

RESTAURACIÓN DE CERÁMICA ARQUEOLÓGICA: LA EFICACIA DEL ESTRATO INTERMEDIO

Montserrat Lastras Pérez, Dolores Julia Yusá Marco y Ania Munera Torró
Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València

AUTOR DE CONTACTO: Montserrat Lastras Pérez, monlaspe@crbc.upves

RESUMEN: *Una de las últimas fases en la restauración de cerámica arqueológica es la reintegración volumétrica de lagunas. Por lo general esta reintegración es llevada a cabo con masillas de relleno a base de sulfato de calcio, como la escayola dental y Polyfilla Interiores®, existiendo la posibilidad de migración de sales solubles procedentes de la masilla, una de las causas más importantes de deterioro en los materiales cerámicos. Con el fin de subsanar este problema se viene experimentando desde hace años sobre la aplicación de finas películas de resina acrílica entre la cerámica y éstas masillas.*

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos mediante diversas técnicas analíticas tras realizar la optimización de proporciones de dos resinas acrílicas, Paraloid® B-72 y Acril® 33, como estrato intermedio entre la masilla y dos cerámicas arqueológicas de distinta granulometría, Edad del Bronce y azulejería del s. XVIII. De este modo se ha podido establecer la idoneidad de las masillas de relleno a base de sulfato de calcio en los procesos de restauración de cerámica arqueológica. Los resultados iniciales han puesto de manifiesto que la aplicación del estrato intermedio impide la transmisión de sales solubles a la cerámica y facilita la reversibilidad de la masilla.

PALABRAS CLAVE: cerámica, arqueología, masillas, reintegración, estrato intermedio

1. INTRODUCCIÓN

Una de las problemáticas más comunes que encontramos en el mundo de la restauración de cerámicas arqueológicas son las sales solubles. Esta realidad siempre va acompañada de una de las características intrínsecas del material cerámico como es la porosidad. La porosidad es uno de los parámetros más habituales de muchos materiales sólidos, incluyendo la cerámica, que influye en gran medida en la conservación de ésta, ya que a mayor grado de porosidad mayor migración de sales, las cuales se encuentran en grandes cantidades en el subsuelo o también pueden provenir de antiguas o modernas deposiciones orgánicas en descomposición (Fernández, 2003:306).

La migración de soluciones salinas desde el exterior hacia el interior de la cerámica y viceversa, se rige por las leyes de capilaridad y su transporte por el llamado “gradiente de humedad”. Es decir, que migrará desde las zonas húmedas hacia las secas hasta impregnar totalmente a éstas. Una vez se encuentran las sales en el interior de la matriz cerámica, al estar expuestas a una humedad relativa (HR) baja, cristalizan en el interior de los poros y las más solubles se emplazan en la zona exterior de éstos. Al ir paulatinamente evaporando el agua que retienen, forman las primeras eflorescencias. Este fenómeno es el que entraña mayor peligro y riesgo, ya que al aumentar de tamaño crean presiones en cuña superiores a 100 atmósferas y desencadenan tensiones internas, unido a que cada tipo de sal cristaliza a una determinada HR. Pero cuando surge el efecto contrario y aumenta la HR del lugar donde se halla el recipiente, las sales vuelven a hidratarse y a disolverse con ayuda de la humedad ambiente, tendiendo a evaporarse hacia el exterior del objeto. Una vez sale el agua al exterior, se evapora por completo y la sal permanece en superficie creando las eflorescencias externas, cuya presencia destruye el área contigua al foco (Fernández, 2003:307). Las sales que de forma más común están presentes son: cloruros, nitratos, fosfatos, carbonatos y sulfatos aunque cada una de éstas presenta una solubilidad diferente.

Hasta ahora tres son los sistemas más efectivos que se conocen para la eliminación de las sales solubles (desalación), teniendo todos ellos la particularidad común de llevarla a efecto por medio de su disolución en agua. Estos son los “Baños Estáticos”, “Baños Dinámicos”, y los “Emplastos” (Fernández, 2003:311). Por lo general, la eliminación de sales en cerámicas consistentes provenientes del subsuelo se realiza por medio de baños de agua desmineralizada, la cual es sustituida en un periodo de tiempo determinado previa medición de la conductividad del agua. Una vez terminada la extracción de sales, las piezas son secadas a oreo, en espacios sin corrientes de aire o luz directa del sol, o bien, son desecadas en estufas de aire a no más de 60°C durante un periodo de tiempo determinado.

Hemos de destacar que las migraciones de sales solubles no sólo se producen en el periodo en que la pieza ha estado enterrada, sino también cuando ésta es reintegrada volumétricamente con distintas masillas de relleno, transmitiendo sales de la masilla a la pieza. Esta intervención se ha venido realizando hasta nuestros días, de hecho podemos afirmar que este proceso hasta no hace mucho tiempo ha sido imperativo tras el montaje de fragmentos, además de ser el último tratamiento aplicado a una pieza, dejando la reintegración cromática y la protección final para otro tipo de obras de arte (Lastras, 2007:90). Cada centro de restauración o laboratorio aboga por un tipo de intervención, siempre desde el máximo respeto por la obra. Basta asomarse a los museos británicos (Smith, 1994:159) para percibir unas intervenciones opuestas en el relleno de lagunas.

Son muchos los “materiales” que se han utilizado en el relleno de lagunas en objetos cerámicos, pero tradicionalmente el material de relleno más utilizado ha sido y es la escayola. La mayor desventaja de este material es su alta higroscopicidad traspasando sales solubles a la cerámica, al igual que otras masillas a base de sulfato de calcio (Polyfilla Interiores®) por las que se aboga su sustitución (Lastras, 2007:109-110).

1.1. Importancia del estrato intermedio en los procesos de restauración de cerámicas arqueológicas

Ciertos autores mencionan el estrato intermedio en sus trabajos, aunque lo apliquen con una metodología o finalidad distinta a la que se plantea en el presente trabajo, como es el caso de Koob (Koob, 1987:63) que explica cómo realizar reintegraciones desmontables, con lo que antes de aplicar la escayola en la laguna, protege los bordes de la cerámica con un estrato intermedio de Paraloid B-72® al 10%. Por otro lado, este mismo autor también aplica sobre los bordes, antes de aplicar la escayola, un tensoactivo, el Synperonic N®, para evitar que la escayola se adhiera a la pieza cerámica y conseguir fácilmente la reintegración o laguna desmontable. Una vez acabada ésta laguna, la sumerge en Paraloid B-72® al 10% durante unos 10-20 minutos en un recipiente cerrado para, una vez seca, adherirla como una pieza más, utilizando como adhesivo Paraloid B-72®. Sea cual sea el tipo de material reintegrante éste penetrará más o menos en los poros de la pasta cerámica cuando realicemos el relleno de la laguna, siendo difícil su completa eliminación. Esta problemática se puede evitar aplicando un “estrato intermedio” en los bordes cerámicos de la laguna.

1.2 Elección de la masilla de relleno: Alamo 70® y Polyfilla Interiores®

El objetivo principal de una masilla de relleno o estuco en un objeto cerámico arqueológico es reponer la materia faltante, logrando su máxima integración en su conjunto, además de actuar de soporte para la estabilidad de la pieza cuando reintegramos lagunas de gran extensión (Lastras, 2007:99).

A lo largo de la historia se han utilizado infinidad de masillas y materiales para rellenar las lagunas en las cerámicas arqueológicas. La mayoría de estos materiales y masillas están en desuso hoy en día debido a sus desventajas e inconvenientes. La fragilidad que adquieren con el tiempo algunos materiales, como es el caso del alquitrán, uno de los primeros materiales de relleno, según Koob, S (1998:53), hizo que este material dejara de utilizarse como relleno de lagunas en el s. XIX. La mayor desventaja de las colas animales, otro material en desuso, es la extremada sensibilidad al agua, junto con la contracción y el envejecimiento de esta, normalmente se mezclaba con carbonatos de calcio, óxido de zinc, blanco de plomo y polvo de cerámica cocida (Lastras, 2007:103).

La cera, la goma laca, la arcilla, los morteros de cal, el cemento, la madera, el serrín, la arcilla cocida, el papel, la gutapercha, el nitrato de celulosa, el poliéster, el acetato de polivinilo, el AJB/BJK Dough son otros de los materiales y masillas desechadas hoy día por su comportamiento poco adecuado. Sin embargo, son muchos los materiales utilizados en la actualidad, tantos como talleres y centros dedicados a la docencia e investigación. Cada día pueden surgir nuevos materiales basados generalmente en productos comerciales ya que éstos son cómodos en cuanto que no hay que prepararlos.

En la actualidad las masillas de relleno utilizadas en la reintegración volumétrica de faltantes en cerámica se pueden dividir en 4 grandes grupos: escayolas de origen inorgánico, masillas de origen orgánico basadas en cera, resinas sintéticas de tipo acrílico y epoxídico mezcladas con cargas inertes y masillas comerciales, tanto en polvo como las preparadas para su uso.

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 (Lastras, 2007:109). Profesionales como Bonetti *et al.* (2000:62), Koob, y algunos restauradores de la Soprintendenza definen el uso de la escayola como uno de los materiales más óptimos en la reintegración de lagunas en la restauración de cerámicas.

Otros estudios realizados con respecto a la escayola en comparación

con otras masillas utilizadas en la actualidad, no revelan que este tipo de material posea características poco adecuadas. Pantelli, K (1999:21), realizó un estudio comparativo de cuatro productos, entre ellos la escayola dental, una resina de poliéster, una masilla comercial preparada a base de resina epoxi y una resina epoxi; éstas fueron sometidas a ensayos de envejecimiento artificial acelerado por luz y calor, y a un envejecimiento por luz natural y dureza. Las conclusiones de este estudio fueron que la escayola dental mostró, en esas condiciones, una excelente estabilidad durante los diferentes ensayos de envejecimiento. La mayor desventaja que presenta este material es su alta higroscopicidad traspasando sales solubles a la cerámica, al igual que otras masillas a base de sulfato de calcio (Polyfilla Interiores®) por las que se aboga su sustitución. Otra desventaja es la supuesta reacción que puede ocurrir entre el sulfato de la escayola y el carbonato de calcio que pueden contener las cerámicas. Según Del Francia (1991:110), un estudio realizado en el Centro de Restauración de la Toscana, en presencia del sulfato el carbonato de calcio es eliminado en forma de dióxido de carbono y óxido de calcio, produciendo un daño estructural en las partes originales en contacto con este tipo de estucos.

Hay que tener en cuenta también que su estabilidad a largo plazo está en función de la calidad. La escayola que se utiliza en la actualidad por 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.

Por todo ello uno de los materiales seleccionados como masilla de relleno fue el Alamo 70® en concreto Hemihidrato de sulfato cálcico, indicado para la fabricación de moldes de colage en industria cerámica. El amasado que se recomienda es con una relación yeso/agua de 1.65 -1.73 kg de yeso por 1 litro de agua. Trabajando con menor cantidad de agua aumentan las resistencias, pero será más corto el tiempo de fraguado. Su color es el blanco, aunque este se puede pigmentar, el pH aproximado es de 7 y el principio del fraguado oscila entre los 10 y los 12 minutos, y el final del fraguado entre los 28 y los 30 minutos. La dureza Brinell es de 480 kg/cm² y la expansión de fraguado de 0.20 %.

El otro material seleccionado ha sido la “Polyfilla Interiores®”, masilla comercial en polvo, 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 se presenta en polvo, es una masilla a base de sulfato de calcio con otros componentes desconocidos los cuales le confieren un secado rápido, no encoge y presenta alta resistencia. La Polyfilla Interiores®, se mezcla con agua (21/2 partes de polvo y 1 parte de agua) y se aplica a temperaturas comprendidas entre +5- +35 °C. El tamaño de partícula es de un máximo de 100 µm y el tiempo de endurecimiento de 90 minutos.

Esta masilla es útil debido a su estabilidad dimensional, pues no escoge ni expande, es resistente al calor y tras su aplicación es relativamente insoluble en agua. La Polyfilla Interiores® 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 de la mezcla resinas vinílicas en dispersión acuosa 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 (Lastras, 2007:117).

Al igual que en la escayola, en este producto es posible agregar pigmentos para colorear la masilla. Una vez seca puede retocarse cromáticamente con cualquier tipo de pintura. A pesar de todo lo indicado anteriormente, debemos considerar, que dada su composición química, cabe la posibilidad que con el uso de la Polyfilla Interiores® se pueda también contaminar la pasta cerámica original

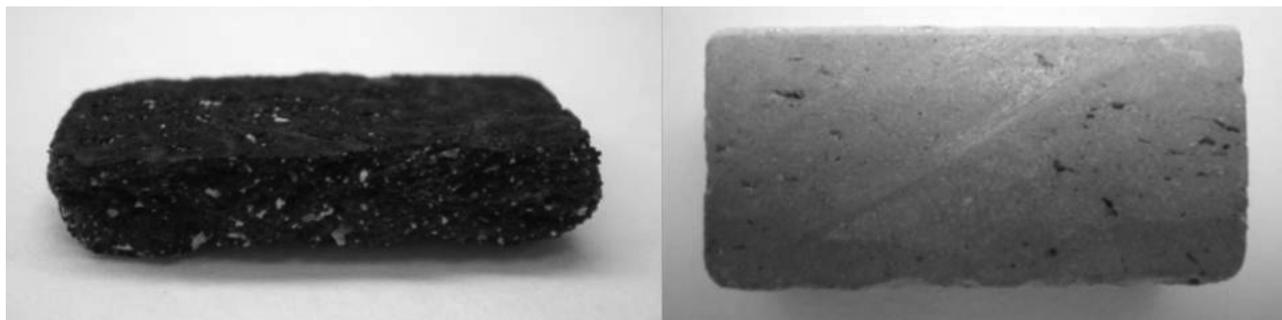


Figura 1. Muestras de Cerámica de la edad del Bronce y Azulejería del s. XVIII utilizadas en el estudio

con sales solubles, debido a su alta higroscopicidad y a su contenido en sulfato de calcio. Sería por lo tanto, necesario aplicar un estrato intermedio al igual que en la escayola.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Materiales y muestras

Muestras. Con el fin de obtener distinta migración de sales, se han seleccionado fragmentos cerámicos correspondientes a piezas de la Edad del Bronce y azulejería de s. XVIII pertenecientes al Museo Arqueológico de Requena, Valencia (Figura 1). Por un lado los cacharros de la Edad del Bronce se caracterizan por una pasta cerámica con gran porosidad y un aspecto tosco y rugoso, y por otro, la azulejería del s. XVIII se caracteriza por un acabado más fino como consecuencia de presentar una pasta cerámica más depurada.

Materiales. Como masilla de relleno se utiliza Alamo 70® distribuida por A.G.M. y Polyfilla Interiores® distribuida por C.T.S y como estrato intermedio Acril 33® y el Paraloid B-72® distribuida por C.T.S.

Agua desionizada, Etanol, p.a., Panreac

4.2. Preparación de muestras de referencia

En la Tabla 1 se detallan las muestras destinadas para los procedimientos experimentales en el que las probetas tienen dos tipos de tamaño, unas de 2 x 1 x 1 cm y otras de 3,5 x 3,5 x 1 cm. Éstas últimas se dividieron en tres etapas. En la primera se realizaron estudios preliminares con Alamo 70® y Paraloid B-72® al 10% como estrato intermedio. En la segunda etapa, se prepararon las probetas con estratos al 15%, tanto de Acril 33® como de Paraloid B-72®, utilizándose las dos masillas seleccionadas, y en la tercera etapa, se experimentaron con todos los materiales, pero únicamente sobre la Cerámica del Bronce.

4.3. Instrumentación

Conductímetro empleado fue el Basic 30+ Crison, conductividad 0.01 ms-500 ms/cm.

Las muestras fueron estudiadas con un microscopio Leica DMR óptica incidente con sistema de luz transmitida y sistema de polarización en ambos casos. Las microfotografías fueron tomadas entre 8-40X.

Espectrómetro de difracción de rayos X, Siemens modelo DMP 2000, operando con anticátodo de cobre.

4.3. Procedimientos experimentales

4.3.1. Preparación de las muestras

Con el fin de estudiar la migración de sales de la masilla a la pasta cerámica, se elaboraron muestras de tamaños lo más similares

posibles. Para ello, se crearon unos moldes especiales empleando un elastómero RTV silicónico SILASTIC 3483® de la firma comercial Dow Corning. Se trata de un caucho de silicona de excelentes propiedades mecánicas, resistentes y de elevada fluidez. El tamaño elegido del molde fue de 3,5 x 3,5 x 1cm. Del mismo modo, se prepararon otros moldes de 2 x 1 x 1 cm.

En primer lugar se cortaron con unas tenazas o una caladora los fragmentos de cerámica del bronce y los azulejos, respectivamente, de aproximadamente 3,5 x 1,75 cm. Seguidamente tras pesar cada una de las piezas, se comenzó con la eliminación de sales solubles. Este proceso se inició desalando por grupos de cerámica de la misma tipología y terminando por desalaciones individualizadas en 200 mL de agua el tiempo necesario, dependiendo del contenido inicial de sales de cada una de las piezas. Los cambios y medidas del agua de desalación se realizaban cada 24 horas, hasta obtener una conductividad del agua relativamente baja. Una vez realizadas las desalaciones, se procedió a su secado en estufa de aire forzado a 60°C durante 24 h. Seguidamente se procedió a pesar cada una de las piezas para comprobar si los baños de desalación habían ocasionado pérdidas de materia cerámica.

El siguiente paso fue la aplicación del estrato intermedio sobre las aristas internas de la fractura en las piezas elegidas (Figura 2). Antes de aplicar el estrato intermedio se humectó la zona con el disolvente utilizado para la preparación de cada uno de los estratos, en el caso del Acril 33® agua y en el Paraloid B-72® alcohol, consiguiendo saturar los poros e impidiendo que el estrato intermedio sea completamente absorbido por la cerámica. La aplicación de éste se realizó por impregnación mediante pincel, esperando el tiempo necesario hasta que éste estuviera completamente seco.

Una vez aplicado y seco el estrato intermedio se protegió la pieza con látex amoniacal (Figura 2), de esta manera la pieza queda protegida, y se aplicando después la masilla correspondiente en cada una de las piezas para ello se colocó cada una de las piezas en un hueco del molde, dejando la arista protegida con el estrato intermedio en el centro. La masilla se aplicó líquida y mediante vertido (Figura 2).

Trascurridas 24 horas se desmoldaron las probetas y una vez secas, se sometieron a elevada humedad relativa para acelerar la migración de sales. Para ello, se utiliza una campana de desecación de vidrio en la que su base se llena de agua y sobre su rejilla cerámica se disponen las probetas, acompañadas de un termohigrómetro que captura los valores de T/HR. El ciclo fue de un mes, 99,2-99,9% HR y 24°C.

Una vez se retiraron las piezas de la cámara de humedad se eliminó el látex amoniacal de la cerámica, comprobando que éste había protegido a las piezas cerámicas del vertido de la masilla, a continuación se introdujeron en estufa a 60° C durante 24 h. Una vez secas las piezas, se procedió a la eliminación de la masilla en seco. Para la completa eliminación de los restos de masilla de los poros o irregularidades de la superficie de la cerámica, se utilizó el bisturí bajo lupa binocular, eliminando al máximo cualquier resto de masilla. Con el fin de asegurar la completa eliminación de la masilla se cepilló la zona de

contacto y se sumergió en agua destilada la muestra cerámica durante unos segundos para eliminar posibles contaminaciones que pudiera haberse ocasionado.

A continuación se procedió a sumergir las muestras cerámicas en 200 mL de agua destilada durante 24 h con el fin de eliminar las sales solubles que pudieran haber migrado de la masilla a la cerámica durante el tiempo que éstas permanecieron en cámara de humedad. Transcurridas 24 h se retiraron las piezas y se midió la conductividad del agua del baño para obtener nuevos valores en ms/cm, comparando y estudiando el incremento de las sales tanto en las piezas con estrato intermedio como sin estrato.

4.3.2. Procedimientos de medida

a) Medidas conductimétricas.

Se utilizó el conductímetro tanto para cuantificar el proceso de eliminación de sales solubles de las muestras cerámicas, como para volver a cuantificar el incremento de éstas después del procedimiento experimental. En ambos casos el proceso seguido fue el mismo: en primer lugar se agita la muestra en el baño de agua, con el fin de asegurar que las sales solubles adheridas a la cerámica y a las paredes del recipiente migren a la solución. En segundo lugar se procede a la extracción de la muestra de agua, 50 mL, realizándose la medida conductimétrica.

b) Difractómetro de rayos X

La aplicación de esta técnica se realizó en tres probetas diferentes. Para ello se extrajo una pequeña muestra de la parte más central de cada una de ellas y se pulveriza en un mortero de piedra de ágata.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Eliminación previa de sales solubles en la cerámica

La eliminación de sales se realizó mediante baños sucesivos de las piezas en agua destilada, durante ciclos de 24 h durante un determinado número de días. Se comprobó que tras la desalación de las piezas, éstas pesaban un poco menos, ya que los baños en sí, la agitación de las piezas dentro del agua y la manipulación de las mismas conlleva a una pequeña pérdida de materia cerámica,

Como se puede apreciar en la Tabla 2, los días que las piezas permanecieron en el baño de desalación influyen en la medida final de conductividad. Se observa que tras los ciclos de 24 h las medidas de conductividad oscilan entre 15- 25 $\mu\text{s}/\text{cm}$, por lo que se decidió dejar de desalar las piezas en medidas comprendidas entre 10 - 20 $\mu\text{s}/\text{cm}$, con el fin de no dejar las piezas totalmente a 0 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

5.2. Estudio de la reversibilidad de la masilla con y sin estrato intermedio

Tras la eliminación de las masillas en seco, tanto de las piezas de cerámica del bronce como de azulejería, se comprobó que el Alamo 70® tenía mejor reversibilidad en ambas tipologías cerámicas, ya que su dureza nos permite eliminar, con ayuda de los utensilios adecuados, la masilla de una sola operación (Figura 3). En cambio, la Polyfilla Interiores® queda más adherida a la superficie de la pieza (Figura 4), llegando a ser imposible retirar la masilla en una sola acción, ya que por su extrema fragilidad se suelen romper unos milímetros antes de llegar a la junta entre pieza y masilla, y aunque esto no sea así siempre, suelen quedar más restos de ésta en la superficie de la cerámica.

Por otro lado, se observa que la adhesión de la masilla en las piezas en las que se aplicó el estrato intermedio fue correcta. Esta se eliminó con mayor facilidad y más rápidamente, quedando en la mayoría de los casos restos en los poros o intersticios ocasionados por la superficie irregular de alguna de las piezas.

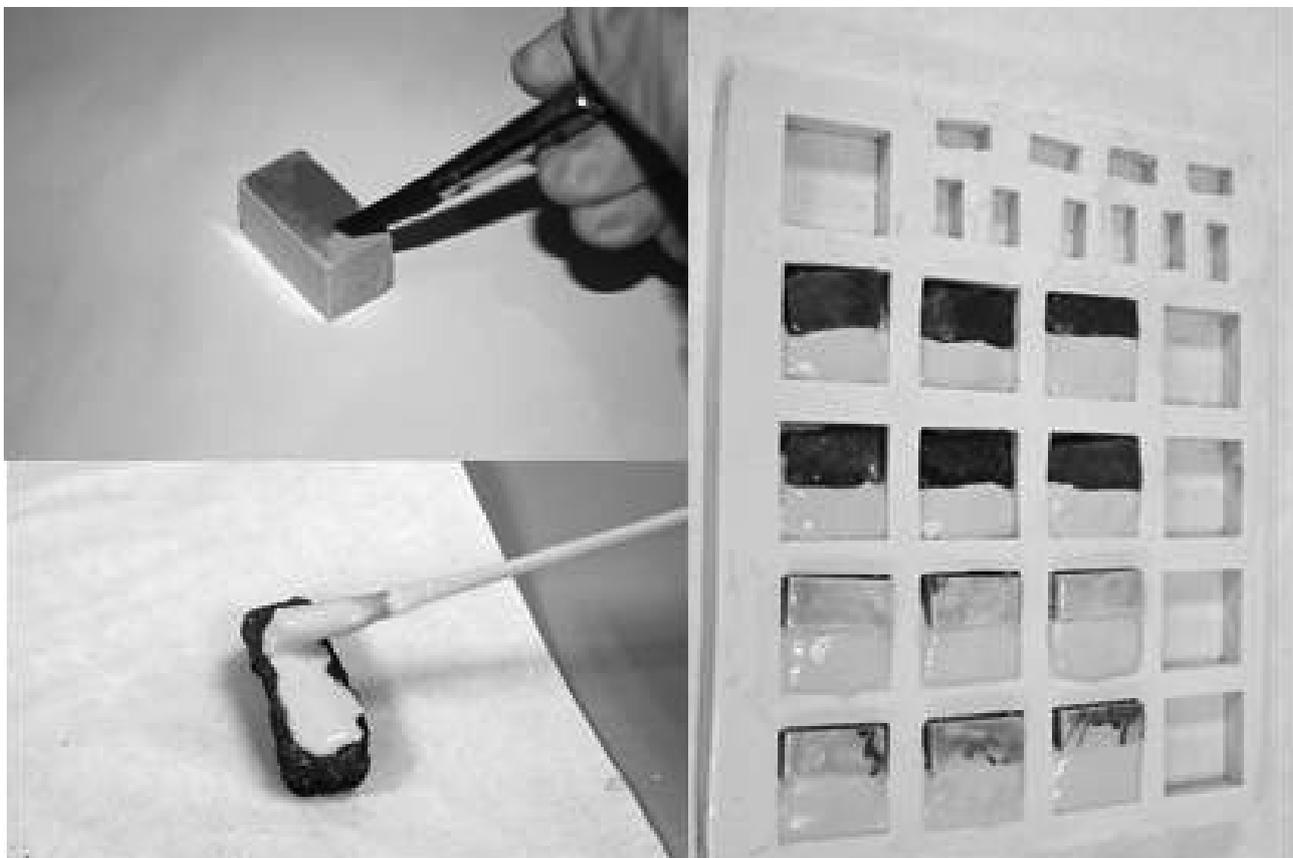


Figura 2. Aplicación del estrato intermedio, protección con látex amoniacal y elaboración de probetas

Tabla 1. Muestras elaboradas para el estudio

MUESTRAS DE 1 X 1 X 1 cm				
Nº	TIPOLOGÍA CERÁMICA	ESTRATO	MASILLA	ADICIÓN
0.1	A		ALAMO 70	Ba(OH) ₂
0.2	A		POLYFILLA®	Ba(OH) ₂
0.3	A	PARALOID B-72® 10%	ALAMO 70®	Ba(OH) ₂
0.4	A	ACRIL 33® 10%	ALAMO 70®	Ba(OH) ₂
0.5	A	PARALOID B-72® 10%	POLYFILLA®	Ba(OH) ₂
0.6	A	ACRIL 33® 10%	POLYFILLA®	Ba(OH) ₂
0.7	A		ALAMO 70®	
0.8	A		POLYFILLA®	
0.9	A	PARALOID B-72® 10%	ALAMO 70®	
0.10	A	PARALOID B-72® 10%	POLYFILLA®	
E	C		ALAMO 70®	
6.4	C		ALAMO 70®	
D.1	C		ALAMO 70®	NaCl
6.6	C		ALAMO 70®	NaCl
C.1	C		ALAMO 70®	Ba(OH) ₂
6.8	C		ALAMO 70®	Ba(OH) ₂
6.9	C	ACRIL 33® 5%	ALAMO 70®	
6.10	C	ACRIL 33® 5%	ALAMO 70®	
6.11	C	ACRIL 33® 5%	ALAMO 70®	NaCl
D.2	C	ACRIL 33® 5%	ALAMO 70®	NaCl
C.2	C	ACRIL 33® 5%	ALAMO 70®	Ba(OH) ₂
6.14	C	ACRIL 33® 5%	ALAMO 70®	Ba(OH) ₂
6.15	C	ACRIL 33® 5%	ALAMO 70®	
6.16	C	ACRIL 33® 10%	ALAMO 70®	
6.17	C	ACRIL 33® 15%	ALAMO 70®	

MUESTRAS DE 3,5 X 3,5 X 1 cm SEGUNDA ETAPA					
Nº			TIPOLOGÍA CERÁMICA	ESTRATO	MASILLA
1	2	3	A		ALAMO 70
4	5	6	A		POLYFILLA®
7	8	9	A	PARALOID B-72® 15%	ALAMO 70
10	11	12	A	PARALOID B-72® 15%	POLYFILLA®
13	14	15	A	ACRIL 33® 15%	ALAMO 70
16	17	18	A	ACRIL 33® 15%	POLYFILLA®
9.2	2.1	22.3	C		ALAMO 70
23.2	20.1	1.1	C		POLYFILLA®
10.3	17.1	8.5	C	PARALOID B-72® 15%	ALAMO 70
5.1	26.1	16.1	C	ACRIL 33® 15%	POLYFILLA®
10.1	8.1	16.3	C	PARALOID B-72® 15%	POLYFILLA®
21.1	23.1	18.2	C	ACRIL 33® 15%	ALAMO 70

MUESTRAS DE 3,5 X 3,5 X 1 cm TERCERA ETAPA					
Nº			TIPOLOGÍA	ESTRATO	MASILLA
8.2	23.3	23.1	C	PARALOID B-72® 20%	ALAMO 70
12.1	4.1	24.1	C	ACRIL 33® 20%	POLYFILLA®
18.3	2.1	10.4	C	PARALOID B-72® 20%	POLYFILLA®
19.1	9.1	3.3	C	ACRIL 33® 20%	ALAMO 70

MUESTRAS DE 3,5 X 3,5 X 1 cm PRIMERA ETAPA					
Nº			TIPOLOGÍA	ESTRATO	MASILLA
G-4	G-5	G-6	A	ACRIL 33® 10%	ALAMO 70
G-1	G-2	G-3	A		ALAMO 70
F-4	F-5	F-6	C	PARALOID B-72® 10%	ALAMO 70
F-1	F-2	F-3	C		ALAMO 70

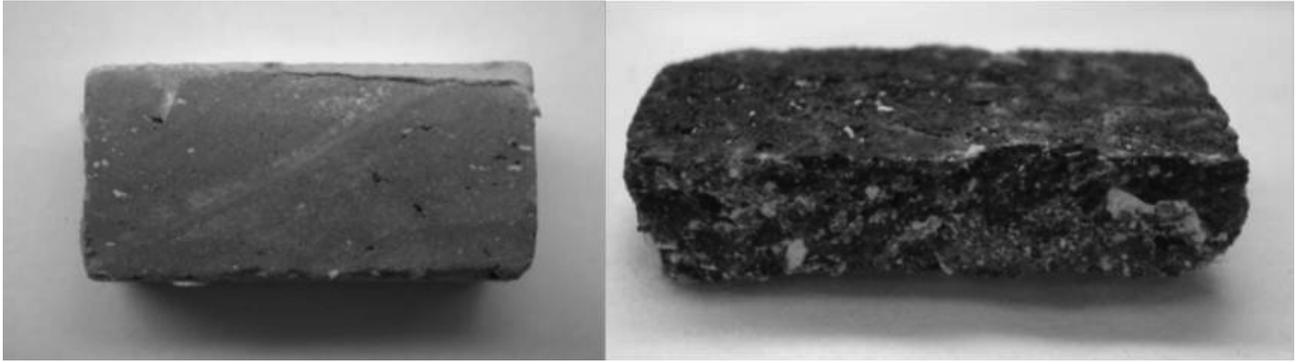


Figura 3. Resultados de las medidas finales de conductividad y el incremento de $\mu\text{s}/\text{cm}$ de cada una de las muestras tras el estudio

Tabla 2. medidas conductimétricas obtenidas en el proceso de desalación de las muestras

PROCESO CONDUCTIMÉTRICO EN CICLOS DE 24							
MUESTRAS CERÁMICA DEL BRONCE				MUESTRAS AZULEJERÍA			
Nº	PRIMERA MEDIDA	ÚLTIMA MEDIDA	PERIODO	Nº	PRIMERA MEDIDA	ÚLTIMA MEDIDA	PERIODO
F-4	145,20	33,05	6 DÍAS	G-4	156,70	41,05	6 DÍAS
F-5	139,70	26,65	6 DÍAS	G-5	130,30	39,25	6 DÍAS
F-6	148,10	34,65	6 DÍAS	G-6	120,60	40,15	6 DÍAS
F-1	141,20	27,50	6 DÍAS	G-1	134,90	39,15	6 DÍAS
F-2	150,70	37,25	6 DÍAS	G-2	174,40	37,75	6 DÍAS
F-3	140,30	26,55	6 DÍAS	G-3	160,60	41,95	6 DÍAS
9.2	184,30	10,29	9 DÍAS	1	181,20	14,52	8 DÍAS
2.1	184,30	10,79	9 DÍAS	2	181,20	14,94	8 DÍAS
22.3	184,30	10,24	9 DÍAS	3	181,20	13,42	8 DÍAS
25.2	146,90	11,82	9 DÍAS	4	177,50	19,44	8 DÍAS
20.1	146,90	12,16	9 DÍAS	5	177,50	15,51	8 DÍAS
1.1	146,90	10,31	9 DÍAS	6	177,50	12,43	8 DÍAS
10.3	175,70	12,37	9 DÍAS	7	159,30	19,15	8 DÍAS
17.1	175,70	12,19	9 DÍAS	8	159,30	13,54	8 DÍAS
8.5	175,70	13,18	9 DÍAS	9	159,30	14,31	8 DÍAS
5.1	160,40	13,73	9 DÍAS	10	174,80	12,66	8 DÍAS
26.1	160,40	12,60	9 DÍAS	11	174,80	16,12	8 DÍAS
16.1	160,40	12,39	9 DÍAS	12	174,80	13,17	8 DÍAS
10.1	201,30	14,76	9 DÍAS	13	127,90	12,29	8 DÍAS
8.1	201,30	14,3	9 DÍAS	14	127,90	15,10	8 DÍAS
16.3	201,30	13,83	9 DÍAS	15	127,90	11,44	8 DÍAS
21.1	168,40	14,42	9 DÍAS	16	144,40	17,00	8 DÍAS
25.1	168,40	14,52	9 DÍAS	17	144,40	23,20	8 DÍAS
16.2	168,40	14,24	9 DÍAS	18	144,40	12,74	8 DÍAS
8.2	166,80	15,41	9 DÍAS				
25.3	166,80	14,51	9 DÍAS				
23.1	166,80	14,31	9 DÍAS				
12.1	199,30	17,07	9 DÍAS				
4.1	199,30	15,69	9 DÍAS				
24.1	199,30	16,33	9 DÍAS				
18.3	186,40	17,58	9 DÍAS				
2.2	186,40	17,37	9 DÍAS				
10.4	186,40	17,35	9 DÍAS				
19.1	212,80	19,02	9 DÍAS				
9.1	212,80	17,42	9 DÍAS				



Figura 4. Muestra de azulejería y cerámica de la Edad del Bronce después de eliminar la masilla (sin estrato intermedio + Polyfilla Interiores®)

Tabla 3. Resultados de las medidas finales de conductividad y el incremento de $\mu\text{s}/\text{cm}$ de cada una de las muestras tras el estudio

PRIMERA ETAPA							
TIPOLOGÍA	ESTRATO/MASILLA	Nº	$\mu\text{s}/\text{cm}$ inicial	$\mu\text{s}/\text{cm}$ final	Valor medio \pm s inicial	Valor medio \pm s final	$\Delta \sigma$
A	P. B-72* 10% /Alamo 70*	G-4	41,05	58,52	40,2 \pm 0,6	58,1 \pm 2,6	40,00
		G-5	39,25	62,36			
		G-6	40,15	54,58			
	Alamo 70	G-1	39,15	132,35	39,6 \pm 1,6	154,1 \pm 14,5	114,46
		G-2	37,75	171,85			
		G-3	41,95	158,05			
C	P. B-72 10% Alamo 70	F-4	33,05	63,25	31,4 \pm 3,2	66,9 \pm 3,5	35,44
		F-5	26,65	72,15			
		F-6	34,65	65,28			
	Alamo 70	F-1	27,5	87,55	30,4 \pm 4,5	103,3 \pm 19,3	72,90
		F-2	37,25	132,25			
		F-3	26,55	90,15			
SEGUNDA ETAPA							
A	Alamo 70	1	13,5	108,56	13,3 \pm 0,6	109 \pm 4,7	95,65
		2	13,92	102,26			
		3	12,4	115,96			
	Polyfilla	4	18,42	88,46	14,8 \pm 2,4	102 \pm 29,1	87,19
		5	14,49	145,66			
		6	11,41	71,76			
	P. B-72 15% Alamo 70	7	18,13	32,76	14,6 \pm 2,3	50,2 \pm 11,6	35,72
		8	12,52	65,26			
		9	13,29	52,46			
	P. B-72 15% Polyfilla	10	11,64	29,36	13 \pm 1,4	44,2 \pm 15,2	31,26
		11	15,1	36,26			
		12	12,15	67,06			
	Acril 15% Alamo 70	13	11,27	82,46	11,9 \pm 1,4	65,4 \pm 11,4	53,44
		14	14,08	65,36			
		15	10,42	48,26			
	Acril 15% Polyfilla	16	15,98	73,56	16,6 \pm 5,2	64,2 \pm 6,2	47,57
		17	22,18	61,76			
		18	11,72	57,26			
C	Alamo 70	9,2	10,29	91,06	10,4 \pm 0,2	75,7 \pm 10,3	65,22
		2,1	10,79	73,16			
		22,3	10,24	62,76			
	Polyfilla	25,2	11,82	47,86	11,4 \pm 0,7	68,6 \pm 6,9	57,09
		20,1	12,16	35,56			
		1,1	10,31	29,16			
	P. B-72 15% Alamo 70	10,3	12,37	34,46	12,6 \pm 0,4	41,1 \pm 11,7	28,48
		17,1	12,19	38,16			
		8,5	13,18	62,56			
	Acril 15% Polyfilla	5,1	13,73	52,56	12,9 \pm 0,5	43,6 \pm 6	30,69
		26,1	12,6	36,96			
		16,1	12,39	41,26			
	P. B-72 15% Polyfilla	10,1	14,76	34,26	14,3 \pm 0,3	38,1 \pm 5,5	23,83
		8,1	14,3	46,36			
		16,3	13,83	33,76			
	Acril 15% Alamo 70	21,1	14,42	55,56	14,4 \pm 0,1	50,9 \pm 6,4	36,43
		25,1	14,52	41,26			
		16,2	14,24	55,66			
TERCERA ETAPA							
C	P. B-72 20% Alamo 70	8,2	15,41	43,96	15,4 \pm 0,1	40 \pm 14,7	24,6
		25,3	15,51	18,06			
		23,1	15,31	57,86			
	Acril 20% Polyfilla	12,1	17,07	75,06	16,4 \pm 0,5	44,7 \pm 20,3	28,3
		4,1	15,69	26,36			
		24,1	16,33	32,56			
	P. B-72 20% Polyfilla	18,3	17,58	31,26	17,4 \pm 0,1	38 \pm 4,4	20,5
		2,2	17,37	37,96			
		10,4	17,35	44,46			
	Acril 20% Alamo 70	19,1	19,02	32,56	18,5 \pm 0,7	48,2 \pm 10,4	29,67
		9,1	17,42	50,66			
		3,3	19,12	61,36			

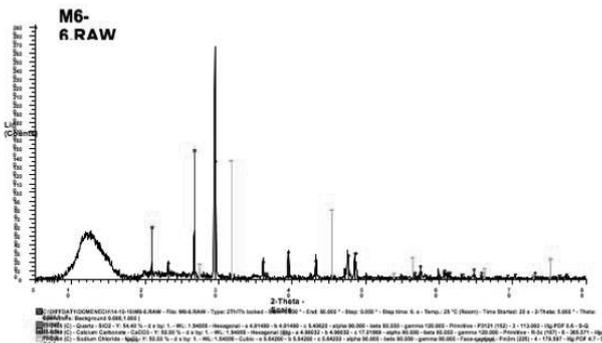


Figura 5. Difractograma de la probeta M6.6

En cuanto al uso de los estratos de Paraloid B-72® al 15% y el estrato de Acril® 33 al 15%, debemos decir que el estrato de Paraloid B-72® funcionó mejor, ya que la superficie de contacto entre la pieza y la masilla quedó prácticamente limpia, en cambio en las piezas con estrato intermedio de Acril® 33 se observa un fino velo blanquecino, el cual nos indica que este estrato ha quedado contaminado por la masilla.

5.3. Análisis mineralógico por DRX

Las muestras analizadas mediante DRX fueron extraídas de la zona central, permitiendo corroborar que el hidróxido de bario no había penetrado hasta esa zona, al contrario que el cloruro de sodio, el cual apareció en pequeñas cantidades. En el difractograma de la Figura 5 se presentan los compuestos mineralógicos identificados para la probeta M6.6. , los componentes mayoritarios son el carbonato de calcio, el cuarzo y como minoritario el cloruro de sodio, no identificándose hidróxido de bario.

5.4. Determinación de sales tras el tratamiento de desalación mediante medidas conductimétricas

En la Tabla 3 se observan los resultados de las medidas finales de conductividad y el incremento de $\mu\text{s}/\text{cm}$ en cada una de las piezas después de aplicar los estratos intermedios y las masillas correspondientes

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes alcanzadas en el estudio son:

Estudio de la reversibilidad de la masilla con y sin estrato intermedio

Tras la eliminación de las masillas en seco, tanto de las piezas de cerámica del bronce como de azulejería se ha comprobado que el Alamo 70® tiene mejor reversibilidad en ambas tipología cerámicas, independientemente de si se ha aplicado estrato intermedio o no.

En cuanto al uso del estrato intermedio en las piezas en las que se ha empleado como masilla de relleno el Alamo 70®, se ha comprobado que ésta se elimina con mayor facilidad y más rápidamente. En cambio, cuando se utilizaba Polyfilla Interiores® siempre quedan muchos más restos pues se elimina con más dificultad, incluso si se ha aplicado estrato intermedio. Por otro lado, se ha comprobado que el estrato de Paraloid B-72® funciona mejor que el de Acril 33®, ya que las aristas internas de la laguna quedan mucho más limpias.

También, parece ser recomendable no utilizar estratos intermedios en proporción mayor de 10%, sin embargo, el estrato intermedio facilita la eliminación de la masilla y no influye en la adherencia de la masilla.

Mediante DRX no se ha identificado la presencia de hidróxido de bario a mitad de la pieza, mientras que el cloruro de sodio si que ha sido identificado en pequeñas cantidades.

Determinación de sales tras el tratamiento mediante medidas conductimétricas

Aunque el estrato intermedio no es eficaz al 100%, el incremento de sales es mucho mayor en las piezas sin estrato intermedio. Por el contrario, en las piezas en las que se ha aplicado estrato intermedio la cantidad de sales que ha migrado es mucho menor, observando que han traspasado menos sales cuando se ha utilizado el estrato de Paraloid B-72®.

Por otro lado, al comparar el uso de ambas masillas con estrato intermedio, se ha observado que al utilizar la escayola, la migración de sales aumentaba ligeramente, siendo mínima la diferencia entre el uso de escayola y Polyfilla Interiores®. En cuanto a la proporción en la que se utiliza el estrato intermedio (10%, 15% y 20%), se ha comprobado que a mayor porcentaje, menor migración de sales.

La tipología y la antigüedad de las cerámicas también influye en la migración de sales, el poder de absorción es mayor en la azulejería del S. XVIII que en la cerámica del bronce, a pesar de que esta última sea mucho más porosa que la anterior.

Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos, se recomendaría el uso de Alamo 70® como masilla de relleno junto con un estrato intermedio de 15% Paraloid B-72®.

BIBLIOGRAFÍA

- AAVV. (1984): *La conservación en excavaciones arqueológicas*. Ministerio de Cultura. ICCROM, Roma.
- Aura, E. (1996): *Desarrollo de procedimientos metodológicos para la caracterización, restauración y conservación de piezas cerámicas medievales (siglos XIII-XV) de Paterna y Manises*. Universitat Politècnica de València.
- Bonetti, S et al. (2000): "Il restauro dei Bacini ceramici del Duomo di San Miniato in Pisa. Tecniche e metodi di integrazione per la cerámica", en *Rivista dell'Opificio delle Pietre Dure e laboratori di restauro di Firenze*.
- Carrascosa, B., Lastras, M. (2006): *La conservación y restauración de la azulejería*, Editorial Universidad Politècnica de València.
- Del Francia, P.R. (1997): "Centro di restauro, Soprintendenza archeologica per la Toscana, Florence, Italy", in *Glass & ceramics conservation*, n°2.
- Fernández, C. (2003): "La conservación del material arqueológico subacuático. Las sales y su incidencia en la conservación de la cerámica arqueológica", en *Monte Buciero 9*.
- Koob, S. (1987): "Detachable Blaster restoration for Archaeological Ceramics", in *Recent advances in the Conservation and Analysis of Artifacts. Jubilee conservation conference*, London.
- Lastras, M.(2007): *Masillas de relleno en la reposición de lagunas de cerámica arqueológica*. Universitat Politècnica de València
- Martín, A. (1990): *Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés histórico artístico*. Fundación Ramón Areces.
- Pantelli, K. (1999): "A comparative study testing various media used for gap filling glazed ceramics", in *Ceramics and glass section. Conservation News*, N°70.
- Smith, S. (1994): "Filling and painting of ceramics for exhibition en the British Museum. Restoration: Is it acceptable?" *British Museum Occasional Papers. N° 99*. London.