a envejecimiento por humidificación y secado

Nombre	C* inicial	S	C* final	S	ΔC*	h inicial	S	H final	S	Δh
Nº1	4,98	0,47	6,75	0,03	-6,72	76,39	0,32	76,30	0,15	-0,09
Nº2	3,32	0,16	3,90	0,01	-3,88	83,58	0,1	82,31	0,12	-1,27

Tabla 3. Variación de las coordenadas cromáticas C* y h*, su desviación estándar, variación del cromatismo (ΔC*) y variación del tono (Δh*) de las masillas sometidas a envejecimiento por humidificación y secado

Masillas	Dureza Inicial	S	Dureza final	S	Δ Dureza
C1	6,79	0,96	2,80	0,72	-3,99
D3	4,57	1,19	7,88	0,45	3,31

Tabla 4. Variación de la Dureza (Vickers) de las masillas antes y después de ser sometidas a envejecimiento acelerado por irradiación de luz ultravioleta

molde de silicona preparado con un tamaño de 3,5 x 3,5 x 1 cm. Las condiciones de trabajo en la realización de todas las probetas fueron de 20° C y 65% de H.R. Una vez secas las probetas y desmoldeadas se trataron todas las caras de las mismas con papeles abrasivos de granulometría decreciente: nº 400, 800 y 1200. Se prepararon tres muestras de cada masilla para cada uno de los ensayos de envejecimiento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras el ensayo de *humidificación y secado*, los resultados obtenidos en cuanto a variación de la dureza han evidenciado una disminución de la dureza en la masilla de escayola, mientras que la formada por el producto comercial se ha mantenido prácticamente invariable

Analizando los valores de variación de las coordenadas cromáticas de las masillas ensayadas (TABLAS II Y III), se percibe una variación del color total (ΔE), aunque los valores son mínimos e inapreciables para todo el conjunto. En cuanto a la variación del cromatismo (ΔC*) los valores obtenidos han evidenciado un aumento siendo destacable el de la masilla de escayola.

Los cambios en la composición química experimentados por las masillas tras el envejecimiento acelerado se han evaluado

considerando la variación global del espectro IR a partir de un coeficiente de afinidad o de correlación mediante la función denominada "Quick Compare (QC)" del Software OPUS/IR. Esta función "Quick Compare (QC)" es una herramienta de control utilizada en el espectro MIR. El espectro de la muestra objeto de estudio es comparado con un espectro de referencia y a partir del Software OPUS/IR se calcula el coeficiente "Quick Compare (QC)" del siguiente modo:

El coeficiente de correlación r de las dos funciones $y_1(k)$ y $y_2(k)$ es calculado como la relación de la covarianza y el producto de las dos desviaciones standard O_{y1} y O_{y2} :

$$r = \frac{\text{Cov}(y1(k), y2(k))}{O_{y1} \cdot O_{y2}}$$

El intervalo del valor del coeficiente de correlación r se encuentra entre -1 (espectro totalmente distinto) y +1 (espectro idéntico). Este coeficiente de correlación r será calculado dentro de un porcentaje y refleja la similitud entre los dos espectros comparados. El intervalo $-1 \leq r < 0$ marca el 0%, y el intervalo $0 < r \leq 1$ marca la linealidad entre los valores de 0% 100% (0% = correlación nula, 100% = correlación total).

Masilla	L* inicial	S	L* final	S	ΔL^*	a* inicial	S	a* final	S	Δa^*	b* inicial	S	b* final	S	Δb^*	ΔE
C1	89,71	0,09	90,51	0,28	0,80	1,17	0,09	0,99	0,04	-0,18	4,84	0,47	4,38	0,44	-0,46	0,94
D3	92,02	0,16	91,41	0,24	-0,61	0,37	0,02	0,40	0,03	0,02	3,30	0,16	3,41	0,29	0,10	0,62

Tabla 5. Valores de variación de las coordenadas cromáticas L*, a*, b*, desviación estándar y variación de color total (ΔE). Correspondientes a las masillas sometidas a envejecimiento acelerado por luz UV

Nombre	C* inicial	S	C* final	S	ΔC^*	h* inicial	S	h* final	S	Δh^*
C1	4,98	0,47	4,49	0,44	-0,49	76,39	0,32	77,25	0,74	0,86
D3	3,32	0,16	3,43	0,29	0,11	83,58	0,10	83,36	0,20	-0,21

Tabla 6. Variación de las coordenadas cromáticas C* y h*, su desviación estándar, variación del croma (ΔC^*) y variación del tono (Δh^*) de las masillas sometidas a irradiación de luz ultravioleta

Masilla	Peso inicial	S	Peso final	S	Pérdida/Ganancia de masa(g)	Pérdida/Ganancia (%)
C1	21,258	0,8	21,273	0,9	0,015	0,07
D3	17,966	0,4	17,754	0,3	-0,212	-1,18

Tabla 7. Valores medios de pérdida/ganancia de masa de las masillas sometidas a envejecimiento acelerado en atmósfera saturada en SO₂, desviación estándar y diferencia en %

Masillas	Dureza inicial	S	Dureza final	S	$\Delta Dureza$
C1	6,79	1	4,58	0,6	-2,21
D3	4,57	1,2	4,8	0,7	0,23

Tabla 8. Dureza (Vickers) de las masillas antes y después de ser sometidas a envejecimiento acelerado en atmósfera saturada con SO₂, valores medios, desviación estándar y diferencia total de dureza

Masilla	L* inicial	S	L* final	S	ΔL^*	a* inicial	S	a* final	S	Δa^*	b* inicial	S	b* final	S	Δb^*	ΔE
C1	89,71	0,09	87,81	0,01	-1,90	1,17	0,09	1,76	0,00	0,59	4,84	0,47	8,11	0,03	3,27	3,83
D3	92,02	0,16	90,15	0,10	-1,87	0,37	0,02	0,55	0,01	0,18	3,30	0,16	3,90	0,02	0,60	1,97

Tabla 9. Variación de las coordenadas cromáticas L*, a* y b*, desviación estándar y Variación de color total (ΔE) de las masillas sometidas a ensayo de envejecimiento acelerado en atmósfera saturada de SO₂

Masilla	C* inicial	S	C* final	S	ΔC	h inicial	S	h final	S	Δh
C1	4,98	0,47	8,30	0,03	3,32	76,39	0,32	77,79	0,08	1,40
D3	3,32	0,16	3,94	0,02	0,62	83,58	0,1	81,92	0,19	-1,66

Tabla 10. Variación de las coordenadas cromáticas C* y h*, desviación estándar, variación del croma (ΔC^*) y variación del tono (Δh^*), de las masillas sometidas a ensayos de envejecimiento artificial en atmósfera de SO₂

Los coeficientes de afinidad de los espectros IR obtenidos, en este caso, han sido 98,94 % de afinidad para la masilla nº 1 y de un 98,70% para la masilla nº 2, lo que evidencia el buen comportamiento y estabilidad de estas masillas para las condiciones de envejecimiento establecidas en el ensayo.

Tras el ensayo de *envejecimiento acelerado por luz ultravioleta*, podemos apreciar un descenso claro de dureza en la escayola, mientras que en el producto comercial se evidencia un aumento.

Los valores obtenidos de variación de las coordenadas cromáticas de las masillas ensayadas destacan por ser mínimos e inapreciables

Los coeficientes de afinidad de los espectros IR obtenidos, en este caso, han sido 99,89 % de afinidad para la masilla nº 1 y de un 97,81% para la masilla nº 2, lo que evidencia el buen comportamiento y estabilidad de estas masillas para las condiciones de envejecimiento establecidas en el ensayo.

Tras el ensayo de *envejecimiento en atmósfera saturada de SO₂* los valores medios de la densidad de las masillas seleccionadas antes y después de ser sometidas al ensayo han variado mínimamente, destacando pérdida de masa en la muestra del producto comercial.

En cuanto a la dureza, los valores aportados tras las mediciones antes y después del ensayo evidencian una pérdida de dureza de la escayola, mientras que el producto comercial ha permanecido invariable en este aspecto

Analizando los valores de variación de las coordenadas colorimétricas de las masillas ensayadas, se percibe una mayor variación del color total (ΔE), en la escayola aunque los valores son mínimos e inapreciables para todo el conjunto. En cuanto a la variación del croma (ΔC^*) los valores obtenidos han evidenciado un aumento destacable en la masilla de escayola.

Los coeficientes de afinidad de los espectros IR obtenidos, en este caso, han sido 99,55 % de afinidad para la masilla nº1 y de un 98,69% para la masilla nº2 lo que evidencia el buen comportamiento y estabilidad de estas masillas para las condiciones de envejecimiento establecidas en el ensayo.

4. CONCLUSIONES

Tanto la masilla tradicional de Escayola Alamo 70® como la masilla comercial en polvo Polyfilla Interiores®, ambas preparadas con Acril 33® al 10% en agua desmineralizada, han ofrecido buenos resultados en los aspectos estudiados. Cabe mencionar que la escayola ha presentado con respecto al producto comercial algún síntoma de inestabilidad en cuanto a color y dureza, siendo éstos en términos generales valores bajos.

Por todo ello, la aplicación de estas masillas estará en función de la preferencia del restaurador ante un material u otro, ya que uno de los factores que más las diferencian es su aplicación y tiempo de secado, sin olvidar un aspecto negativo de los productos comerciales como es el cierto grado de incertidumbre ante las posibles variaciones que se pueden llegar a presentar entre los distintos lotes de fabricación.

AGRADECIMIENTOS

La autora desea agradecer la ayuda concedida por la Generalitat Valenciana "Conselleria de empresa, Universidad y Ciencia" bajo el Proyecto de I+D GV04B-421. Asimismo, este trabajo de investigación se ha realizado como una parte del proyecto I+D del Programa General de Promoción del Conocimiento (MEC) CTQ2005-09339-CO3-01 cofinanciado con fondos FEDER así como la ayuda complementaria a proyectos I+D de la Generalitat Valenciana ACOMP/2007/138.

BIBLIOGRAFÍA

- Bandini, G. (1992): "Intorno al restauro di un bucchero etrusco", *Kermes. Arte e tecnica del restauro*, Anno 5, **14**, 32-40.
- Baroz, Z., Lambert, F. (1984) "Mechanical properties of some fill materials for ceramic conservation". En: *Preprints ICOM 7th Triennial Meeting*, Copenhagen, 10-14 September, ICOM.
- Barov, Z. (1988): "The reconstruction of a Greek vase: the Kyknos Kraker", *Studies in Conservation*, **33**, 165-177.
- Bejin, P., Kaminska, E. (2002): "Thermal accelerated ageing test method development", *Restaurator*, **23**, 89-105.
- Bonetti, S., Lanterna, G., Michelucci, M., Tosini, I. (2000): "Il restauro dei bacini ceramici del Duomo di San Miniato in Pisa: tecniche e metodi di integrazione per la cerámica", *OPD restauro*, **12**, 48-75.
- Bradley, S., Green, L. (1984): "Materials for filling and retouching ceramics", *Preprints ICOM 7th Triennial Meeting*, Copenhagen, September.
- Buys, S., Oakley, V. (1996): *Conservation and Restoration of Ceramics*. Ed. Butterworth Heinemann, Oxford.
- Casadio, R. (1993): "Alcuni interventi di restauro: da problematiche specifiche a considerazioni generali sul restauro della cerámica" En: *Il Restauro all'Istituto Statale d'Arte per la cerámica di Faenza*. Banca del Monte e Cassa di Risparmio di Faenza. Faenza.
- Cavalli, G., Emiliani, G. (1993): "La decorazione e la formatura nella riesecuzione e nell'integrazione dei reperti ceramici", *Il Restauro all'Istituto Statale d'Arte per la cerámica di Faenza*. Banca del Monte e Cassa di Risparmio di Faenza. Faenza.
- Choi, J. (2002): *Consolidation and infilling materials for stabilizing fragile stoneware figure*. Queen's University. Department of art. Kingston, Canada, Kingston: Queen's University.
- Craft, M.L., Solz, J. A. (1998): "Commercial vinyl and acrylic fill materials", *Journal of the American Institute for Conservation*, **37**, 23-34.
- Del Francia, P. R. (1997): "Centro di restauro, Soprintendenza archeologica per la Toscana, Florence, Italy", *Glass & ceramics conservation*, **2**, 8-11.
- Elston, M. (1998): "A corrective treatment on a 6th century Bc Attic Krater", *Interim Meeting of the ICOM-CC Working Group" September 13-16, 1998 Vantaa, Finland*, 106-114.
- Fabbri, B., Ravanelli, C. (1993): *Il Restauro della Cerámica*. Ed. Nardini, Firenze.
- Flos, N. (1988): *Memoria d'activitats del centre de conservació i restauració de béns mobles de la Generalitat de Catalunya (1982-1988)*. Ed. Generalitat de Catalunya, Barcelona.
- Geschke, R. (2004): "Ceramic gap-fills for ceramic restoration", *The conservator*, **28**, 74-83.
- Koob, S. P. (1987): "Detachable plaster restorations for archaeological ceramics", *Recent advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*. Jubilee conservation conference, London 6-10 July 1987. Ed. J.W.B. Black. Institute of archaeology Summer Schools Press. London, 63-65.
- Lastras, M (2007): *Investigación y análisis de las masillas de relleno para la reintegración de lagunas en cerámicas arqueológicas*, Universidad Politécnica de Valencia.
- Loew, M., Solz, J. (1998): "Commercial vinyl and acryl fill materials". En: *JAIC*, **37**, 23-33.
- Martín, A. (1990): *Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés histórico artístico*. Fundación Ramón Areces, Madrid.

Melucco, A., Prunas, E., Somon, M., Nugari, M.P. (1989): "La reintegrazione della cerámica da scavo", *Bolletino del Museo Internazionali delle ceramica di Faenza*, Faenza editrice, 1, 3-11

Oakley, V.L., Jain, K. K. (2002): *Essentials in the Care and Conservation of Historical Ceramic Objects*. Ed. Archetype publications. London.

AUTORES

Montserrat Lastras Pérez: Doctora en Bellas Artes, profesor asociado del Dpto. Conservación y Restauración de Bienes Culturales y miembro del Instituto de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia. Especialista en conservación y restauración de materiales arqueológicos.

English version

TITLE: *Reposition of lacks on archaeological ceramics. Comparison of plaster and a commercial product through tests of accelerated ageing*

ABSTRACT: *Along the history, varied materials have been used on the elaboration of fillers for the reposition of lacks in archaeological ceramics. Nowadays, the new materials research offers innumerable products to the field of restoration, being that traditional products replaced.*

On this article the comparative study of two types of materials has been carried out: a traditional one as plaster is and another commercial one product powder used since two decades ago to replace the first one.

After preparing several beakers, those were subject to accelerated ageing conditions (humidity –desiccation, ultraviolet light and SO₂ saturated atmosphere), being analyzed with several physical-chemical tests. From the obtained results we conclude that both materials have the same behaviour, so the choice between them will be decided on the easy use and application of the product but not for its long term ageing, nor for its incompatibility with ceramics.

KEYWORDS: *Ceramics, Archaeology, lacks, Reintegration, stucco, filler, accelerated ageing, FT-IR, plaster, Polyfilla*

ESTUCOS EN LA REPOSICIÓN DE FALTANTES DE AZULEJERÍA EXPUESTA EN EL EXTERIOR. ESTUDIO DE LOS CAMBIOS COLORIMÉTRICOS TRAS DISTINTOS ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO

Montserrat Lastras Pérez¹, Marisa Martínez Bazán² y Begoña Carrascosa Moliner¹

Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia

¹Taller de materiales arqueológicos y etnográficos

²Laboratorio de óptica y colorimetría

AUTOR DE CONTACTO: Montserrat Lastras, monlaspe@crbc.upv.es

RESUMEN: *La repercusión y puesta en valor de retablos de azulejería de los s. XVIII y XIX, muy comunes en las fachadas de los edificios de pequeñas poblaciones del arco mediterráneo español, ha experimentado en las últimas décadas una creciente demanda. Las reposiciones de faltantes en este tipo de piezas se han venido realizando con materiales de alta dureza, dadas las condiciones a las que se ven expuestas. De hecho, los estucos más utilizados han sido los morteros de cemento o escayola, incorporando masillas a base de resinas epoxídicas.*

En este estudio hemos querido valorar los cambios colorimétricos experimentados en dos tipos de estuco: la escayola dental de dureza alta y las resinas epoxídicas con cargas inertes, ante distintos escenarios de envejecimiento acelerado como la H.R, el SO₂ y la irradiación UV.

PALABRAS CLAVE: azulejería, exterior, lagunas, reintegración, estuco, masilla, envejecimiento acelerado, colorimetría, escayola, resina epoxídica

1. INTRODUCCIÓN

El azulejo desde los tiempos más remotos ha estado ligado a las culturas del hombre. En sus diferentes tipos de manufacturas ha servido como elemento decorativo y revestimiento arquitectónico para embellecer y aislar. Gracias a sus cualidades se ha empleado a lo largo de su existencia bien como pavimento o como revestimiento mural en arriaderos, zócalos, frontales o en paneles de bellas composiciones pictóricas. Se ha utilizado tanto dentro como fuera de las casas, adornando fuentes, parques, iglesias, palacios, etc.

Son muchas las piezas y obras que se han deteriorado y sucumbido por derrumbe, remodelación o derribo de los inmuebles que las albergaban. Hasta hace poco conservar estas piezas no se contemplaba como necesario ni rentable, ya que estos tipos de vestigios no estaban considerados obras artísticas. En los últimos años somos testigos de la preocupación por la sociedad de la salvaguarda de este tipo de obra, por lo que las actuaciones de conservación y restauración son cada vez más numerosas.

Se tiende a pensar que la cerámica y en mayor medida la vidriada, como es el caso de los azulejos, es de una consistencia fuerte, si comparamos este tipo de soporte artístico con otros, pero como todo material también está sujeto a cambios y variaciones en su unidad material, originados en la mayoría de las ocasiones por actuaciones antrópicas del hombre.

La reposición de la materia perdida o lagunas constituye una fase en el proceso de restauración que habitualmente se realiza una vez ha

concluido el proceso de unión de fragmentos con un adhesivo, incorporando otros elementos en sustitución de los que se han perdido.

A la hora de elegir un buen estuco aplicado a la restauración de azulejería debemos tener presentes las características de una buena masilla (Carrascosa y Lastras, 2006: 99), evidentemente las opciones son variadas y nuestra elección dependerá de la ubicación de la pieza, tanto si se encuentra en el interior de una edificación como en el exterior, así como de la preferencia práctica del profesional hacia un determinado material u otro.

En estas ocasiones hemos de reflexionar sobre que tipo de material utilizar en la reintegración, ya que debe tratarse de un material resistente a las inclemencias meteorológicas y a los roces mecánicos. Desde el Instituto de Restauración del Patrimonio de la UPV, hemos venido experimentando distintos tipos de masillas de relleno destinadas a este tipo de obra, investigando su envejecimiento a corto y largo plazo.

Por lo general el tipo de estuco utilizado en azulejería ha sido la escayola dental extradura, denostada en las últimas décadas por su alta higroscopicidad y, en consecuencia, por la transmisión de sales solubles a la cerámica, un efecto que puede ser minimizado con el establecimiento de un estrato intermedio de resina acrílica termoplástica. Otro de los materiales que desde la última década se viene utilizando es la resina epoxídica aglutinada con cargas inertes, debido a su dureza y resistencia a los agentes medio ambientales, aunque en nuestra opinión ha sido un material utilizado indiscriminadamente y sin tomar las debidas precauciones, ya que se trata de un material altamente irreversible, pero que con las debidas precauciones de establecimiento de un estrato intermedio o bien realizando lagunas desmontables, esta desventaja de irreversibilidad dejaría de existir.

2. OBJETO

El objeto de esta investigación ha sido cuantificar los cambios colorimétricos que sufren determinadas masillas empleadas en la reposición de faltantes de azulejería ante distintos ensayos de envejecimiento acelerado.

En el laboratorio de Colorimetría del Instituto de Restauración del Patrimonio de la UPV, se viene empleando desde hace años la espectrofotometría por reflexión, que, además de las coordenadas cromáticas, permite obtener el espectro de cada uno de los puntos medidos.

La Colorimetría, como su propio nombre indica, es aquella parte de la Óptica que se ocupa del estudio de la medida del color, se ha convertido desde hace unas décadas, en una importante herramienta de análisis no destructivo de gran importancia en el campo de la Conservación y Restauración de obras de arte.

Una de sus aplicaciones más significativas en dicho campo es la realización de rigurosos ensayos de laboratorio sobre los posibles materiales a emplear en los procesos de restauración de un objeto, en nuestro caso las masillas, permitiendo advertir y valorar cuantitativamente los cambios cromáticos antes de ser percibidos por el ojo humano, posibilitando la elección del material más adecuado al fin deseado.

3. METODOLOGÍA

3.1. Instrumentación

Los datos espectrales y las coordenadas cromáticas realizadas para cuantificar los cambios cromáticos producidos en las probetas de las distintas masillas llevadas a estudio, tras ser sometidas a los distintos ensayos de envejecimiento acelerado, han sido obtenidos mediante un espectrofotómetro Minolta CM-2600d, eligiendo como condiciones de medidas el iluminante estándar CIE tipo D56 (luz día, temperatura de color 6500° K) y el observador estándar 10°. Los datos se han tomado con componente especular incluida (SCI), que minimiza la influencia de las condiciones de la superficie de medida. En dicho medidor, se ha elegido el área de medida de 8mm Ø, ya que las dimensiones de las muestras lo permitían, pudiendo obtener de manera automática el valor medio de un área considerable de color.

La fuente de luz, incluida en dicho medidor, está formada por tres lámparas de xenón pulsante, estando su esfera integradora (de 52 mm de Ø) recubierta de BaSO₄. El rango de longitud de onda del espectrofotómetro está comprendido entre 360 y 740 nm, cada 10nm, siendo su rango fotométrico de 0 al 175% de reflectancia, con resolución 0,01%. En cuanto a su repetibilidad presenta una desviación estándar de 0,1%, en reflectancia espectral, y, 0,04 para los valores colorimétricos de ΔE*ab (CIE 76).

En cuanto a los espacios de color, utilizados en la presente investigación, comentar que se han utilizado los perceptivos CIELAB y CIELCH con los que se solventa el “problema”, inherente al CIEYxy, de no-uniformidad en las diferencias de color, que hace muy costosa la comparación de los resultados.

El primero de los sistemas (idóneo para la medición de fuentes secundarias, que son las que nos ocupan) ha servido como base para calcular la diferencia cromática total entre dos estímulos, a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

mientras el CIELCH, nos ha permitido hacer más asequible la información, al incluir las magnitudes psicofísicas Tono (h°), Cromo (C*) y Claridad (L*).

3.2. Ensayos de envejecimiento acelerado

- Envejecimiento acelerado de humidificación y secado

El ensayo ha consistido en la exposición de tres probetas de cada masilla a dos ciclos de H.R. (98% y 15%), en campanas de vidrio de tipo desecación, cada doce horas durante 10 semanas, con un total de 140 ciclos.

- Envejecimiento acelerado por irradiación con luz ultravioleta.

El ensayo ha consistido en la exposición de tres probetas de cada masilla durante 10 h, en una cámara modelo QUV-Basic, con una temperatura constante de 45° C. La unidad contiene lámparas fluorescentes UV modelo QUUVB-313EL, con una emisión de radiación máxima de 295 nm. En este ensayo se realizó una exposición de 10 horas.

- Envejecimiento acelerado en atmósfera saturada de SO₂

Exposición de tres probetas de cada masilla en una cámara de envejecimiento de SO₂ modelo VCK-300 durante siete días a una temperatura de 40° C y una humedad relativa del 100%, con una concentración de SO₂ de 0,2-2 l/g. Pasado este tiempo, sigue una segunda etapa de 16 horas en la cual las probetas quedan expuestas al aire a temperatura ambiente. La duración del ensayo se estableció en 7 ciclos (168 h.).

3.3. Selección de masillas

Por lo general, los materiales habitualmente utilizados en la obra que nos ocupa son las de origen inorgánico como la escayola dental extra-dura (sulfato de calcio hemihidrato) y las de origen orgánico como las resinas epoxídicas aglutinadas con cargas inertes.

Para el estudio se seleccionaron 4 tipos de masillas:

- Nº 1: Escayola dental Heבודur® en proporción 3:1
- Nº 2: Resina epoxídica EPO 150® aglutinada con microesferas de vidrio (2:5).
- Nº 3: Resina epoxídica EPO 150® aglutinada con carbonato cálcico (2:5).
- Nº 4: Resina epoxídica EPO 150® aglutinada con sílice coloidal (1:5).

3.4. Preparación de las muestras

Los diferentes componentes de las masillas se mezclaron homogéneamente, y se vertieron o aplicaron mediante espátula flexible en un molde de silicona preparado con un tamaño de 3,5 x 3,5 x 1 cm. Las condiciones de trabajo en la realización de todas las probetas fue de una temperatura de 20° C y un 65% de H.R. Una vez secas las probetas y desmoldeadas se trataron todas las caras de las mismas con papeles abrasivos de granulometría decreciente: nº 400, 800 y 1200. Se prepararon tres muestras de cada masilla para cada uno de los ensayos de envejecimiento.

4. RESULTADOS

Tras el ensayo de *humidificación y secado* podemos apreciar que los valores obtenidos, (TABLA 1), en el conjunto de masillas ensayadas no experimentan leves variaciones de color total (ΔE*), destacando con una mayor variación la masilla nº 3 (ΔE* = 3), resina epoxídica aglutinada con carbonato cálcico. De menor magnitud, podemos apreciar el valor de ΔE en la misma masilla aglutinada con microesferas de vidrio (nº 2).

Analizando los valores de variación de la luminosidad (ΔL*) de todas las masillas ensayadas, se percibe en general un descenso, lo que explica un oscurecimiento de las mismas. Aunque, debemos resaltar que los valores son mínimos e inapreciables para todo el conjunto.

Estudiando los valores de variación del Cromo (ΔC*) y los valores del Tono (h°) (TABLA 2), se obtienen unos resultados más amplios. Al igual que en los valores obtenidos en la diferencia de la Luminosidad (ΔL*), los valores derivados de la variación del Cromo (ΔC*), antes y

Nombre	L* inicial	S	L* final	S	ΔL*	a* inicial	S	a* final	S	Δa*	b* inicial	S	b* final	S	Δb*	ΔE
1	87,53	0,38	85,68	0,11	-1,85	2,21	0,1	2,50	0,01	0,29	13,74	0,54	15,84	0,05	2,10	2,81
2	76,58	0,75	75,26	0,05	-1,32	1,28	0,05	1,23	0,01	-0,05	8,44	0,34	9,11	0,01	0,66	1,48
3	83,38	0,15	81,48	0,03	-1,90	1,67	0,12	1,74	0,00	0,07	13,57	0,04	15,99	0,07	2,42	3,08
4	85,62	0,92	83,59	0,08	-2,03	-5,41	0,19	-5,87	0,01	-0,46	8,15	0,26	9,25	0,09	1,10	2,36

Tabla 1. Valores de variación de las coordenadas cromáticas L*, a*, b*, desviación estándar y variación de color total (ΔE). Correspondientes a las masillas sometidas a envejecimiento por humidificación y secado

Masilla	L* inicial	S	L* final	S	ΔL*	a* inicial	S	a* final	S	Δa*	b* inicial	S	b* final	S	Δb*	ΔE
1	87,53	0,38	86,77	0,60	-0,76	2,21	0,10	2,22	0,19	0,00	13,74	0,54	15,64	0,03	1,90	2,04
2	76,16	0,75	72,05	0,57	-4,11	1,28	0,05	0,73	0,03	-0,56	8,44	0,34	23,65	0,65	15,20	15,76
3	83,38	0,15	79,93	0,52	-3,45	1,67	0,12	1,91	0,39	0,24	13,57	0,04	29,29	0,30	15,72	16,09
4	85,62	0,92	79,51	0,76	-6,11	-5,41	0,19	-5,04	0,52	0,38	8,15	0,26	30,84	0,91	22,69	23,50

Tabla 3. Valores de variación de las coordenadas cromáticas L*, a*, b*, desviación estándar y variación de color total (ΔE). Correspondientes a las masillas sometidas a envejecimiento acelerado por luz UV

Masilla	L* inicial	S	L* final	S	ΔL*	a* inicial	S	a* final	S	Δa*	b* inicial	S	b* final	S	Δb*	ΔE
1	87,53	0,38	78,39	0,01	-9,14	2,21	0,1	4,77	0,02	2,55	13,74	0,54	26,12	0,09	12,38	15,60
2	76,58	0,75	77,22	0,04	0,64	1,28	0,05	1,22	0,01	-0,06	8,44	0,34	7,82	0,02	-0,62	0,90
3	83,38	0,15	80,56	0,12	-2,82	1,67	0,12	2,24	0,00	0,57	13,57	0,04	17,84	0,11	4,28	5,15
4	85,62	0,92	82,81	0,47	-2,81	-5,41	0,19	-4,10	0,05	1,32	8,15	0,26	6,41	0,07	-1,74	3,56

Tabla 5. Variación de las coordenadas cromáticas L*, a* y b*, desviación estándar y Variación de color total (ΔE) de las masillas sometidas a ensayo de envejecimiento acelerado en atmósfera saturada de SO₂

Masillas	HR				UV				SO ₂			
	ΔL*	ΔC*	Δh*	ΔE*	ΔL*	ΔC*	Δh*	ΔE*	ΔL*	ΔC*	Δh*	ΔE*
1	-1,85	-15,99	0,19	2,81	-0,76	1,86	1,44	2,04	-9,14	12,63	-1,19	15,6
2	-1,32	-9,18	0,94	1,48	-4,11	15,12	6,88	15,76	0,64	-0,62	-0,2	0,9
3	-1,9	-16,01	0,56	3,08	-3,45	15,66	3,22	16,09	-2,82	4,3	-0,39	5,15
4	-2,03	-10,88	-1,02	2,36	-6,11	21,52	-25,04	23,5	-2,81	-2,16	-0,83	3,56

Tabla 7. Valores más significativos de variación de color total (ΔE*), variación del Claridad (ΔL*), variación de Croma (ΔC*) y variación del Tono (Δh*) de las masillas sometidas a los distintos ensayos de envejecimiento acelerado.

después de ser sometidas las probetas al ensayo de humidificación y secado, son negativos. Por lo que se deduce que en todo el conjunto de masillas ensayadas el cromatismo ha disminuido (ΔE* entre 10 y 16). Ciertamente es que las masillas de resina epoxídica aglutinada con microesferas de vidrio y sílice coloidal respectivamente han variado su cromatismo, pero en menor proporción que la resina epoxídica con carbonato de calcio y la masilla de escayola, la cual ha experimentado la mayor variación en su cromatismo.

En cuanto al tono (Δh°) comentar que las variaciones obtenidas son despreciables e inapreciables al ojo humano para todas las masillas ensayadas (Δh° < 1).

Tras el ensayo de envejecimiento acelerado por luz ultravioleta, podemos apreciar que los valores de variación total del color (ΔE*) obtenidos, (TABLA 3), en todas las masillas a base de resina epoxídica,

Nombre	C* inicial	S	C* final	S	ΔC*	h° inicial	S	h° final	S	Δh°
1	13,92	0,55	16,04	0,05	-15,99	80,85	0,14	81,04	0,07	0,19
2	8,54	0,34	9,19	0,01	-9,18	81,36	0,04	82,30	0,05	0,94
3	13,68	0,04	16,08	0,07	-16,01	83,23	0,9	83,79	0,05	0,56
4	9,77	0,07	10,96	0,08	-10,88	123,4	2,09	122,40	0,18	-1,02

Tabla 2. Variación de las coordenadas cromáticas C* y h°, su desviación estándar, variación del cromatismo (ΔC*) y variación del tono (Δh°) de las masillas sometidas a envejecimiento por humidificación y secado

Masilla	C* inicial	S	C* final	S	ΔC*	h° inicial	S	h° final	S	Δh°
1	13,92	0,55	15,78	0,04	1,86	80,85	0,14	82,29	0,26	1,44
2	8,54	0,34	23,66	0,65	15,12	81,36	0,04	88,24	0,03	6,88
3	13,68	0,04	29,33	0,30	15,66	83,23	0,90	86,44	0,48	3,22
4	9,77	0,07	31,28	0,81	21,52	123,42	2,09	98,37	0,62	-25,04

Tabla 4. Variación de las coordenadas cromáticas C* y h°, su desviación estándar, variación del cromatismo (ΔC*) y variación del tono (Δh°) de las masillas sometidas a irradiación de luz ultravioleta.

Masilla	C* inicial	S	C* final	S	ΔC*	h° inicial	S	h° final	S	Δh°
1	13,92	0,55	26,55	0,08	12,63	80,85	0,14	79,66	0,07	-1,19
2	8,54	0,34	7,92	0,02	-0,62	81,36	0,04	81,16	0,02	-0,20
3	13,68	0,04	17,98	0,11	4,30	83,23	0,9	82,84	0,03	-0,39
4	9,77	0,07	7,61	0,08	-2,16	123,4	2,09	122,59	0,07	-0,83

Tabla 6. Variación de las coordenadas cromáticas C* y h°, desviación estándar, variación del cromatismo (ΔC*) y variación del tono (Δh°), de las masillas sometidas a ensayos de envejecimiento artificial en atmósfera de SO₂

han sido notables siendo notable la variación en la aglutinada con sílice coloidal.

En cuanto a los valores de Variación de la Luminosidad (L*) se observa en general, un descenso, siendo perceptible de manera más acusada en las masillas epoxídicas, lo cual justifica el oscurecimiento observado (ΔL* ≈ 5).

Analizando los valores de Cromatismo (C*) y Tono (h°) se obtienen unos resultados más exhaustivos (TABLA 4). Desde el punto de vista cromático, se observa que las masillas epoxídicas han experimentado un notable incremento en su cromatismo (ΔE* entre 15 y 22), lo que nos indica su ganancia en cromatismo, su color se hace más amarillo, especialmente la masilla n° 4 resina epoxídica aglutinada con sílice coloidal.

En lo referente a los resultados obtenidos en el ensayo de envejecimiento acelerado en atmósfera saturada de SO₂ (TABLAS 5 y 6), se observa que las masillas de escayola Hebudur, ha experimentado un gran aumento en la Variación del Color Total (ΔE*). En menor proporción destacan en cuanto a ΔE* la masilla n° 2 elaborada con resina epoxídica y carbonato de calcio. Los valores nulos e imperceptibles al ojo humano en la variación del color total se evidencia en la masilla epoxídica aglutinada con Microesferas de vidrio.

En cuanto a los valores de variación de la Luminosidad (ΔL*), se observan valores inapreciables a excepción de la masilla de escayola Hebudur (n° 1) la cual presenta un oscurecimiento considerable (ΔL* ≈ -9).

Analizando los valores de la variación del Croma (ΔC^*) se obtienen resultados más exhaustivos. Se observa que la masilla nº 1 ha experimentado un notable incremento en su Croma, lo que nos indica que su color se hace más intenso. En este sentido también experimentan un ligero aumento en su cromatismo la masilla epoxídica con carbonato cálcico (nº 3). En cuanto al tono (Δh°), comentar que las variaciones son mínimas y por tanto inapreciables para el ojo humano.

5. CONCLUSIONES

Desde un punto de vista colorimétrico las masillas que mayor variación cromática han experimentado han sido epoxídicas (masillas nº 2, 3 y 4) sometidas a envejecimiento por luz ultravioleta, así como la escayola (masilla nº 1) sometida a una atmósfera saturada de SO_2 .

El resto de muestras, sometidas a los ensayos de envejecimiento por humidificación y secado así como a una atmósfera saturada de SO_2 prácticamente no han variado.

BIBLIOGRAFÍA

Alejandro, F.; Villegas, R.; Jurado, M. (2005): 'Evaluación del comportamiento de materiales empleados en la reintegración de materiales cerámicos de la Plaza de España', *Materiales de construcción*. Nº/ pp

Angellotto, D., Francolini, S., Kumar, F., Moradei, R., Vaccari, MG. (2002): "L'uso delle resine per l'integrazione delle lacune della terracotta invetriata e il montaggio meccanico: due esperienze recenti", *OPD restauro* 14 pp

Bejín, P., Kaminska, E. (2002): "Termal accelerated ageing test method development", *Restaurator* 23, 89-105.

Bradley, S., Green, L. (1984): "Materials for filling and retouching ceramics", *ICOM 7th Triennial Meeting, Copenhagen, días September año: Preprints*, ed.

Bullock, L. (1978): "Reflectance spectrophotometry for measurement of colour change", *National Gallery Technical bulletin* 22 pp

Carrascosa, B., Lastras, M. (2006): *La Conservación y Restauración de la Azulejería*. Ed. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia. pp

Coll, C. J. (2004): "Museo Nacional de Cerámica: criterios de restauración", *Restauración & Rehabilitación* 89, 50-55.

Down, J.L. (1984): "The yellowing of epoxy resin adhesives; report on natural dark aging", *Studies in Conservation* 29, 63-76.

Down, J.L. (1986): "The yellowing of epoxy resin adhesives; report on high-intensity light aging", *Studies in Conservation* 31, 159-170.

Flores-Alés, V., Herrera, A., Vázquez, A. I. (2001): "Propuestas de conservación de azulejos a partir de su caracterización físico-química", *Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico* 37, 79-83.

Fragiadaki, I. (1998): "Research on tinted epoxy resins (epoxy putties) used as fillers on porcelain artefacts: preparation testing of their to porcelain, artificial aging", *Glass and ceramics conservation* 4, 5-7.

Gänsicke, S., Hirt, J. (1995): "A translucent wax-resin fill material for the compensation of losses in objects", *Objects Specialty Group postprints (American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works)*, 94-116. ??

Martin, A. (1990): *Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés histórico artístico*, Fundación Ramón Areces, Madrid. pp

Martínez, M.L. (1999): *Determinación de los colores existentes en la decoración al fresco, ejecutada por A. Palomino, en un fragmento de la nave central de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia*. Ed. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia. pp

Martínez, M.L., Aguilar, M. (2001): Colour registry in works of art. *ATTI della "Fondazione Giorgio Ronchi"* 6, 1069-1072.

Martínez, M.L. (2001): "Seguimiento colorimétrico de las obras restauradas en la Real Basílica de la Virgen de los Desamparados de Valencia", en Bosch I. *Real Basílica de la Virgen de los Desamparados de Valencia. Restauración de los Fondos pictóricos y escultóricos 1998-2001*, Ed. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia. pp

Pantelli, K. (1999): "A comparative study testing various media used for gap filling glazed ceramics", *Conservation news* 70, 21-25.

AUTOR

Montserrat Lastras Pérez: Doctora en Bellas Artes. Especialista en conservación y restauración de materiales arqueológicos. Profesora Asociada del Dpto. Conservación y Restauración de Bienes Culturales y miembro del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia.

M^a Luisa Martínez Bazán: Doctora en Bellas Artes. Profesora Titular del Dpto. Conservación y Restauración de Bienes Culturales y responsable del Laboratorio de Óptica y Colorimetría del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia.

Begoña Carrascosa Moliner: Doctora en Bellas Artes. Profesora Titular del Dpto. Conservación y Restauración de Bienes Culturales y miembro del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia.

English version

TITLE: *Stuccos in the replacement of missing glazed tiles exposed outdoors. Research into changes in colour after different accelerated ageing tests*

ABSTRACT: *The impact and the increase in the value of 18 and 19 century glazed tile altarpieces, which are very common on the facades of buildings in small towns of the Spanish Mediterranean region, have undergone growing demand in recent decades. Missing pieces in such works have been replaced with materials of great hardness given the conditions to which they are exposed. Indeed, the most used stuccos have been cement or plaster mortars, which include epoxy resin-based putties. The aim of this study was to assess the colorimetric changes undergone by two types of stucco, high hardness dental plaster and epoxy resins with inert loads, in different accelerated ageing scenarios such as HR, SO₂ and UV irradiation.*

KEYWORDS: *seduction, conservation, destruction, remains of the past, Valencian area, epigraphies*