

## TESIS DOCTORALES

ADHESIVOS TACK-MELT ATÓXICOS  
PARA SU EMPLEO EN TRATAMIENTOS  
RESTAURATIVOS DE PINTURA SOBRE TELA

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 sin duda un aspecto de vital importancia, ya que durante el desarrollo de nuestra vida y de nuestra profesión, diariamente nuestro organismo se ve involucrado 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 en su empleo, con muy buena calidad en 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, sin olvidar la exigencia de un testado previo de los materiales antes de su empleo definitivo.

En este estudio se ha profundizado 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 (Tabla I).

Se han analizado las propiedades mecánicas y antimicóticas de los polímeros base de las mezclas adhesivas, como los agentes gelificantes y los aditivos conservantes 'bio' no estudiados hasta el momento en intervención del soporte tela, como aceites esenciales y extractos naturales. Cuyos resultados más relevantes se muestran a continuación.

ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL

Pudo observarse como el envejecimiento acelerado provocó una acidificación general en todas las formulaciones, viéndose atenuada con la adición de los biocidas oleosos y los extractos fluidos. No obstante, un 98% de las mezclas adhesivas se mantuvieron 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 estos biocidas. Excepcionalmente, las muestras que contienen en su composición aceite o esencia de tomillo, mostraron los valores de acidez más elevados, antes y después de su envejecimiento acelerado.

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

Naturaleza 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 trato respiratorio
Hidrocarburos halogenados	Tricloroetileno	100	Neuropatía del nervio trigémino, nefrotoxicidad
Cetonas	Acetona	1000	Encefalopatía aguda y crónica, polineuropatía periférica

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 TMAs 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 y menor resistencia a la penetración 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. El aceite del árbol del té (aAT), es el conservante que ha proporcionado mayor plasticidad a todas las formulaciones, seguido del aceite de romero (aR) (Figura 1).

Mediante el análisis con Calorimetría diferencial de barrido (DSC), se evidencia como los tres adhesivos base Plextol B-500 (P), Hewit (H) y Beva D-8-S (BD) muestran temperaturas de transición vítrea muy semejantes (en torno a  $-60^{\circ}\text{C}$ ).

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  $20^{\circ}\text{C}$ . 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 (Figura 2).

### ACTIVIDAD ANTIMICÓTICA DE LOS CONSERVANTES ANALIZADOS

Como recomendación general, debe indicarse que 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 es doblemente importante. Por una parte debe presentar una buena eficacia antifúngica, de tal forma que no permita el desarrollo de microorganismos en la mezcla adhesiva sin modificar

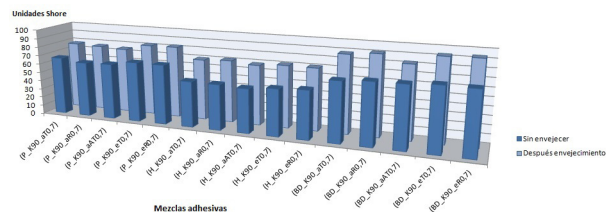


Figura 1. Valores obtenidos de dureza °Shore A de los films. Resultados de la media de 5 mediciones por muestra con desvío de precisión  $\pm 1$ .

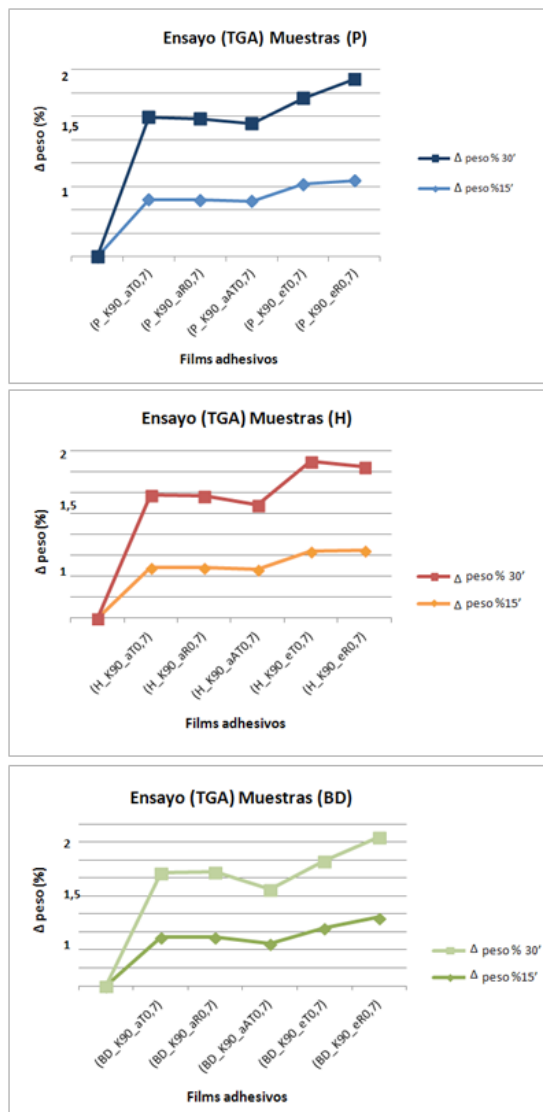


Figura 2. Resultados del ensayo de termogravimetría. Valoración de la variación de peso de los films (P), (H) y (BD), a los 15' y 30'. Media de tres ensayos por muestra:  $\Delta \text{ peso } (\%) = [m(\text{g}) - m(1/2; 1/4; 24\text{h})] / m_0 \cdot 100$ .

sus propiedades iniciales, pero que a su vez debe tener características atóxicas y eco-amigables. Los sistemas adhesivos con aceites esenciales de (aR) y (aAT) han proporcionado los valores más adecuados en cuanto a estabilidad físico-química, debiendo destacarse la mezcla (H\_K<sub>90</sub>-aAT<sub>0,7</sub>) como la más eco-amigable y compatible con los polímeros adhesivos, frente a (P\_K<sub>90</sub>-aAT<sub>0,7</sub>) y (H\_K<sub>90</sub>-aR<sub>0,7</sub>).

La segunda fase de la investigación, puso en evidencia como los biocidas orgánicos analizados tienen gran potencial como conservantes en formulaciones de TMA en restauración de pinturas sobre tela. Se destaca la fuerte actividad antimicrobica de (aAT), rico en terpinenos y limonenos, frente al resto de bioconservantes analizados, por lo que la actividad antimicrobica de los biopolímeros puede ser determinada.

### VALORACIÓN DE LAS PROPIEDADES COHESIVAS Y ADHESIVAS

Mediante el análisis topográfico y observación visual mediante microscopía óptica de los films adhesivos, pudo determinarse como la adición de biopolímeros oleosos hidrófobos produjo en las películas un aumento de núcleos agregados discontinuos, de mayor o menor grado dependiendo de la naturaleza del polímero. Es un factor importante a valorar en cada caso, ya que puede provocar fallos cohesivos en la estructura del film, poniendo en peligro la calidad de la unión final entre los sustratos a adherir (Figura 3).

En el estudio cohesivo (*Shear*) de las películas adhesivas, un 98% de las muestras superaron 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 aceites esenciales 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 formula-

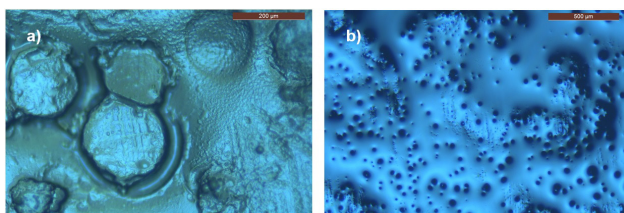


Figura 3. Análisis morfológico de las películas adhesivas mediante MO (Microscopio Leica M2APO). (A) Muestra (X25) (BD\_K<sub>90</sub>-aT<sub>0,7</sub>). (B) Muestra (X10) (H\_K<sub>90</sub>-aR<sub>0,7</sub>).

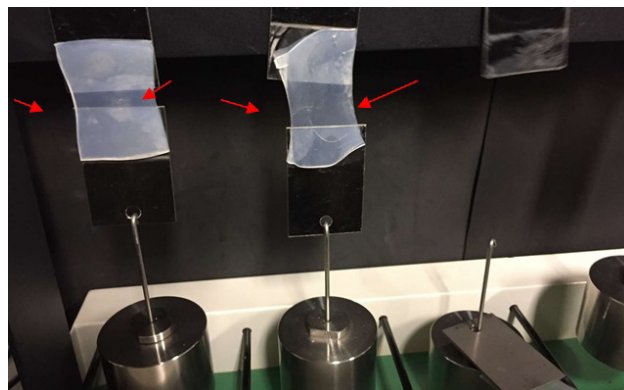


Figura 4. Proceso final del ensayo de Shear con estrechamiento longitudinal aparente en las muestras (H\_K<sub>90</sub>-aAT<sub>0,7</sub>).

ciones (BD), mostrando peor comportamiento plástico que los films formulados mediante (P) y (H). Esto puede relacionarse con su adecuación o no para ser empleados como adhesivos en intervención del soporte textil (Figura 4).

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 antimicrobica, las más idóneas para ser aplicadas como adhesivos de refuerzo estructural en uniones tela/TMA/tela, son las mezclas mediante (H) y (P) aditivados con (aAT), por este orden.

De esta investigación se desprende como los conservantes adhesivos empleados en la actualidad de fuerte carácter carcinógeno en mezclas adhesivas (TMA), 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*.

Debe remarcarse que este estudio es pionero en intervención del soporte textil, pudiendo demostrar la actividad antimicrobica de los aceites esenciales y extractos fluidos seleccionados en esta investigación. Este aspecto, supone un avance muy positivo al lograr formulaciones ecoamigables y respetuosas con el entorno ambiental del restaurador-conservador.

Mi más sincero agradecimiento a mis tutores Dr. D. Jesús Senén Durand (UNED) y Dr. D. José Miguel Martín (UA) por su ayuda en el desarrollo de esta investigación.

Susana Martín Rey  
Dpto. de Ciencias Analíticas