

LA TÉCNICA DE LA POLICROMÍA EN LOS ARTESONADOS DE TEMPLOS BUDISTAS EN TAIWÁN

Caracterización Científica Y Estudio De La Aplicabilidad De
Consolidantes Biocompatibles Para Su Conservación

Tesis doctoral presentada por

YU LEE

Dirigida por
Prof. Dra. María Teresa, Doménech Carbó
Dra. Susana, Martín Rey
Dra. Dolores Julia, Yusá Marco

Facultad De Bellas Artes De San Carlos
Departamento De Conservación Y Restauración De Bienes Culturales



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
Octubre 2015

LA TÉCNICA DE LA POLICROMÍA EN LOS
ARTESONADOS DE TEMPLOS BUDISTAS EN TAIWÁN

Caracterización Científica Y Estudio De La Aplicabilidad De
Consolidantes Biocompatibles Para Su Conservación

EVALUADORES TITULARES

Prof. Dr. COMPANY CLIMENT, JOAQUIN
Universidad de Lleida.

Dra. SALVADÓ CABRÉ, NATIVITAT
Universitat Politècnica de Catalunya.

Dra. SANCHEZ ORTIZ, ALICIA
Universidad Complutense de Madrid

RESUMEN

Los materiales que componen la policromía tradicional en Taiwán, son muy diversos y además presentan problemas de diferente naturaleza que requieren la aplicación de tratamientos de adhesión y consolidación adecuados para cada caso.

El estudio llevado a cabo incluye la identificación de sangre porcina como el aglutinante en la capa de preparación y el aceite de tung como el aglutinante en la capa pictórica. Además, combinando las técnicas analíticas (FTIR, GC-MS y VMP) se ha logrado la datación de las policromías analizadas.

Los tratamientos de intervención de obra pictórica dependen de múltiples factores, tales como las propiedades adherentes/consolidantes que se ponen de manifiesto durante el tratamiento y seguidamente, las propiedades mecánicas (resistencia mecánica, flexibilidad), hídricas (permeabilidad al vapor de agua y otros gases) y la estabilidad físico-química una vez el adhesivo/consolidante ha sido aplicado. A ellas hay que sumar otros aspectos tales como toxicidad, impacto medioambiental, coste económico y disponibilidad.

El presente estudio, propone un adhesivo/consolidante obtenido de la gelatina técnica, y se adiciona unos aditivos, el glicerol (plastificante) y la citronela (fungicida natural), para la conservación y restauración de la decoración polícroma aplicada en diferentes partes del complejo arquitectónico del Templo Longshan en Lukang (siglo XVIII, Taiwán).

Finalmente, se ha demostrado que la adición de glicerol y aceite de citronela mejora las propiedades físico-mecánicas y ralentizan el proceso de envejecimiento del adhesivo/consolidante. Además, el aceite de citronela inhibe la proliferación de los hongos *Aspergillus niger* (CECT-2088), *Chaetomium globosum* (CECT-2701), *Fusarium oxysporum* (CECT-2154), *Mucor rouxii* (CECT-2655), *Penicillium chrysogenum* (CECT-2655) y *Trichoderma pseudokoningii*. (CECT-2937).

ABSTRACT

The traditional Taiwan polychrome include a wide range of materials, with very different behaviors showing problems of different nature that sometimes requires the application of appropriate adherence and/or consolidation treatment.

From this, a study has been conducted aimed to identify these materials and their behaviors as well as, the proposal of a proper adhesive/consolidant with physico-chemical stability and low toxicity. The identification of the materials confirms the use of porcine blood as binder in the preparation layer and tung oil as the binder in the paint layer. Besides, the multi-technical approach by using FTIR, GC-MS and VMP allow the dating of the polychrome under study.

The application of a proper treatment on paintings will depends on the adherent/consolidant properties that could appear during and/or post the treatment as: i) mechanical properties (strength, flexibility); ii) hydric (permeability to water vapor and other gases); iii) the physico-chemical stability one the adhesive/consolidant has been apply.

Here we propose, the use of an andhesive/consolidant based on technical gelatin, in combination with the correct concentration of additives: glycerol as plasticizer and citronella as natural fungicide, for the conservation and restoration of the polychrome decoration present on different places in the architectural complex of the Longshan Temple in Lukang, Taiwan belonging to the XVIII century.

In a second step the study of the chemical and morphological changes demonstrate that the use of glicerol and citronella as additives improves the physic-mechanical properties and slows the ageing process of the adhesive/consolidant. Moreover, the citronella oil inhibits proliferation of fungi *Aspergillus niger* (CECT-2088), *Chaetomium globosum* (CECT-2701), *Fusarium oxysporum* (CECT-2154), *Mucor rouxii* (CECT-2655), *Penicillium chrysogenum* (CECT-2655) y *Trichoderma pseudokoningii*. (CECT-2937).

RESUM

Els materials que componen la policromia tradicional a Taiwan, són molt diversos i a més presenten problemes de diferent naturalesa que requereixen l'aplicació de tractaments d'adhesió i consolidació adequats per a cada cas.

L'estudi dut a terme inclou la identificació de sang porcina com l'aglutinant a la capa de preparació i l'oli de tung com l'aglutinant a la capa pictòrica. A més, combinant les tècniques analítiques (FTIR, GC-MS i VMP) s'ha aconseguit la datació de les policromies analitzades.

Els tractaments d'intervenció d'obra pictòrica depenen de múltiples factors, tals com les propietats adherents / consolidants que es posen de manifest durant el tractament i seguidament, les propietats mecàniques (resistència mecànica, flexibilitat), hídriques (permeabilitat al vapor d'aigua i altres gasos) i l'estabilitat fisicoquímica un cop l'adhesiu / consolidant ha estat aplicat. A tot això, cal sumar altres aspectes com ara toxicitat, impacte mediambiental, cost econòmic i disponibilitat.

El present estudi, proposa un adhesiu / consolidant obtingut de la gelatina tècnica, i s'addiciona uns additius, el glicerol (plastificant) i la citronela (fungicida natural), per a la conservació i restauració de la decoració polícroma aplicada en diferents parts del complex arquitectònic del Temple Longshan a Lukang (segle XVIII, Taiwan).

Finalment, s'ha demostrat que l'addició de glicerol i oli de citronella millora les propietats físico-mecàniques i ralenteixen el procés d'envelliment de l'adhesiu / consolidant. A més, l'oli de citronella inhibeix la proliferació dels fongs *Aspergillus niger* (CECT-2088), *Chaetomium globosum* (CECT-2701), *Fusarium oxysporum* (CECT-

2154), *Mucor rouxii* (CECT-2655), *Penicillium chrysogenum* (CECT-2655) i *Trichoderma pseudokoningii*. (CECT-2937).

Parte de los resultados obtenidos se han presentado en las siguientes publicaciones:

ARTÍCULOS EN REVISTA DE INTERÉS CIENTÍFICO

Doménech-Carbó, M. T., Lee, Y., Osete-Cortina, L. and Martín-Rey, S. (2015), Influence of plasticizer and biocide on the functional properties of gelatin-based adhesives used in painting consolidation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29: 1774–1795. doi:10.1080/01694243.2014.975999

Doménech, A., Doménech-Carbó, M. T., Lee, Y. and Osete-Cortina, L. (2012), Potential Application of Voltammetry of Microparticles for Dating Porcine Blood-based Binding Media used in Taiwanese Architectural Polychromies. *Chem. Asian J.*, 7: 2268–2273. doi: 10.1002/asia.201200157

Martín-Rey, S.; Lee, Y.; Domenech-Carbo, MT. (2011). Evaluación del empleo de biocidas naturales en mezclas adhesivas de base proteica. *Arché.* (6):273-278. ISSN: 1887-3960

ACTAS DE CONGRESOS

EMERGE 2014. Jornadas de Investigación Emergente en Conservación y Restauración de Patrimonio.

Lee, Y., Doménech-Carbó, M.T., Osete-Cortina L. y Yusá-Marco, D. J. 799-806. Caracterización químico-analítica de los materiales aplicados en la techumbre artesonado del Templo Longshan (Lukang, Taiwán).

DOI: <http://dx.doi.org/10.4995/EMERGE2014.2014.539>

ISBN: 978-84-9048-317-6 (versión impresa)

ICA-2013. Innovaciones Científicas en Adhesión.

Doménech-Carbó, M.T., Lee, Y., Martin-Rey, S. y Osete-Cortina, L. 81-84.
Evaluación del comportamiento mecánico de consolidantes pictóricos
proteicos modificados. ISBN: 978-84-940379-3-1

EURADH2014. The European Adhesion Conference. Alicante

Lee, Y.; Doménech-Carbó, M. T.y Martín-Rey, S. 2014. Adhesion
parameters in protein adhesives stabilized by natural biocides on
paintings consolidation treatments.

Para mi familia

AGRADECIMIENTOS

Mi sincero agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible la realización de esta tesis doctoral. Especialmente a mi directora, la catedrática María Teresa Doménech Carbó por la paciencia y el gran esfuerzo que me ha mostrado en todo momento. A mis codirectoras, doctora Susana Martín Rey y doctora Dolores Julia Yusá Marco por sus apoyos y consejos. A la Delegación del Templo Longshan de Lukang (鹿港龍山寺) y a la Asociación de Artistas y Artesanos de Taiwán (中華民國傳統匠師協會) por promover y colaborar a lo largo de esta investigación.

Gracias a Laura Osete por su ayuda técnica y sabios consejos.

Gracias a Cristina Robles por su atención y experiencias con los materiales y técnicas aplicadas en la conservación y restauración.

Gracias a mis compañeros del laboratorio, Annette y Jorge, por todos los momentos geniales que hemos compartido.

A mi familia, a quienes nunca podré agradecer lo suficientemente por vuestro apoyo incondicional y sobre todo por aguantarme en todo momento, sin vosotros no hubiera llegado.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. Motivación | 7 |
| 2. Objetivos | 15 |
| 3. Plan de trabajo | 19 |
| 4. Contextualización del Templo Longshan de Lukang | 23 |
| 4.1. El contexto histórico de Taiwán | 25 |
| 4.1.1. El origen | |
| 4.1.2. Época colonial Holandesa-Española (1624 - 1662) | |
| 4.1.3. Época Ming Zhén (1662 - 1683) | |
| 4.1.4. Época Dinastía Qing (1683 - 1895) | |
| 4.1.5. La República de Taiwán (República de Formosa)(24 Mayo 1895 - 6 Junio 1895) | |
| 4.1.6. El Período Colonial Japonés (1895 - 1945) | |
| 4.1.7. Período de la República China (1945 -) | |
| 4.2. El desarrollo histórico del Templo | 58 |
| 4.2.1. Fundación del templo y traslado a su ubicación actual | |
| 4.2.2. Periodo Qianlong | |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 4.2.3. | Periodo Daoguang | |
| 4.2.4. | Periodo Xianfeng | |
| 4.2.5. | Periodo colonial japonés | |
| 4.2.6. | Periodo República de China | |
| 4.3. | El arte arquitectónico del templo budista-Templo Longshan | 70 |
| 4.3.1. | La estructura de un templo | |
| 4.3.2. | El templo Longshan de Lukang | |
| 4.3.2.1. | San-men (山門 Entrada al monte) | |
| 4.3.2.2. | Antesala de cinco puertas (五門 Entrada Principal) o Sala de los Cuatro Reyes celestiales (天王殿) | |
| 4.3.2.3. | Escenario | |
| 4.3.2.4. | Bai-dian (拜殿 Antesala-altar del palacio principal) y galerías (迴, 廂房 habitaciones secundarias) | |
| 4.3.2.5. | Tzen-dien 正殿 Palacio Principal o Salón de Mahāvīra o Mahāvīra Hall 大雄寶殿) | |
| 4.3.2.6. | Jo-dien (後殿 Palacio Secundario) | |
| 4.3.3. | Las policromías del templo | |
| 4.4. | La técnica de preparación de las policromías arquitectónicas | 105 |
| 4.4.1. | Técnica tradicional en China | |
| 4.4.2. | Materiales de la policromía tradicional en China | |
| 4.4.2.1. | Aceite de tung crudo | |
| 4.4.2.2. | Harinas de trigo | |
| 4.4.2.3. | Lechada de cal | |
| 4.4.2.4. | Sangre | |
| 4.4.2.5. | <i>Yoo Man</i> (油滿 pasta de harina, aceite de tung cocido y lechada de cal) | |
| 4.4.2.6. | <i>Huei Yoo</i> (灰油 mortero de sangre, | |

| | | |
|------------|---|------------|
| | Yoo Man y polvo de ladrillo) | |
| 4.4.3. | Técnica de policromía tradicional en Taiwán | |
| 4.4.3.1. | Materiales utilizados según la tradición oral entre los talleres. | |
| 4.4.3.1.1. | Capa de preparación | |
| 4.4.3.1.2. | El soporte de madera | |
| 4.4.3.1.3. | Película pictórica | |
| 4.5. | Bibliografía | 127 |
| 5. | Experimental | 137 |
| 5.1. | Caracterización químico-analítica de las policromías | 139 |
| 5.1.1. | Antecedentes | |
| 5.1.2. | Materiales y métodos | |
| 5.1.2.1. | Descripción de muestras | |
| 5.1.2.2. | Materiales de referencias | |
| 5.1.2.3. | Instrumentación | |
| 5.1.2.3.1. | Microscopía óptica | |
| 5.1.2.3.2. | Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR – ATR) | |
| 5.1.2.3.3. | Microscopía electrónica de barrido/Espectrometría de rayos X por dispersión de energías (SEM/EDX) | |
| 5.1.2.3.4. | Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) | |
| 5.1.2.3.5. | Voltamperometría de micropartículas (VMP) | |
| 5.1.3. | Resultados y discusión | |
| 5.1.3.1. | Pigmentos y cargas | |
| 5.1.3.2. | Aglutinante | |
| 5.1.3.2.1. | Espectroscopía <i>FTIR</i> | |
| 5.1.3.2.2. | Cromatografía de gases-espectrometría de masas | |
| 5.1.3.2.3. | Voltamperometría de micropartículas | |
| 5.1.3.2.4. | Métodos de datación | |

| | | |
|-------------|---|------------|
| 5.1.4. | Bibliografía | |
| 5.2. | Estado de conservación de las policromías | 325 |
| 5.2.1. | Descripción de alteraciones | |
| 5.2.1.1. | Agrietamientos y formación de redes de craquelados | |
| 5.2.1.2. | Efecto de los agentes medioambientales y antropogénicos | |
| 5.2.2. | Sumario de alteraciones identificadas en las policromías del templo Longshan | |
| 5.3. | Selección del tratamiento de consolidación | 342 |
| 5.3.1. | Consideraciones preliminares | |
| 5.3.2. | Antecedentes | |
| 5.3.3. | Adhesión y consolidación | |
| 5.3.3.1. | Mecanismos generales de adhesión | |
| 5.3.3.2. | Factores determinantes de una buena adhesión | |
| 5.3.3.3. | Clasificación de adhesivos/consolidantes | |
| 5.3.3.4. | Composición de productos adhesivos/consolidantes de uso en restauración pictórica | |
| 5.3.3.4.1. | Polímeros base utilizados en la restauración de patrimonio | |
| 5.3.3.4.2. | Gelatina | |
| 5.3.3.4.3. | Plastificantes | |
| 5.3.3.4.4. | Glicerol | |
| 5.3.3.4.5. | Biocidas naturales | |
| 5.3.3.4.6. | Aceite de citronela | |
| 5.3.4. | Composición del adhesivo/consolidante | |
| 5.3.4.1. | Componentes del adhesivo/consolidante | |
| 5.3.4.2. | Dosificación de componentes | |
| 5.3.4.2.1. | Ensayos preliminares | |
| 5.3.5. | Bibliografía | |

5.4. Caracterización del consolidante

408

- 5.4.1. Antecedentes
- 5.4.2. Materiales y métodos
 - 5.4.2.1. Preparación de las probetas
 - 5.4.2.2. Instrumentación
 - 5.4.2.2.1. Envejecimiento acelerado por exposición a la radiación UV
 - 5.4.2.2.2. Espectroscopía FTIR
 - 5.4.2.2.3. Espectrofotometría UV-Vis
 - 5.4.2.2.4. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)
 - 5.4.2.2.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)
 - 5.4.2.2.6. Ensayo de tracción
 - 5.4.2.2.7. Ensayo de permeabilidad al vapor de agua (WVP)
 - 5.4.2.2.8. Ensayo de determinación del contenido en agua (WC)
 - 5.4.2.2.9. Ensayo de solubilidad en agua (WS)
 - 5.4.2.2.10. Ensayo de inoculación y cultivo de microorganismos
- 5.4.3. Resultados y discusión
 - 5.4.3.1. Modificación de propiedades de la gelatina asociada al plastificante
 - 5.4.3.1.1. FTIR
 - 5.4.3.1.2. GC-MS
 - 5.4.3.1.3. Espectrofotometría UV-Vis
 - 5.4.3.1.4. AFM
 - 5.4.3.1.5. Ensayos mecánicos
 - 5.4.3.1.6. Ensayo de permeabilidad al vapor de agua (WVP)
 - 5.4.3.1.7. Ensayo de determinación del contenido en agua (WC)
 - 5.4.3.1.8. Ensayo de solubilidad en agua (WS)
 - 5.4.3.1.9. Análisis de cultivos microbiológicos en las probetas de adhesivo/consolidante
- 5.4.4. Bibliografía

5.5. Evaluación de la eficiencia del tratamiento de consolidación

542

- 5.5.1. Antecedentes
- 5.5.2. Materiales y métodos

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.5.2.1. | Preparación de las probetas | |
| 5.5.2.2. | Instrumentación | |
| 5.5.2.2.1. | Ensayo de adhesión | |
| 5.5.2.2.2. | Ensayo de tracción | |
| 5.5.2.2.3. | WVP | |
| 5.5.2.2.4. | FTIR | |
| 5.5.2.2.5. | Inoculación y cultivo de microorganismos | |
| 5.5.3. | Resultados y discusión | |
| 5.5.3.1. | Ensayo de tracción | |
| 5.5.3.2. | Ensayo de fuerza de adherencia de la capa de preparación | |
| 5.5.3.3. | WVP | |
| 5.5.3.4. | Espectroscopía FTIR | |
| 5.5.3.5. | Ensayo de inoculación y cultivo de microorganismos | |
| 5.5.4. | Bibliografía | |
| 5.6. | Ensayos de consolidación <i>in situ</i> | 626 |
| 5.6.1. | Introducción | |
| 5.6.2. | Materiales y métodos | |
| 5.6.2.1. | Instrumentación | |
| 5.6.2.1.1. | Microscopía óptica | |
| 5.6.2.1.2. | Microscopía de fuerza atómica- Nanoindentación (AFM) | |
| 5.6.3. | Resultados y discusión | |
| 5.6.3.1. | Microscopía óptica | |
| 5.6.3.2. | Microscopía de fuerza atómica-nanoindentación | |
| 6. | Conclusiones | 645 |
| 7. | Anexos | 651 |



MOTIVACIÓN

1. MOTIVACIÓN

El patrimonio arquitectónico de Taiwán constituye una interesante combinación de un estilo propio local y diversos estilos procedentes del sur del continente asiático. Los bienes patrimoniales más comunes son templos y casas particulares, y sus materiales de construcción son ladrillos, tierra, cal y madera. El policromado de la madera de artonados y puertas así como la pintura mural constituyeron prácticas decorativas muy extendidas en los templos, las cuales se han mantenido hasta nuestros días, de modo que este legado artístico, que dejaron los maestros en el arte de la policromía tradicional, se ha convertido en uno de los patrimonios culturales más importante de Taiwán. La principal finalidad de esta decoración era demostrar respecto a los dioses a la vez que se resaltaba la riqueza y el estatus social del propietario, si bien, todo esto también llevaba aparejada una mejora de la protección de la madera.

Tradicionalmente los templos se renuevan cada década, es decir, se vuelven a decorar completamente, de modo que las decoraciones originales no suelen conservarse. Pese a que en Taiwán, desde hace varios años, se ha promovido notablemente la restauración de su patrimonio inmueble, raramente se acomete la restauración de las policromías dado que los arquitectos habitualmente anteponen la resolución de los problemas estructurales del edificio a la mejora del estado de conservación de la decoración. Por otra parte, la restauración de la policromía no es un área de conocimiento que domina, ni el arquitecto ni la empresa constructora, por lo que ellos traspasan el trabajo al maestro en el arte de la policromía tradicional que es un artista especializado que carece de formación en restauración. El resultado final es una “obra propia” que escasamente respeta el original, lo cual es la causa de que la mayoría de las policromías tradicionales aparezcan severamente modificadas tras la intervención.

En este contexto general se enmarca el proyecto de intervención en el Templo Longshan de Lukang (鹿港龍山寺) promovido por la Asociación de Artistas y Artesanos de Taiwán (中華

民國傳統匠師協會). Este proyecto se inicia en el año 2008 con el establecimiento de un proyecto de colaboración entre dicha institución y el Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València en el que se plantea como objetivo primordial promover el estudio y conocimiento de la técnica de policromía tradicional taiwanesa, establecer el estado de conservación de las policromías del templo y, a partir del mismo, desarrollar un plan integral de conservación-restauración de las policromías.

La presente tesis doctoral constituye una primera fase de este proyecto de colaboración internacional que engloba todo el conjunto de estudios, investigaciones y trabajo de campo llevado a cabo para recuperar la técnica tradicional de policromado de madera a partir de la escasa documentación escrita y de la rica tradición oral conservada en unos pocos talleres de Taiwán, establecer el estado de conservación de las policromías y desarrollar estrategias de intervención a partir de tratamientos y materiales específicos que cumplan las premisas básicas de máxima protección del monumento, reversibilidad y respeto al medio ambiente. Dada la gran cantidad de decoración polícroma existente en el Templo de Lukang, este proyecto de tesis doctoral se circunscribe a una zona concreta del templo, “El Escenario”, que alberga un conjunto de artesonados polícromos de extraordinario valor artístico. De modo que los conocimientos adquiridos y técnicas desarrolladas se puedan extrapolar al resto de recintos y ornamentaciones polícromas del templo.

Personalmente tengo una gran vinculación emotiva con el Templo que es una auténtica exposición artística en el corazón de la ciudad de Lukang, considerada la cuna de la cultura de Taiwán y centro de peregrinación religiosa y cultural en este país. El templo además forma parte de la herencia cultural que me dejaron mis antepasados quienes participaron en las decoraciones escultóricas desde 1831. Este templo es un lugar en el que han tenido lugar muchas vivencias de mi infancia y juventud, y este edificio constituye

un recuerdo de mi abuelo Lee Songling (李松林 1907–1998) (Figura 1.1), gran maestro en el arte de la escultura de madera, quién hizo las decoraciones arquitectónicas (1938) de la entrada principal de las cinco puertas (Wu-men, 五門), la antesala (Bai Dian, 拜殿) y el sagrario del palacio central, el sagrario y las puertas-biombo en el palacio secundario. Tradicionalmente los gremios de la talla de madera solo trabajaban las decoraciones arquitectónicas de los templos, o casas particulares. Sin embargo, mi abuelo otorgó un papel importante a este oficio, de modo que la escultura tradicional pasó a ser una obra en sí misma dejando de ser un oficio auxiliar de decoración arquitectónica. Entre 1958 y 1960 lideró la restauración de las tallas de maderas del palacio secundario del Templo. También modernizó la técnica tradicional. Trabajó y fue muy amigo del maestro en el arte de la policromía Guo, Xinlin (郭新林 1898-1973) (Figura 1.2) quién realizó las pinturas policromas del Templo.



Figura 1.1.- Maestro Lee, Songling y sus obras destacadas. Imagen superior izquierda, trabajando en una figura de la diosa Kuaning. La imagen derecha, *Jia Zih Si Nian* (甲子熙年) es su obra más representativa la cual introdujo una nueva función a la técnica tradicional.

La imagen inferior, Salón dorada y plateada (金銀廳), decoración de biombo en una casa particular. Foto cedida por la cortesía de 龔顯森.



Figura 1.2.- Imagen del Maestro de policromía, Guo, Xinlin. (Foto retomada del libro: Chen (2004) *El Templo Longshang de Lukang*. 照片來源: 許蒼澤攝, 陳仕賢 (2004) 龍山廳唎-鹿港龍山寺).

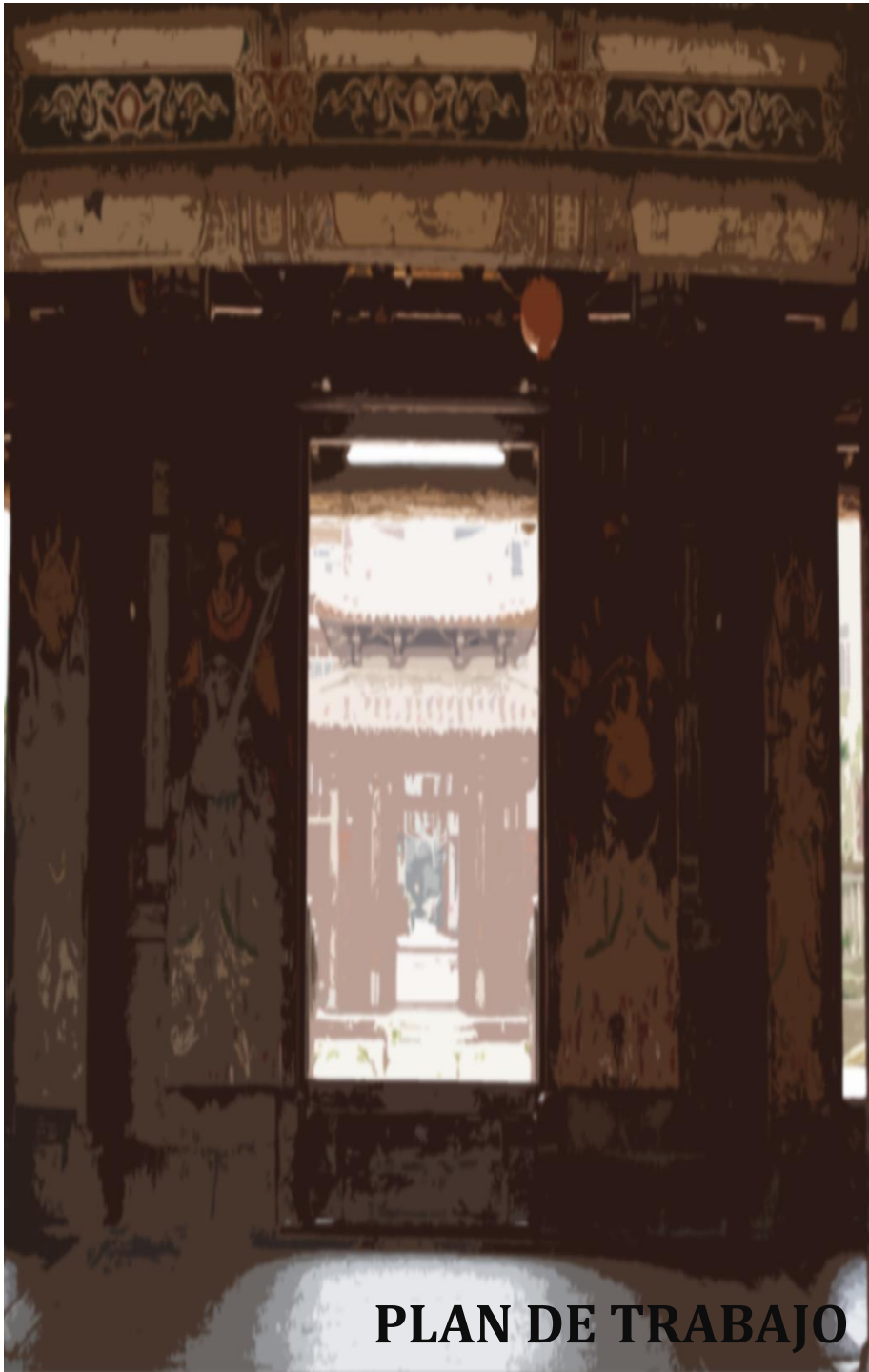


OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

1. Identificar los materiales y la técnica de ejecución de las diferentes decoraciones policromas aplicadas sucesivamente y que aun se conservan en el Templo Longshan de Lukang. En particular, en la techumbre del Escenario, las puertas de la Entrada Principal y la viga y la columna del Palacio Principal.
2. Identificar las principales alteraciones que han sufrido las policromías del Templo Longshan de Lukang.
3. Desarrollar técnicas de evaluación del grado de alteración y de datación basándose en los cambios observados en la composición química de la materia proteica presente en las pinturas.
4. Preparar materiales de referencia a partir del estudio analítico llevado a cabo y según la “receta” tradicional transmitida oralmente de generación en generación en los talleres artesanales de Taiwán.
5. Desarrollar un nuevo producto que simultáneamente actúe de manera eficiente como adhesivo/consolidante y como biocida y que sea inocuo tanto para el medio ambiente como para la salud del conservador.
6. Caracterizar las principales propiedades físico-químicas y la eficiencia biocida del nuevo adhesivo/consolidante/biocida mediante una serie de ensayos de laboratorio.
7. Evaluar la eficiencia del nuevo producto desarrollado tanto en su aplicación como adhesivo/consolidante como en su aplicación como biocida mediante una serie de ensayos de laboratorio.

8. Evaluar la eficiencia del tratamiento de conservación de las policromías del Templo Longshan de Lukang con el nuevo adhesivo/consolidante/biocida mediante ensayos *in situ* de consolidación/adhesión y control de los mismos mediante técnicas microinvasivas.



PLAN DE TRABAJO

3. PLAN DE TRABAJO

La presente investigación se ha desarrollado en cuatro diferentes fases tal y como se ilustra en el diagrama de flujo de la Figura 3.1.

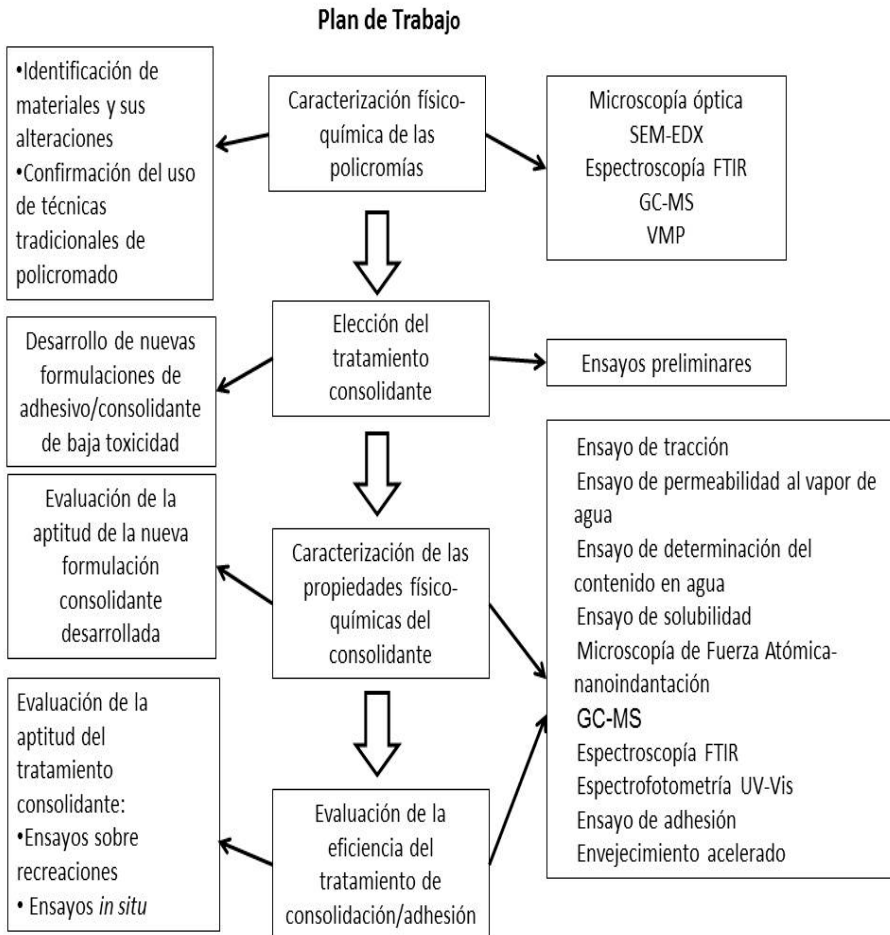


Figura 3.1.- Diagrama de flujo mostrando las diferentes fases desarrolladas en la tesis doctoral.

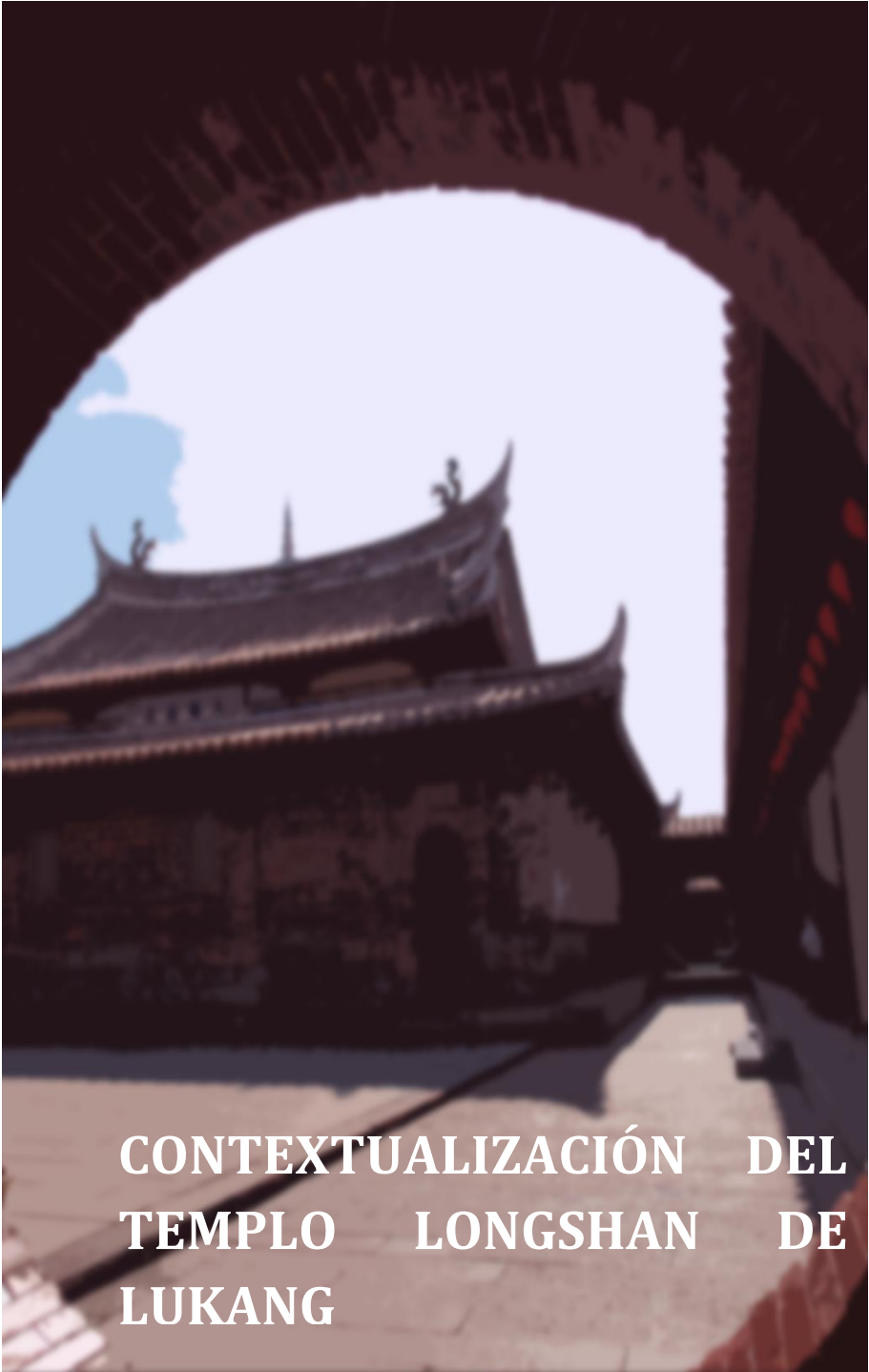
En una primera fase se ha realizado la caracterización completa de los materiales integrantes de las policromías del templo

Longshan de Lukang. Asimismo se ha confirmado la utilización de técnicas tradicionales de policromado, las cuales incluyen el uso de sangre como aglutinante de las preparaciones pictóricas y el uso de aceite de tung como aglutinante de pigmentos. Para lograr este propósito se han efectuado análisis químicos siguiendo una estrategia multitécnica que incluye metodologías analíticas micro-invasivas y micro-destructivas.

En la segunda fase del proyecto de tesis se ha seleccionado un producto consolidante de baja toxicidad y de probada eficiencia en intervenciones sobre obra pictórica: la gelatina técnica. Este consolidante se ha formulado específicamente mediante la adición de un plastificante de baja toxicidad (glicerol) para adecuarlo a las características de las policromías sobre las que se va a aplicar. El producto consolidante se ha mejorado incorporando un biocida de baja toxicidad: el aceite de citronela.

En la fase tercera se ha evaluado la aptitud de la formulación consolidante propuesta. Al requisito básico de cumplimiento de unas propiedades físico-mecánicas, ópticas y químicas básicas que se consiguen mediante la adición del plastificante, se añade la exigencia de compatibilidad entre este último y el biocida. La aplicación de todo un conjunto de ensayos y técnicas instrumentales ha permitido demostrar la excelencia del producto desarrollado. La estabilidad química y mecánica frente a los agentes medioambientales de deterioro y, en particular, frente a la luz, se ha evaluado también mediante ensayos de envejecimiento acelerado.

La cuarta fase del proyecto se ha dirigido a la evaluación de la eficacia de este producto como consolidante/adhesivo de policromías. A tal fin, la formulación consolidante desarrollada se ha aplicado, en primer lugar, sobre probetas preparadas recreando los materiales y estratos de las policromías originales y, en segundo lugar, se ha efectuado una serie de ensayos *in situ* sobre las policromías originales del templo. Finalmente se han efectuado ensayos micro-invasivos sobre las policromías consolidadas con el propósito de evaluar la eficiencia del tratamiento consolidante.



CONTEXTUALIZACIÓN DEL
TEMPLO LONGSHAN DE
LUKANG

4. CONTEXTUALIZACIÓN DEL TEMPLO LONGSHAN DE LUKANG

4.1. CONTEXTO HISTÓRICO DE TAIWÁN

La isla de Taiwán ha estado originalmente poblada por pueblos de origen malayo-polinesio. Fueron los portugueses los primeros europeos en llegar a Taiwán en 1582, quienes bautizaron la isla con el nombre de *Ilha Formosa* (e Isla Hermosa por los españoles) [Borao 2007; Wu 2000].

A partir del siglo XVI, Taiwán se convirtió en una escala habitual de los barcos de pescadores, de los piratas, y de individuos chinos procedentes de Fujian (福建) que comerciaban y emigraban ilegalmente hacia el sur, siguiendo una ruta que pasaba por la bahía de Amoy (Xiamen 廈門), Quanzhou (泉州), Zhangzhou (漳州), y bajaba por Luzón (Filipinas) y Borneo hasta llegar a Java y los estrechos de Sumatra [Purcell 1951; Ollé y Wills 1993; Ptak 1998] (Figura 4.1.1). A partir del siglo XVII la isla fue ocupada, sucesivamente, por holandeses, españoles, chinos y japoneses.

A principios del siglo XVII (cronológicamente en China corresponde a la dinastía Ming) se produce un periodo de bloqueo en el que el comercio con los países exteriores estaba prohibido, Las fuerzas holandesas se enfrentaron al Imperio Ming en las Islas Pescadores (actual, Penghu 澎湖), que eran territorio chino, y ambas partes llegaron un pacto por el que los holandeses se establecieron en Taiwán mientras que el imperio Ming abría las puertas de su mercado a la Compañía Holandesa de las Indias Orientales [Davidson 2005].

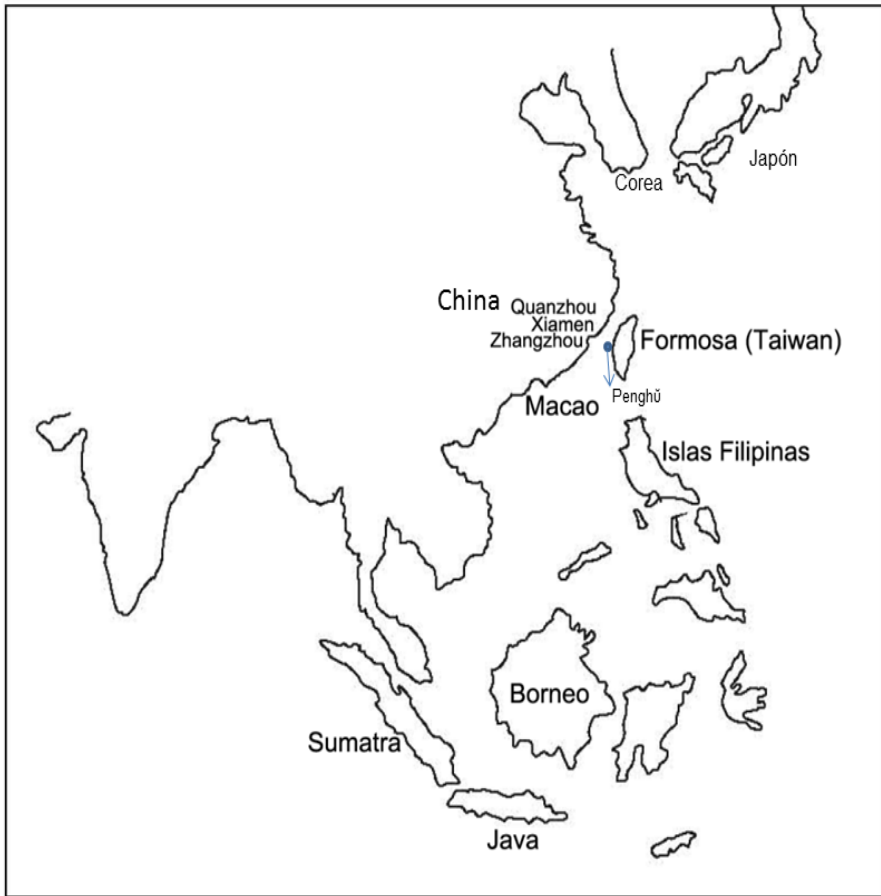


Figura 4.1.1.- Situación geográfica de Taiwán (*Ilha Formosa* S. XVI).

Durante 1622 – 1662, los holandeses ocuparon la parte sur de Taiwán (Tayouan, actual Llanura Jianan, Tainan 台南 y Taidong 台東) y lograron el control de amplias zonas costeras, desde donde mantenían contactos comerciales con China y Japón. Mientras, los españoles, a partir de 1626, fundaron colonias en el norte de la isla (Quelang, el nombre actual es Jilong 基隆 y Tamsui 淡水). Sin embargo, esta dominación fue breve ya que fueron expulsado por los holandeses en 1642 [Borao 2007; Borao 2007; Chen 2005] (Figura 4.1.2).

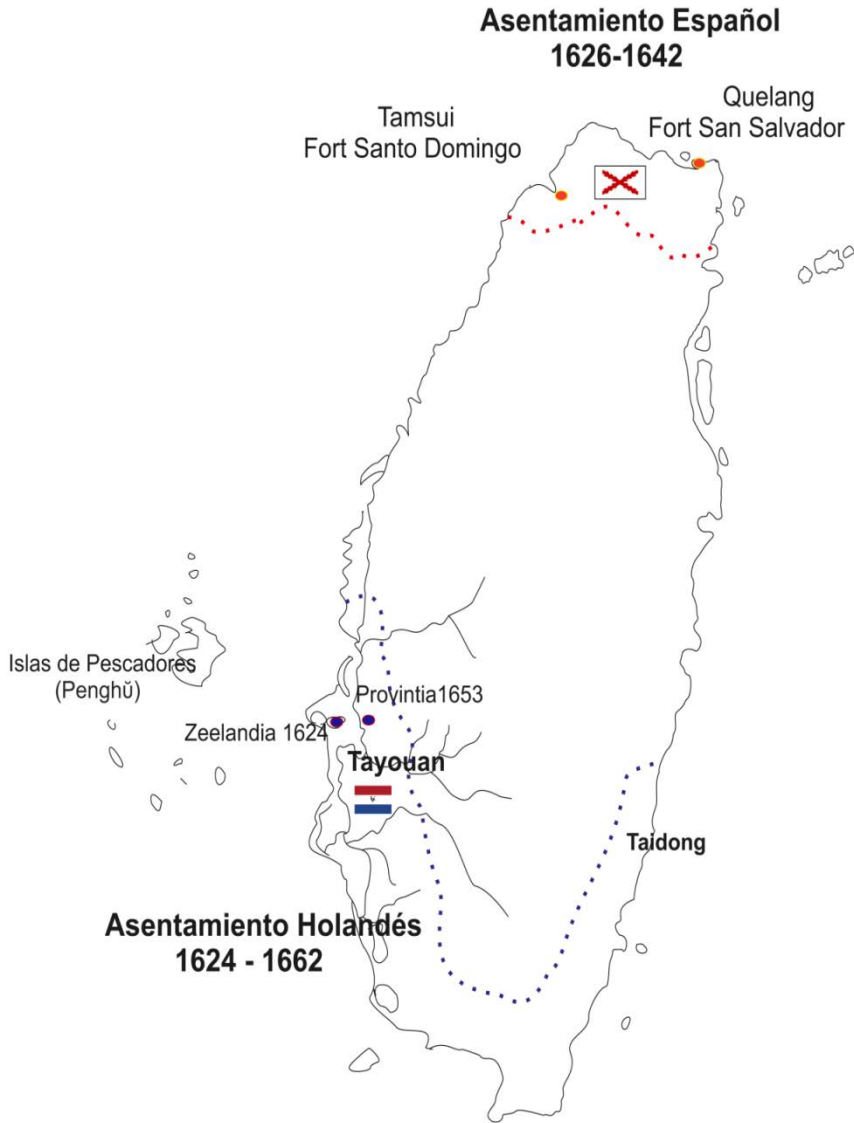


Figura 4.1.2.- Taiwán y los asentamientos holandeses (1624-1662) y español (1626 - 1642).

En 1644, en el continente Chino tuvo lugar un cambio dinástico con el levantamiento de la tribu *Jianzhou Nuzhen* (建州女真) de los manchúes, que vivía en el noreste de China continental que da lugar a un período de agitación en todo el sudeste asiático. En 1661 una flota naval capitaneada por un antiguo pirata leal a la dinastía Ming, que pertenecía a las comunidades mercantiles ilegales chinas lideradas por Zheng Cheng Gong (鄭成功, en Occidente conocido como Koxinga) es derrotado por los ejército de los manchúes y se ve obligado a huir hacia Taiwán donde logra expulsar a los ejércitos holandeses un año después. Los descendiente de Zhéng crearon el Reino independiente de Tungning (Dong Ning 東寧, época Ming Zhen 明鄭) [Ollé, Lio 1994; Borao 1997]. Estos monarcas intentaron durante dos décadas reconquistar la China continental y terminaron rindiéndose en 1683, de modo que Taiwán quedó en poder de China (periodo imperial Kansi 康熙) por primera vez [Wu 2000][¹].

En 1895, China tras perder la Primera Guerra Chino-japonesa, firmó el Tratado de Shimonoseki, y cedió Taiwán a Japón [Kiyoshi].

Desde el 1 de octubre de 1949, Taiwán ha sido el refugio del gobierno nacionalista chino del Kuomintang, el perdedor de la Guerra Civil China contra el Partido Comunista de China. Los responsables de este movimiento político huyeron del continente chino instalándose en la isla con el apoyo de los Estados Unidos. El gobierno chino del Kuomintang (國民黨) de Chang Kai Chek (蔣介石) se retiró a Taiwán atrayendo consigo a unos dos millones de chinos y en sólo dos años llevó a la bancarrota la economía de la isla y suprimió la autonomía que ésta llegó a tener durante la época colonial nipona, provocando protestas que terminaron con la masacre de unos 30,000 ciudadanos taiwaneses. De esta manera se eliminó toda resistencia, y la isla se convirtió en una base segura para su futura reconquista, un trampolín para volver al continente chino

¹ 《Dáchin Séjong Huandí Selú》 (Registro del Emperador Sejong de la dinastía Quing) “Taiwán, un local no pertenece a China desde tiempos antiguos, YO, excelentísima divinidad Emperador, le concedo formar mi territorio” 《大清世宗皇帝实录》：「台灣地方，自古未屬中國，皇考聖略神威，取入版圖。」

[Su 1986; Meisner 1964; Lee 1997; Shackleton 1999]. Un resumen de los principales acontecimientos históricos de este período se muestra en la Figura 4.1.3.

4.1.1. El origen

Los pobladores originales de la isla de Taiwan son aborígenes malayo-polinesios que llevan habitando la isla desde hace miles de años. Aunque una vez fueron los principales pobladores de la isla, actualmente estos aborígenes se han convertido en la minoría.

Estos nativos pertenecen a diferentes razas. Existen nueve tribus predominantes: Atayal, Saisiyat, Tsou, Bunun, Rukai, Paiwan, Ami, Puyuma, Yami, y también están otras minoritarias tales como la Ketagalan, Luilang, Kavalan, Taokas, Pazeh Papora, Babuza, Hoanya, y Siraya, que comunmente son llamadas “aborígenes llanuras” (*Ping Pu Tsu*) [Henrietta 2001; Wang 2001; Shigeru 1989; Li 2008]. Cada una de ellas tiene sus idiomas y costumbres propias, y constituyen sociedades únicas e independientes.

Debido a que los aborígenes estaban muy divididos en grupos raciales no fueron capaces de establecer un reino unido y poco a poco fueron convirtiéndose en una minoría por los invasores extranjeros (holandeses, españoles, chinos (Han Jen 漢人) y los japoneses). Los aborígenes *Ping Pu Tsu*, fueron asimilados por los colonos Han Jên a través de los matrimonios mixtos, hoy en día son casi indistinguibles de los Han Jen [Li 2008; Kiyoshi].

El nombre de “Taiwán” tiene su origen en la palabra “*Taioan*”. Los aborígenes Siraya que habitaban en las cercanías de Tainan llamaban a los forasteros y los visitantes “*Taian*” o “*Tayan*” (para ellos, los forasteros eran sólo algunos visitantes “pasando por”). Este término evolucionó a “*Taioan*”. Posteriormente, los inmigrantes Han y japoneses (aplican diferentes caracteres Han y Kanji), aplicaron este nombre a la propia isla. Entre los años 1573 y 1620, el gobierno

Ming comenzó a llamar a la isla "Taiwán", y los holandeses también utilizaron el nombre "Taioan" en sus documentos [Shigeru 1989; Li 2008].

4.1.2. Época colonial Holandesa-Española (1624 - 1662)

En el siglo XVI, la isla seguía habitada por la población nativa y sólo había un pequeño número de inmigrantes hán (漢) que provenían de China. Esta situación cambia en el siglo XVII con la presencia simultánea de los poderes coloniales, holandés (1624 - 1662) y español (1626 - 1642). No obstante, la dominación española fue menos relevante comparada con la holandesa, ya que la Isla Formosa era una prolongación de Filipinas y su ocupación meramente estratégica ya que la presencia holandesa en Taiwán suponía una amenaza para los intereses comerciales españoles en Filipinas [Borao-Mateo 2002; Blair y Robertson]. En cambio, en la concepción colonial holandesa, definida por el denominado estilo "Hinterland", las colonias equivalen a un fondo de ingreso que proporciona rentabilidad comercial. [Borao-Mateo 2007]

Con el fin de romper el bloqueo comercial holandés contra Manila, el 7 de mayo de 1626 la expedición de Antonio Carreño Valdés, enviado por el capitán general de las Filipinas Fernando de Silva, desembarca en el norte de la isla evitando los holandeses que se hallaban asentados en el sur y construye el *Fuerte San Salvador* en la pequeña isla Jilong (actualmente Heping) (Figura 4.1.4) y el puerto de *La Santísima Trinidad* (actualmente Keelung) en la bahía de Jilong. En 1629 se edifica otro fuerte llamado Santo Domingo (actualmente se llama *Gong Mao Cheng* (紅毛城), que significa "la gente pelirroja" o Fuerte de Antonio) en la localidad Tamsui (Figura 4.1.5 y 4.1.6), cerca de la actual Taipei [Álvarez 2006; Chen 2005]. Aunque los españoles controlaron con éxito el norte de Taiwán, no pudieron establecer comercio con China y Japón. Los suministros que traían de Manila fueron a menudo perdidos por los tifones, los constantes enfrentamientos con los aborígenes y los holandeses, y numerosas

epidemias como la malaria. En consecuencia, en 1637 el gobernador de Filipinas Sebastián Hurtado de Corcuera decidió reducir la fuerza militar en el norte de Taiwán para reducir gastos, de modo que ordenó destruir el Fuerte de Santo Domingo (Tamsui) [Chen 2005] y únicamente dejó en Taiwán un pequeño sistema defensivo y una base de avanzada para el comercio. Con el debilitamiento de las fuerzas españolas la flota holandesa avanzó hacia el norte en el verano de 1642, y tomó Keelung, poniendo fin a la presencia española en Taiwán. Con la retirada de las fuerzas españolas, el control holandés sobre Taiwán se extendió a la práctica totalidad de la isla [Aduarte 1963; Andrade 2008].

Los españoles han dejado una influencia significativa en la historia cultural de Taiwán. Con el propósito de propagar el catolicismo a los residentes, al igual que los holandeses que propagaron el cristianismo en el sur, los españoles editaron el "*Diccionario Tamsui*". Asimismo, los misioneros llevaron a cabo un importante servicio médico a la población con el tratamiento de la malaria y la enseñanza de la ciencia médica occidental, etc.

En 1602 los holandeses constituyen la Compañía Neerlandesa de las Indias Orientales que se caracteriza por el comercio monopolizado de los recursos naturales de sus colonias. Tras el pacto con el imperio Ming, los holandeses se retiraron de la Isla de Los Pescadores (Penhu) y se trasladaron a Taiwán, porque esta última se encuentra en un punto estratégico de la ruta comercial del este de Asia, permitiendo el monopolio del comercio con China y Japón.

CONTEXTUALIZACIÓN DEL TEMPLO LONGSHAN DE LUKANG
4.1. Contexto Histórico De Taiwán

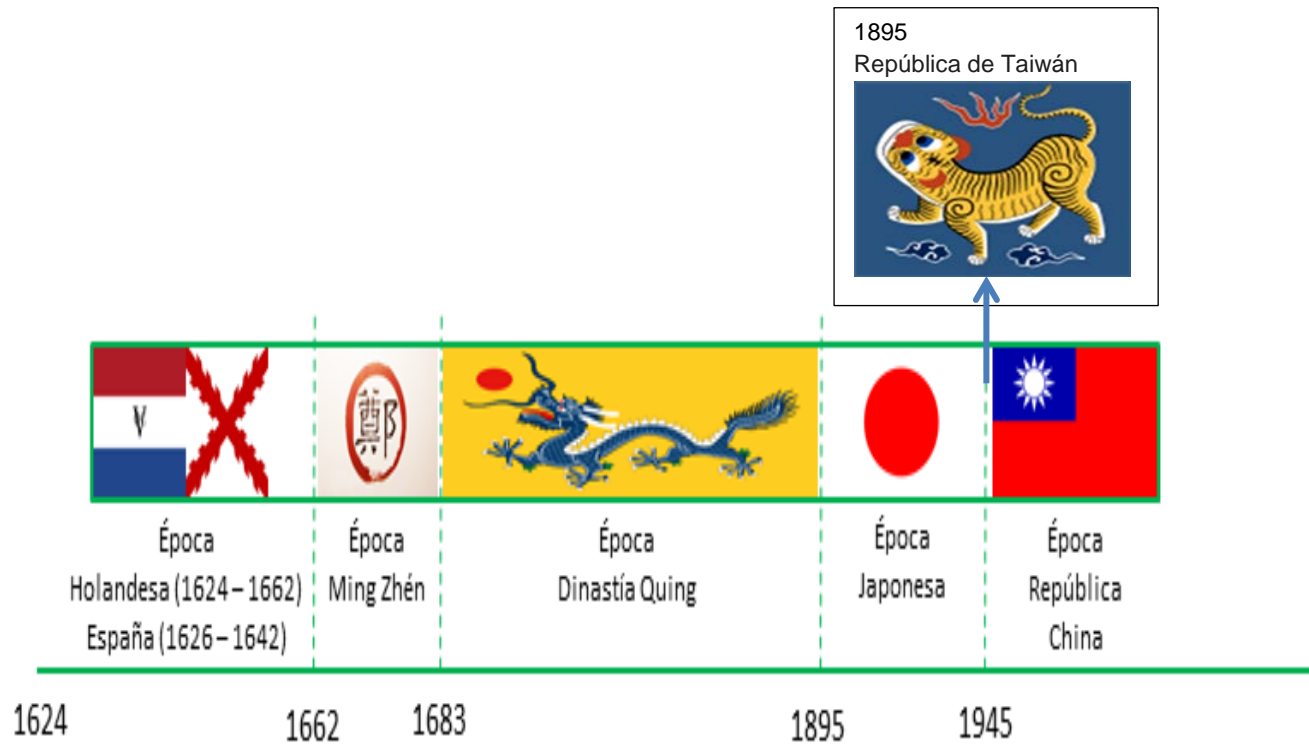


Figura 4.1.3. - Cronología de la historia de Taiwán.



Figura 4.1.4.- Fuerte San Salvador en la isla Jilong (Heping). Dibujo basado en el mapa realizado por Pedro de Vera (Colección del Archivo General de Indias, Sevilla).



Figura 4.1.5.- *Gong Mao Cheng* (紅毛城). El Fuerte de Santo Domingo originalmente era de madera, en 1636, fue destruido por un grupo de aborígenes sublevados por las altas tasas que cobraba el gobernador español. En 1637 el jefe de cargo en Tamsui, Franciso Hernández ordenó la reconstrucción del Fuerte con materiales pétreos. Una vez terminada la construcción, el Gobernador de Filipinas Sebastián Hurtado de Corcuera decidió retirar la base militar de Tamsui, y ordenó la destrucción del Fuerte. En 1644, los holandeses llevaron materiales de construcción y artesanos desde su base en Tainan y construyeron un nuevo fuerte llamado Fuerte Antonio (*Gong Mao Cheng*). (Foto de: Asimonlee en wikipedia).

El 26 de agosto 1624 desembarcaron en el sur de Taiwan, cerca de la actual ciudad de Tainan. Inmediatamente, comenzaron a construir Fuerte Zeelandia en la actual An-ping (安平) (Figura 4.1.6), que tardó ocho años en completarse. En 1625, se inició la construcción del Fuerte Provincia (actual Chih-Kan-Lou 赤崁樓) (Figura 4.1.7). Ambas eran fortalezas militares, sin embargo, Fuerte Zeelandia se utilizó más para el comercio, y Fuerte Providencia se utilizó como vivienda y almacén [Andrade 2008; Blusse *et al.* 1986].

Desde el principio, los holandeses habían demostrado un gran interés en el desarrollo de Taiwán como una colonia empresarial. Los holandeses asignados a Taiwán eran unos dos mil de los cuales la mitad eran soldados [Borao-Mateo 2007]. Desde el primer momento, los holandeses habían sido preparados para enfrentarse a la resistencia de los aborígenes y los inmigrantes chinos, así como a los ataques de los portugueses, españoles e ingleses. Los cañones instalados en las fortalezas no sólo apuntaban a los posibles invasores del mar, sino también a los residentes locales. Sorprendentemente, los aborígenes y los inmigrantes no ofrecieron resistencia a la ocupación holandesa, sino que ayudaron a construir sus fortalezas. Paradojicamente, estas fortalezas fueron más tarde utilizadas para su propia opresión [Kiyoshi].

A través del *Registro Zeelandia* [2], podemos saber que las pieles y carnes de ciervo y azúcar eran los mayores productos de exportación de Taiwán. Los nombres de las poblaciones dan constancia de ello, como es el caso de Lukang (鹿港) que significa “El puerto de ciervos”.

² De *Dagregisters van het Kasteel Zeelandia, 1629 – 1662*. Son datos históricos de la época colonial holandesa en Taiwán. Principalmente son registros de las actividades holandesas en Taiwán. El texto está escrito en holandés del siglo XVII. Está transcrito por Blusse, J. L., M. E. van Opstall, Yung-ho Ts'ao, Shu-sheng Chiang, y W. Milde en 1986. Consta de un total de cuatro libros.

CONTEXTUALIZACIÓN DEL TEMPLO LONGSHAN DE LUKANG
4.1. Contexto Histórico De Taiwán



Figura 4.1.6.- Fuerte Zeelandia. A) Acurela de Fuerte Zeelandia después de 1624 en la isla de Formosa. La imagen incluye una leyenda que identifica edificios gubernamentales, mercados, barrios etc. (Colección del Museo Zeeuws, Países Bajos.), B) vista de pájaro de Fuerte Zeelandia y la residencia del responsable máximo (1653). Pintada por Johannes Vingboons (Colección Archivo Nacional de Haya, Países Bajos.), C) Lámina de Hubert Clerget (1875) (*The Straits of Malacca, Indo-China and China or, Ten years' travels, adventures, and residence abroad*) y D) Maqueta reproducción de Fuerte Zeelandia. (Foto de Koika, Wikipedia.)

CONTEXTUALIZACIÓN DEL TEMPLO LONGSHAN DE LUKANG
4.1. Contexto Histórico De Taiwán



Figura 4.1.7.- Resto arqueológico del Fuerte Provincia en Chih-Kan-Lou (赤崁樓) (Foto de Wikipedia).

4.1.3. Época Ming Zhén (1662 – 1683)

Mientras los holandeses gobernaban en Taiwán, la dinastía Ming en China estaba amenazada por el creciente poder de los manchúes (滿州). En 1636 los manchúes, subyugaron a Corea, crearon su nombre dinástico "Gran Ching", y amenazaron con sustituir al emperador Ming como gobernante de China. En 1628, el emperador Ming Sze Tsung contó con la ayuda de Zheng Zhi Long (鄭芝龍), un pirata que operaba desde Taiwán, para reconstruir las fuerzas armadas afines al emperador y la economía de China. Su hijo Zheng Cheng Gong (鄭成功, Koxinga) concentró sus tropas en Taiwán que pasó a ser base de operaciones para recuperar la China continental para la dinastía Ming.

En 1661 la flota de Koxinga desembarcó en Luerhmen (鹿耳門) [Fan 2001] [3] (Figura 4.1.8). Un año después los holandeses firmaron el pacto de paz con Koxinga y se marcharon de Taiwán. La realeza Zheng se estableció en Taiwán como un gobierno en el exilio, cuyo objetivo final era restaurar la dinastía Ming en China. En 1662, a la edad de 39 años, Koxinga murió de paludismo. Su hijo, Zheng Jing (鄭經), le sucedió como gobernante de Taiwán.

Cuando la guerra entre el reino de Zheng y el Imperio Qing estaba en su peor momento, la guerra psicológica fue llevada al extremo. El Imperio Qing abrió una "casa de bienvenida" en Fu Jian (福建), y prometió empleos y libertad a los soldados que se rebelaran contra su monarca Zheng. A aquellos hombres que se hicieran la coleta de trenza tal como es la costumbre Qing (Figura 4.1.9), también les darían recompensas económicas. Como consecuencia de esto, no solamente los soldados de los campamentos, sino los altos funcionarios del gobierno Zheng empezaron a desertar. Esta estrategia demostró ser eficaz y aceleró la caída del reino de Zheng. El emperador Kang Xi (康熙 1662-1722), nombró a Shi Lang (施琅), quién desertó del ejército de Zheng, como comandante naval de Fu

³ El nombre de Luerhmen (鹿耳門) apareció en 1643 en "Registro Zeelandia" (*De Dagregisters van het Kasteel Zeelandia*) como "Lacquymoy".

Jian a cargo de asalto en Taiwán. En 1683, Zheng Ke Shuang (鄭克塽 nieto de Koxinga) fue entregado oficialmente. Él y todos sus ministros fueron obligados a llevar coletas de trenza para mostrar la sumisión al nuevo poder. Así se terminó con tres generaciones y veintitrés de la era Zheng en Taiwán. Una nueva era de la dinastía Qing había comenzado [Lio 1994; Wu 2000].

CONTEXTUALIZACIÓN DEL TEMPLO LONGSHAN DE LUKANG
4.1. Contexto Histórico De Taiwán

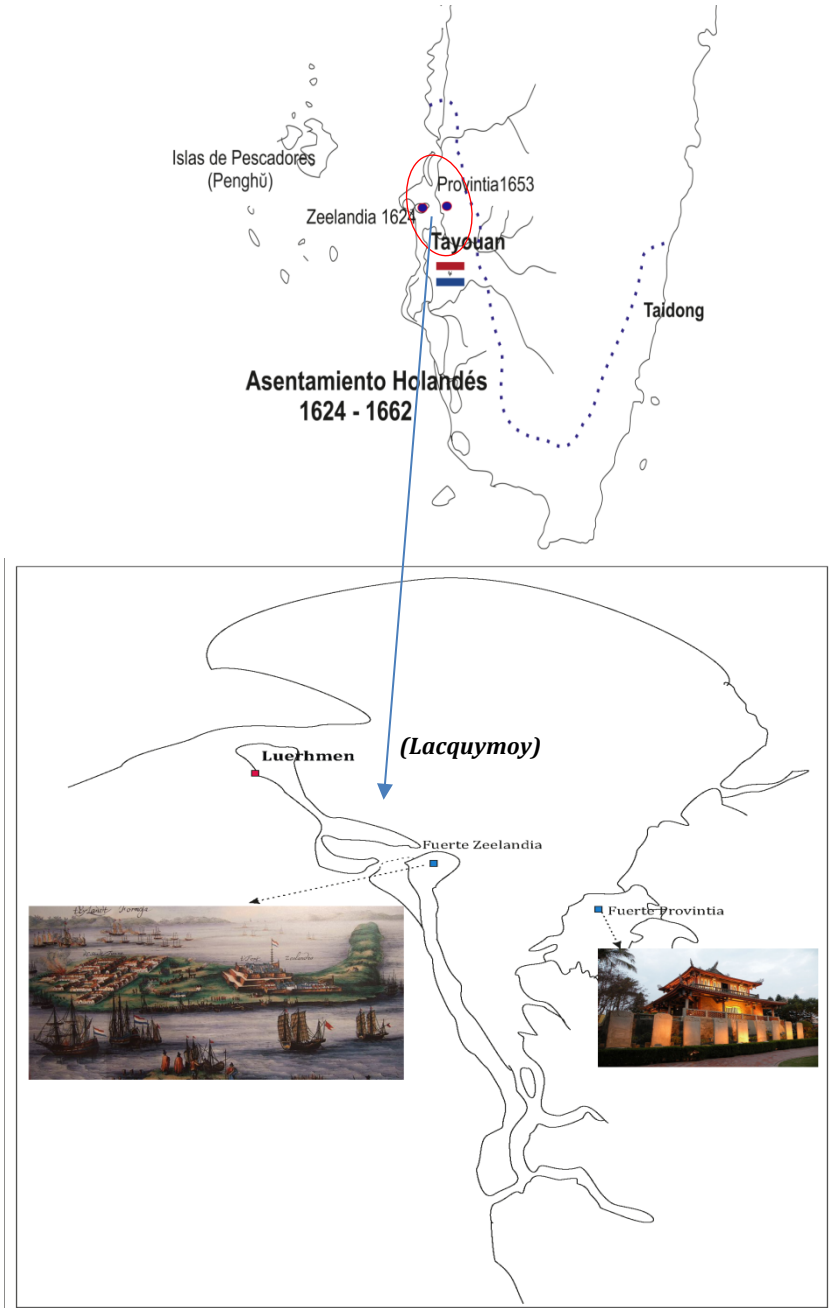


Figura 4.1.8.- Situación de Luerhmen, Fuerte Zeelandia y Fuerte Provincia

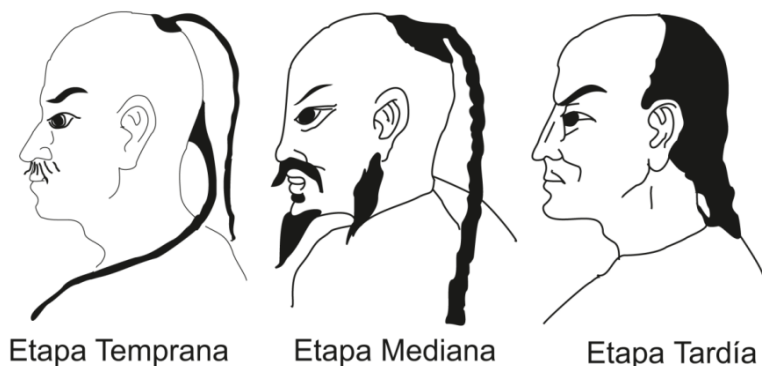


Figura 4.1.9.- Las Formas de la trenza durante la Dinastía Qing.

4.1.4. Época de la Dinastía Qing (1683 - 1895)

La dinastía Qing es la última monarquía absoluta en la historia de la China Imperial. Esta dinastía proviene de una tribu (Jianzhou Nuzhen) que vivía en el noreste de China continental. En 1616 la familia Aixinjueluo de la tribu Nuzhen terminó con la dinastía anterior y comenzó una nueva era. El periodo comprendido entre 1662 - 1790 constituye la época dorada de la dinastía Qing, caracterizada por un gran desarrollo social económico y territorial.

Aunque el régimen de Zheng fue destruido, la dinastía Qing no estaba muy entusiasmada con la incorporación de Taiwán al Imperio. Hubo diferentes opiniones en la corte Qing sobre si mantener o abandonar la isla de Taiwán. Para los que abogaban por el abandono:

“Taiwán no es más que una isla en el mar lejos de China, que desde hace mucho tiempo es un escondite de piratas, convictos escapados, desertores y rufianes, por lo tanto, no hay nada que ganar con retenerla. Por otro lado, las islas Peng Hu (islas de Pescadores) son un punto de apoyo militar importante, necesitan ser conservadas y utilizadas como base adelantada en el Este del Mar de China. En cuanto a los inmigrantes Han, que actualmente

viven en Taiwán, todos ellos deben ser enviados de vuelta a sus hogares en China. ” [Kiyoshi]

Shi Lang en su petición al Emperador Kang Xi, insistió en retener a Taiwán:

“Taiwán es un escudo natural para las cuatro provincias: Jiangsu, Zhejiang, del sureste de la China. Además, la tierra es fértil y abunda en productos agrícolas y recursos naturales. Así mismo, si abandonamos Taiwán, la política de traer los inmigrantes de vuelta a casa no es posible, ya que los inmigrantes huirían a las montañas y se agruparían con los aborígenes y los convictos que escaparon del continente y atacarían las regiones costeras de China. Esto causaría problemas en el futuro. Por otra parte, los holandeses pueden tratar de ocupar Taiwán de nuevo, y la seguridad de las islas Peng Hu se pondría en peligro.”[Kiyoshi]

El emperador Kang Xi aprobó la petición de Shi Lang, y el 27 de mayo de 1684, Taiwán se había convertido oficialmente en un territorio de la dinastía Qing. No obstante, la política básica de la Corte Qing respecto a Taiwán hizo hincapié en evitar que la isla se convirtiera en una guarida de piratas o la base para cualquier movimiento anti-gobierno. Con el fin de evitar que los funcionarios y soldados iniciasen una revuelta, sólo servirían durante tres años y una vez terminaban su estancia de servicio, eran trasladados de vuelta a China, y no se les permitía la visita ni la compañía de familiares durante su servicio en Taiwán [Shi 2007].

A pesar de que el paso del continente a Taiwán estaba permitido, sin embargo, se impusieron estrictiones:

- *“Aquellos que deseen ir a Taiwán, deben obtener un permiso de la autoridad local de su ciudad natal, y deben ser examinados y aprobados por las oficinas de mando militar de Taiwán-Amoi y la Guardia*

Costera de Taiwán. Polizones o contrabandistas serán severamente castigados.

- *A ninguna familia se le permite acompañar a los pasajeros a Taiwán. Para aquellos que ya están en Taiwán, está permitido que su familia se una a ellos.*
- *La región oriental de la provincia de Cantón es una guarida pirata conocida, los residentes de esta región habitualmente son ladrones, y por lo tanto, no se les permite viajar a Taiwán" [Kiyoshi].*

Pese a estas restricciones, el número de inmigrantes que entraba de contrabando a Taiwán aumentó día a día. Taiwán, abundante en tierra fértil, era un nuevo mundo para la gente de las provincias costeras del sudeste de China, especialmente la provincia de Fu Jian (福建). Para estos inmigrantes llegar a Taiwán con seguridad fue extremadamente difícil ya que había que recorrer las aguas agitadas por olas gigantescas del Estrecho de Taiwán. El Estrecho de Taiwán fue durante mucho tiempo conocido como el " *Hei Shui Gou* " (Zanja de agua negra, la corriente de *Kuroshio*, una corriente marina muy peligrosa cerca de las islas Peng Hu [Encyclopedia of taiwan]). La balada Hakka "Du Tai Bei Ge" (渡臺悲歌) es una descripción sobre la historia de los inmigrantes Hakka que intentaron cruzar el estrecho de Taiwán.

"...mueren seis, tres se quedan y uno se da media vuelta...".

De cada diez personas, seis de ellas morían en el intento de cruzar el estrecho de Taiwán, tres se quedaban en Taiwán, y una no soportaba el terreno hostil y volvía a China. Sin embargo, a pesar de las numerosas víctimas, los flujos de personas que se dirigían a Taiwán parecían no acabar nunca.

El gobierno Qing no se interesó por el desarrollo de Taiwán hasta 1874, tras un incidente en que los japoneses enviaron una expedición militar a Taiwán.

Durante la dinastía Qing, Lukang, por su proximidad a Fujian, se convirtió un importante puerto comercial. En el momento de mayor apogeo (1785 - 1845), la población de Lukang alcanzó 200.000 habitantes. Era la segunda ciudad más grande de Taiwán después de Tainan, incluso más grande que Bangka (la tercera mayor ciudad de la isla, ahora un distrito de Taipei).

Posteriormente, durante la época colonial nipona, a causa de la sedimentación del puerto y por la negativa de la ciudad a permitir el paso de ferrocarriles comenzó su decadencia comercial, lo que a su vez condujo a la caída de la economía de Lukang. No obstante, esta pérdida de poder económico ha tenido una consecuencia positiva ya que ha evitado, en buena medida, la demolición de muchos edificios históricos que, como resultado de la modernización a lo largo del siglo XX, se ha llevado a cabo en el resto la isla. De este modo una buena parte del centro histórico de Lukang se ha podido preservar hasta nuestros días [Ling 1993].

Durante el período de la ocupación japonesa, Lukang se llamaba la ciudad Rokkō (鹿港街), y se regía por el Distrito Shoka (彰化郡) de Taichu Prefecture [Yei 1997].

En 1795 (período de Qian long 乾隆), tuvo lugar la sublevación de Chen, Chou-chuan (陳周全), un noble fiel a la antigua dinastía Ming y contrario a la dinastía Qing, quien intentó conquistar al puerto de Lukang (鹿港) [Yang 2000].

Tras las dos Guerras del Opio (1839 - 1842 y 1856 - 1860), la dinastía Qing entró en un proceso irreversible de decadencia. A partir de 1856, tras ser derrotado el emperador Quin en la segunda Guerra del Opio, se firmó el *Tratado de Tian Jin*, por el que los puertos de Tamsui, Keelung, Anping (antigua Zeelandía) y Takao (actualmente Kaohsiung) se abrieron a Occidente, uno tras otro, y los misioneros occidentales pudieron propagar el cristianismo en Taiwán.

Durante la era holandesa, tuvo lugar la propagación del cristianismo en el sur de Taiwán, y en el norte, también hubo prácticas católicas introducidas por los españoles, pero todas las actividades religiosas occidentales se extinguieron cuando los holandeses fueron expulsados por el monarca Zheng. Después de la Guerra del Opio, se abrieron los puertos, la Iglesia Presbiteriana británica comenzó la propagación del cristianismo en 1865, y en 1872 la Iglesia Presbiteriana de Canadá inició su actividad de propagación del catolicismo y el cristianismo. Aunque el número de los creyentes no es comparable con el budismo y el taoísmo, la religión occidental ha influido significativamente en la cultura y en la sociedad de Taiwán.

Durante la época Guang Xu (光緒), tuvo lugar la derrota de de China en la Primera Guerra Sino-Japonesa (este conflicto se conoce comúnmente en China como la Guerra de Jiawu (甲午戰爭), 1 agosto 1894 - 17 abril 1895). Como resultado, el Imperio Chino cedió la isla de Taiwán a Japón. En 1911, comenzó una revolución, que desembocó en que los estados del sur declararon la independencia y en 1912 el último emperador, Aixinjuelo Pu Yi (愛新覺羅 溥儀) abdicó del trono.

En la siguiente tabla se presenta la cronología de la dinastía Qing:

Tabla 4.1.1.- Cronología de la dinastía Qing

| Dinastía Qing | | |
|-----------------------------|------------------------------------|------------------------|
| Nombre del Emperador | Nombre del periodo Imperial | Años de reinado |
| Nu Er Ha Chi 努爾哈赤 | Tian min 天命 | 1616 - 1626 |
| Hong Tai Ji 皇太極 | Tian tsong 天聰 | 1626 - 1636 |
| | Choung de 崇德 | 1636 - 1643 |
| Fu Lin 福臨 | Shun Zhi 順治 | 1643 - 1661 |
| Xuan Ye 玄燁 | Kang Xi 康熙 | 1661 - 1722 |
| Yin Zhen 胤禛 | Yong zhen 雍正 | 1722 - 1735 |
| Hong Li 弘曆 | Qian long 乾隆 | 1735 - 1795 |
| Yong Yan 顥琰 | Jia qing 嘉慶 | 1795 - 1820 |
| Min Ning 旻寧 | Dao quang 道光 | 1820 - 1850 |
| Yi Zhu 奕訢 | Xian feng 咸豐 | 1850 - 1861 |
| Zai Chun 載淳 | Tong zhi 同治 | 1861 - 1874 |
| Zai Tian 載活 | Guang Xu 光緒 | 1874 - 1908 |
| Pu Yi 溥儀 | Xuan tong 宣統 | 1908 - 1911 |

4.1.5. La República de Taiwán (República de Formosa)(24 Mayo 1895 - 6 Junio 1895)

El 1 de agosto de 1894 estalló la guerra entre China y Japón por el control de Corea (Guerra de Jiawu). A finales del mismo año, Kowashi Inoue (井上 毅 いのうえ こわし、), ex asesor del emperador (Emperador Meiji), presentó al primer ministro Hirobumi Ito (博文 伊藤), una carta en chino, al comentar:

“... todo el mundo sabe que hay que luchar por la soberanía de Corea, pero nadie sabe que Taiwán es aún más valiosa, merece la pena luchar.... Después de todo, Corea es incapaz de ser independiente.... Quien se convierta en su protector, podría ganar un buen nombre en la caballería, pero no hay ningún beneficio real, mientras que en el caso de Taiwán sí. Con Taiwán en posesión de Japón, podemos no sólo controlar los derechos de la navegación del Mar Amarillo, el Estrecho de Corea, así como el Mar de Japón; además, también es la puerta a la región del Lejano Oriente. Por otra parte, con la vinculación de las Islas Ryukyu (琉球) y Yaeyama (八重山諸島), podemos controlar el tráfico de barcos extranjeros. Si esta gran isla cae en otras manos, la paz de nuestras islas Okinawa (沖縄島) se verá alterada (Figura 4.1.10),... Si perdemos esta oportunidad, Taiwán seguramente caerá en posesión de algún país grande, o se convertirá en un país neutral y ya no será un lugar para contender” [Kiyoshi; Davidson1988].



Figura 4.1.10.- Situación estratégica de Taiwán en la carta de Kowashi Inoue primer ministro Hirobumi Ito.

El 17 de abril de 1895, se firmó el Tratado de Shimonoseki y China cedió las islas Taiwán y Penghu a Japón. El 19 de abril, el gobierno Qing notificó oficialmente la secesión de las islas. En la notificación, estaba escrito:

"La secesión de Taiwán es inevitable. Aunque Taiwán es importante, es menos importante si se compara con la capital de la nación. Además, es una isla en el mar, es imposible de defender, ...".

Los residentes de Taiwán cayeron en una profunda desesperación e indignación [Takekoshi 1907].

En ese contexto, el gobernador Tang Ching-sun (唐景崧) junto un grupo de altos oficiales y miembros de la aristocracia local proclamaron la república. El 24 de mayo de 1895 una traducción al inglés de su declaración de independencia fue enviada a todas las embajadas en la isla, seguida de una ceremonia al día siguiente. Al mismo tiempo, establecieron la bandera de "Tigre Amarillo" (imagen de un tigre amarillo sobre un fondo azul) como la bandera nacional y el sello *estatal con la inscripción "Sello de República Democracia"* (Figura 4. 1.11). De este modo, nació la primera república en Asia.

La declaración no se ha conservado en su versión original en chino, aunque si se tiene una versión en inglés de la que fue grabada por el corresponsal de guerra estadounidense James Wheeler Davidson, que estaba en Taipei cuando se expidió. La versión de Davidson dice lo siguiente:

"Official Declaration of Independence of the Republic of Formosa

The Japanese have affronted China by annexing our territory of Formosa, and the supplications of us, the People of Formosa, ...

.... Frequent conferences have been held with the Foreign Powers, who all aver that the People of Formosa must establish their independence before the Powers will assist them.

..., we have in Council determined to convert the whole island of Formosa into a Republican state, and that the administration of all our State affairs shall be organized and carried on by the deliberations and decisions of Officers publicly elected by us the People. ..., a man to have chief control, in whom authority shall center, and by whom the peace of our homesteads shall be assured—therefore, in view of the respect and admiration in which we have long held the Governor and Commander-in-Chief, Tang Ching Sung, we have in Council determined to raise him to the position of President of the Republic.” [Davidson 1903]



Figura 4.1.11.- Imagen de la bandera de República de Taiwán y el sello estatal. (Fuente de las imágenes: Jeff Dahl)

El fracaso de la independencia de Taiwán fue debido, por una parte, a la excesiva dependencia de la ayuda francesa. En el Tratado de Paz entre China y Japón, además de la cesión de Taiwán, también estaba incluida la cesión de la Península Liao-tung. Sin embargo, esta última no se realizó debido a la intervención de Rusia, Alemania y Francia. Esto hizo que las potencias europeas perdieran interés en la anexión de Taiwán a Japón y, en consecuencia, influyó en la pervivencia de la República Democrática de Taiwán. Por otra parte, la mala elección de los líderes fue determinante. Los burócratas Qing eran codiciosos, egoístas y deshonestos y Tang Ching-sun no fue una excepción. Después del Tratado de Paz de Shimonoseki, utilizó su cargo de gobernador para desviar 400,000 *liang* (兩) [4] de los fondos públicos a Shanghai, preparándose para escapar en caso de que fuera necesario. Poco después de que las tropas japonesas desembarcaron en Taiwán, Tang Ching-sun dejó Taipei el 4 de junio 1895 con el pretexto de inspeccionar la línea del frente, protegido por sus guardias de confianza, y huyó a Amoy (Xiamen 廈門), el 6 de junio.

Dos semanas después de la celebración de la independencia de la República Democrática los "taiwanés" habían comenzado oficialmente las actividades anti-japonesas [Huang 1993].

4.1.6. El Período Colonial Japonés (1895 - 1945)

En el contexto de la historia de Taiwán, 1895-1945 corresponde al Periodo colonial de Japón (o Dominio japonés). Los Emperadores de Japón durante este periodo son los siguientes: 1895-1912 Emperador Meiji (明治天皇), 1912-1926 Emperador Taisho (大正天皇) y 1926-1945 Emperador Showa (昭和天皇).

El resultado de la política del gobierno japonés fue la mejora de la economía, la industria, el empleo y la cultura. Sin embargo, el

⁴ Antigua unidad monetaria de China que equivalía a su peso en plata (aprox. 37,75 g).

dominio japonés de Taiwán también tuvo consecuencias negativas, como la represión militar de todo intento de resistencia. Durante el mandato de los tres primeros gobernadores, Motonori Kabayama, Taro Katsura y Maresuke Nogi, se puso especial énfasis en la lucha contra los héroes de la República de Taiwán los cuales más tarde fueron llamados los "bandidos". A medida que las normas japonesas se introducían en Taiwán, la resistencia de los residentes comenzó a intensificarse [Wu 2000].

Además del control de los movimientos resistentes dirigidos por los "bandidos", el idioma supuso otro problema. El gobierno japonés erróneamente supuso que todos los taiwaneses hablan el idioma chino (mandarín), por lo tanto, envió intérpretes de lengua china a Taiwán. Pero, casi todos los taiwaneses, incluidos los aborígenes, eran inmigrantes de Fukien y Hakka que no hablaban el idioma chino mandarín, por lo que algunos taiwaneses que dominaban bien el idioma chino tuvieron que ser contratado como asistente para trabajar con el intérprete japonés, y con el idioma chino. La "política de interpretación" como tal, no sólo era extremadamente ineficiente, sino que también creó malentendidos y distorsión de los hechos, dando lugar a todo tipo de confusiones [Wu 1990].

Durante los primeros años de administración nipona en Taiwán hubo constantes enfrentamientos entre la resistencia popular y el ejército nipón. En el artículo quinto del Tratado de Paz entre China y Japón, se lee:

"Los residentes que deciden cortar con Japón, pueden vender libremente todas sus propiedades y mudarse. A partir de la fecha de aprobación de este tratado, se les dará un período de dos años para ejecutar su decisión. Sin embargo, cuando el periodo mencionado expira, cualquier residente serán considerado como sujeto japonés..."

En el que se da a los residentes taiwaneses una libertad para elegir una de las dos opciones, si permanecer en Taiwán como un

ciudadano japonés y obtener la nacionalidad japonesa, o para vender todas sus propiedades y dejar Taiwán. Para facilitar la ocupación considera que lo mejor era no forzar a los disidentes a permanecer en Taiwán y permitir que sus ciudadanos se convirtieran libremente en ciudadanos japoneses [Huang *et al.* 2002].

Después de que expiró el período de elección de nacionalidad, la Oficina del Gobernador de Taiwán comenzó a restringir rigurosamente el tráfico entre Taiwán y China. Se le negó la solicitud de la corte Qing de establecer un consulado en Taiwán, y se hicieron esfuerzos para eliminar la influencia Qing en los residentes de Taiwán. Asimismo, consideró el uso del opio, el vendaje de los pies en las mujeres y el peinado de coletas como "Tres Malos Hábitos", arcaicos y poco saludables [Wu 1986] y decretó su prohibición.

A pesar de que en Japón practican la religión Sintoísta, el gobierno colonial promovió la religión budista existente, ya que consideró que con la religión podría facilitar la integración de los taiwaneses en la sociedad japonesa. Para ello, se modificaron los templos budistas de Taiwán combinando elementos de la cultura japonesa (Ksitigarbha). También construyeron templos budistas combinando el Taoísmo o el Confucianismo, una mezcla que aún se ve hoy en día.

El último período de ocupación japonesa de Taiwán comenzó con el estallido de la Segunda Guerra Chino-Japonesa en 1937 y terminó con la Segunda Guerra Mundial en 1945. Como resultado de ello, los primeros movimientos sociales fueron prohibidos y el gobierno colonial dedicó sus esfuerzos entre 1937 y 1940 a implantar plenamente el "Movimiento Kominka" (皇民化運動, *kominka undo*), una reforma global en las colonias japonesas, que incluía aprender el japonés, cantar canciones japonesas, vestir indumentarias japonesas y vivir en casas de estilo japonés. También inició la promoción del sintoísmo y limitó la práctica de otras religiones. De este modo, Taiwán se convirtió en un auténtico modelo de "colonia japonesa", mediante la asimilación del "espíritu japonés"

(大和魂, Yamatodamashī) y de la identidad japonesa en la sociedad taiwanesa. Con el surgimiento del militarismo en Japón en la segunda mitad de la década de 1930, el cargo de Gobernador General fue incorporado de nuevo en el estamento militar y Japón intensificó la utilización de los recursos materiales de Taiwán en sus campañas bélicas de la II Guerra Mundial, en particular desde 1941 hasta 1945 [Ching 2001; Huang *et al.* 2002].

Por otra parte, comenzó el desarrollo de los sistemas de riego y la construcción de embalses públicos para la promoción de la agricultura, y un buen método para desarrollar nuevas tierras de cultivo. Respecto a la salud pública, fundaron el Colegio de Medicina de Taiwán (1899) para la formación de médicos, y al mismo tiempo construyeron varios hospitales públicos en diferentes lugares. Entre 1899 – 1911 se creó una tras otras escuelas secundarias y escuelas de formación profesional.

No obstante, el gobierno japonés también promulgó una serie de leyes relacionadas con el desarrollo de la industria y con restricciones en la industria de minería, del azúcar y el alcanfor. Por una parte, la regularización de estas industrias causó la pérdida de los intereses de algunas personas, y por otra, limitó las inversiones de los taiwaneses en estas industrias. En consecuencia, provocó la insatisfacción general desencadenando incidentes como el de Lin Qi Po (林杞埔事件) que ocurrió en 1912, el cual fue organizado por los campesinos de la zona, debido a la imposición de los terrenos en Lin Qi (actual Zhu Shan, provincia de Nantou) que las autoridades japonesa habían expropiado y traspasado a la compañía japonesa “Papel Mitsubishi” [Yang 1988; Yang 2013].

Durante 1922 – 1937, la aparición del nuevo sistema, los nuevos conocimientos, nuevas ideas y nuevos valores de la vida fue mejorando la sociedad taiwanesa. Esta floreciente época dorada de la colonia japonesa alcanzó su punto máximo con la Expo de Taiwán. Con la expansión de las líneas ferroviarias, aumentó la producción de arroz, azúcar, y la popularización de los servicios de correos y

telecomunicaciones. El progreso se manifestó en el crecimiento de la población, la educación universal, y la construcción de un sistema sanitario moderno. Además, el crecimiento económico no solamente favoreció la estabilidad social y el apoyo social hacia el gobernador, sino que también promovió la política liberal que en posteriormente se celebraron las primeras elecciones en Taiwán [Wu1990].

En Taiwán no se conocía el concepto del arte occidental hasta que Japón, a través del sistema educativo, introdujo la pintura occidental y la pintura japonesa. De este modo se sentó las bases para el futuro desarrollo del arte occidental en Taiwán [Lu 1998]. Se crearon divisiones de la Asociación Cultural de Taiwán (Asociación de Literatura y Arte de Taiwán, Nueva Literatura Taiwanesa...etc.) que había hecho grandes contribuciones a la sociedad, con la difusión de la cultura y el conocimiento al pueblo. Sus actividades comenzaron con la publicación del Boletín No.1 del periódico "Taiwán Minbao" (台灣民報) en el que se publicó un artículo escrito por el doctor Chiang Wei Swei (蔣渭水) [Chuang 2000] titulado: "*La instrucción clínica de Taiwán*".

Según el artículo, Taiwán se encontraba en las siguientes circunstancias:

"... Originarios: Fujian (福建), provincia de China. Presente: Oficina del Gobernador de Taiwán..."; "La condición del paciente: la moral corrupta, supersticioso, conocimiento superficial, poco viril, y perezoso"; "El diagnóstico: un niño de mente débil de la cultura mundial por la falta de alimentación del conocimiento"; "tratamiento: suministro de nutrición de conocimiento" [Fundación Cultural de Chiang Wei Swei].

La Asociación Cultural de Taiwán también asumió el papel de suministrador de "alimento del conocimiento" a los taiwaneses y desarrolló diversas actividades culturales.

Tras la derrota japonesa en la Segunda Guerra Mundial, el 15 de octubre de 1945, numerosos taiwaneses pensaban que la oportunidad para que Taiwán se convierta en independiente había llegado. No obstante, las potencias aliadas vencedoras en la Segunda Guerra Mundial habían decidido que Taiwán sería devuelta a China, tal como se había acordado en las declaraciones de El Cairo en noviembre de 1943 y de Potsdam en julio de 1945 [Potsdam Conference]. Es lamentable que los taiwaneses no pudieran decidir su propio destino, y esto será uno de los factores de la oposición de muchos taiwaneses a la República de China.

4.1.7. Período de la República China (1945 -)

Después de 50 años de dominio colonial por Japón, tras el fin de la Segunda Guerra Mundial (1945), y a pesar del hecho de que no hubo un acuerdo internacional sobre el nuevo estatus de Taiwán, El gobierno chino del Kuomintang (國民黨) de Chang Kai Chek (蔣介石) rebautizó con rapidez a Taiwán como " Taiwán, la provincia de China". Taiwán fue traspasada al control administrativo del gobierno de la República de China, quienes huyeron del continente chino tras la victoria de los comunistas en el continente chino en el 1949, (毛澤東) y la proclamación por Mao Zedong de la nueva República Popular China [Hsueh 2009].

En 1945 el régimen del Kuomintang cortó todas las relaciones entre Taiwán y Japón. Desde entonces, la economía de Taiwán estuvo vinculada a la economía china. La economía china en ese momento, estaba debilitada después de la guerra chino-japonesa seguida de la guerra civil entre Kuomintang y los comunistas chinos. El arroz y el azúcar, que se habían exportado a Japón hasta ese momento, se redirijieron a China. Provocando una subida de precio en los productos de primera necesidad en Taiwán.

Por otra parte, el régimen del Kuomintang reemplazó el *yen* nipón por el *yuan* como moneda de Taiwán, aplicó un sistema de tipo de interés fijo entre yuanes y la moneda China, que dejó el *yuan* a un

precio exageradamente bajo lo que generó una gran inflación amenazando el medio de vida de los ciudadanos taiwaneses. A principios de 1946, menos de seis meses después de la ocupación china, la economía de Taiwán ya estaba en una situación catastrófica.

A todo lo anterior se sumó la falta de disciplina a causa de los robos y la morosidad de los soldados del Kuomintang y la corrupción y la codicia de los funcionarios del Kuomintang, a través del monopolio y la Oficina de Comercio específico (tabaco, alcohol, suministros de la vida cotidiana, etc.). También hay que tener en cuenta las diferencias culturales y lingüísticas, los “Wai Sheng Ren” (外省人, o “Tang Shan Ren”, los recién llegado de China) tenían un mejor estatus social y un trato desigual en el empleo y el disfrute de los recursos. Ello generaba todo tipo de discriminación contra el pueblo de Taiwán. El **Incidente del 28 de febrero** (二二八事件) o la **Masacre del 28 de febrero** constituyó un levantamiento en Taiwán que fue brutalmente reprimido por el gobierno chino del Kuomintang. En él murieron 30.000 civiles [Kerr 1992; Shackleton 1998; Wu 2005; Lee 1997].

El país quedó oficialmente bajo el control del régimen dictatorial de Chang Kai Chek. La situación se suavizó después de la muerte de Chiang Kai-shek en 1975. Su hijo, Chiang Ching-kuo (蔣經國), quién heredó la presidencia, levantó la ley marcial en 1987, a lo cual siguió la liberalización y la democratización de Taiwán [Lee 2000].

4.2. EL DESARROLLO HISTÓRICO DEL TEMPLO

En Taiwán existe un total de cinco Templos Longshan (Templo de la montaña del Dragón) (Figura 4.2.1), situados en Danshui (淡水) (Figura 4.2.2), Wanghua (萬華) (Figura 4.2.3), Lukang, Tainan (台南) (Figura 4.2.4) y Fensan (鳳山) (Figura 4.2.5).

De todos ellos el templo de Lukang es el más antiguo y el que, por consiguiente, ha tenido una evolución más larga y con mayor número de intervenciones. Seguidamente se describe el desarrollo y cambios más relevantes sufridos por el monumento.

El Templo Longshan de Lukang es un templo budista dedicado a la diosa Guanyin (Diosa de la Misericordia) en el cual se combina la tradición de la creencia religiosa, la tradición de la cultura local y el patrimonio arquitectónico.

Construido 1786 ha sido objeto de sucesivas intervenciones de las cuales no siempre ha quedado constancia documental y las cuales han estado inevitablemente condicionadas por el contexto socio-político existente en el momento histórico en el que se llevó a cabo cada una de ellas.

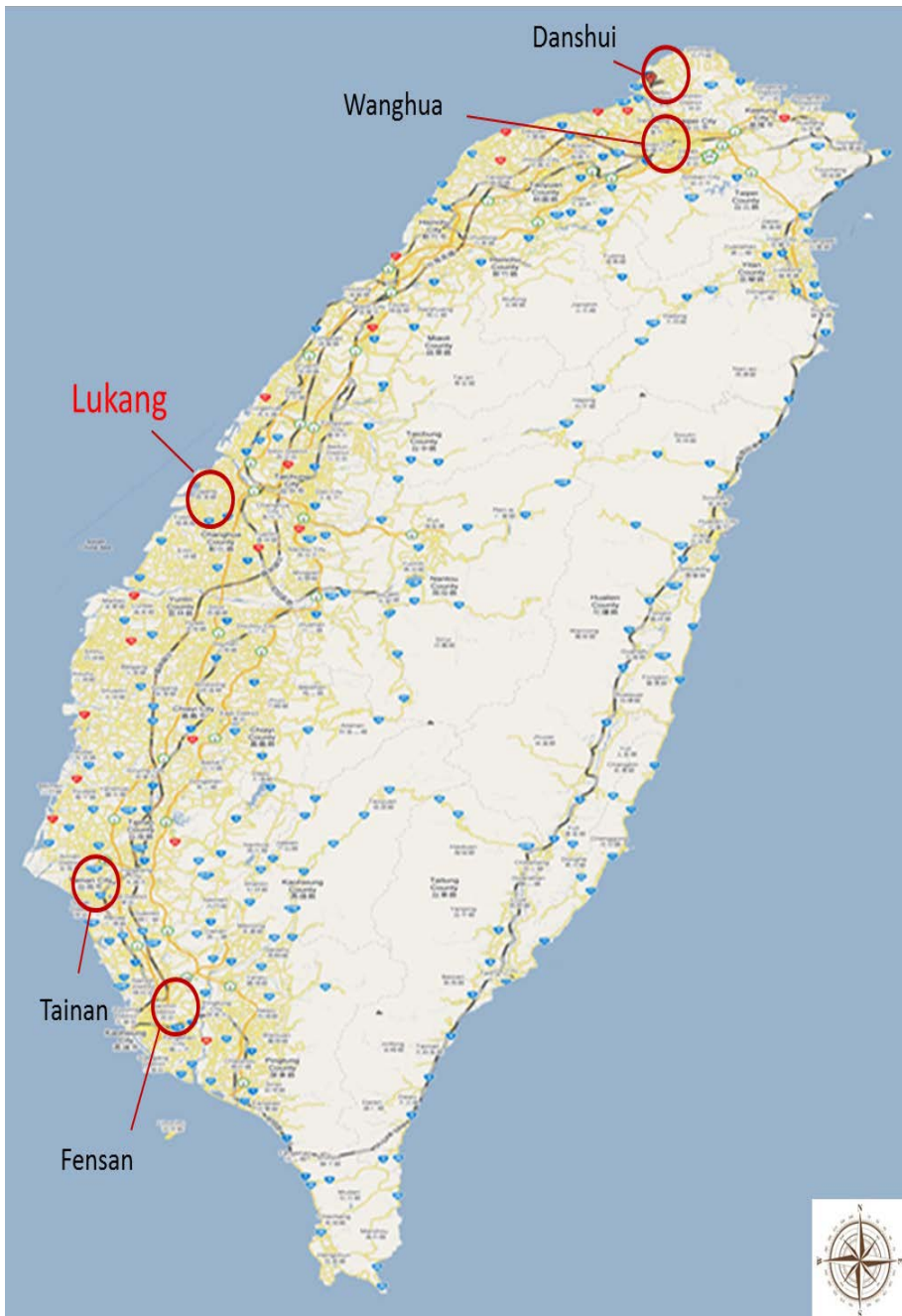


Figura 4.2.1.- Los cinco Templos Longshan, sitados en Danshui, Wanghua, Lukang, Tainan y Fensan.

CONTEXTUALIZACIÓN DEL TEMPLO LONGSHAN DE LUKANG
4.2. El Desarrollo Histórico Del Templo



Figura 4.2.2.- Foto del Templo Longshan de Tamsui (淡水龍山寺, Fuente de la imagen: Bureau of Cultural Heritage, Ministry of Culture, Taiwan.)

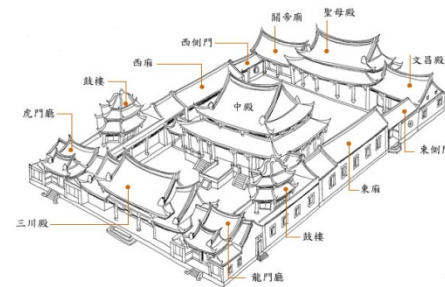


Figura 4.2.3.- Foto del Templo Longshan de Mongjia (艋舺龍山寺, Fuente de la imagen: página web oficial del Templo Longshan de Mongjia)



Figura 4.2.4.- Foto del Templo Longshan de Tainan. El templo original de la época Yong zhen (雍正1722-1735) no se ha conservado. (台南龍山寺, Fuente de la imagen: Wikipedia)

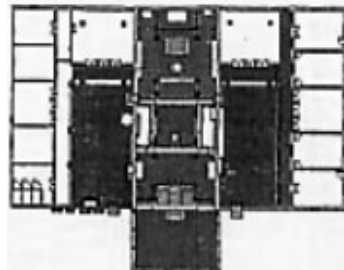


Figura 4.2.5.- Foto del Templo Longshan de Fenshan (鳳山龍山寺, Fuente de la imagen: Bureau of Cultural Heritage, Ministry of Culture, Taiwan.)

4.2.1. Fundación del templo y traslado a su ubicación actual

En el Templo Longshan de Lukang, fueron los inmigrantes de Quanzhou (Figura 4.2.6) quienes trajeron la estatua de Guanyin (Diosa de la Misericordia) y construyeron un pequeño templo en la zona del Viejo canal de Lukang que antiguamente era un terraplén.

De la fundación del primitivo templo hoy en día sólo se conserva una estela con escritura incisa en el lugar donde inicialmente estuvo ubicado. Dicha inscripción reza “*Om Mani Padme Hum*” que indica, en acuerdo con las antiguas escrituras, que el templo se fundó entre los años 1646 – 1661.

En 1784, Lukang se convirtió en el segundo puerto oficial más importante de Taiwán que comunicaba con China. Entre ambos estados había un gran movimiento de comercio que atraía a numerosos inmigrantes. Esta creciente actividad comercial permitió que el templo Longshan también fuese creciendo e incrementase el número de fieles, de modo que el aforo del templo se quedó pequeño. Debido a ello, en 1786 los gremios de comerciantes más importantes de Lukang, decidieron trasladarlo a su actual ubicación en la parte sur de la ciudad que, en aquella época, estaba lejos del foco de las actividades mercantiles. Se eligió este lugar más apartado para que los monjes budistas pudieran ejercitarse en la práctica de la meditación hacia la perfección.

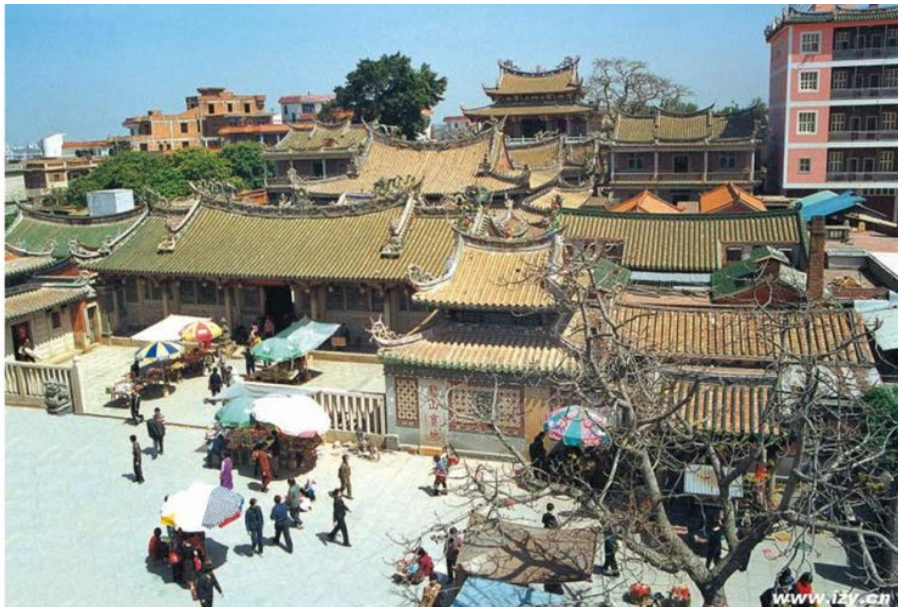


Figura 4.2.6.- Foto del Templo Longshan de Anhai (安海龍山寺, Fuente de la imagen: wikipedia)

4.2.2. Periodo Qian long

El 9 de Agosto de 1792 hubo un gran terremoto en la zona central de la isla de Taiwán, en el cual murieron más de seiscientas personas y hubo una gran pérdida de bienes materiales incluyendo el Templo. Entre las familias ilustres locales recaudaron el capital necesario y organizaron el proyecto para la restauración del templo.

El proceso de intervención, coincidió con la sublevación de Chen Chou chüan en 1795, un noble fiel a la antigua dinastía Ming en contra de la dinastía Qing, quien intentó conquistar el puerto de Lukang (鹿港), lo que hizo que la obra estuviera paralizada durante el tiempo que duró la revuelta [Yei 1997].

No hay documentación que indiquen la fecha de finalización, pero la pareja de leones de piedra situada en el jardín, en los que consta la fecha de 1798, hace suponer que la intervención concluyó dicho año. El templo de esta etapa está compuesto por un edificio con antesala y dos estanques de agua, uno delante del templo y otro detrás.

4.2.3 Periodo Daoguang

Tres décadas después de la primera restauración, el tejado, las vigas, las columnas, las paredes, etc., presentaban deterioros. En 1829 los gremios y las familias ilustres de Lukang organizaron una nueva reconstrucción. La intervención comenzó en septiembre y finalizó en febrero de 1831. Para esta restauración se contrató maestros de China continental. En esta intervención se asentó la estructura del conjunto arquitectónico actual, que incluye el *San-men* (Entrada al monte), la Antesala de cinco puertas (entrada principal), el Escenario, el Palacio Principal y el Palacio Secundario [1].

4.2.4 Periodo Xianfeng

El 8 de Noviembre de 1848, una vez más, tuvo lugar otro gran terremoto en la zona centro de la ciudad. Lukang fue uno de los lugares más afectados de la isla ya que hubo más de un millar de

¹ Estela Epigráfica 《重修鹿港龍山寺記》 《泉廈郊商船戶捐題緣金》

víctimas mortales. Nuevamente, muchos templos de Lukang tuvieron que reconstruirse y hoy en día se puede encontrar todas estas intervenciones documentadas en las estelas de cada templo.

Debido al creciente desarrollo comercial entre Lukang y la costa sureste de China, esta ciudad continuó siendo un puerto comercial importante de Taiwán lo que permitió una nueva ampliación del templo. En el año 1852 se añadieron una antesala (altar exterior) y un par de columnas de piedra en forma de dragón (Figura 4.2.7) (La obra duró seis años).

La ampliación obedecía al notable incremento en el número de fieles que visitaban el templo, que hizo necesaria esta nueva estructura, por seguridad (abundante uso de incienso, que forma parte del rito religioso), y también para facilitar la circulación de tantas personas por el interior del Templo.



Figura 4.2.7.- Las dos columnas de Dragón situadas en la antesala (1852).
(Fuente de las fotos: 鹿港龍山寺官網 Web oficial de Lukang Long Shan Temple).

4.2.5 Periodo colonial japonés

Durante 1894 tiene lugar una confrontación bélica entre China y Japón. Los ejércitos Chinos perdieron esta guerra y Taiwán se convirtió en colonia japonesa pasando el templo a ser ocupado por las tropas del ejército que acamparon en el mismo. En febrero de 1897 los japoneses fundaron una escuela dentro del recinto del Templo junto a las zonas acuarteladas. Dos años después, en 1898, el palacio secundario se destinó a lugar de predicación japonesa, y por ello la tropa japonesa que, en aquel momento, estaba acampada en el Templo se retiró.

En 1903 se cambió el nombre al templo que dejó de denominarse Longshan y pasó a ser un templo derivado de Templo nipón, Hon Gan (本願寺). En 1905, cambiaron la estatua de la diosa Guanyin del palacio principal por la de la diosa Amitabha, y además elevaron el suelo unos 60 cm instalando un nuevo pavimento de parquet. Simultáneamente, las estatuas de los dioses que estaban en el palacio principal se trasladaron a un refectorio de una pagoda búdica. Posteriormente y después de varias negociaciones, estas estatuas volvieron a instalarse en el Palacio Secundario del Templo. El 5 de Noviembre de 1921, hubo un incendio en el que el Palacio Secundario, la galería derecha y las estatuas, casi una cuarentena, fueron notablemente afectados por el fuego. Los fragmentos de la estatua de piedra de Guanyin, hoy en día, se encuentran en el museo de artes populares de Lukang. Con los restos de las otras estatuas se hizo una solemne ceremonia de despedida en el puerto de la ciudad [Chen 2004].

El 21 de Abril de 1935, el Templo se vio, una vez más, afectado por un gran terremoto. El tejado de la Antesala-Altar se inclinó y las columnas se desplazaron. En 1936 se reconstruyó el Palacio Secundario y, una vez finalizada la obra, se restauró el *San-men* (entrada al monte), la Antesala, el Palacio Principal y el Palacio Secundario. La obra terminó en 1938 y fue financiada con el patrimonio del propio templo.

4.2.6. Periodo de la República de China

Tras perder Japón la II Guerra Mundial, en 1949 el ejército de Chiang Kai-shek se retiró de China continental a Taiwán. Los tanques entraron hasta el patio y destrozaron el pavimento de piedra que fue sustituido por ladrillos rojos. Las tropas estuvieron unos años acampados en el templo, después de la retirada.

Posteriormente, las dos galerías se convirtieron en residencia provisional de los profesores del colegio de enseñanza secundaria de Lukang, hasta que se terminó la construcción de la residencia de profesores.

En 1957, los miembros de la organización a cargo de la conservación y cuidado del Templo iniciaron una campaña de donaciones voluntarias de los fieles que permitió una nueva intervención. Entre los años 1958-1960 contrataron al maestro local de policromía Guo, Xinlin quien, después de terminar la policromía del Palacio Principal en 1958, acometió la restauración de la Antesala-altar. A consecuencia del escaso presupuesto, no pudieron llevar a cabo la intervención en el Palacio Secundario. Sin embargo, el maestro Guo, de buena fe pintó las puertas y puso una capa de protección en todos los elementos de madera.

En 1961 se creó la “Comisión para la restauración del templo Longshan de Lukang”. Se acometió la restauración del tejado del Palacio Principal y de la Antesala-altar, y las seis columnas de madera situadas en la zona del Escenario, se remplazaron por unas nuevas de cemento. También sustituyeron las columnas y las vigas de *San-men*. Se construyeron una fuente, Fuente de Nueves Dragones (Figura 4.2.8).



Figura 4.2.8.- Fuente de Nueves Dragones construida en 1961. Estaba situada delante de San-men. Foto retomada (Han, 1980. 照片翻拍於: 漢寶德, 鹿港龍山寺之研究).

Entre 1963-1964 el maestro Guo y sus discípulos realizaron la policromía de la Antesala de cinco puertas y el Escenario, junto con los artistas locales quienes aportaron una rica decoración caligrafía al templo [Chen 2004].

El 8 de diciembre de 1983, el Templo fue declarado monumento incluido en el Patrimonio Nacional.

En 1986, con la subvención del gobierno, se intervino la estructura y el tejado del Palacio Principal, *San-men*, la Antesala de cinco puertas y el Escenario. Se sustituyó el pavimento de ladrillo por granito. Esta obra terminó en 1994.

El 21 de septiembre de 1999, hubo un nuevo terremoto de 7.3 en la escala Richter. El conjunto de edificios del Templo quedó alterado gravemente, produciéndose un desplazamiento de las columnas de la puerta *San-men*, y del Escenario, la ruptura del tejado del Palacio Principal, y el derrumbamiento de la pared del Palacio Secundario.

En 2001, fueron los hermanos Tsai, los dueños de la empresa Grupo Internacional Pau Chen (PCC), quienes proporcionaron la financiación para acometer un nuevo proyecto de restauración dirigido por el gobierno. Se trató de una restauración de emergencia que se centró en salvaguardar la estructura arquitectónica. Sin embargo, las policromías, de gran interés tanto por su valor artístico como religioso, quedaron sin intervenir. El 1 de noviembre de 2008 se inauguró el Templo. Actualmente se ha abierto un debate acerca de los criterios más adecuados de restauración.

4.3. EL ARTE ARQUITECTÓNICO DEL TEMPLO BUDISTA-TEMPLO LONGSHAN.

4.3.1. La estructura general de un templo

Dinastía Han (206 a. C. - 220 d. C.). Los misioneros budistas de la India pudieron llegar a Han (China) a través de las rutas marítimas o de la Ruta de Seda. A partir de entonces, el budismo desempeñó un papel significativo en la historia de China hasta los tiempos modernos.

En principio, los templos se construían dentro de las ciudades hasta “Los tres desastres de Wu” (三武之禍), que fueron tres grandes persecuciones contra el budismo en la historia china (la primera en el año 446, la segunda en 574 y 577 y la tercera en 845). Fueron nombradas como tales porque los nombres de los tres emperadores que llevaron a cabo las persecuciones tenían el carácter Wu (武) [Chen y Yu 2002]. Los monjes huyeron y se ocultaron en las altas montañas esperando que se terminaran las persecuciones. A partir de entonces se construyeron templos dentro de la montaña y en la ladera se construía una puerta para marcar el límite de modo que cuando se cruzaba esa puerta significaba que se estaba dentro del área del templo.

Los templos Longshan son templos budistas chinos (Han-budismo chino). Según las fuentes históricas (contratos de compra venta, estelas epigráficas y anales del Condado Changhua), el templo Longshan era un edificio con antesala [Han 1980]. Existen numerosos Templo Longshan, la mayoría de los cuales son derivados del Templo Longshan de Anahai (安海) del pueblo de Quan Ann (泉安鄉), en Quanzhou (泉州) provincia de Fujian (福建). El Templo Longshan de Anahai es un templo de gran influencia que fue construido en la dinastía Tan (años 618) y está situado al pie de la Montaña de Dragón (龍山, Longshan) de ahí viene su nombre.

Desde finales de la dinastía Ming (mediado del siglo XVII), había una gran número de inmigrantes procedentes de Quanzhou en Taiwán. Esta demanda religiosa hizo que en 1653 Zhao Shan (肇善禪師) un monje del Templo Longshan de Anahai construyera el primero Templo Longshan en Lukang. La mayoría de los materiales de construcción y los picapedreros fueron traídos de Quanzhou. Dentro del templo hay una placa con la inscripción “habilidad a través de los ojos” (通身手眼) que es una copia del Templo de Anahai [Chen 2004].

Normalmente un complejo tradicional de templo budista chino está organizado en cuatro recintos principales que se disponen secuencialmente alternados por patios tal y como se muestra en el esquema de la Figura 4.3.1:

- 1) *San-men*. Es la entrada simbólica al templo recordando que originariamente este tipo de templos se situaban en la montaña y la entrada se hallaba en la ladera.
- 2) Sala de los Cuatro Reyes Celestiales (天王殿). Es una de los edificios principales del templo. Desempeña la función de entrada principal del templo en la que el peregrino se prepara para su encuentro con las divinidades que aparecen pintadas en hermosas policromías en las hojas de las puertas (tres o cinco, dependiendo de la importancia del templo). Dichas imágenes

desempeñan también una función de protección del recinto contra los malos espíritus. En la Tabla 4.3.1 se indican las cuatro divinidades que más habitualmente aparecen representadas en las puertas de entrada y sus atributos y simbolismo,

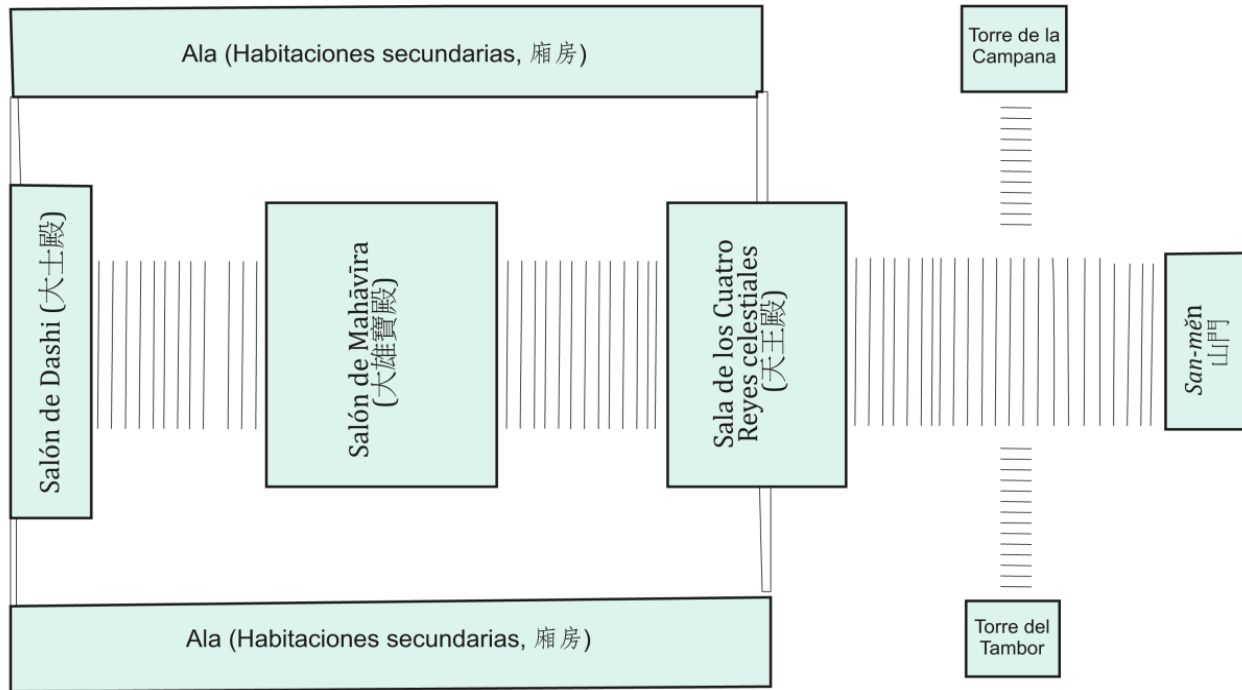
- 3) Salón de Mahāvīra o Mahāvīra Hall (大雄寶殿, literalmente: "Salón del Gran Héroe"), es otro de los edificios principales donde se consagran el Buda histórico y otros budas y bodhisattvas. Delante suele haber una antesala para depositar las ofrendas.
- 4) Salón de Dashi (大士殿) donde se transmite la doctrina [Lai, Yong Hai 2000].

Además, el templo, en los laterales puede disponer de habitaciones secundarias y, hornando el *San-mě̃n*, puede disponer de dos torres.

El tamaño de los templos depende de las condiciones económicas del monasterio. En los templos modestos el edificio principal o Sala de los Cuatro Reyes Celestiales puede tener únicamente un cuerpo o extenderse lateralmente en varios cuerpos como se muestra en la Figura 4.3.2. Los templos importantes también pueden disponer de edificios laterales dispuestos en multitud de pequeñas salas (hasta centenales). De acuerdo con los reglamentos rituales chinos los edificios principales se construyen siguiendo el eje central. El Salón de Mahavira se sitúa en el centro del recinto y es el edificio más alto de todos. Los edificios delanteros (Sala de los Cuatro Reyes y San men), los edificios laterales y los edificios traseros siempre tienen una altura menor que el Salón de Mahavira. Las salas menores, dispuestas lateralmente, tienen una distribución simétrica respetando al Salón de Mahavira. Generalmente se sitúa una pareja de leones tallados en piedra en la entrada.

Tabla 4.3.1. - Los Cuatros Reyes Celestiales.

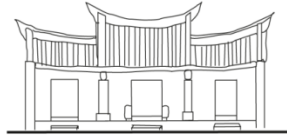
| Nombre Sánscrito | Vaisravana (Kubera) | Virūḥhaka | Dhatarat̥ṭha | Virūpak̥kha |
|--------------------------|----------------------------|------------------|---|---------------------------------------|
| Chino tradicional | 多聞天 | 增長天 | 持國天 | 廣目天 |
| Significado | “El que lo oye todo” | “El que agranda” | “El que mantiene el estado” o “El vigía de las tierras” | “El que lo ve todo” |
| Color | Amarillo | Azul | Blanco | Rojo |
| Símbolo | Paraguas. Mangosta | Espada | Instrucmento musical chino Pipa | Serpiente. Pequeña Stupa. Perla |
| Dirección | Norte | Sur | Este | Oeste |



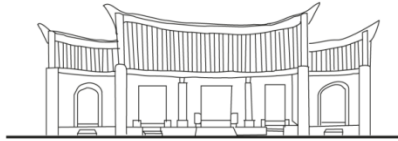
Estructura del templo budista en Taiwán

Figura 4.3.1.- Estructura del templo budista en Taiwán.

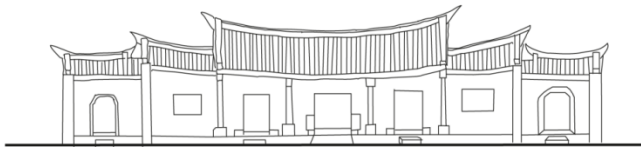
CONTEXTUALIZACIÓN DEL TEMPLO LONGSHAN DE LUKANG
4.3. El arte Arquitectónico Del Templo Budista-Templo Longshan



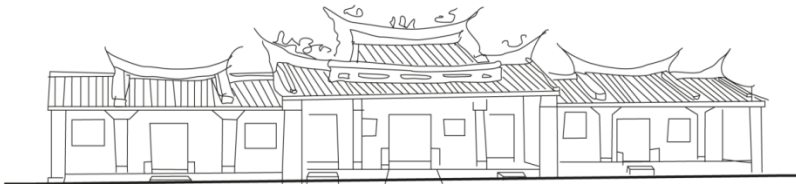
Tres Divisiones



Cinco Divisiones



Siete Divisiones



Nueve Divisiones



Once Divisiones

Figura 4.3.2.- Diferentes estructuras del recinto principal del templo budista o Sala de los Cuatro Reyes.

4.3.2. El Templo Longshan de Lukang

El Templo Longshan de Lukang es un templo budista dedicado a la diosa Guanyin (Diosa de la Misericordia) que posee una estructura poco común en Taiwán dada su gran extensión de superficie (5000 m²).

El conjunto arquitectónico está integrado por cinco elementos (Figura 4.3.3): la “Entrada al Monte” (*San-men*), la “Entrada principal de cinco puertas” (*Wu-men*), el “Escenario” (*Zau-jing*), la “Antesala-altar del Palacio principal” (*Bai-dien*), el “Palacio principal” (*Zhang-dian*) y el “Palacio Secundario” (*Hou-dian*).

Mediante las decoraciones de las esculturas de madera, de piedra, de terracota, de cerámica, de policromía, etc., se adornaba todo el conjunto arquitectónico tanto en el interior como en el exterior incluyendo las cresterías de los tejados.

CONTEXTUALIZACIÓN DEL TEMPLO LONGSHAN DE LUKANG
4.3. El arte Arquitectónico Del Templo Budista-Templo Longshan

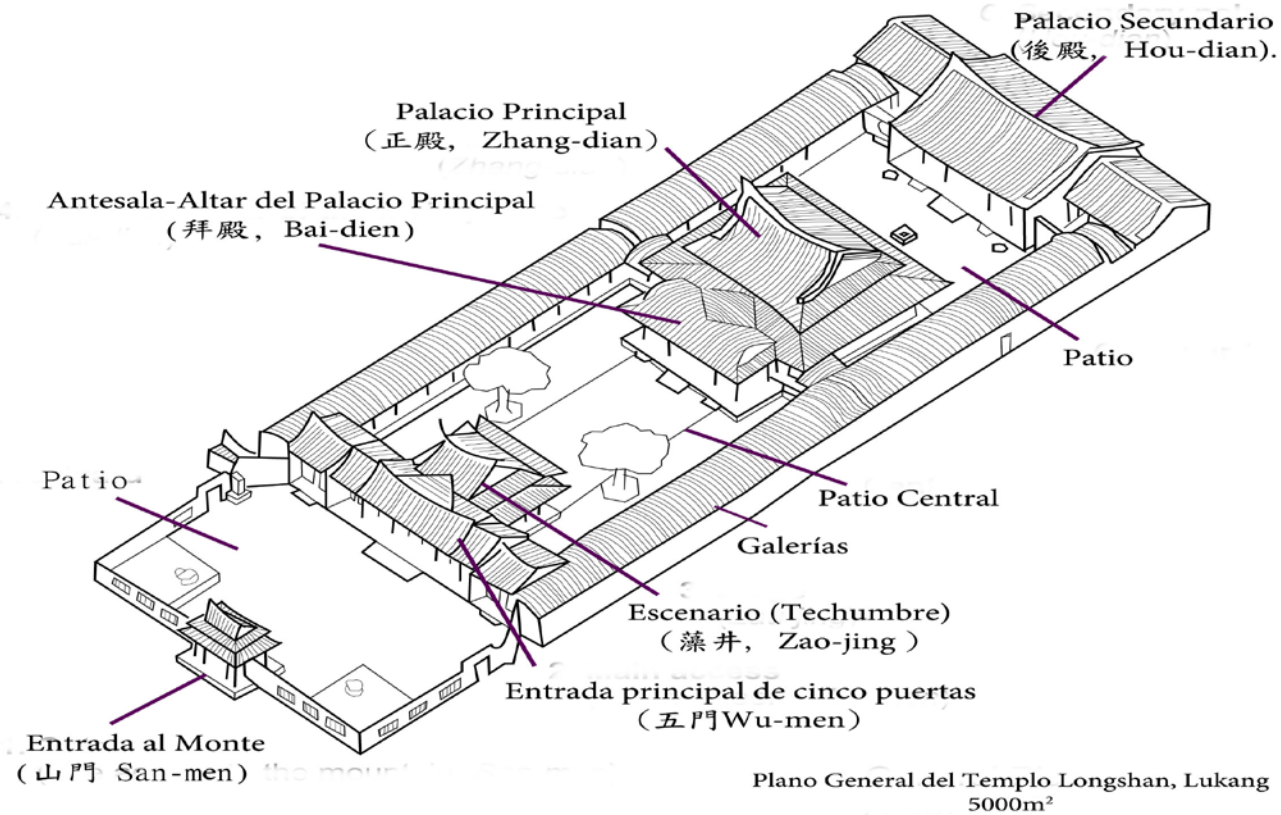


Figura 4.3.3. - Plano general del templo Lonhshang de Lukang.

4.3.2.1. *San-men* (山門) Entrada al Monte)

Esta parte del templo recibe este nombre porque antiguamente, cuando los monjes construían los templos en lo alto de las montañas, en la ladera se construía una puerta para marcar el límite de modo que, cuando se cruzaba esa puerta, significaba que se estaba dentro del área del templo.

El *San-men* del Templo Longshan (Figura 4.3.4 y 4.3.5) es un pórtico que da acceso al recinto interior del templo situado sobre una abertura, a modo de puerta de acceso, practicada en el muro que cerca todo el recinto. El *San-men* posee una estructura arquitectónica de doble tejado que se sostiene mediante un sistema de distribución de pesos que se reparte sobre varias columnas. Hay un grupo de tres columnas de madera en cada una de las cuatro esquinas y dos columnas de piedra en el centro, lo que hace un total de catorce columnas estabilizando este doble tejado. Es un caso muy excepcional en Taiwán. Las maderas utilizadas son abeto chino y madera de alcanfor importada de la zona de Fujian (sureste de China). El fuste de las columnas se sitúa sobre una base de piedra con diferentes motivos decorativos. De esta manera, la madera se aísla y protege de la humedad del suelo.

El muro que acordona todo el recinto está construido mediante una combinación de ladrillo y piedra de granito. Los sillares de piedra se colocan en la base y sobre éstos se apilan los ladrillos, rellenando las juntas con los escombros de la construcción para abaratar el coste de materiales.



Figura 4.3.4. - *San-men*

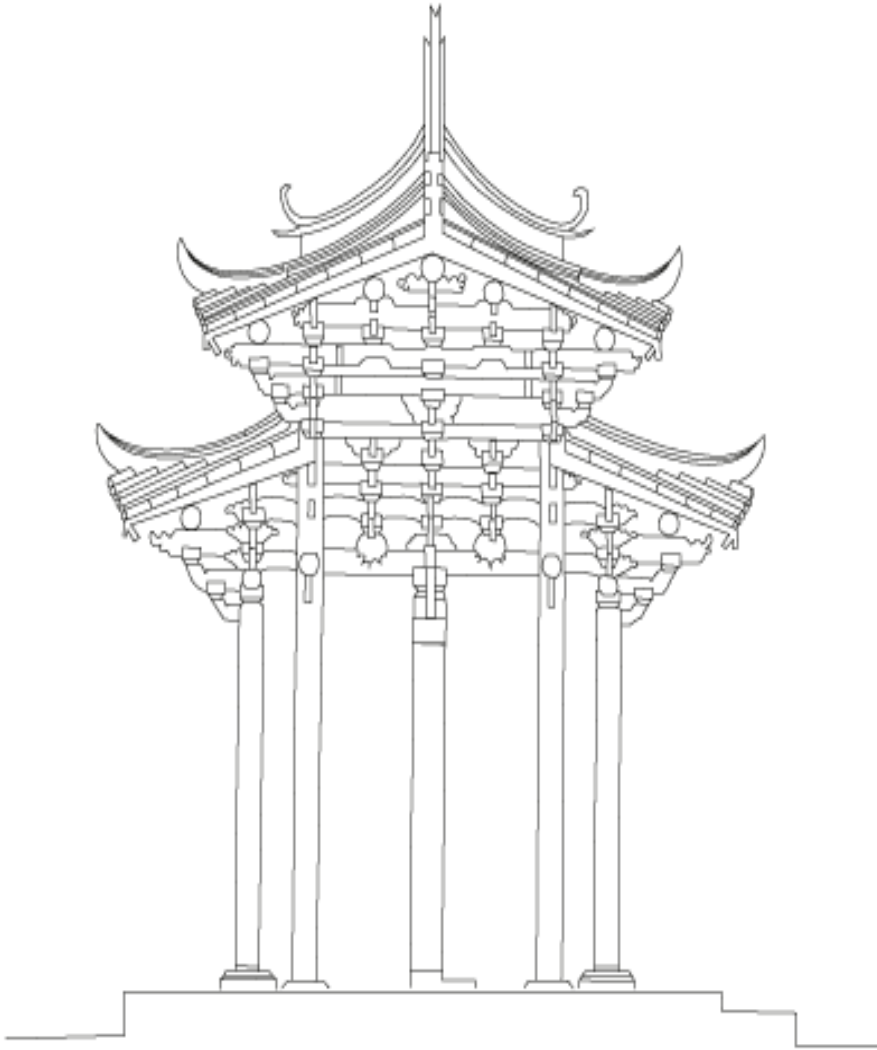


Figura 4.3.5.- *San-men* visto en sección vertical. Imagen redibujada (Han, 1980 Han, 1980. 簡圖重繪於: 漢寶德, 鹿港龍山寺之研究).

4.3.2.2. *Wu-men* Antesala de cinco puertas (五門), Entrada Principal o Sala de los Cuatro Reyes Celestiales (天王殿), y el Escenario

A través del *San-men* se accede a un patio con pavimento de granito. En la parte derecha del patio se dispone un quemador para las cuartillas de papel en las que los fieles escriben peticiones y plegarias. Esta tradición proviene del hecho de que antiguamente la enseñanza de conocimientos y, en particular, la escritura caligráfica estaba restringida a unos pocos privilegiados, por lo que las cuartillas con signos caligráficos eran muy apreciadas. Sus portadores, como muestra de agradecimiento y demostración de respecto a *Tzang-jie* (倉頡), quién inventó la escritura de los caracteres chinos, quemaban dichas cuartillas escritas en un quemador habilitado a tal efecto.

La entrada principal (Figura 4.3.6), también llamada Sala de los Cuatro Reyes Celestiales (天王殿), posee una estructura en la que el edificio se distribuye en siete divisiones o cuerpos con cinco puertas de acceso (Figura 4.3.7).

Las puertas están policromadas con cinco pares de dioses guardianes.

En la puerta central (Figura 4.3.8) están representados *Wei Duo* (韋馱) y *Chie Lan* (伽藍). *Wei Duo* (韋馱), también conocido como *Skanda*, está situado en la hoja derecha de la puerta. En general, se le identifica con un rostro joven (sin barba) y lleva *vajra* como armadura. Está deidad protege y preserva las enseñanzas budistas. *Chie Lan* (伽藍) está situado en la hoja izquierda de la puerta. En el sánscrito significa jardín de los monjes, es la deidad que protege el templo. Ambos salvaguardan el templo y expulsan los demonios [JAANUS, página web].

Las dos puertas situadas a ambos lados de la puerta central están decoradas con las figuras de los Cuatro Reyes Celestiales. La puerta del lado derecho, en su hoja derecha (Figura 4.3.9), representa a *Virūlhaka* (增長天王), mientras que *Dhatarattha* (持國

天王) aparece representado en la hoja izquierda. En la puerta situada a la izquierda de la puerta central están otros dos Reyes Celestiales (Figura 4.3.10). *Vaisravana* (多聞天王) en la hoja derecha, y *Virūpakkha* (廣目天王) en la hoja izquierda. Todo el conjunto simboliza aquellos elementos propicios para el cultivo como el viento y la lluvia beneficiosa o aquellos otros relacionados con la prosperidad y la paz.

La Puerta *Jia Guan Jin Lu* (加冠晉祿) se sitúa en el extremo derecho (Figura 4.3.11) y está policromada con dos sirvientes, uno de ellos sostiene el *Ruyi* (如意) y el sombrero de jefe oficial. *Ruyi* significa “que se cumpla lo que uno desee”. Es un objeto decorativo, normalmente de jade, que sirve como cetro ceremonial en el budismo chino o como talismán, simbolizando el poder y la buena suerte en la tradición china. El otro sirviente sostiene un ciervo que significa la bendición, la felicidad y la prosperidad.

La Puerta *Fu Guei Jin Jyue* (富貴晉爵), situada en el extremo izquierdo (Figura 4.3.12), muestra dos sirvientes que sostienen la flor peonía y una copa *Jue* (爵杯, copa eucaristía) que representan la riqueza y el triunfo.

La puerta central es la más grande, solo la utilizan los dioses. Los fieles utilizan las puertas laterales. En los lados extremos hay paredes adosadas extendidas a 45° hacia fuera, adoptando la forma de brazos abiertos. La cresta del tejado adopta una disposición escalonada, con su parte más elevada en el centro y decreciendo en altura hacia los dos lados. El tejado está realizado con teja roja y está rematado en sus aristas con finas molduras y figuritas de personajes o animales de la mitología china las cuales están realizadas mediante reciclaje de cuencos o platos cerámicos o cristales coloridos.



Figura 4.3.6.- Antesala de cinco puertas (五門 Entrada Principal).

CONTEXTUALIZACIÓN DEL TEMPLO LONGSHAN DE LUKANG
4.3. El arte Arquitectónico Del Templo Budista-Templo Longshan



Figura 4.3.7.- Policromía de las puertas de la Sala de los Cuatro Reyes celestiales. Fuente de la foto: Página oficial de Lukan Long-shan Temple (照片鹿港龍山寺官網).



Figura 4.3.8.- Puerta central de la Entrada Principal (Sala de los Cuatro Reyes celestiales). Son guardianes de las puertas, *Wei Duo* (韋馱, Skanda) situado en la derecha y *Chie Lan* (伽藍), en la izquierda.



Figura 4.3.9.- Puerta *Virūlhaka* (增長天王) en la hoja derecha, y *Dhatarattha* (持國天王) en la hoja izquierda. Representa viento oportuno.



Figura 4.3.10.- *Vaisravana* (多聞天王) en la hoja derecha, y *Virūpaksha* (廣目天王) en la hoja izquierda. Representa lluvia oportuna.



Figura 4.3.11.- La Puerta *Jia Guan Jin Lu* (加冠晉祿).



Figura 4.3.12.- La Puerta *Fu Guei Jin Jyue* (富貴晉爵).

Las ventanas están cubiertas con tallas de madera realizadas con diferentes técnicas de traspasado o en relieves. En ellas se representan diversas temáticas:

- Simbolismos que representan la riqueza, la salud (larga vida), la suerte, la fertilidad, la prosperidad, etc. (Figura 4.3.13 y 4.3.14).
- Vida cotidiana: el pescador, el leñador, el agricultor y el lector (漁樵耕讀), que representan los cuatro trabajos más importantes en una sociedad agrícola y también un símbolo que representa la vida después de la jubilación de los cortesanos. Las cuatro artes (琴 el guqin, un instrumento de cuerda; 棋 qi, el juego de estrategia de Go; 書 shu, caligrafía china; 畫 hua, pintura china) Las cuatro artes del erudito chino, eran los cuatro principales logros requeridos para un caballero erudito chino. (Figura 4.3.15).



Figura 4.3.13.- La decoración está inspirada en “*Yi Jing*”, mediante dos peces carpas y cuatro Kuilong se representa, por una parte Yin y Yang, y las cuatro estaciones: primavera, verano, otoño y el invierno. Y por otra parte también representa “carpas saltando y atravesando la puerta de dragón” que significa aprobar los exámenes y trabajar como funcionario en la corte del emperador. Están franqueadas por un marco de los ocho trigramas “*Ba Gua*”. En las cuatro esquinas están los cuatro murciélagos que significan sendas bendiciones.



Figura 4.3.14.- Fénix, Qilin, el pájaro grúa y la tortuga. Animales que representan la buena fortuna y la longevidad. Fuente de la imagen: Página oficial de Lukang Long-shan Temple (照片鹿港龍山寺官網).



Figura 4.3.15.- Izquierda: el pescador, el leñador, el agricultor y el lector (漁樵耕讀). Derecha: Las cuatro artes. Fuente de la foto: Página oficial de Lukang Long-shan Temple (照片鹿港龍山寺官網).

Las dos columnas de dragón, datadas en 1831, están hechas con piedra de granito. Destaca la posición de los dragones, uno con la cola situada en la parte superior y con la mirada hacia arriba, y el otro dragón con la cabeza situada en la parte superior y con la mirada hacia abajo. (Figura 4.3.16) Total solo hay dos parejas de estas características en Taiwán. La otra pareja está en la antesala del templo Tien Ho Kong en Nie-Pu, Pingtung (屏東內埔天后宮) [Chen 2004].



Figura 4.3.16.- Las dos columnas de dragón de la Antesala de cinco puertas.

4.3.2.3. Escenario

El Escenario es un recinto unido a la Antesala de cinco puertas. Su nombre se debe a que en este lugar, antiguamente, se representaban obras de opera o conciertos como muestra de agradecimiento a los dioses (Figura 4.3.17). Este recinto está concebido como un espacio abierto, y solamente cuando hay actuación, se cierra mediante tablonos de madera. Por este motivo, toda la originalidad de esta pieza estriba en su techumbre. Cabe añadir que la techumbre está concebida simbólicamente como la parte más honorable en los edificios taiwanes.

La característica especial del Escenario radica en el diseño del tejado, compuesto de diferentes piezas, realizadas con teja roja y rematadas con estilizadas crestas de piedra, que se entrecortan y entrecruzan a diferentes niveles de modo que el sentido espacial se magnifica y se intensifica la sensación de profundidad. Esta techumbre se construyó en 1831, y es la más antigua que se conserva en Taiwán.

El artesonado (techumbre) (zao-jing 藻井) que decora el interior del Escenario constituye el principal elemento sustentante del tejado y tiene una peculiar forma octogonal (Bakua, Los Ocho Diagramas (*del Libro de los cambios*)) (Figura 4.3.18). Sus dimensiones son 5,5 m de diámetro y 6,5 m de altura. Para conseguir esta particular forma geométrica se utiliza un sistema de travesaños entrelazados que permite que, conforme se va ascendiendo en la estructura, se vaya reduciendo el diámetro del octógono. Popularmente este sistema es llamado “trenzar la red”. Todo el artesonado fue policromado por el maestro Guo, Xinlin y posteriormente fue redecorado con pintura china y caligrafía por los literatos y artistas de Lukang entre 1963-1964.



Figura 4.3.17.- Escenario.



Figura 4.3.18. - Techumbre (zao-jing 藻井)

4.3.2.4. “Bai - dien” (拜殿 Antesala-Altar del Palacio Principal) y galerías (迴廊, 廂房 habitaciones secundarias)

El Bai-dian (Antesala-Altar del Palacio Principal) es un espacio prolongación del Palacio Principal, donde los fieles practican el rito religioso. Fue construido en 1852 para conseguir una mejor distribución del gran número de fieles que accedían al Palacio Principal. La base está elevada 90 cm del suelo (Figura 4.3.19).

El espacio arquitectónico se divide en tres secciones mediante la agrupación de las columnas. Esta estructura de madera construida en el periodo Xianfeng (1851-1861) es la mejor conservada en Taiwán.

Las dos columnas de piedra de dragón, son de 1852 y están hechas con granito. Los dragones llevan una perla en sus bocas y en las garras. El fondo está decorado con otros animales de la mitología china (fénix; Kilín, una especie de quimera y la tortuga) formando los cuatros animales de la buena fortuna. Los dragones tienen la cola situada en la parte superior de la columna y la cabeza en la inferior con las miradas hacían arriba (Figura 4.3.20).



Figura 4.3.19.- Bai – dian (拜殿 Antesala-Altar del Palacio Principal).



Figura 4.3.20.- Los dragones tienen la cola situada en la parte superior de la columna y la cabeza en la inferior con las miradas hacían arriba. Fuente de la foto: Página oficial de Lukang Long-shan Temple (照片鹿港龍山寺官網).

Entre el Escenario y la Antesala-Altar del palacio principal está el patio central. Donde se encuentran dos árboles banyan centenarios en cada banda, creando un ambiente de serenidad y paz.

La mayoría de las decoraciones de talla de madera fue realizada en el año 1831 por el maestro Lee Kejio (李克鳩) el antepasado del Lee Songling (李松林) y otros escultores. Las decoraciones entre los espacios creados por las vigas y las columnas fueron restauradas en 1938 por Lee Songling y sus familiares. (Figura 4.3.21).

En las galerías hay pequeñas habitaciones que sirven para guardar cosas y es donde se sitúa el grupo de música tradicional, además, funcionan como corredores de comunicación entre las salas en día de lluvia (Figura 4.3.22).



Figura 4.3.21.- Decoraciones escultóricas realizada por el maestro Lee Songling en 1958 – 1960. Fuente de la foto: Página oficial de Lukang Longshan Temple (照片: 鹿港龍山寺官網)



Figura 4.3.22.- Las galerías. En el fondo de esta imagen está la sala del club de la música tradicional. Fuente de la foto: Página oficial de Lukang Longshan Temple (照片鹿港龍山寺官網).

4.3.2.5. “Tzen - dien” (正殿 Palacio Principal o Salón de Mahāvīra o Mahāvīra Hall (大雄寶殿))

El Palacio Principal todavía mantiene su estructura arquitectónica original que data de 1831, a pesar de las numerosas restauraciones de las que ha sido objeto a lo largo de la Historia. La fachada, está dividida en cinco partes, y hay una puerta con forma octogonal (Bakua, Los Ocho Diagramas (*del Libro de los cambios*)), en cada extremo, que unen las galerías (Figura 4.3.23). El Palacio tiene casi 12 metros de altura, y un total de 52 columnas (incluyendo la Antesala-Altar), siendo uno de los edificios tradicionales de Taiwán que más columnas tiene.

El sagrario del palacio central fue realizado por Lee Songling y sus familiares. En él se sitúa la estatua de la Diosa Guanyin. Originalmente había una estatua de Guanyin de bronce de unos 30 cm que fue robada en el 1981. Afortunadamente la recuperó un creyente en su viaje a Hong Kong. En 1982 la organización del Templo promovió una procesión especial por el pueblo y la devolvieron a depositar en su sitio. Actualmente, por cuestiones de seguridad, la estatua está guardada. En ambos lados están los dieciocho santos (1926), personajes de la cultura budista (Figura 4.3.24).

La crestería del tejado es escalonada, la del centro es la más alta, y va descendiendo hacia los dos lados. Contiene un falso techo o artesonado que sostiene el tejado central, y entre ambos se forma un compartimiento que funciona como aislante del calor y de la humedad. Este falso techo sirve para elevar la altura del edificio y permite que los dos extremos del tejado puedan desarrollarse de forma ligera. Asimismo el falso techo disminuye la sofocante sensación visual de un edificio alto. En la restauración de 1976, la viga central del artesonado fue sustituida y hoy la viga original se encuentra expuesta en la Galería.



Figura. 4.3.23.- La fachada, está dividida en cinco partes, y hay una puerta con forma octogonal (Bakua, Los Ocho Diagramas (*del Libro de los cambios*)) en cada extremo que unen a las galerías.



Figura 4.3.24.- Interior. Fuente de la foto: Página oficial de Lukang Longshan Temple (照片鹿港龍山寺官網)

4.3.2.6. “Jo - dien” (後殿 Palacio Secundario)

El Palacio Secundario original (1831) fue destruido por un incendio en 1921. El edificio que hoy se levanta en ese lugar fue construido entre 1936 - 1938 (Figura 4.3.25).

La fachada del Palacio Secundario, igual que la del Palacio Principal y la Antesala de cinco puertas, está dividida en cinco partes. La cresta del tejado es más simple, una línea recta con apenas decoraciones.

En la época colonia japonesa, comenzó la explotación del bosque, por eso las maderas constructivas del Palacio Secundario están realizadas, en su mayoría, con madera de arbolado autóctono de Taiwán, en particular, de la especie *Chamaecyparis taiwanensis*.

Las puertas están diseñadas y cinceladas por los maestros Lee Song-ling y Lee Dong-liang. Son puertas-biombo que se abren completamente y, a la vez, durante las celebraciones para facilitar la entrada y la salida de los fieles.

Las dos columnas de dragón labradas en piedra andesita, son de época colonial japonesa (1936). Están decoradas con los personajes de la mitología china, los ocho dioses junto con peces, langostinos y cangrejos.

A consecuencia del escaso presupuesto, el edificio no está policromado salvo la puerta central que decoró de buena fe, el maestro Guo, quien, además, puso una capa de protección en todos los materiales de madera [Chen 2004].



Figura 4.3.25.- “Jo-dien” (後殿 Palacio Secundario) Fuente de la foto: Página oficial de Lukan Long-shan Temple (照片鹿港龍山寺官網).

4.3.3. Las policromías del templo Longshan de Lukang

Según los fondos históricos documentales que se conservan en el templo, las policromías más recientes fueron pintadas por el maestro local Sr. Tsingling, Guo (1898 – 1973) [Chen 2004] en 1958-1964. El maestro Guo era nativo de Lukang, proviene de una familia tradicional de policromadores dado que su padre y sus tíos ya eran maestros famosos en este oficio. El fundador de esta saga de policromadores, Liancheng, se instaló en Lukang a finales de la Dinastía Qing, y desde entonces todos sus sucesores se han dedicado al arte de la policromía. Guo, Xinlin comenzó su aprendizaje desde la niñez con su tío. Durante el periodo Showa, recibió la influencia del “Movimiento Cominka” centrándose, sobre todo, en la decoración de casas populares.

A pesar de la introducción masiva de una nueva tendencia del arte (el arte occidental) con la que los pintores tradicionales se han

visto infravalorados, un grupo de pintores entre los que se encontraba el maestro Guo supo mantener la filosofía y la técnica del arte tradicional. Las temáticas representadas están inspiradas en las antiguas leyendas, en la mitología China y en la literatura. Este artista alcanza el máximo esplendor a los 60 años. Basándose en sus creencias religiosas y con un elevado grado de exigencia, realizó su mejor obra en el Templo Longshan de Lukang, a pesar del escaso presupuesto para realizar la obra. Hasta hoy se han localizados un total de 50 obras suyas, la mayoría de las cuales se encuentran en casas particulares.

En los talleres de policromía hoy día los conocimientos se siguen transmitiendo oralmente del maestro al aprendiz, y cada taller tiene su “receta” secreta que solo hereda el hijo mayor o el discípulo aventajado. Esta enseñanza oral se va perdiendo con el paso del tiempo, con el desarrollo económico y el cambio de la sociedad. Cada vez hay menos jóvenes interesados por este oficio, y la mentalidad de la sociedad, cada vez más, está inclinada a construir templos nuevos, en los que se hace más patente sus aportaciones económicas. A ello hay que añadir el uso de nuevos materiales por comodidad o la supresión de algún proceso por falta de conocimientos. Todos estos factores están contribuyendo a que la técnica de policromía tradicional se esté perdiendo y convirtiéndose en una “leyenda” [Dong 2002].

4.4. LA TÉCNICA DE LAS POLICROMÍAS ARQUITECTÓNICAS

El patrimonio arquitectónico asiático se caracteriza por la construcción en madera de su estructura. Como acto de respeto a las divinidades y con la finalidad de alargar la vida de estos edificios, se decora con pintura creando una capa de protección resistente, que aísla la madera de los agentes ambientales, protegiéndola de los posibles daños causados por cambios constantes de temperatura y humedad relativa, erosión del viento y por la lluvia.

Por una parte la aplicación de la pintura-policroma mejora la vida de la estructura arquitectónica, a la vez que otorga al edificio un aspecto más elegante y majestuoso. Por otra parte, establece un sistema jerárquico entre los diferentes edificios que conforman el templo dependiendo del uso de los colores y del tipo de decoración ornamental.

La técnica de pintura-polícroma (*Yoo-Chi*), además de los pigmentos, tradicionalmente se sirve de dos materiales diferentes, uno es el aceite " *Yoo* ", que se extrae de las semillas del Tung mediante el prensado. El otro material es la laca " *Chi*". Mediante la incisión en la corteza del árbol de laca se extrae una sustancia lechosa (savia) que posteriormente es filtrada, calentada y opcionalmente coloreada [Song 2008].

4.4.1. Técnica de policromía tradicional en China Continental

La técnica de policromía tradicional en China consiste en aplicar una o varias capas de preparación sobre las cuales se extendía la película pictórica preparada con laca o combinando pigmento y aceite de tung. En este último caso, superficialmente se podía aplicar un tratamiento de protección a base de aceite de tung, a modo de barniz.

Capa pictórica

En China existe una gran tradición en el uso del aceite de tung y la laca como materiales de protección y decoración empleados en ornamentación arquitectónica en madera [Ren 1994]. En el siglo 11 a. C. ya existía el impuesto de laca, y posteriormente se acredita al administrador del bosque de la laca como funcionario nacional, convirtiendo la producción de la laca en una actividad de gestión especializada. Se han encontrado elementos arquitectónicos tales como puertas pintadas con laca y decoradas con pan de oro en un

yacimiento arqueológico fúnebre de la dinastía Han (202 a. C. – 220 d. C) [Hu *et al.* 2008]. La laca de color rojo se utilizó en el interior mientras que el color negro se aplicó en el exterior. Además, en los registros documentales sobre la decoración arquitectónica del Palacio Imperial de Pekin [Qi 1992], se indica que el pavimento, la parte inferior de las paredes y las columnas estaban pintados en color rojo y, las vigas en azul, etc. Todos estos casos nos demuestran que en la antigua cultura china era muy habitual la técnica del lacado y el uso del aceite de tung para el policromado de elementos arquitectónicos en madera. Esta cultura del Imperio Chino ha influido notablemente en Japón, Corea y Taiwán.

En el libro “*Hyn Tzau Fa Tsi*” (營造法式), (“La regla y el método de la construcción”) de Lee Jie (李誠, 1103 d. C.), explica el método del refinado del aceite de tung, los materiales necesarios, las diferentes etapas del procesado y la forma de aplicación.

A partir de la dinastía Song (960 d.C. – 1279 d.C.) las técnicas tradicionales de la pintura polícroma empiezan a ser incluidas en numerosos manuales de construcción o promulgaciones nacionales [1].

Capa de preparación

Es muy común hacer un tratamiento de la superficie de la madera aplicándole una o varias capas de preparación antes de iniciar el proceso de policromía. Estas capas de preparación, cuyo nombre en chino es “*Di Zhang*”, funcionan no solamente para proteger la madera, sino también para facilitar la aplicación de la pintura.

No obstante, no todas las policromías tradicionales tienen “*Di Zhang*”. En los edificios conservados de las dinastías Tang (618 d. C –

¹ “Gon - Tzen - Tzuo - Fa” (工程做法. Emperador Yongzheng (雍正1722 – 1735) promulgó la ley de la construcción. En este documento se explicaba las diferentes formas de decoración policroma respetando las diferentes partes del edificio y su jerarquía.

907 d. C.) y Song (960 d. C. – 1279d. C.), se han encontrado columnas pintadas directamente con la pintura. En las excavaciones arqueológicas de la dinastía Yuan (1271 d. C – 1368 d. C.) [Zhou 2010], se ha identificado restos de carbonato de calcio y tierras naturales sobre la superficie de unas columnas de madera, lo cual podría ser una evidencia de la presencia de capa de preparación.

Durante la dinastía Ming (1368 d.C. – 1644 d.C.), se utilizaba una capa fina de cal apagada como base. En la dinastía Qing fue muy habitual la construcción de palacios, para lo cual se necesitaban grandes cantidades de madera, de modo que tuvieron que utilizar madera de calidad inferior o acoplar diferentes piezas. El resultado era una superficie irregular y con fisuras. Para conseguir una superficie homogénea, lisa y policromable, se aplicaron varias capas de preparación alternando la cal (sin especificar qué tipo de cal) con fibra o tela de lino y un aglutinante orgánico. Estas capas de preparación se llaman “*Yoo Huei Di Zhang*” [Du 1984]. “*Yoo Huei*” significa aceite y cal mientras que “*Di Zhang*” quiere decir capa base, esto es, la capa de preparación.

“*Yoo Huēi Di Zhang*”

Es la capa de preparación que se aplica directamente sobre la superficie de madera y sobre la cual, posteriormente, se aplicará la capa pictórica. El material base es cal apagada o creta, aglutinada con el aceite de tung cocido. Entre las diferentes manos de preparación se podía aplicar fibras y/o tela de lino [Fang *et al.* 2013]. Esta combinación de cal apagada o creta y aceite de tung tiene un gran poder adhesivo, es antiséptica, previene el anidamiento de termitas, y disminuye el craquelado. También tiene una elevada estabilidad química, lo cual previene considerablemente el envejecimiento [Lu 2010]. Esta capa ayuda a aislar la estructura arquitectónica de los agentes dañinos presentes en el ambiente. Además, funciona como tratamiento de la superficie de la madera, para que sea más lisa y homogénea, y esto, no solamente favorecerá la posterior aplicación de policromía, sino que también prolongará la vida del edificio.

En la época temprana de la dinastía Quin, se utilizaba como aglutinante una combinación de aceite de tung, harinas de trigo (*“Yoo Man”*) y cal (viva o apagada) o creta para la capa de preparación. Durante la época final de esta Dinastía y, a consecuencia de las guerras contra las invasiones extranjeras que provocaron una crisis económica en el país, los policromadores oficiales del emperador modificaron sustancialmente los materiales y las proporciones del *“Yoo Huei”* y, siguiendo la práctica popular del uso de sangre, reemplazaron la capa base de *“Yoo Huei” “pura”* (aceite de tung, harinas de trigo, cales o creta) por la de *“Shie Liau Yoo Huei Di Zhang”* (mortero de sangre, aceite, harinas de trigo y cales o creta) [Lu 2010]. Esta fórmula permitía una reducción del contenido en harina, sustituyéndola por la sangre. Esta mezcla tradicional ha continuado utilizándose hasta la actualidad.

4.4.2. Técnica de policromía tradicional en Taiwán

La técnica de policromía tradicional en Taiwán está fuertemente influida por la cultura china de la dinastía Quíng (1616 - 1911). La policromía en Taiwan incluye un tratamiento de la superficie de la madera aplicándole una o varias capas de preparación (*“Di Zhang”*) antes de iniciar el proceso de policromía.

4.4.2.1. Materiales utilizados según la tradición oral en los talleres

Los materiales empleados en la capa pictórica y en la preparación se resumen en la Tabla 4.4.1.

Tabla 4.4.1. - Materiales utilizados según la tradición oral en los talleres.

| Capa de preparación | | Capa pictórica/Imprimación | |
|----------------------------|--|----------------------------|---------------------|
| Materiales Inorgánicos | Materiales Orgánico | Materiales Inorgánicos | Materiales Orgánico |
| Creta o Cal viva o apagada | Aceite de tung Sangre porcina Fibras vegetales | Pigmentos | Aceite de tung |

Los materiales base de la capa de preparación son creta o cal (viva o apagada, dependiendo del taller), sangre porcina y aceite de tung. A diferencia de la técnica empleada en China continental que utilizaba una combinación de sangre, aceite, harinas de trigo y cal (“*Shie Liau Yoo Huei Di Zhang*”), en Taiwán no se utiliza la harina de trigo. Asimismo, se interponía entre la madera y las diferentes capas de preparación fibra o tela de lino para reforzar la estructura.

4.4.2.1.1 Película pictórica

La película pictórica se preparaba a partir de pigmentos y un aglutinante como componentes principales y materiales auxiliares tales como disolventes, secativos y plastificantes.

La pintura se preparaba combinando el pigmento con el aceite de tung que se podía diluir en algún disolvente orgánico para ajustar la reología de la pintura.

Pigmentos

Los pigmentos inorgánicos más utilizados en policromía asiática desde la Antigüedad hasta el momento presente son [Lu 2010]:

Rojos:

- Chang Tan (章丹 Minio, Pb_3O_4), óxido de plomo de color rojo anaranjado. Densidad de sólido por volumen 8,92 - 9,1 $kg.L^{-1}$. Además de ser utilizado como pigmento para la pintura (como una capa base por buen cubrimiento), también utilizando como secador para el aceite. En un ambiente atmosférico tiende a volverse negro, y la película formada con el aceite tiende a volverse blanquecina o polvorienta.
- Yin Zhu (銀朱 Bermellón, HgS), color rojo brillante y opaco. Densidad elativa 7.8–8.1. Es un pigmento muy utilizado en China desde tiempos muy antiguos.
Según el estudio Paint Standard:
 - Excelente resistencia a la luz.
 - Densidad de sólido por volumen: 7,8–8,1 $kg.L^{-1}$.
 - Absorción de aceite: 10–16/100 (en peso).
 - Características de la película de aceite: secado de medio. Dura, bastante flexible.
- Óxido de hierro (Fe_2O_3), existen variedades naturales y artificiales, hay diversa tonalidades, ambos tienen buen opacidad, cubren muy bien la superficie.
Según el estudio Paint Standard:
 - Excelente resistencia a la luz.
 - Densidad de sólido por volumen: 3,68–4,57 $kg.L^{-1}$.
 - Absorción de aceite: 6-21/100 (en peso).
 - Características de la película de aceite: secado de medio. Dura, bastante flexible.

Verdes:

- Verde esmeralda (o verde Schweinfurt en Centroeuropa, o verde de París como insecticida). Acetonarseniato de cobre ($Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$). Es el color más

brillante y más vivo de los verdes, no es muy resistente a la luz, las mezclas con otros pigmentos se oscurecen al poco tiempo. Altamente tóxico.

- Verdigrís. Acetato de cobre hidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$). Un verde claro y azulado, resistente a la luz, reacciona con otros pigmentos que la mezcla final se verá afectada por sí misma o por la atmósfera. Fue uno de los primeros pigmentos artificiales (se remonta a la época romana). Los pigmentos verdes cobrizos se imitan fácilmente usando viridian como punto de partida.

Azules:

- Fo Chin (佛青 Azul ultramar, $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ o $\text{NaAl}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$). Este pigmento originariamente proviene de una piedra semi-preciosa, el lapislázuli, que se encuentra en Persia, Afganistán, China, Chile. Es un azul intenso. Desde 1828 (Guimet, Francia) comenzaron la fabricación de azul ultramar artificial. Su tonalidad semi-transparente azul se tribuye a la presencia de azufre coloidal. Tanto los pigmentos artificiales como el lapislázuli natural se blanquea fácilmente por acción de ácidos débiles.

Según el estudio Paint Standard:

- Excelente resistencia a la luz.
- Densidad de sólido por volumen: 2,06–2,16kg.L⁻¹.
- Absorción de aceite: 28–31/100 (en peso).
- Características de la película de aceite: secado de medio a lento. Bastante dura, algo brillante.

Blancos:

- Blanco de plomo, carbonato básico de plomo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Muy opaco, absorbe menos aceite

comparando otro pigmento blanco pesado. Es muy estable cuando se mezcla (protegido) con aceite, barniz o repintado. Es uno de los pigmentos artificiales más antiguos (prehistoria griega).

Según el estudio Paint Standard:

- Excelente resistencia a la luz.
 - Densidad de sólido por volumen: 6–6,21kg.L⁻¹.
 - Absorción de aceite: 11–15/100 (en peso).
 - Características de la película de aceite: secado muy rápido. Dura, flexible.
- Blanco de litopón, composición: 30% de sulfuro de zinc y 70% de sulfato de bario. Comenzaron su utilización en 1874 (la primera patente, Blanco de Orr). A principios del siglo XX comenzó su industrialización. Es bastante opaco, tiene excelentes propiedades para la formación de película, se usa para imprimaciones y prepintados. La película se seca en poco tiempo y queda menos quebradiza que el blanco de zinc. Ha sustituido al óxido de zinc para pinturas domésticas.
 - Blanco de titanio, dióxido de titanio (TiO₂). Se conoce desde 1870 pero se comenzó a utilizar a partir de mediados del siglo XX. Tiene mayor grado de opacidad y poder de tinción de todos los blancos. Tiene un alto índice de refracción y gran poder cubriente. Es muy inerte y permanente.

Según el estudio Paint Standard:

- Excelente resistencia a la luz.
- Densidad de sólido por volumen: 3,45–3,67kg.L⁻¹.
- Absorción de aceite: 18–30/100 (en peso).
- Características de la película de aceite: secado lento. Frágil.

Negros:

- Negro de hollín de pino o Negro de humo chino. Compuesto por carbono puro. Es el color negro más intenso y con más poder colorante. Son polvos finos, muy esponjosos y de poco peso específico. Son malos secadores y retardan el secado de una película normal. En las policromías, normalmente sustituye este pigmento se aplica como tinta china.

Según el estudio Paint Standard:

- Excelente resistencia a la luz.
- Densidad de sólido por volumen: 1,57-1,62kg.L⁻¹
- Absorción de aceite: 109-160/100 (en peso).
- Características de la película de aceite: secado muy lento. Suave, frágil.

Amarillos:

- Shi Huang (石黃, Amarillo de china o Amarillo real). Es un trisulfuro de arsénico (As₂S₃). Tradicionalmente se obtiene del mineral oropimente. Es un amarillo muy brillante y opaco. Muy venenoso y no del todo permanente. Los pigmentos artificiales aparecieron probablemente a principios del siglo XVIII.
- Amarillo Oriental (鎘黃, Amarillo de cadmio. CdS), una variedad de amarillo de cadmio oscuro. Es un amarillo que tiene mucha densidad. Se puede decolorar en presencia de pigmentos de plomo si no se protege bien con aceite. Se oscurece con la humedad.

Según el estudio Paint Standard:

- Excelente resistencia a la luz.
- Densidad de sólido por volumen: 4,06-4,42kg.L⁻¹.
- Absorción de aceite: 16-30/100 (en peso).
- Características de la película de aceite: secado medio lento. Bastante flexible.

- Ocre amarillo, óxido de férrico hidratado a partir de mineral de limonita amarilla ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Pigmento de bajo coste con una excelente estabilidad química y gran resistencia. Se presenta en varias tonalidades amarillas y apagadas. Bajo poder de tinción, absolutamente permanente. Se utilizó desde la época prehistórica. Según el estudio Paint Standard:
 - Excelente resistencia a la luz.
 - Densidad de sólido por volumen: 2,54–3,09kg,L⁻¹.
 - Absorción de aceite: 15-35/100 (en peso).
 - Características de la película de aceite: secado medio lento. Resistente, flexible.

- Amarillo de cromo, también llamado Amarillo París (PbCrO_4). Es un pigmento artificial obtenido a partir de disoluciones o suspensiones de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, PbCl_2 y disoluciones de cromatos alcalinos o dicromatos. Tiene una gran variedad de tonalidades, desde un amarillo claro hasta un naranja oscuro. Se descubrió a finales del siglo XVIII y en el siglo XIX empezó su producción industrial. Es sensible a los álcalis alterándose con tonalidades en rojo. En un medio acuoso se vuelve marrón debido al ennegrecimiento fotoquímico o a la acción del H_2S que lo transforma en PbS [Mayer 1993; Prieto-Colorado *et al.* 2015].

Aglutinantes

Tradicionalmente los aceites más utilizados en Asia como aglutinante de policromía son los aceites secantes, principalmente el aceite de tung. En mucha menor proporción se utiliza el aceite de perilla, el aceite de stillingia o el aceite de linaza. Los aceites semisecantes como el aceite de soja, el aceite de sésamo o el aceite de girasol o los aceites no secantes como el aceite de cacahuete, o el aceite de ricino son escasamente utilizados [Lu, 2010].

Aceite de tung

Este aceite se obtiene de las semillas de la fruta del árbol de tung, *Aleuritis fordii*, *Aleuritis cordata* o *Aleuritis montana*, cuando éste alcanza los 3 - 4 años de edad de modo que las semillas contienen 35% - 50% de aceite. Una vez el fruto ha madurado se recoge, se elimina la corteza de la cascara y la cascara y se aplica un sistema de prensado en frío para obtener el aceite crudo. El color de este aceite va desde el amarillo suave (aceite de tung blanco) al rojo oscuro (aceite de tung rojo) y al negro (aceite de tung negro). El aceite de tung crudo presenta un secado lento. Una vez polimerizado exhibe menor transparencia y adhesión que el cocido. Además, con facilidad se produce el efecto de piel de naranja.

Entre las propiedades físicas del aceite de tung destacaremos su índice de refracción de 1.5165 (25°C), un pH < 8, un índice de yodo > 1,63, y una densidad relativa de 0,9400 - 0,9430(15.5°C/15.5°C).

El aceite de tung es un ejemplo de aceite secante integrado por triglicéridos con alto contenido en ácidos grasos conjugados [Mendelowitz 2006]. El aceite de tung está compuesto por 70-86% de ácido α -eleosteárico (ácido cis-9-trans-11-trans-13-octadecatrienoico), que es un ácido de tipo polieno conjugado y sus triglicéridos conjugados [Schönemann *et al.* 2006; Hilditch y Mendelowitz 1951]. La estructura específica del ácido- α eleosteárico con la posición de los tres dobles enlaces carbono-carbono y su configuración en orientación *cis* y *trans* se ve en la Figura 4.4.1. En el estudio de Schönemann *et al.* 2006 comparando la composición de los triglicéridos del aceite de tung fresco y del aceite de linaza fresco se establece que la gran diferencia entre ambos está en el ácido- α eleosteárico (C18:3), que en el aceite de linaza no se ha identificado.

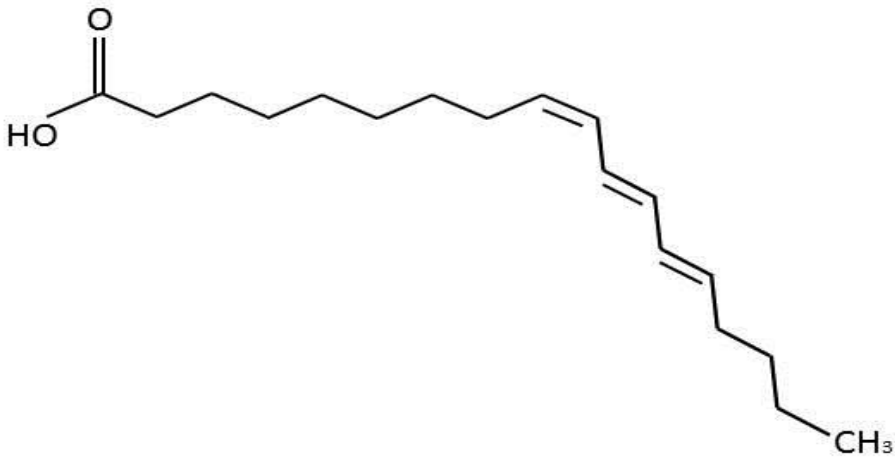


Figura 4.4.1.- Fórmula del ácido α -eleostearico, acido *cis-9-trans-11-trans13*-octadecatrienoico.

Este ácido graso se encuentra formando moléculas de triglicérido, tal como se muestra en la Figura 4.4.2.

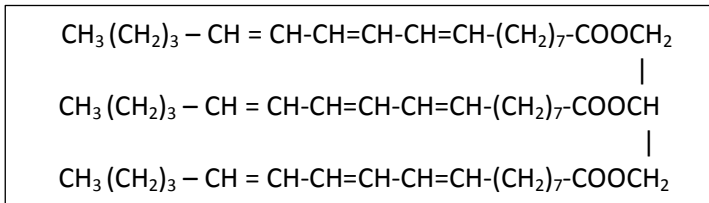


Figura 4.4.2.- Triglicérido de aceite de tung integrado por tres moléculas de α -elacoestearico unidas a una molécula de glicerol.

Debido al elevado nivel de insaturación que exhiben los ácidos grasos constituyentes de las moléculas de triglicérido, el aceite de tung es un excelente aceite secante a temperatura ambiente [Li y Larock 2000, 2003; Sharma y Kundu 2006]. El proceso de secado se inicia mediante una reacción de autooxidación a través de radicales libres de tipo peróxido e hidropéroxido a la cual sucede un proceso

de polimerización catiónica que da como resultado una estructura sólida altamente reticulada. Esto permite su uso como aglutinante de pintura al promover la formación de films altamente flexibles.

El aceite de tung se utiliza principalmente como aglutinante de pigmentos o para barnizar la policromía. El aceite de tung, también es llamado "aceite de madera de China", por su común uso tradicional como combustible de lámparas en China. Se utiliza también como material impermeabilizante de tela y papel y de objetos tales como paraguas o barcos, y también en acabados de maderas finas. Comparado con otros aceites secantes tales como el aceite de linaza, el aceite de tung seca más rápido, posee menor peso específico, gran adhesión, y es resistente al calor, a los ácidos y a las bases.

El aceite de tung cocido es sometido a un tratamiento térmico que favorece la reticulación parcial de las moléculas de ester triglicérido (termo-polimerización). De este modo, el aceite exhibe unas mejores propiedades de polimerización en el momento de su uso como aglutinante/barniz pictórico. El aceite de tung es térmicamente estable hasta 200 °C y en torno a 400 °C sufre una pérdida de peso del 10% [Sharma y Kundu 2006]. Boelhouwer *et al.* han evidenciado la formación de dímeros de ácidos grasos monocíclicos como productos secundarios en la termo-polimerización de aceite de tung a 200 °C y han identificado, en menor medida, reacciones intermoleculares de ésteres triglicéridos.

El proceso típico para la preparación de aceite de tung cocido comienza introduciendo óxido de plomo (Pb_3O_4) "Zang Dan" (章丹) y óxido de manganeso (MnO_2) "Tu Zi" (土籽) en un recipiente caliente para eliminar la humedad. Después, se le añade el aceite de tung crudo y se calienta la mezcla a una temperatura constante. El final del proceso se comprueba haciendo gotear el aceite en agua fría. Si las gotas del aceite se condensan y no se dispersan, es entonces cuando se puede considerar que el aceite está cocido.

Para acelerar el proceso de secado del aceite de tung, frecuentemente se adiciona un agente secativo. Los agentes secativos habitualmente utilizados pueden clasificarse en tres grupos:

- Secativos primarios, también llamados secantes activos o de oxidación.
- Secativos secundarios o intermediarios.
- Secativos auxiliares.

“*Tu Zi*” (MnO_2) Dióxido de manganeso (pirolusita) pertenece al grupo de los secativos primarios, se utiliza como catalizador de la auto-oxidación. La función más importante de los catalizadores de auto-oxidación es la descomposición de los radicales hidroperóxidos. Esto se consigue gracias a que este mineral posee dos estados de valencia accesibles que difieren en un electrón, lo cual permite la descomposición catalítica del radical hidroperóxido. En el aceite de tung cocido, su función predominante es el secado superficial (la formación de película), reduciendo la cantidad de oxígeno en el interior de la película. En consecuencia, además de formar una película más flexible, también reducirá la velocidad del secado superficial de la película que, de este modo, tendrá una superficie más lisa y homogénea. En la formulación de pinturas/barnices al aceite de tung, normalmente se combina un agente secativo primario con uno secundario o auxiliar.

“*Zang Dan*” (Pb_3O_4) es un secativo secundario que actúa aumentando la formación de radicales hidroperóxido. Funciona como un acelerador de la reacción de polimerización lo que resulta en un aumento de la viscosidad del aceite.

Los estudios reológicos realizados por Hu *et al.* 2008 indicaron que el aceite de tung preparado con “*Zang Dan*” (Pb_3O_4), presenta un comportamiento reológico típico de un fluido no-newtoniano. En cambio, tanto el aceite de tung crudo sin tratar como tratado con “*Tu Zi*” (MnO_2) tienen comportamiento de fluido newtoniano. El aceite de tung combinado con ambos secativos, presenta también

comportamiento no-newtoniano. El comportamiento no newtoniano está asociado a polímeros de elevado peso molecular lo que resulta en un incremento de la viscosidad del aceite. La experiencia demuestra que el aceite de tung en presencia de ambos secativos alcanza un mayor grado de reticulación y tiene mejor rendimiento en la formación de película comparando con el que está preparado con uno solo de estos dos secativos. El aceite de tung cocido preparado únicamente con *"Tu Zi"* (MnO_2), tendrá una viscosidad excesivamente baja dificultando la formación de un film sólido mientras que la adición única de *"Zang Dan"* (Pb_3O_4) proporcionará una elevada viscosidad al aceite que producirá una película excesivamente rígida. Por lo tanto, la adecuada combinación de estos dos secativos es muy importante para obtener una película pictórica óptima, que reduzca la irregularidad superficial del soporte.

Las condiciones ambientales en las que se desarrolla la formación de la película o film aglutinado con aceite de tung deben ser también tomadas en consideración. Hay un proverbio chino que dice: *"hay que añadir más "Tu Zi" (MnO_2) en invierno, mientras que en verano hay que añadir más "Zang Dan" (Pb_3O_4)"*. Esta afirmación de la sabiduría popular, basada en conocimientos empíricos, tiene su explicación razonable. En invierno las temperaturas son más bajas lo que reduce la fluidez del aceite. La adición de *"Tu Zi"* (MnO_2) favorece la formación de una película flexible al promover los procesos de autooxidación. La adición de mayor cantidad de *"Zang Dan"* (Pb_3O_4) en verano permite potenciar el proceso de polimerización incrementando la viscosidad del aceite.

4.4.2.1.2 Imprimación

En las policromías realizadas en el templo de Lukang, a partir del siglo XX, se observa la aplicación de una capa de imprimación entre la capa pictórica y la preparación. Para dicha imprimación se utiliza litopón aglutinado con aceite de tung.

4.4.2.1.3 Capa de preparación

Según la tradición local, para preparar la capa de preparación de la policromía, se utilizaba una mezcla de sangre porcina con creta o con cal viva o apagada, dependiendo del taller.

De acuerdo con Zhang *et al.* 2013, el proceso de preparación consta de las siguientes etapas (Figura 4.4.3):

1. Dejar reposar la sangre al sol hasta que se cuaje.
2. Fermentación natural al sol. El tiempo de exposición se modifica según la época estacional y la temperatura ambiental.
3. Filtrar el coágulo mediante una malla fina para quitar las grasas y el resto del tocino.
4. Cribar la cal viva o la creta, para eliminar las impurezas y conseguir una superficie más regular.
5. Mezclar la sangre, el aceite de tung cocido y la cal o la creta. La proporción aproximada es, una parte de cal y cuatro partes de sangre. Se remueve suavemente girando en la misma dirección con un palo de madera. Finalmente, se deja reposar durante unas 2 horas.



A)



B)



C)



D)



E)



F)

Figura 4.4.3.- A). Fermentación natural de la sangre. B) Eliminación de las impurezas en la creta o cal. C) Filtrado del coágulo mediante una malla o lienzo fino, para quitar las grasas y el resto del tocino. D) Mezcla de todos los ingredientes. E) y F) Aspecto final del mortero de sangre preparado.

Cal viva y creta

Desempeña un papel importante en la composición de las capas de preparación de las policromías al constituir el esqueleto inorgánico de la capa. La cal mediante su carbonatación acelera el proceso de secado, aumentar la resistencia a la humedad y previene la corrosión y los ataques de insectos.

Tradicionalmente, se utiliza 150 kg de aceite de tung que se mezclan con una cantidad mínima de 20 kg de cal viva o de creta. En el caso de la cal viva se le añade poco a poco el agua en un recipiente, removiéndolo con un palo de madera, hasta que se consiga una textura idónea [Lu 2010].

Sangre porcina

La sangre es un tejido fluido complejo compuesto de una parte líquida, enzimas, proteínas, glucosa, componentes celulares y sustancias orgánicas e inorgánicas. El plasma es una mezcla de proteínas disueltas, sales y otras sustancias químicas [Lee y Pagliaro 2000].

- a) Las células maduras de la sangre se dividen en tres tipos principales: glóbulos rojos (eritrocitos), glóbulos blancos (leucocitos) y plaquetas (trombocitos).
- Glóbulos rojos. La cantidad considerada normal fluctúa entre 4.500,000 (en la mujer) y 5.400,000 (en el hombre) unidades por μL de sangre. Constituyen alrededor del 45% del volumen total de sangre y el 99% de las células de la sangre. Los eritrocitos se fabrican en la médula ósea. Se encuentran como discos bicóncavos en la sangre circulante con un diámetro de 6-8 μm y 2 μm de espesor. Las membranas de las células rojas humanas contienen una variedad de antígenos llamados aglutinógenos. En los mamíferos, los glóbulos rojos pierden sus núcleos antes de ser liberadas en el sistema circulatorio, por lo que, al no tener núcleo, no son útiles para el análisis de ADN.

Los glóbulos rojos tienen como misión transportar el oxígeno y el dióxido de carbono gracias a las moléculas de hemoglobina de color rojo que incorporan en su estructura. La hemoglobina es una proteína que contiene hierro y transporta aproximadamente el 97% de todo el oxígeno que circula a través del cuerpo.

La porción pigmentada de la hemoglobina, la molécula de *hemo*, da el color rojo a los eritrocitos. En medicina forense se utiliza para identificar la presencia de sangre en una muestra de origen desconocido.

- Leucocitos o glóbulos blancos. Normalmente hay 4,000 – 10,000 glóbulos blancos células por μL de sangre en un individuo sano adulto. Los glóbulos blancos se producen en la médula ósea y son esenciales en la defensa contra los organismos externos, también limpian las células muertas y restos de tejido que de otro modo se acumularían y causarían problemas. Los más numerosos son los granulocitos o leucocitos polimorfonucleares. La mayoría de los granulocitos contienen gránulos neutrófilos (neutrófilos); algunos contienen gránulos que se tiñen con tintes de ácido (eosinófilos), y algunos tienen gránulos que se tiñen con colorantes básicos (basófilos).

Los glóbulos blancos si tienen núcleo de modo que son útiles para el análisis de ADN. Los otros tipos de células blancas que se encuentran normalmente en la sangre son los linfocitos. Se trata de células con núcleos grandes redondos y poco citoplasma. Los monocitos son células con abundante citoplasma y núcleos con forma de riñón.

- Plaquetas. Son cuerpos pequeños, fragmentos citoplasmáticos, granulados, irregulares y carentes de núcleo, de 2-4 μm de diámetro, producidos en la médula ósea. Hay alrededor de 300,000 plaquetas por μL en la sangre circulante. Su membrana, con gran capacidad adherente, les permite, junto

con otras sustancias, formar coágulos para detener hemorragias. Sólo se activa cuando se producen daños en las paredes del sistema circulatorio. [NFSTC]

- b) Las moléculas de proteína de la sangre en los mamíferos y, en particular, en la sangre porcina tienen un peso molecular comprendido entre 330.000 – 340.000, y poseen un alto contenido en residuos de tipo a. aspártico y a. glutámico que a pH >7 se encuentran desprotonados por lo que pueden formar especies complejas con los iones Ca^{2+} presentes en la suspensión acuosa de cal apagada lo cual favorece los procesos de agregación y gelificación de la sangre [Hu *et al.* 2008].

En la ejecución de policromías, normalmente se utiliza la sangre de cerdo, excepto en las mezquitas o en zonas donde no se crían porcinos, en donde se utiliza la sangre de buey o de cabra que tienen menor poder adhesivo comparando con la sangre de porcino [Lin y Gunasekaran 2010; Hér, 2008].

4.4.21.3. El soporte de madera

Las principales especies botánicas de madera utilizadas en decoración polícroma en Taiwán se resumen en la Tabla 4.4.2:

Tabla 4.4.2.- Maderas más utilizadas para soporte de policromías en Taiwán y China.

| Abeto chino <i>Cunninghamia lanceolata</i> | | Taiwania <i>Chamaecyparis taiwanensis</i> | |
|---|----------------------|--|-------------------------------|
| Clasificación científica | | Clasificación científica | |
| Reino | <i>Plantae</i> | Reino | <i>Plantae</i> |
| División | <i>Pinophyta</i> | División | <i>Pinophyta</i> |
| Clase | <i>Pinopsida</i> | Clase | <i>Pinopsida</i> |
| Orden | <i>Pinales</i> | Orden | <i>Pinales</i> |
| Familia | <i>Cupressaceae</i> | Familia | <i>Taxodiaceae</i> |
| Género | <i>Cunninghamia</i> | Género | <i>Taiwania</i> |
| Especie | <i>C. lanceolata</i> | Especie | <i>T. cryptomerioides</i> |

- Abeto chino (Taiwania) (*Cunninghamia lanceolata*)

La *Cunninghamia*, es una especie de conífera de la familia de las Taxodiáceas originaria del centro y sur de China y Vietnam. Son árboles de hoja perenne, de hábito monopodial, poseen copa piramidal y angosta. Conserva sus ramas inferiores, que se extienden horizontalmente. Su tronco es recto. Su altura oscila entre los 30 y los 40 m y su diámetro puede alcanzar más de 50 cm. Es un árbol de crecimiento rápido. La madera tiene las vetas homogéneas y rectas, se seca rápido y no se agrieta ni se deforma fácilmente. Fácil de trabajar, y resistente a los ataques de los xilófagos. Antiguamente se utilizaba mucho en la construcción de los edificios, especialmente en las vigas y las columnas [Deng 2007].

- *Chamaecyparis taiwanensis*

Es una especie de ciprés, nativo de las montañas de Taiwán, donde crece a unos 1300-2800m de altitud. Es una conífera de crecimiento lento. Alcanza los 40 m de altura con un tronco que puede alcanzar los 2 m de diámetro. La corteza es de color rojo,

fisurada verticalmente y con una textura fibrosa. Está estrechamente relacionado con *Chamaecyparis obtusa* japonés (Hinoki Cypress)[IUCN]. Es resistente a los ataques biológicos y a la humedad. Es una madera de densidad alta, poca porosidad y contiene alta concentración de phytocir. Muy utilizada desde la época colonial japonesa. Hoy forma parte de la lista de especies en peligro de extinción [Academia Sinica].

4.5. BIBLIOGRAFÍA

- ACADÉMIA SINICA. *Database of native plants in Taiwan*. [Online]. 中央研究院 台灣本土植物資料庫. . Available: <https://taiwanflora.sinica.edu.tw/> [Accessed 19-11 2014].
- ADUARTE, D. F. D. D. (ed.) 1693. *Historia de la Provincia del Santo Rosario de la Orden de Predicadores en Filipinas, Japón y China. Manila, 1640*, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- AGNEW, N. M., D. 2004. *Principles for the Conservation of Heritage Sites in China*. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- ÁLVAREZ, J. M. (ed.) 1930. *Formosa geográfica e históricamente considerada*, Barcelona: Librería Católica Internacional.
- ÁLVAREZ, J. M. (ed.) 2006. *Los españoles en Formosa*, Nantou: 國史館臺灣文獻館.
- ANDRADE, T. 2008. *How Taiwan Became Chinese Dutch, Spanish, and Han Colonization in the Seventeenth Century*. Columbia University Press.
- BLAIR, E. R., J. A. 2004. *The Philippine Islands Vol. 9. Two Letters from Gomez Perez Dasmariñas to Felipe II" December6*. University of Michigan Digital Library.
- BLUSSE, J. L. V. O., M. E.; TS'AO, YUNG-HO; CHIANG, SHU-SHENG; MILDE, W. (ed.) 1986. *De dagregisters van het Kasteel Zeelandia, Taiwan 1629-1662*, Tainanan: Ayuntamiento de Tainan.
- BORAO-MATEO, J. E. 1997. Consideraciones en torno a la imagen de Koxinga vertida por Victorio Ricci en Occidente. *Encuentros en Catay, Universidad Fujen*, 11.
- BORAO-MATEO, J. E. 2007a. Familias holandesas y españolas en Taiwán (siglo XVII). *Congreso Internacional "Familia y Organización Social en Europa y América: siglo XV-XX*. Murcia-Albacete: Universidad de Murcia y Universidad de Castilla-La Mancha.
- BORAO-MATEO, J. E. 2007b. Familias holandesas y españolas en Taiwán" (siglo XVII). *Congreso Internacional "Familia y Organización*

Social en Europa y América: siglo XV-XX. . Universidad de Murcia y Universidad de Castilla-La Mancha, Murcia-Albacete.

- BORAO-MATEO, J. E. 2007c. An overview of the Spaniards in Taiwan (1626 - 1642). *Conference on China and Spain during the Ming and Qing Dynasties. Centre of Sino-Western Cultural Studies. Macao.*
- BORAO-MATEO, J. E. 2009. Dominicos españoles en taiwan (1859-1960): primer siglo de historia de la iglesia católica en la isla. *Encuentros en Catay, Universidad Fujen, 23, 1-46.*
- BORAO-MATEO, J. E. (ed.) 2014. *Spaniards in Taiwan*, Taipei: SMC Publishing Inc.
- BRENNER, D. M. 1993. Perilla: Botany, uses and genetic resources. *In: SIMON, J. J. A. J. E. (ed.). New York: New crops. Wiley.*
- BRITANNICA, E. *Potsdam Conference* [Online]. The Editors of Encyclopædia Britannica. Available: <http://global.britannica.com/event/Potsdam-Conference> [Accessed 25-05 2014].
- BUREAU OF CULTURAL HERITAGE. Ministry of Culture, Taiwan. Available: <http://www.boch.gov.tw/boch/> [Accessed 12-02 2015].
- CHEN, C.-J. (ed.) 2005. *Quelangan yu Tamsuiyang*, Taipei: Liang-jing (聯經出版公司).
- CHEN, F. X. Y., Y. S. (ed.) 2002. *Chung Kuo T'ung Shih*: Wu Nan Book Publishing Co.(五南圖書出版股份有限公司).
- CHEN, J. W. *Dan Shui Gong Mao Cheng: YuanChi, Jian Tai Wan Jian Zhu Shi*. [Online]. Taipei.: Museo Nacional Digitalizado del Consejo de la Ciencia (行政院國科會數位博物館). Available: http://www.dm.ncyu.edu.tw/vr/vr02_map/001/001-03.htm .
- CHEN, S. X. (ed.) 2004. *Long Shan T'ing Pai-Lukang Long Shan Shí Lukang*: Taller de Historia Lushuei (鹿水文史工作室).
- CHING, L. (ed.) 2001. *Becoming Japanese: Colonial Taiwan and Politics of Identity Formation*: Berkeley. University of California.

- CHUANG, Y. M. (ed.) 2000. *T'ai Wan Pai Jên Ch'uan*, Taipei: Shih Bao Wun Hua (時報文化).
- DAVIDSON, J. M. (ed.) 2005. *1903 The Island of Formosa Past and Present*, Taipei: Taiwan: Southern Materials Center.
- DENG, L. L. (ed.) 2007. *Chang Jian Shu Mu 2 - Nan Fang*: Editorial Forestal China (中国林业出版社).
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. O.-C., L.; DOMÉNECH-CARBÓ, A.; VÁZQUEZ DE AGREDOS-PASCUAL, M.L.; VIDAL-LORENZO, C. 2014. Identification of indigoid compounds present in archaeological Maya blue by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 355-362.
- DONG, G. J. 2002. Tai Wan Cai Hui Xiu Fu Zhi Tan Tao (El análisis sobre la restauración de las policromías en Taiwán). In: CHANGHUA, E. G. D. C. D. (ed.) *Simposio Internacional de la restauración del Templo Longshan en Lugang posterior al desastre (鹿港龍山寺災後修復國際研討會)*. Lukang: Gobierno del Condado de Changhua.
- DU, X. Z. (ed.) 1984. *The restoring techniques of historical Chinese buildings*, Taipei: Danqing Book Company Limited (丹青图书有限公司).
- EDITORIAL DE ENSEÑANZA DEL SENADO (ed.) 1935. *Chên Tsung Pên P'ai Pên Yüen Ssu T'ai Wan K'ai Chiao Shih*" (La historia de enseñanza de la escuela Shinshu Honganji en Taiwán: Editorial de enseñanza del senado (真宗本派本願寺台灣別院).
- EL ARTE DE LA ENSEÑANZA BUDISMO, 佛 . Available: <http://www.amtfweb.org/artofbuddha/bighero.htm> [Accessed 18-04 2015].
- FAN, S. X. (ed.) 2001. *Jín Kan Lu Er Men*, Tainan: Ayuntamiento de Tainan.
- HAN, P. T. (ed.) 1980. *Lu Kang Long Shan Si Zhi Yan Jiu*: Jing Yu Xiang.

- HE, Q. J. 2008. *Study of weathering reasons and mechanism on painting and colored drawing of Chinese ancient architecture*. Xi'all : Northwest University , .
- HILDITCH, T. P. M., A. 1951. The component fatty acids and glycerides of tung oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2, 548-556.
- HOU, W. H. 2009. *Analytical Studies on making techniques and plaster materials used in painting and colored drawing of ancient wooden architectural buildings*. Doctor, Northwest University.
- HSUEH, H. Y. 2009. Ts'ung Li Shih Wên Hsien K'an T'ai Wan Kuo Chi Tê Ting Wei Wên T'i" (Analizar la posición internacional de Taiwán a través del punto de vista documentos históricos). *Conference of Smart Power and Taiwan on the International Stage (台灣國際地位研討會)*. Taipei: Conference of Smart Power and Taiwan on the International Stage.
- HU, D. D. L., Y. H.; LI, J.; LI, H. Y. 2008. Gu Dai Jian Zhu You Shi Cai Hui Chuan Tong Gong Yi De Ke Xiao Hua Yan Jiu" (Some scientific Information on the Technical Process of Colored Drawing on Chinese Ancient Building). In: 東亞地區木結構彩化保護國際研討會論文集 (ed.) *International Seminar on Conservation of Painted Surfaces on Wooden Structures in East Asia* Beijing.
- HUANG, S. Z. Z., S. Y.; WU, W. S. (ed.) 2002. *Tai Wan Shi" (Historia de Taiwán)*, Taipei: Editorial Wu Nang (五南圖書出版有限公司).
- HUANG, Z. T. P. 1993. Tai Wan Min Zhu Guo Zhi Yan Jiu" (El estudio de la República Democrática de Taiwán) *Investigación académica moderna de Taiwán*. Taipei.
- INSTITUTE OF ETHNOLOGY- ACADEMIA SINICA. 2012. *Jen Shih P'ing Pu Tsu" (Conocer al aborigen P'ing Pu)* [Online]. Taipei: Institute of Ethnology- Academia Sinica Available: <http://www.ianthro.tw/p/39> [Accessed 29-11-2014].
- IUCN. 2006. *Conifer Specialist Group (2000). Chamaecyparis formosensis 2006 IUCN Red List of Threatened Species* [Online]. Available: <http://www.iucnredlist.org/details/32333/0> [Accessed 29-11-2014].

- KERR, G. 1992. *Formosa Betrayed* (Boston: Houghton Mifflin, 1965). 2 ed. Taipei: Taiwan Publishing Co.
- KIYOSHI, I. *Taiwan-400 Years of History and Outlook*.
- LAI, Y. H. 2000. *Zhong Guo Fo Jiao Bai Ke Quan Shu. Enciclopedia del budismo chino*. Shanghai: Shanghai Ancient Books Publishing. .
- LEE, C. L. (ed.) 1986. *Tai Wan Si Miao (Los Templos de Taiwán)*, Taipei: El Gobierno Estatal de Taiwán.
- LEE, H. C. P., E.M. 2005. Serology. Blood Identification *In: PAYNE-JAMES, J. (ed.) Encyclopedia of Forensic and Legal Medicine*. Elsevier.
- LEE, S. F. 1997. Zai Tai Wan Shi De Mai Lao Zhong Ti Hui Er Er Ba De Yi Yi (La importancia del incidente de 28 de febrero en el contexto de la histo-ria de Taiwán). *Foro Profesor*. Taipei: Foro Profesor.
- LEE, S. F. 2000. T'ai Wan Chieh Yen Shih Ch'i Chêng Chih An Chien Tê Lei Hsing (Los casos políticos durante la época de ley marcial en Taiwán). . *Neva Taiwán Newsweek*. Taipei: Neva Taiwán Newsweek. .
- LI, F. R. L., C. 2000. Thermosetting Polymers from Cationic Copolymerization of Tung Oil: Synthesis and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1044 - 1056.
- LI, H. Y. 2009. Study on the function of one of plaster'smaterials -Tung oil stewing while adding Tu Zi and Zang Dan- in ancient architecture. *Journal of Cultural Conservation*, 9, 37-44.
- LI, J. (ed.) *Hyn Tzaú Fâ Tsí (La regla y el método de la construcción)*.
- LI, P. 2008. *The Endangered Languages in Taiwan* [Online]. Academia Sinica. Available: <https://www.soas.ac.uk/taiwanstudies/eats/eats2008/file43252.pdf> [Accessed 24-04 2015].
- LING, H. C. (ed.) 1993. *Qing Mó Lú Gǎng Jie Zhén Zhi Yan Jíu (El estudio de las calles de Lukan en la final de la dinastía Qing)*. Taipei: Wen Ching.

- LIO, N. Y. (ed.) 1994. *Chong Xiu Tai Wan Sheng Tong Zhi*“(Revisión de los Anales taiwanés), Taipei: Comité de Literatura de Taiwán (台灣文獻委員會).
- LU, H. L. (ed.) 2010. *Zhōng Gǔ Gǔ Jián Zhù - You Zuó Jí Shú*“(Arquitectura antigua de China - Técnica de policromía), Peijing: Industria de la construcción china (中國建築工業出版社).
- LU, S. L. (ed.) 1998. *Shui Lo Hsiang Ch'i Jih Chih Shih Ch'i T'ai Wan Shê Hui Tê Shêng Huo Tso His*“(El estilo de vida de la sociedad Taiwanese durante la ocupación japonesa), Taipei: Yuang Lio.
- LUKANG LUNG-SHAN TEMPLE. 鹿港龍山寺官網 [Online]. 鹿港龍山寺管理委員會. Available: <http://www.lungshan-temple.org.tw/> [Accessed 24-03 2015].
- MAGALONI KERPEL, D. 2001. Materiales y técnicas de la pintura mural Maya. In: B. DE LA FUENTE, L. S. C. (ed.) *La Pintura Mural Prehispánica en Mexico*. Universidad Nacional Autónoma de Mexico.
- MANKA LUNGSHAN TEMPLE. 財團法人台北市艋舺龍山寺. Available: <http://www.lungshan.org.tw/> [Accessed 16-04 2015].
- MATTEINI, M. M., A. (ed.) 2001. *La química en la restauración*, Sevilla: NEREA. Junta de Andalucía-Consejería de Cultura-IAPH.
- MAYER, R. (ed.) 1993. *Materiales y técnicas del arte*, Madrid: Tursen Hermann Blume Ediciones.
- MEISNER, M. 1964. The Development of Formosan Nationalism. In *Formosa Today*. In: MANCALL, M. (ed.). New York: Frederick A. Praeger.
- NFSTC. *National Forensic Science Technology Center* [Online]. Science Serving Justice. Biological Screening Workshop. Available: <https://www.nfstc.org/> [Accessed 24-03 2015].
- OLLÉ, M. 1998. *Comunidades Mercantiles en Conflicto en Los Estrechos de Taiwán (1624-1684)*, Departamento de Humanidades. Universidad Pompeu Fabra. .

- POTH, U. 2006. Drying oils and related products. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7 ed. Weinheim Wiley-Verlag.
- PTAK, R. 1998. China and the Asian Seas: Trade, Travel and Visions of the Others (1400-1750). In: STUDIES, V. C. (ed.). Aldershot, Variorum. .
- PURCELL, V. 1951. The Chinese in Southeast Asia. In: KONG, K. L. A. H. (ed.). Londen: Oxford University Press.
- QI, Y. T. 1992. *Zhong Guo Gu Jian Lun Wen Ji* "(Arquitectura antigua chinesa) Beijing, Hua Siá (華夏出版社).
- REN, J. Y. 1994. Series of Chinese ancient science and technology records. Henan.: Henan Education Publishing House.
- SCHÖNEMANN, A. F., W.; UNGER, A. ; KENNDLER, E. 2006. An Investigation of the Fatty Acid Composition of New and Aged Tung Oil. *STUDIES IN CONSERVATION* 51, 99-110.
- SHACKLETON, A. J., B.E., A.M.I.E.E. . 1998. *Formosa Calling* [Online]. Available: <http://www.taiwandc.org>
<http://homepage.usask.ca/~llr130/taiwanlibrary/formosacalling/formosaframes.htm> [Accessed 20-03 2015].
- SHARMA, V. K., P.P. 2006. Addition polymers from natural oils-A review. *Prog. Polym. Sci.* , 31, 983-1008.
- SHI, H. Y. 2007. *Qing Dai Kang Xi Nian Jian Zhi Tai Ce Yan Jiu*" (A Study on Strategies Governing Taiwan during the Kangxi Era in Qing Dynasty. Doctoral, Universidad Nacional de Cheng Gong (國立成功大學).
- SHIGERU, T. 1989. T'ai Wan Yüen Chu Min Li Shih Yü Yen Wên Hua Ta Tz'u Tie (El gran diccionario de la cultura de la lenguahistórica de los aborígenes de Taiwán).
- SONG, Y. X. 2008. *Tien Kung Kai Wu*, Shanghai, Shanghai Rarebooks Publishing House.
- SU, B. 1986 *Taiwan's 400 Year History: The Origins and Continuing Development of the Taiwanese Society and People*. Washington, D.C: Taiwanese Cultural Grassroots Association.

- SUEI, F. C. D. C. W. 蔣渭水一生行誼 [Online]. 蔣渭水文化基金會. Available: <http://weishui.org/index-3.html> [Accessed 25-05 2014].
- TAINAN CITY GOVERNMENT TOURISM BUREAU. Available: <http://culture.tainan.gov.tw/english/content/index.php?m2=106> [Accessed 12-03 2015].
- TAIWAN, E. O. 台灣大百科全書 [Online]. Ministerio de Cultura de Taiwán. Available: <http://nrch.culture.tw/> [Accessed 25-05 2014].
- TAIWAN NATIONAL PALACE MUSEUM. Available: <http://www.npm.gov.tw/exhibition/formosa/english/05.htm> [Accessed].
- TAIWANESE SOCIETY UNDER MARTIAL LAW REMEMBERED. Available: <http://www.chinatownconnection.com/taiwanese-society-martial-law.htm> [Accessed 20-04 2015].
- TAKEKOSHI, Y. (ed.) 1907. *Japanese rule in Formosa*, London, New York, Bombay and Calcutta: Longmans, Green, and co.
- TEMPLO LONGSHAN ANN-HAI. 安海龍山寺 [Online]. Available: <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E9%BE%8D%E5%B1%B1%E5%AF%BA> [Accessed 16-04 2015].
- THOMSON, J. J. 1875. *The Straits of Malacca, Indo-China, and China or, Ten years' travels, adventures, and residence abroad* [Online]. New York, Harper & brothers. Available: <https://archive.org/details/straitsmalacca00thomrich> [Accessed 16-02 2015].
- WILLS, J. E. 1993. Maritime Asia, 1500-1800: The Interactive Emergence of European Domination. *American Historical Review*, 98, 83-105.
- WU, C. L. 2005. *Ch'ên I Yü T'ai Wan Kuang Fu Ch'u Ch'i Tê Chêng Chü - Ts'ung Kuang Fu Chieh Shou Tao êrh êrh Pa Shih Chien Ch'ien" (Ch'ên I y la situación política tras la recuperación de Taiwán - Durante la recepción hasta pre-incidentes de 28 de febrero*. Master, Universidad Nacional Normal de Taiwan (國立臺灣師範大學).

- WU, M. C. (ed.) 1990. *Tai Wan Jin Dai Shi Yan Jiu* (El estudio de la historia contemporánea taiwanesa), Taipei: Dau Sian (稻鄉出版).
- WU, M. C. (ed.) 2000. *Tai Wan Shi Xiao Shi Dian - Zheng Shi Shi Dai* (Historietas de la Historia de Taiwán - época Zheng), Taipei: Yuan Lio.
- WU, M. S. 1986. Ri Ju Shi Qi Tai Wan De Fang Ju Duan Fa Yun Dong” (La moción de la liberación de los pies y cortar la coleta durante la ocupación japonesa en Taiwán). *Academia Sínica Estudios Étnicos Número Especial (中央研究院民族學研究專刊乙種之16)*, 16, 69-108.
- YANG, B. C. 1988. *Ri Ju Shi Dai Tai Wan Ren Fan Kang Shi* (Historia de las revueltas taiwanesa durante la colonia japonesa), Taipei, Dao Xiang (稻鄉出版社).
- YANG, D. 2013. *Jian Ji: Tai Wan Nong Min Yun Dong Shi Shi* (Jian Ji: Épica de los movimientos campesinos taiwaneses, Taipei, Puomo Digital Publishing & Marketing, LLC. (潑墨書房).
- YANG, S. Y. 2000. *Chêng T'ai Wan Tê Chu Ch'üan: Kúo Ch'ü, Hsién Tsái, Wéi Lai* (La soberanía de Taiwán: Pasado, Presente, Futuro), Taipei, Hushi (胡氏圖書).
- YEI, D. P. 1997. *Lu Kang Fa Zhan Shi* (La historia del desarrollo de Lukang), Lukang., Zuo Yang (左羊出版社).
- ZHANG, K. B. Z., J.; FANG, S. Q. 2013. The application history and scientific nature of blood-based materials in traditional Chinese mortar. *Sciences of conservation and archaeology*, 25, 94-102.
- ZHAO, P. L., G., ZHANG, Y. 2013. Properties and Mechanism of Tung Oil - Lime Traditional Mortar. *Journal of the chinese ceramic society*, 11, 1105 - 1110.
- ZHOU, W. H. W., L. Q. ; FAN, X. L.; ET AL. 2010. Study on the making techniques and materials of the oil-painting samples from a column in Bogda Khan Palace Museum. *Journal of Inner Mongolia University. (內蒙古大學學報-自然科學版)*, 41, 522 - 526.



EXPERIMENTAL

5. EXPERIMENTAL

5.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-ANALÍTICA DE LAS POLICROMÍAS.

5.1.1. Antecedentes.

La caracterización físico-química de materiales utilizados en la elaboración de ornamentación polícroma de edificios históricos y templos en el continente chino así como de sus patologías tanto en ornamentación arquitectónica sobre piedra y mortero como en artesonados y talla escultórica en madera ha sido objeto de numerosos estudios.

En relación con la caracterización de materiales se han llevado a cabo diversos estudios analíticos de identificación de pigmentos, cargas y aglutinantes. Zhou (2009) ha investigado las técnicas utilizadas en las policromías tradicionales y el método de elaboración de los morteros. Si *et al.* (2013) han utilizado *in situ* la microspectroscopía Raman para analizar las policromías sobre madera halladas en el cementerio de Astana (680 - 880) de la dinastía Tang en Xinjian (China), identificando el colorante amarillo gamboge que es el ejemplo más antiguo que se ha encontrado hasta ahora en China de utilización de este colorante. Hu *et al.* (2013), han utilizado las técnicas analíticas de microscopía de luz polarizada, fluorescencia de rayos x, difracción de rayos x, espectroscopía microRaman, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de barrido/espectrometría de rayos x por dispersión de energías para estudiar las técnicas y caracterizar los materiales utilizados en las pinturas murales de la provincia de Ziyang (China) durante la dinastía Quin (1636-1911). Estos autores identificaron arcilla, arena y paja de arroz en la capa de preparación, y sobre ésta una capa fina con mezcla de cal, arcilla, arena y algodón. También hallaron caolín como principal componente de la capa de imprimación. Finalmente identificaron una paleta de colores muy amplia constituida por minio, tierra roja, cinabrio, atacamita,

malaquita, botallackita, oropimente, ocre amarillo, azul de Prusia, azul esmalte, azurita, blanco de plomo y carbón vegetal. Mazzeo *et al.* (2004) analizaron los materiales y técnicas decorativas tradicionales utilizados en la arquitectura de madera (Torre del Tambor en Xi'an) de la dinastía Ming, construida en 1380. Mediante las técnicas analíticas de pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas caracterizaron la composición tanto de pigmentos inorgánicos como de aglutinantes. Sin embargo, no pudieron llegar a demostrar la presencia de sangre dado el carácter elusivo de este último aglutinante.

El "Ejército de Terracota" del complejo funerario del emperador Qin Shihuangdi (259 - 210 a. C.) es un hallazgo arqueológico muy conocido a nivel mundial, y existen numerosos estudios sobre las técnicas escultórica, cerámica, de lacado chino y de policromía empleadas en la elaboración de estas esculturas y sobre la caracterización de los materiales empleados (He *et al.* 2014; Yuan 1999). En particular, Blänsdorf *et al.* (1999) y Thieme y Emmerling (1999) analizaron las policromías y descubrieron que se utilizaron pigmentos similares a los utilizados en Occidente en esa época. Se identificó una serie de pigmentos naturales entre los que cabe destacar azurita, cinabrio, oropimente, malaquita y el llamado azul púrpura Han (también llamado púrpura o azul chino, es un pigmento sintético formado por silicato de cobre y bario) que se produjo en la antigua China, así como en Egipto. También pusieron en evidencia la utilización más antigua del blanco de plomo.

En relación a la identificación de aglutinantes, el estudio de Herm (1999) evidencia que se utilizó la laca como imprimación en las Figuras del Ejército de terracota. Por otra parte, Bonaduce *et al.* (2008), mediante la técnica de cromatografía de gases, identificaron huevo como aglutinante de la capa de policromía en estas figuras de terracota.

Doménech-Carbó *et al.* (2012) han utilizado el método de voltamperometría de micropartículas para la identificación y datación del aglutinante a base de sangre porcina que contienen las

preparaciones de carbonato de calcio halladas en las policromías del templo Longshan de Lukang. Este estudio forma parte del actual proyecto de tesis doctoral y constituye la primera evidencia sustentada experimentalmente del uso de sangre como aglutinante de las preparaciones de las policromías en Taiwán, conforme a lo reportado en la tradición oral.

En relación a los aglutinantes empleados en las películas pictóricas, Li (2009) estudió la influencia de los agentes secativos, *Tu Zi* (MnO_2) y *Zhang Dan* (Pb_3O_4), durante el proceso de la elaboración de aceite de tung cocido, que es el aglutinante pictórico tradicionalmente empleado en Asia. Fang, (2013), discute las formulas, las propiedades y el mecanismo de fraguado del mortero de aceite de tung y cal, indicando que la mezcla de aceite de tung cocido e hidróxido de calcio tiene mejores propiedades mecánicas, resistividad al agua y resistencia a la intemperie. Humar y Lesar (2013) demuestran que el aceite de tung proporciona mejores resultados en la protección de madera deteriorada por hongos y por la absorción de agua.

En relación a las propiedades de los morteros y preparaciones utilizadas en las policromías, Cazalens y Vetois (1987), Zhang, Kun *et al.* (2013) han investigado las proporciones de los morteros a base de sangre y cal utilizados tradicionalmente, y sus características tales como el poder espumante, reductor del contenido de agua, aumento de la viscosidad en estado fluido y, una vez endurecido, resistencia al agua y disminución de la rugosidad y el agrietamiento etc.. Zhao *et al.* (2013) han analizado el mortero tradicional de aceite de tung y cal y han determinado sus propiedades más importantes. Chen (2004), Chen (2004), Hong (2004) y Li (2005) también han estudiado la relación entre las proporciones y las propiedades del mortero de aceite de tung y cal endurecido. Luo y Zhang (2013) y Yang *et al.* (2008, 2009) han estudiado el mortero de arroz glutinoso y cal.

El objetivo primordial de este capítulo, por una parte es caracterizar en profundidad de las policromías del Templo Longshan de Lukang. Para ello, hay que realizar un completo examen y análisis

de los materiales componentes, determinar su estructura y composición físico-química, identificar los posibles procesos de alteración y confirmar que la técnica de ejecución y preparación de las policromías coincide con ésta tradicional que ha sido transmitida oralmente en Taiwán de generación en generación desde hace siglos. Con la información obtenida se podrá establecer el más adecuado tratamiento de intervención. En particular, desarrollar un nuevo adhesivo inocuo para la consolidación de esta decoración arquitectónica.

5.1.2. Materiales y métodos

5.1.2.1. Descripción de muestras

Se ha tomado un conjunto representativo de muestras de los diferentes elementos arquitectónicos policromados existentes en el templo. La relación de muestras extraídas se resume en la Tabla 5.1.1. Los puntos de muestreo aparecen indicados en el esquema de la Figura 5.1.1. La toma de muestras, realizada mecánicamente con ayuda de escalpelo, se ha ilustrado en diferentes figuras: a) techumbre del Escenario (Figura 5.1.2), b) puertas de la entrada principal “*Wu men*” (Figura 5.1.3) y c) viga y columna del palacio principal “*Tzen Dien*” (Figura 5.1.4)

Tabla 5.1.1. - Descripción de las muestras extraídas del templo de Longshan, Lukang.

| Referencia | Color | Localización | Elemento arquitectónico | Datación |
|-------------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------|
| VD | Dorado | Palacio Principal | Viga | 1829 |
| VR | Rojo* | Palacio Principal | Viga | 1829 |
| C 1** | Azul | Palacio Principal | Columna | 1958 |
| C 2** | Tierras naturales | | | 1829 |
| TW | Blanco | Escenario | Techumbre | 1958 |
| TG | Verde | | | |
| TB | Azul | | | |
| TD | Dorado | | | |
| TR | Rojo | | | |
| P | azul | Entrada principal | Puerta (P) | 1958 |

* Muestra originalmente de dorado. Lámina de oro perdida.

**Muestra conteniendo dos policromías superpuestas: (C1) la externa que incluye tres estratos de pintura, imprimación y preparación, datada en 1958 y (C2) la interna constituida exclusivamente por la capa de preparación y datada en 1829.

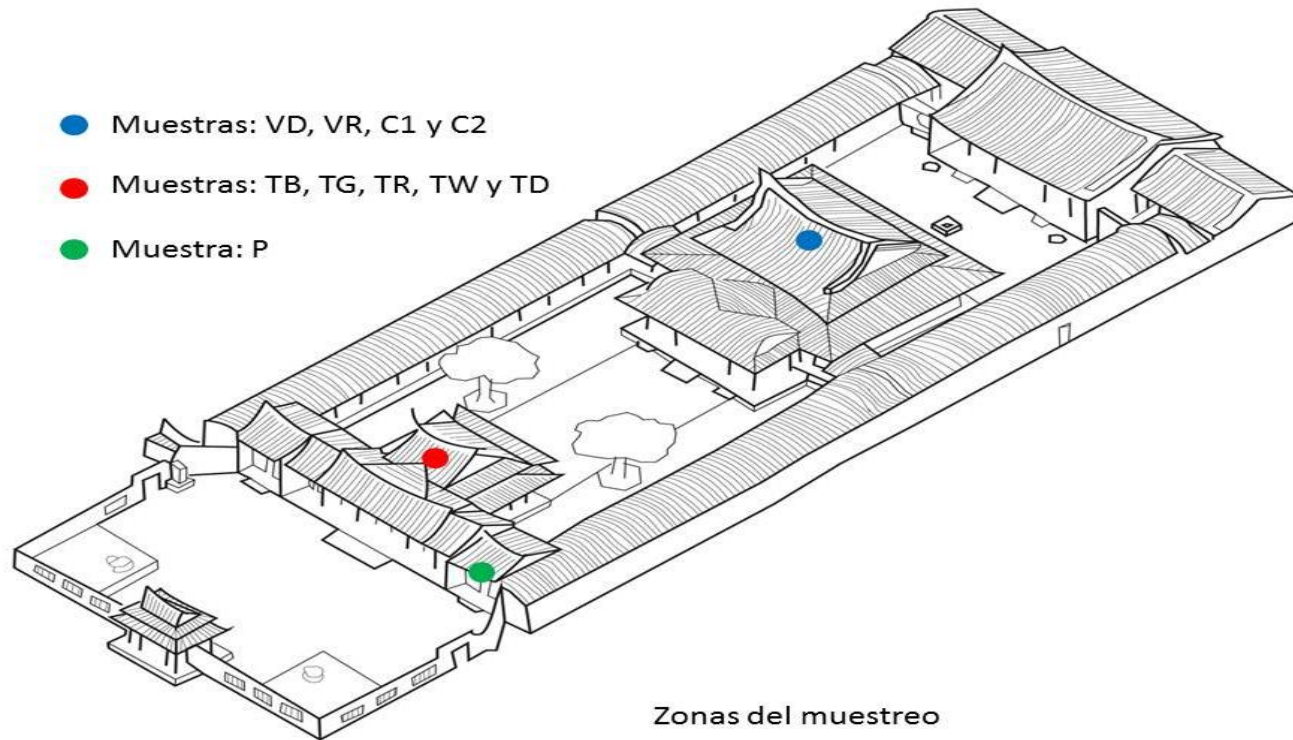


Figura 5.1.1.- Los puntos de muestreo.

5.1. Caracterización Químico-Analítica de Las Policromías



Figura 5.1.2.- Muestras extraídas de la techumbre en el Escenario.

5.1. Caracterización Químico-Analítica de Las Policromías



Figura 5.1.3.- Muestra P en la Entrada Principal

5.1. Caracterización Químico-Analítica de Las Policromías

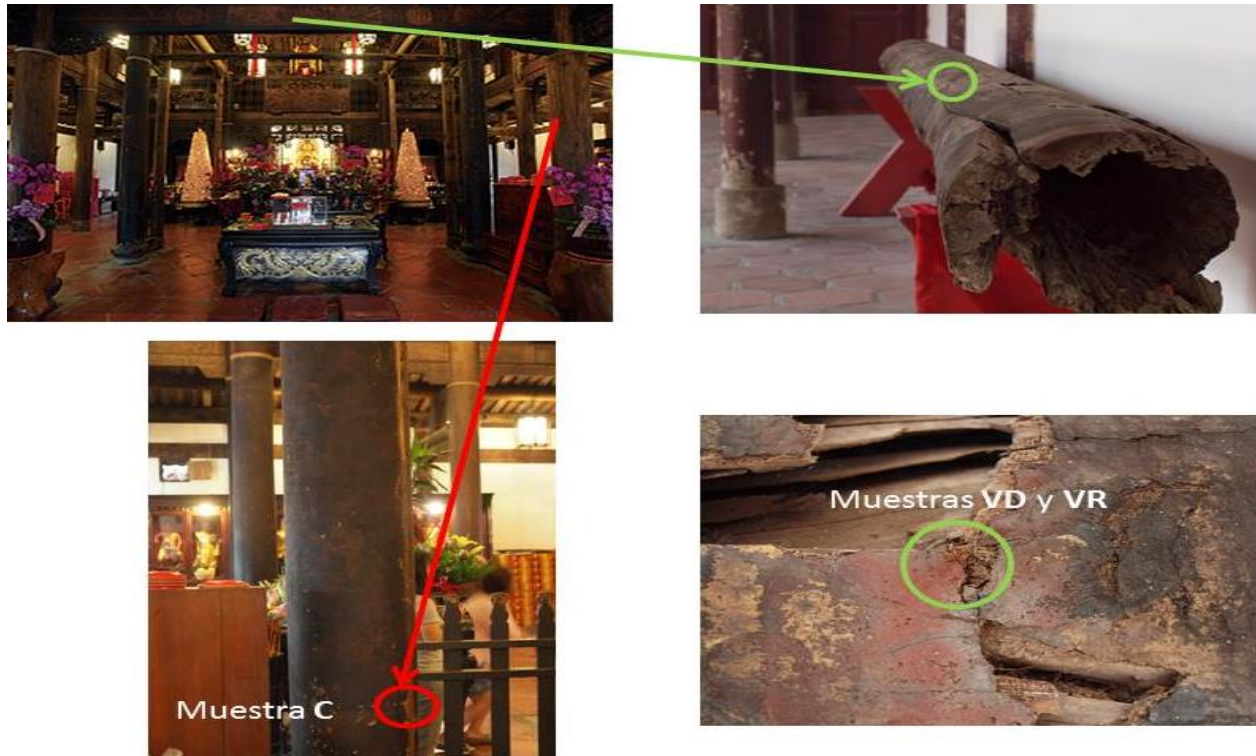


Figura 5.1.4. - Muestras VD, VR y C en el Palacio Principal.

5.1.2.2. Materiales de referencias

Para una mejor identificación de los aglutinantes presentes tanto en la capa pictórica como en las capas de preparación, se ha preparado una serie de probetas que simulan la composición de las policromías con diversos materiales de referencia. Estas recreaciones de las policromías originales servirán como patrones de referencia más fiables en el análisis de aglutinantes llevado a cabo sobre las muestras originales ya que ellas permiten tener en cuenta el efecto interferente de los pigmentos en el análisis de estos compuestos orgánicos. La Tabla 5.1.2 resume el conjunto de materiales de referencia utilizados.

Tabla 5.1.2.- Materiales de referencias utilizados en la elaboración de las recreaciones de las policromías.

| Material | Proveedor |
|------------------------------------|---------------------------|
| Aceite de Tung | Proveedor local de Taiwán |
| Caseína | Sigma |
| Gelatina porcina | Sigma |
| Sangre porcina | Proveedor local de Taiwán |
| Albúmina | Sigma |
| Hemoglobina porcina | Sigma |
| Carbonato de Calcio (Creta) | Kremer |
| Pigmento Siena natural | Kremer |

Los aglutinantes utilizados en la elaboración de las probetas de ensayo se prepararon del siguiente modo:

- a) La sangre fue sometida a fermentación mediante exposición a la luz solar durante 12 horas (25°C, 80% HR) y después se filtró.
- b) La gelatina se preparó en solución acuosa (70 g/L)

- c) La caseína se preparó como solución acuosa de caseinato de amonio (67 g de caseína disuelta en 1 L de 4,5 M de NH₃ solución acuosa).

Los aglutinantes ya mencionados se mezclaron con los pigmentos carbonato de calcio o tierra Siena natural, respectivamente, en una proporción de 30% (w/w) y se extendieron como capas delgadas sobre portaobjetos de vidrio. Posteriormente, las probetas preparadas en forma de films pictóricos se secaron a temperatura ambiente durante 1 año. En la Tabla 5.1.3 se muestra la composición de las probetas preparadas para ser utilizadas como patrones de referencia. En particular, las series preparadas con sangre recrean la composición de las policromías de Taiwán. Las restantes series responden a procedimientos preparativos utilizados en Europa.

Tabla 5.1.3. - Composición de las probetas utilizadas como patrones de referencia. En particular, las series preparadas con sangre recrean la composición de las policromías de Taiwán. Las restantes series responden a procedimientos preparativos utilizados en Europa.

| Referencia | Composición | | Ámbito de aplicación |
|--------------|----------------------|------------------|----------------------|
| | Pigmento | Aglutinante | |
| C-C | Carbonato de calcio | Caseína | Europa |
| C_G | Carbonato de calcio | Gelatina porcina | |
| RS_C | Tierra siena natural | Caseína | |
| RS_G | Tierra siena natural | Gelatina porcina | |
| C_B | Carbonato de calcio | Sangre porcina | Asia |
| RS_B | Tierra siena natural | Sangre porcina | |
| C_TO | Carbonato de calcio | Aceite de Tung | |
| RS_TO | Tierra siena natural | Aceite de Tung | |

Instrumentación

Las técnicas instrumentales de análisis de materiales están basadas en la evaluación de una propiedad física o físico-química que determina el comportamiento de los materiales en función de su composición y estructura atómica o molecular. De modo general, las técnicas instrumentales de análisis proporcionan información cualitativa (determinación de la naturaleza de los componentes de la muestra analizada), o cuantitativa (proporcionan una medida de sus proporciones, masas, volúmenes o concentraciones) [Gómez 2002].

Por otra parte, y en función del requerimiento de toma de muestra para efectuar el análisis, se puede establecer una clasificación en técnicas invasivas y no invasivas. También se establece una división en técnicas destructivas y no destructivas en función de la exigencia de destrucción de la muestra durante el análisis.

Dado el carácter único e irreplicable de las policromías objeto de estudio, la estrategia multi-técnica aplicada en la presente tesis doctoral ha incluido una selección de metodologías micro-invasivas y micro-destructivas que se describen seguidamente:

Microscopia óptica

Fundamento y características de la técnica

El microscopio estereoscópico está construido por sistemas de lentes y un sistema de iluminación incidente que permite observar detalles morfológicos muy pequeños de una muestra, directamente. La identificación de pigmentos a partir de su morfología y de sus propiedades ópticas se puede llevar a cabo en microscopios ópticos de gran magnificación para lo cual es necesario que la muestra pictórica sea preparada en forma de sección de corte pulido. Además este procedimiento permite caracterizar la disposición de los diferentes estratos que integran la policromía.

Equipamiento

Las micro-muestras han sido estudiadas mediante un microscopio óptico de la marca Leica modelo DMR2500 con sistema de iluminación incidente/transmitida y un sistema de polarización de luz.

Procedimiento de preparación de muestras

Los fragmentos de pintura policroma se han englobado en resina de poliéster y se ha pulido con papel abrasivo de tamaño de grano decreciente hasta obtener una sección transversal uniforme de la muestra.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR - ATR)

Fundamento y características de la técnica

La espectroscopía FTIR es una técnica instrumental basada en la espectroscopía molecular. Esta rama de la espectroscopía permite identificar compuestos orgánicos de estructura molecular y tiene gran aplicación en el análisis de disolventes, adhesivos, consolidantes, aglutinantes, barnices y colorantes [Gómez 2002; Derrick *et al.* 1999]. El fundamento físico se basa en que, cuando una molécula absorbe un fotón de radiación infrarroja, la energía absorbida por un enlace o grupo de enlaces hace que ésta salte de un estado rotacional o vibracional fundamental a otro estado excitado. Esto da lugar a bandas de absorción características de un determinado estado vibracional de ese enlace (energía del enlace, masa de los átomos) [Derrick *et al.* 1999; Coates 2000]. Cada enlace químico, o grupo de enlaces en una molécula tiene unas frecuencias características de vibración [Rawlins y Taylor 1929] que se encuentran dentro del rango de la radiación infrarroja 4000 a 400 cm^{-1} (Infrarrojo medio, Mid-Infrared) [Shen y Hoover 1976; Derrick *et al.* 1999]. Se pueden establecer cuatro tipos básicos de vibraciones de los cuales, los dos más importantes son la tensión (*stretching*) y la flexión (*bending*). Los modos de vibración activos en el infrarrojo se describen mediante la teoría de grupos y dependen de la simetría de la molécula.

La radiación infrarroja que incide sobre la muestra puede ser reflejada, absorbida, transmitida o difractada [Khoshhesab 2012]. En las técnicas de espectroscopía FTIR se mide la luz absorbida/transmitida/reflejada por la muestra en cada longitud de onda. Los instrumentos convencionales miden la intensidad de radiación que atraviesa/absorbe la muestra a una determinada longitud de onda, estableciéndose las correspondientes magnitudes: absorbancia (A, cantidad de radiación absorbida por la muestra) o transmitancia (T, % de radiación que atraviesa la muestra). Por otra parte, la posición de cada banda IR se especifica mediante la longitud de onda (λ) de luz absorbida (espectro de absorción) o mediante la magnitud equivalente el número de onda ($\tilde{\nu}$)(cm^{-1})[Low y Baer 1977].

El haz de radiación se modula con un interferómetro de Michelson a través de un sistema que consta de dos espejos y un separador, lo que permite obtener como resultado un interferograma. Para obtener un espectro IR, la señal es convertida por un algoritmo de transformada de Fourier. El espectro IR es característico de cada sustancia y está compuesto por una serie de bandas de diferente intensidad que corresponden a cada grupo químico integrante de la molécula [Derrick *et al.* 1999].

Equipamiento

Los espectros de absorción IR fueron obtenidos en modo FTIR-ATR (reflectancia total atenuada) mediante espectrómetro Vertex70 (Bruker Optik GmbH) con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) MKII Golden Gate. El sistema de detección utilizado incluye un dispositivo con recubrimiento para estabilización de temperatura FR-DTGS (*fast recovery deuterated triglycine sulphate*). Para cada espectro se adquirió un total de 32 *scans* con una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros se procesaron con el *software* OPUS versión 5.0 [Taddei y Monti 2005].

Procesado de datos.- La caracterización de la estructura secundaria de los materiales proteicos presentes en las muestras se llevó a cabo aplicando tratamientos de *Fourier Self-Deconvolution* (FSD) seguido de análisis mediante *curve fitting* aplicado sobre la banda correspondiente a la amida I en la región comprendida entre 1600-1700 cm^{-1} [Byler y Susi 1986; Goormaghtigh et al. 2009]. La posición de las bandas solapadas que aparecen como hombros alrededor del máximo de la banda envolvente amida I se identifican a partir de la obtención de la curva correspondiente a la segunda derivada utilizando un filtro de suavizado de Savitsky-Golay [Taddei y Monti 2005]. Estos valores de frecuencia seleccionados se utilizaron posteriormente como valores iniciales en el proceso de *curve fitting*. En una segunda etapa se aplicó el proceso de FSD usando el modelo de curva Lorentziano y una apodización con función Blackman-Harris. FSD se llevó a cabo con un valor de amplitud de banda a media altura de 13 cm^{-1} y con un factor de resolución de 2,4 [Kong y Yu 2007; Byler y Susi 1986; Pelton y McLean 2000; Byler y Susi 1986; Hu X, et al. 2006; Rajkhowa et al. 2012]. Posteriormente se realizó una corrección de línea base [Goormaghtigh et al. 2009]. *Curve fitting* se aplicó utilizando como posición inicial de las bandas individuales los valores proporcionados por la segunda derivada combinado con las bandas que aparecían en el espectro deconvolucionado. En general, se obtienen entre diez y catorce bandas que se asignan conforme a lo establecido en la bibliografía [Goormaghtigh et al. 2009]. En el proceso de *curve fitting* se utilizó el algoritmo Levenberg-Marquardt con forma gaussiana de bandas. [Hu X, et al. 2006]. La línea base se modifica nuevamente mediante un programa de ajuste mediante mínimos cuadrados. Las áreas de las bandas asignadas a una determinada estructura secundaria fueron sumadas y divididas por el área total. El valor así obtenido se consideró proporcional a la cantidad de proteína que exhibía esa conformación.

Microscopía electrónica de barrido/ Espectrometría de rayos X por dispersión de energías (SEM/EDX)

Fundamento y características de la técnica

La microscopía electrónica de barrido puede considerarse en general no destructiva y, en ocasiones, no invasiva. Tiene gran aplicación en el examen y caracterización morfológica, a micro y nano escala, de materiales. SEM combinada con EDX permite la identificación de materiales inorgánicos (vidrios, arcillas, pigmentos, cargas inertes), identificando y cuantificando los elementos que los componen [Gómez 2002].

La interacción de un haz de electrones de alta energía con las especies químicas integrantes de un material genera tres efectos básicos: la emisión de electrones secundarios, la retrodispersión de electrones primarios de alta energía y la emisión de rayos X (rayos X fluorescentes). Un detector de electrones secundarios permite obtener imágenes de la superficie barrida con una resolución en el rango de nm. De modo similar se pueden obtener imágenes en electrones retrodispersados. Este detector es más sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la muestra de material.

Finalmente el detector de rayos X permite obtener el espectro de rayos X característico de los elementos integrantes del material. Cada elemento químico es capaz de realizar transiciones electrónicas desde el estado fundamental a estados excitados con valores de energía característicos que corresponden a fotones de radiación X con valores concretos de frecuencia. Ello hace que su espectro de rayos X, caracterizado por exhibir determinadas líneas de emisión propias de ese elemento, sea único y permite su identificación. El calibrado de la intensidad de las líneas de emisión mediante patrones de referencia permite la cuantificación de los diferentes elementos químicos que integran el material en estudio. Este calibrado se complementa con la aplicación de tratamientos matemáticos que eliminan o, cuanto menos, minimizan los efectos interelementales en la muestra (método ZAF). Esta información analítica cualitativa y cuantitativa se obtiene a escala micro y nanoscópica, por ello se conoce esta técnica como microanálisis de rayos x.

Equipamiento

Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6300 operando con un sistema de microanálisis de rayos-X Link-Oxford-Isis. La cuantificación se efectúa mediante el método ZAF de corrección de efectos interelementales mediante el *software* Inca.

Procedimiento de preparación de muestras

Las muestras preparadas en forma de secciones de corte pulido se recubren con una capa de carbono para evitar efectos de carga a causa del bombardeo electrónico de alta energía. Las condiciones analíticas fueron 20-kV de voltaje, 2×10^{-9} A de intensidad de filamento y una distancia de trabajo de 15 mm.

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Fundamento y características de la técnica

La combinación de la técnica de cromatografía de gases (GC) y la espectrometría de masas (MS) permite la separación e identificación de materiales poliméricos y mezclas complejas [Doménech-Carbó 2008].

La cromatografía de gases es una técnica separativa que permite la identificación de los compuestos constituyentes de una mezcla compleja. Cada uno de estos componentes se identifica mediante el tiempo de retención. Cada compuesto da lugar a un pico cromatográfico [Gutiérrez y Droguet. 2002; Stein]. En la actualidad, la mayoría de los cromatógrafos están acoplados a un espectrómetro de masas, para obtener la elucidación de estructuras moleculares. Los componentes una vez separados en el GC se detectan sin ambigüedad mediante la identificación de su espectro de masas que puede ser comparado con sus homólogos de materiales de referencia almacenados en bases de datos (Wiley, NIST).

La técnica de cromatografía de gases se emplea normalmente si los componentes de la sustancia a analizar son volátiles o semi-volátiles y térmicamente estables (hasta 350-400°C). La muestra se

inyecta en la fase móvil que suele ser un gas inerte, generalmente helio (He). Los componentes de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fijada en el interior de una columna capilar, la cual se encuentra dentro de un horno en el que se puede programar la temperatura [Gutiérrez y Droguet. 2002]. Las columnas capilares (actualmente las más empleadas) o de “tubo abierto”, tienen un sustrato de sílice fundida y un revestimiento exterior de alta estabilidad térmica para soportar las temperaturas de hasta 300°C del horno. Las sustancias químicas de la muestra tienen comportamiento partitivo en la fase móvil y en la fase estacionaria, de modo que cada componente adquiere una velocidad de migración y desarrolla un tiempo de retención diferente [James y Martin 1952].

La espectrometría de masas (MS) se basa en el diferente desplazamiento que desarrollan los iones en el seno de los campos electromagnéticos. La discriminación se lleva a cabo mediante la relación masa/carga (m/z). Para poder efectuar la detección de una especie química es imprescindible que ésta sea transformada en un ion. Existen varios sistemas de ionización. La ionización química se utiliza a menudo en la técnica de cromatografía de gases y requieren un cierto nivel de vacío. También existe la ionización química a presión atmosférica, electrospray, bombardeo con átomos rápidos y la matriz de ionización de desorción por láser asistida [Azémard 2014]. Sin embargo, el tipo de ionización más frecuentemente utilizado en sistemas GC-MS es por impacto electrónico (ionización electrónica, EI), que consiste en ionizar las moléculas mediante bombardeo con electrones de una cierta energía, los cuales son capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas. Una vez ionizada, las moléculas se aceleran y se dirigen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos y magnéticos. Dependiendo de su masa, la velocidad alcanzada por cada ión variará en magnitud y dirección de modo que podrá ser discriminada en el dispositivo colector. Un segundo efecto del impacto electrónico es que, debido a la gran energía de la colisión con las moléculas de analito, un cierto porcentaje de las mismas se fragmenta y descompone. El tipo y proporción relativa de cada uno de estos

fragmentos es característico de las moléculas analizadas y de las condiciones del proceso de ionización de modo que el espectro de masas obtenido permite el reconocimiento, sin ambigüedad, de la molécula [Gutiérrez y Droguet. 2002; Chemical Heritage Foundation].

Equipamiento

Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS): Cromatógrafo de gases – Espectrómetro de masas modelo Agilent® 5973 Network Mass Selective Detector (Agilent Instruments, USA). Se ha utilizado Agilent Chemstation *software (MSD)* para la integración y la evaluación de los picos del espectro de masas. Para identificar los compuestos, se ha utilizado la base de datos de espectro de masas NIST, Wiley y una base de datos de amino ácidos elaborada por MT Doménch-Carbó y L Osete-Cortina. Se ha realizado la separación cromatográfica mediante la columna capilar de sílice fundida HP-5-MS Agilent® (fase estacionaria: 5% fenil/95% metilpolisiloxano, longitud: 30 m × 0.25mm i.d., espesor: 0.25 µm). Las condiciones cromatográficas son: temperatura inicial, 100°C. La temperatura ha sido programada con un gradiente de 5°C.min⁻¹ hasta a 155°C, seguido de un segundo gradiente de 15 °C.min⁻¹ hasta a 295°C. Esta temperatura se ha manteniendo durante 10 minutos. Se ha utilizado helio como el gas portador con una presión inicial de 72.5 kPa y con una relación de división de flujo de 1:20. El control electrónico de presión se ajusta en el modo de flujo constante con compensación de vacío. Los iones fueron generados por ionización de electrones (70 eV) en la cámara de ionización. El espectrómetro de masas fue escaneado desde m/z 20-800, con un tiempo de ciclo de 1s [Doménech-Carbó *et al.* 2012].

Procedimiento de preparación de muestras

Para la caracterización simultánea de proteínas y lípidos se han sometido las muestras a un tratamiento previo de hidrólisis mediante una solución acuosa de ácido clorhídrico (6M) durante 24 H a 100°C. Posteriormente, se ha llevado a cabo la separación en dos fases (orgánica y acuosa con cloroformo y agua), que han sido tratadas independientemente con etanol piridina y cloroformato de etilo para obtener los correspondientes derivados etílicos (ésteres

etílicos de los ácidos grasos y N-etoxicarboniletil ésteres de los aminoácidos) aptos para su análisis cromatográfico [Doménech-Carbó *et al.* 2001; Doménech-Carbó 2008].

Voltamperometría de micropartículas (VMP)

Fundamento y características de la técnica

Es una técnica electroquímica (el estudio de los fenómenos asociados a la transferencia electrónica entre una fase conductora electrónica y una fase conductora iónica) desarrollada por Scholz *et al.* [Scholz *et al.* 1989, 1989, 1989, 1998], que proporciona información sobre la composición química y mineralógica de una variedad de materiales sólidos [Scholz y Meyer 1998; Hermes y Scholz 2009; Grygar *et al.* 2002; Scholz *et al.* 2005].

Esta técnica está considerada actualmente muy apropiada para la caracterización de sólidos de baja conductividad eléctrica, débilmente magnéticos y fases amorfas micro y nano-cristalinas [Van Oorschot 2001]. En las últimas décadas se ha demostrado que la VMP posee interesantes aplicaciones en los campos de la arqueología, conservación y restauración del patrimonio cultural [Doménech *et al.* 2009; Doménech 2010]. La información analítica se obtiene a partir de la medida de la corriente que circula por la celda electroquímica bajo aplicación de una determinada función potencial variable con el tiempo [Doménech Carbó].

También se ha aplicado a la caracterización de aleaciones metálicas, pigmentos, superconductores, óxidos metálicos y para la datación arqueológica directa de objetos de cobre y bronce [Scholz y Meyer 1998; 1994; Doménech *et al.* 2014].

Equipamiento

Los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando un potencióstato CH I660C. (Cambria Scientific, UK). El análisis de los

componentes principales se realizó utilizando el *software* Unscrambler 7.01.

Procedimiento de preparación de muestras

La modificación del electrodo se ha llevado acabo aplicando dos métodos diferentes recientemente utilizados por Compton y otros autores [Moore y Banks 2004] para el estudio del rendimiento electrocatalítico de nanotubos de carbono. Estos se basan en la transferencia mecánica de micropartículas sólidas sobre las superficies de los electrodos inertes:

- Mediante la colocación de menos de 1,0 μg de las muestras seleccionadas para el ensayo sobre la superficie de un mortero de ágata y formando una película de material finamente distribuida, y después, presionando el extremo inferior del electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE: *paraffin-impregnated graphite electrode*) [Scholz *et al.* 1989, 1989, 1989, 2005] en ese punto.
- Mediante la formación de una película del material a analizar (modificador) en el PIGE mediante la adición de 10 μL de dispersión (*at ca.* 0.01 mg/mL) del modificador en etanol, previamente agitada mediante ultrasonidos durante 5 minutos, y evaporación del disolvente. Como resultado se obtiene una fina capa de las partículas del material adherida al electrodo basal.

Las mediciones se realizaron en de tampón de acetato acético/acetato de sodio 0,50 M, pH 4,85, en una celda de tres electrodos a temperatura constante bajo atmósfera de argón usando AgCl (3M NaCl)/Ag como electrodo de referencia y un hilo de platino como electrodo auxiliar.

5.1.3. Resultados y discusión

El objetivo primordial de este capítulo es efectuar una caracterización en profundidad de las policromías del Templo Longshan de Lukang. Para ello, se ha realizado un completo examen y análisis de sus materiales componentes se ha identificado los procesos de alteración y se ha confirmado que la técnica de ejecución de las policromías coincide con ésta tradicional que ha sido transmitida oralmente en Taiwán de generación en generación desde hace siglos. En particular, se ha logrado confirmar experimentalmente el uso de sangre animal como aglutinante en la elaboración de las capas preparatorias de las policromías del Templo Longshan de Lukang, siendo ésta la primera evidencia de uso de este aglutinante proteico en un edificio histórico del sudeste asiático.

La información obtenida ha permitido elaborar probetas de laboratorio que recrean las originales sobre las que se ha podido ensayar los tratamientos de restauración más idóneos para la conservación de las policromías. En particular, desarrollar un nuevo adhesivo inocuo y de alta eficiencia para la consolidación de esta decoración arquitectónica.

Por otra parte, el estudio analítico llevado a cabo ha permitido establecer dos métodos de datación de las policromías basados en las técnicas de voltamperometría de micropartículas (VMP) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).

5.1.3.1. Pigmentos y cargas

❖ Muestra VD

| | |
|--------------------------|-------------------|
| Referencia: | VD |
| Color: | Dorado sobre rojo |
| Localización: | Palacio principal |
| Elemento arquitectónico: | Viga |
| Datación: | 1829 |

Las Figuras 5.1.5-5.1.8 muestran las imágenes obtenidas mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido en la sección transversal de la muestra de dorado/rojo. Los espectros de energía de rayos x obtenidos en las capas pictóricas y en la capa de preparación se muestran también en esta figura. La Figura 5.1.13 muestra el espectro de absorción IR obtenido en la superficie de la policromía (capa pictórica dorado/rojo). Los compuestos identificados mediante esta técnica se listan en la Tabla 5.1.4 junto con la asignación de sus principales bandas de absorción.

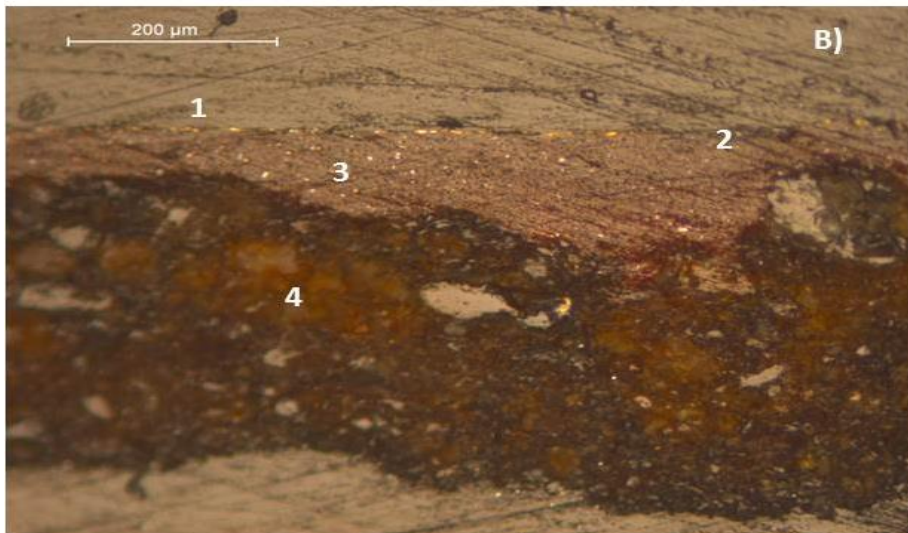
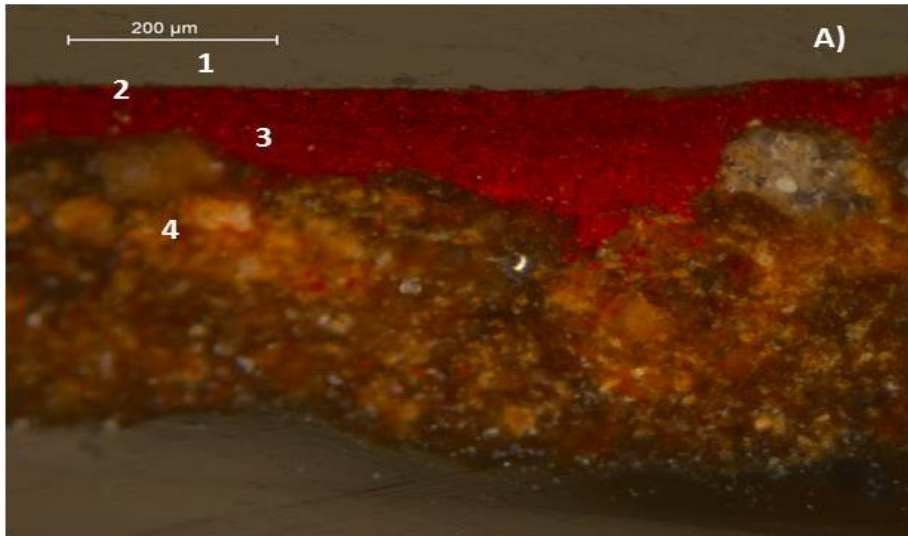


Figura 5.1.5.- Muestra VD (dorado):

- A) Microfotografía (XPL) de la sección transversal mostrando la lámina de oro (1) y el estrato mixtión, minio. (2), capa pictórica, rojo bermellón (3) y capa de preparación (4). Escala 200 μm .
- B) Microfotografía (PPL) de la sección transversal mostrando la lámina de oro. Escala 200 μm .

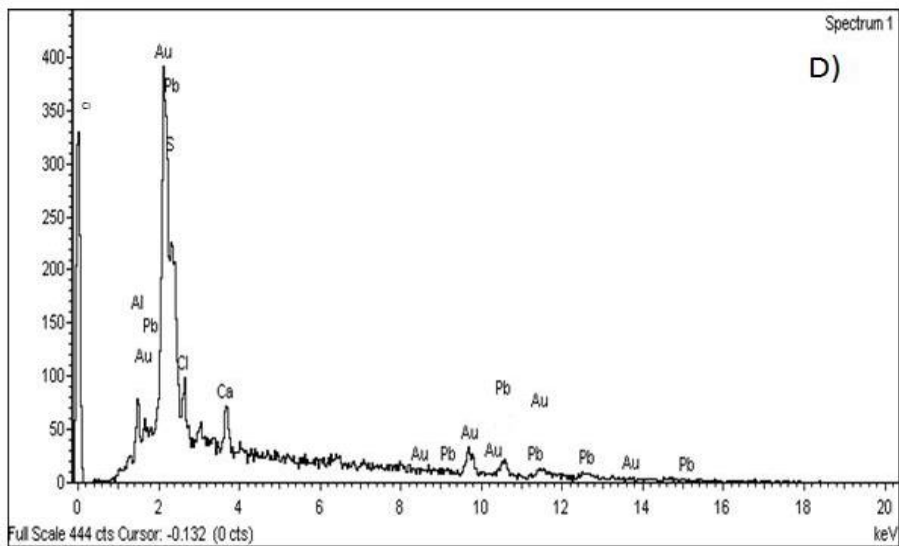
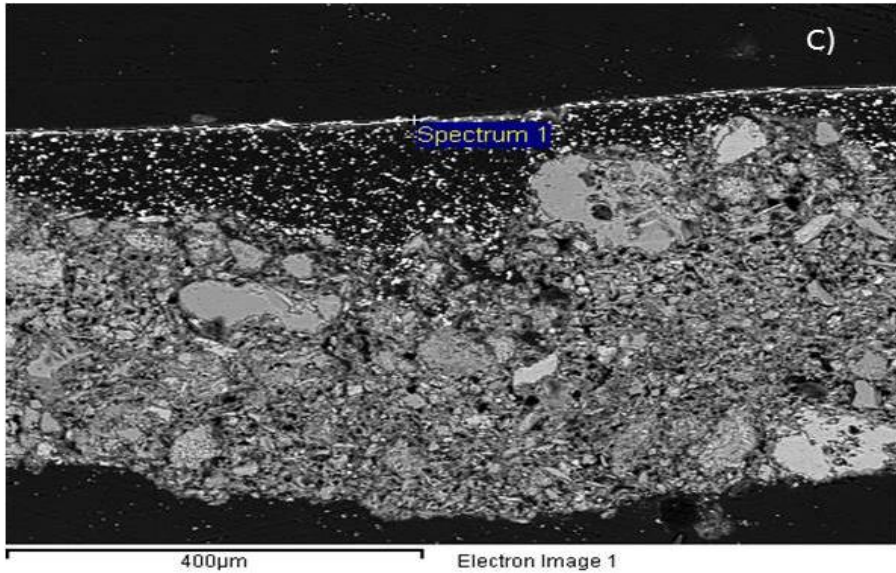


Figura 5.1.6.- Muestra VD:

- C) Imagen en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 400 μm.
- D) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la lámina de oro (1) y a la capa de minio (2).

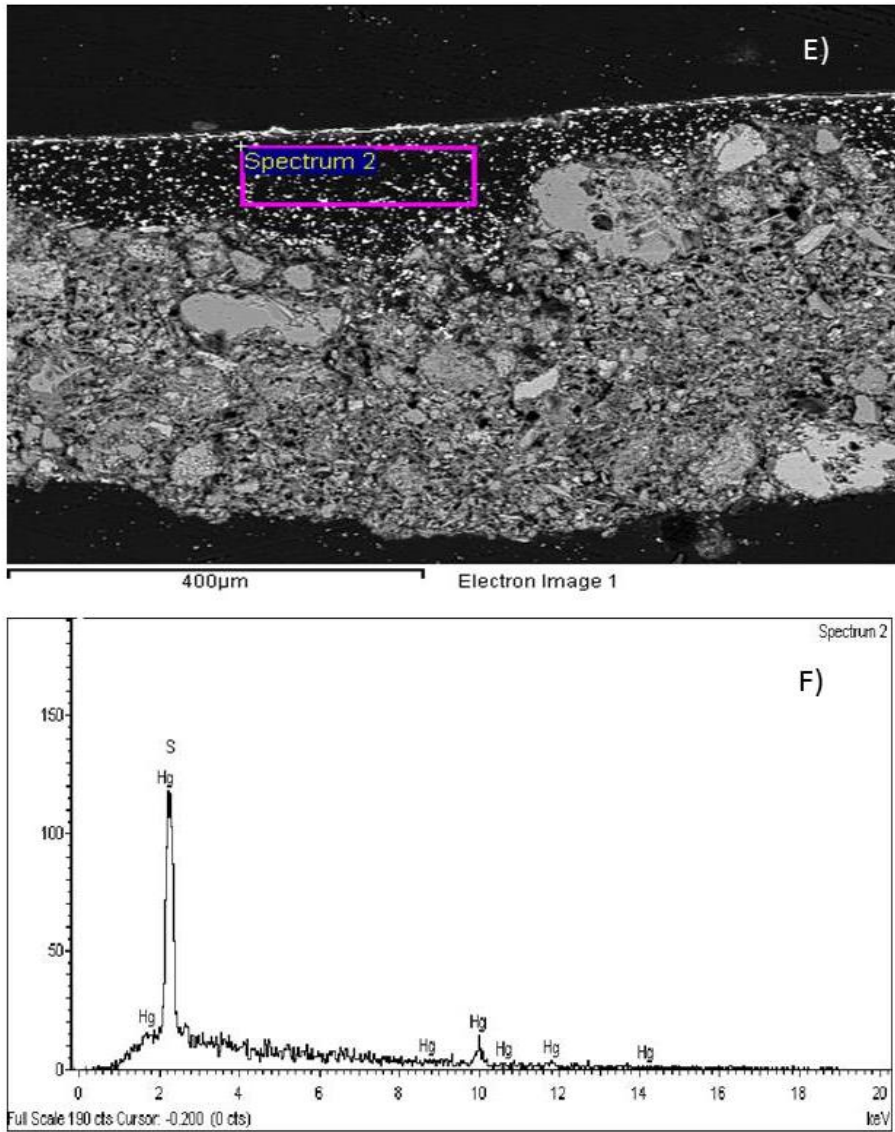


Figura 5.1.7.- Muestra VD (dorado):

- E) Imagen en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 400 μm.
- F) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa (3) de bermellón.

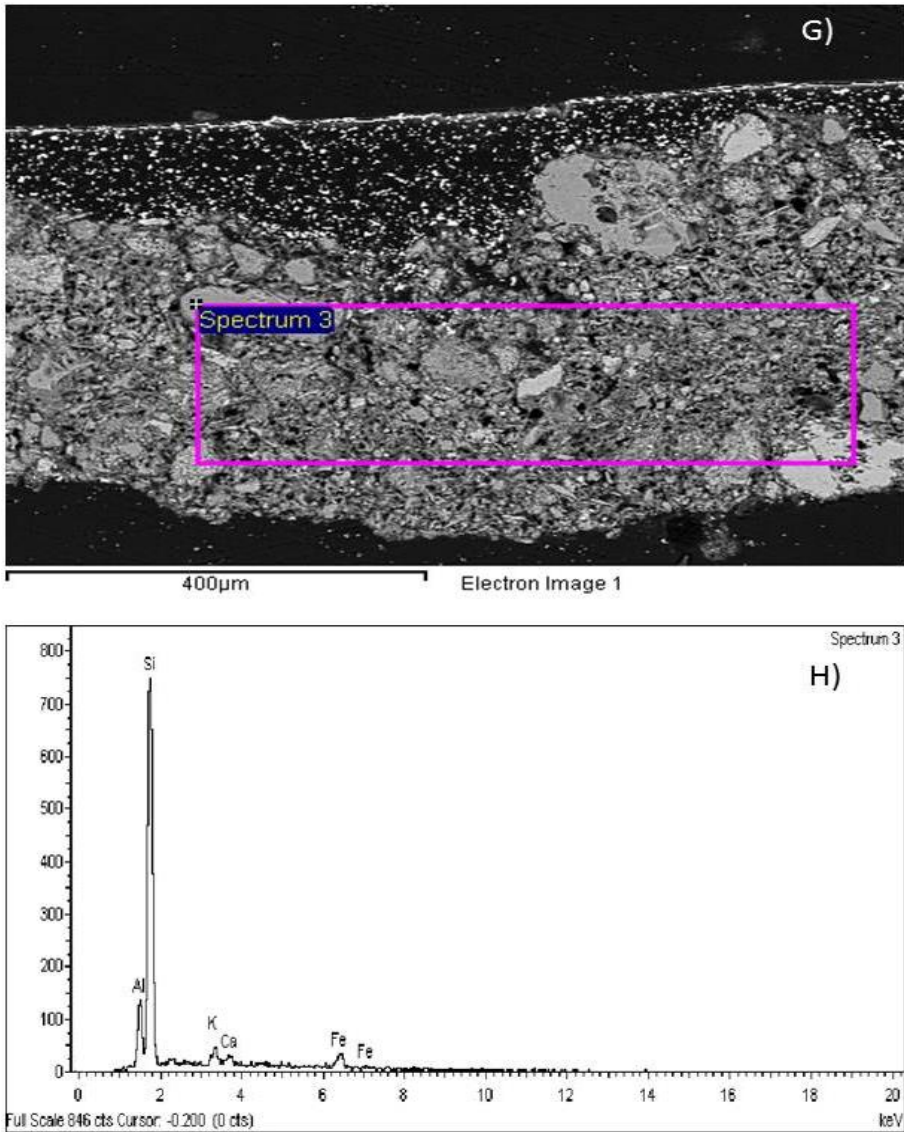


Figura 5.1.8.- Muestra VD (dorado):

- G) Imagen en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 400 μm.
- H) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa de preparación (4).

Materiales inorgánicos identificados:

Capa 1: Lámina de oro. Espesor, $<3 \mu\text{m}$. También se identifica oxalato de calcio se asocia a alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se depositan en la superficie.

Capa 2: Mixtión. Espesor, $4 \mu\text{m}$. Minio.

Capa 3: Pictórica. Espesor, $76 \mu\text{m}$. Rojo bermellón.

Capa 4: Preparación. Espesor, $269 \mu\text{m}$. Tierra natural (arcillas ricas en óxido de hierro acompañadas de cuarzo y feldespato.

❖ **Muestra VR**

| | |
|--------------------------|-------------------|
| Referencia: | VR |
| Color: | Dorado sobre rojo |
| Localización: | Palacio principal |
| Elemento arquitectónico: | Viga |
| Datación: | 1829 |

Las Figuras 5.1.9-5.1.12 muestran las imágenes obtenidas mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido en la sección transversal de la muestra de dorado/rojo. Los espectros de energía de rayos x obtenidos en las capas pictóricas y en la capa de preparación se muestran también en esta figura. La Figura 5.1.13 muestra el espectro de absorción IR obtenido en la superficie de la policromía (capa pictórica dorado/rojo). Los compuestos identificados mediante esta técnica se listan en la Tabla 5.1.4 junto con la asignación de sus principales bandas de absorción.

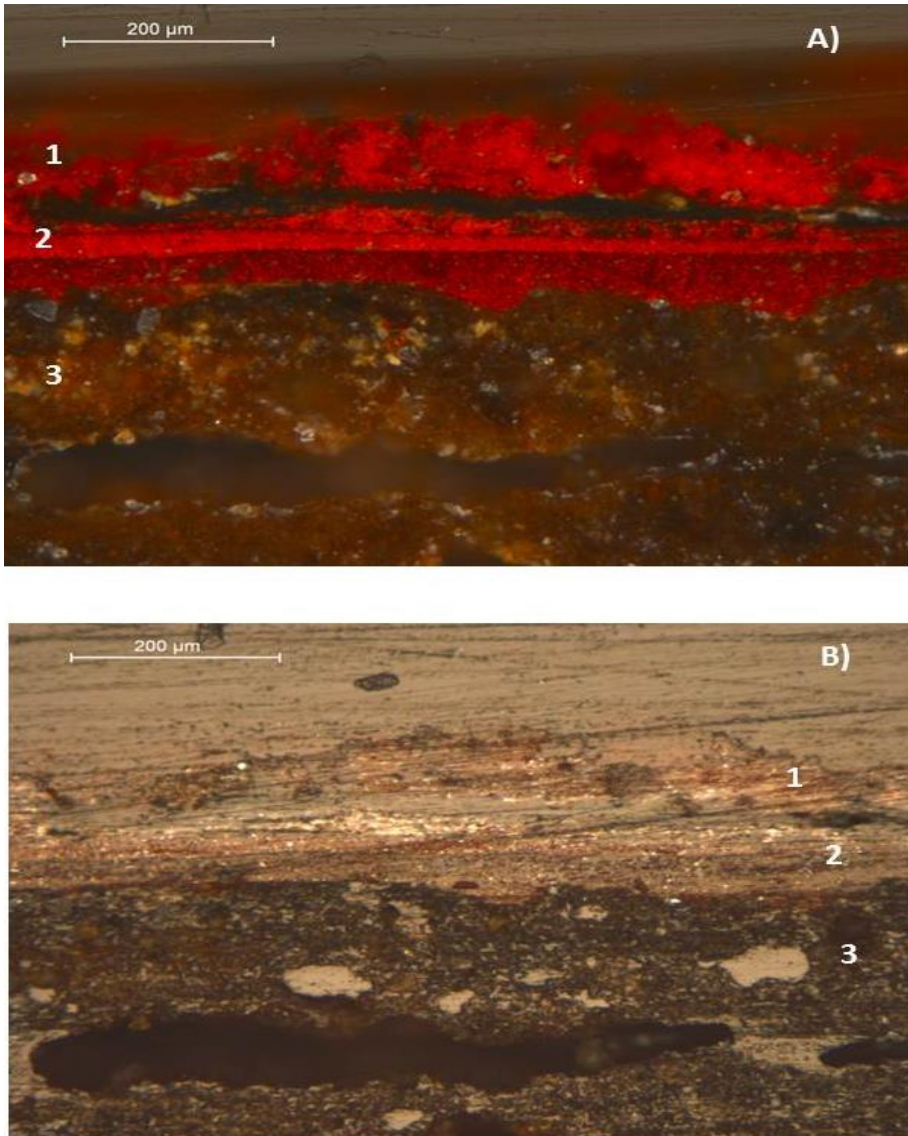


Figura 5.1.9.- Muestra VR (rojo):

- A) Microfotografía (XPL) de la sección transversal mostrando la lámina de oro entre las capas pictóricas (1) y los diferentes estratos pictóricos (2) y de preparación (3). Escala 200 µm.
- B) Microfotografía (PPL) de la sección transversal mostrando la lámina de oro. Escala 200 µm.

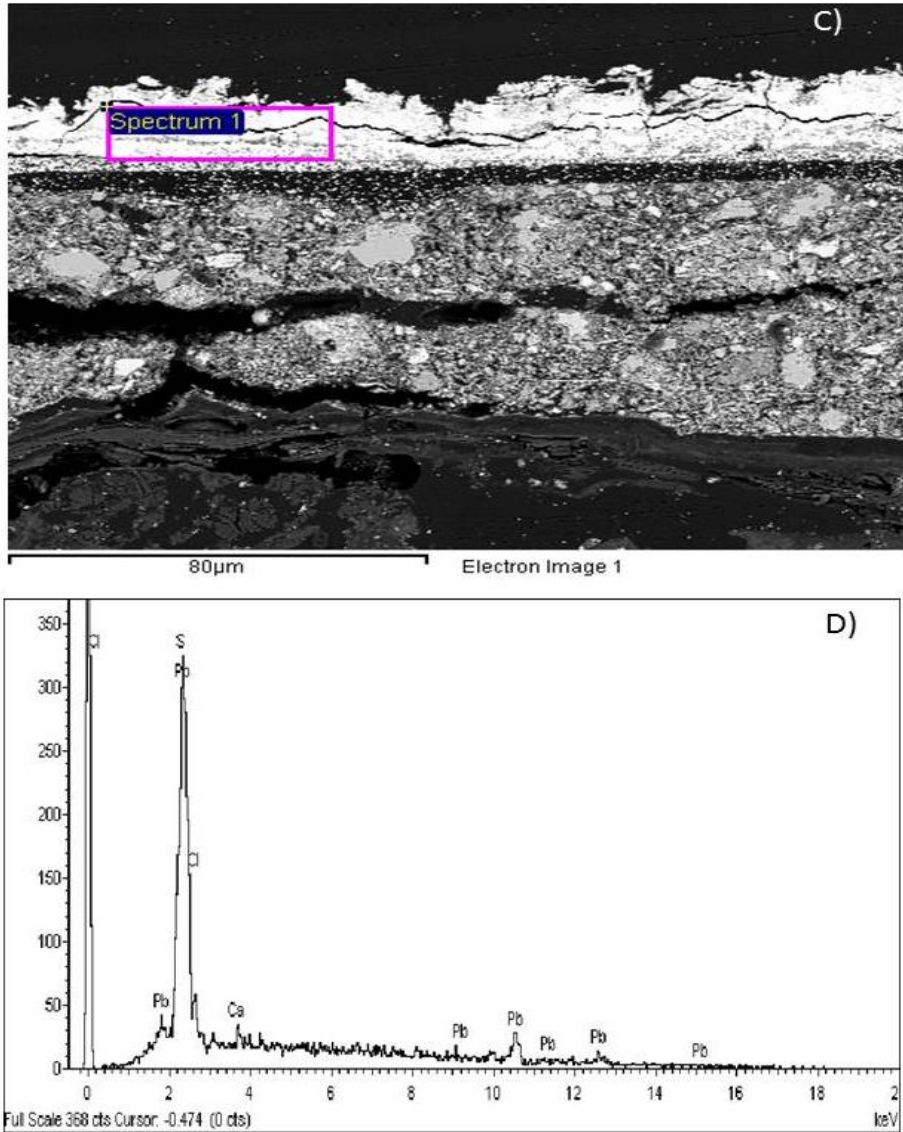


Figura 5.1.10.- Muestra VR (rojo):

- C) Imagen en electrones retrodispersados de la sección transversal.
Escala 80 μm.
- D) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 1.

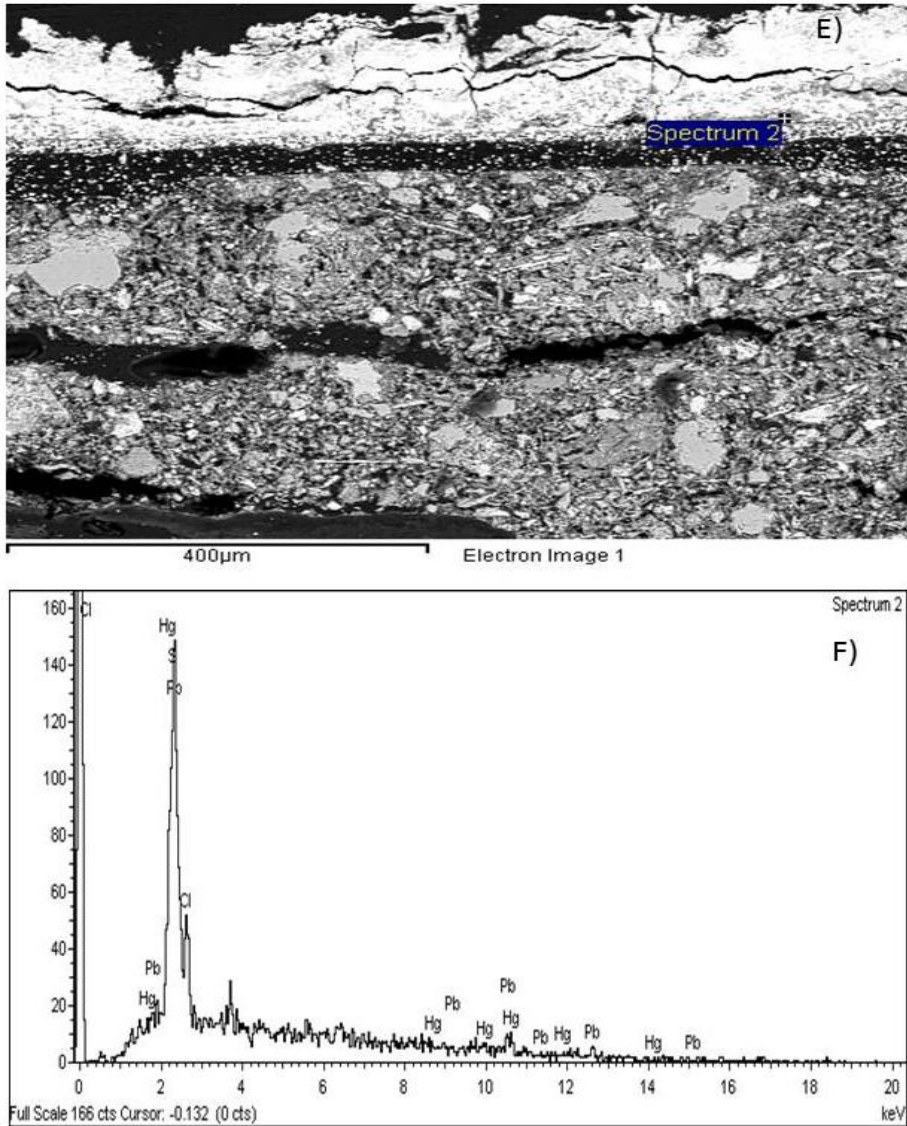


Figura 5.1.11.- Muestra VR (rojo):

- E) Imagen en electrones retrodispersados de la sección transversal.
Escala 20 μm.
- F) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 2.

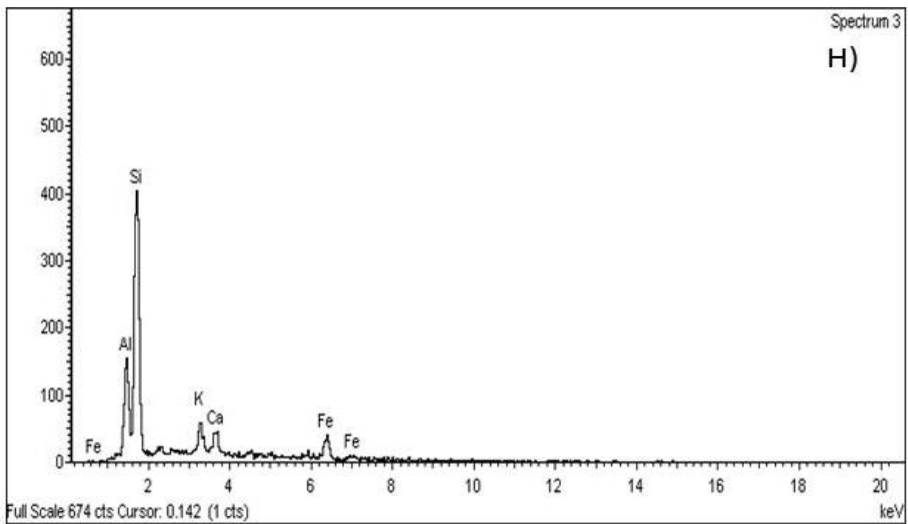
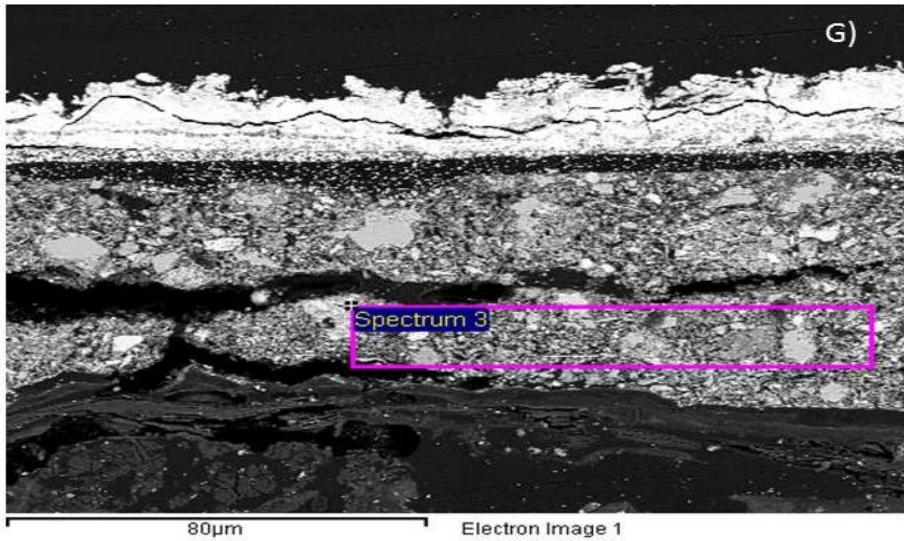


Figura 5.1.12.- Muestra VR (rojo):

- G) Imagen en electrones retrodispersados de la sección transversal.
Escala 400 μm .
- H) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 3.

Materiales inorgánicos identificados:

Capa 1: Mixtión. Espesor, 20 μm . Minio.

Capa 2: Pictórica. Espesor, 80 μm . Rojo bermellón.

Capa 3: Preparación. Espesor, 400 μm . Tierra natural (arcillas ricas en óxido de hierro acompañadas de cuarzo y feldspatos

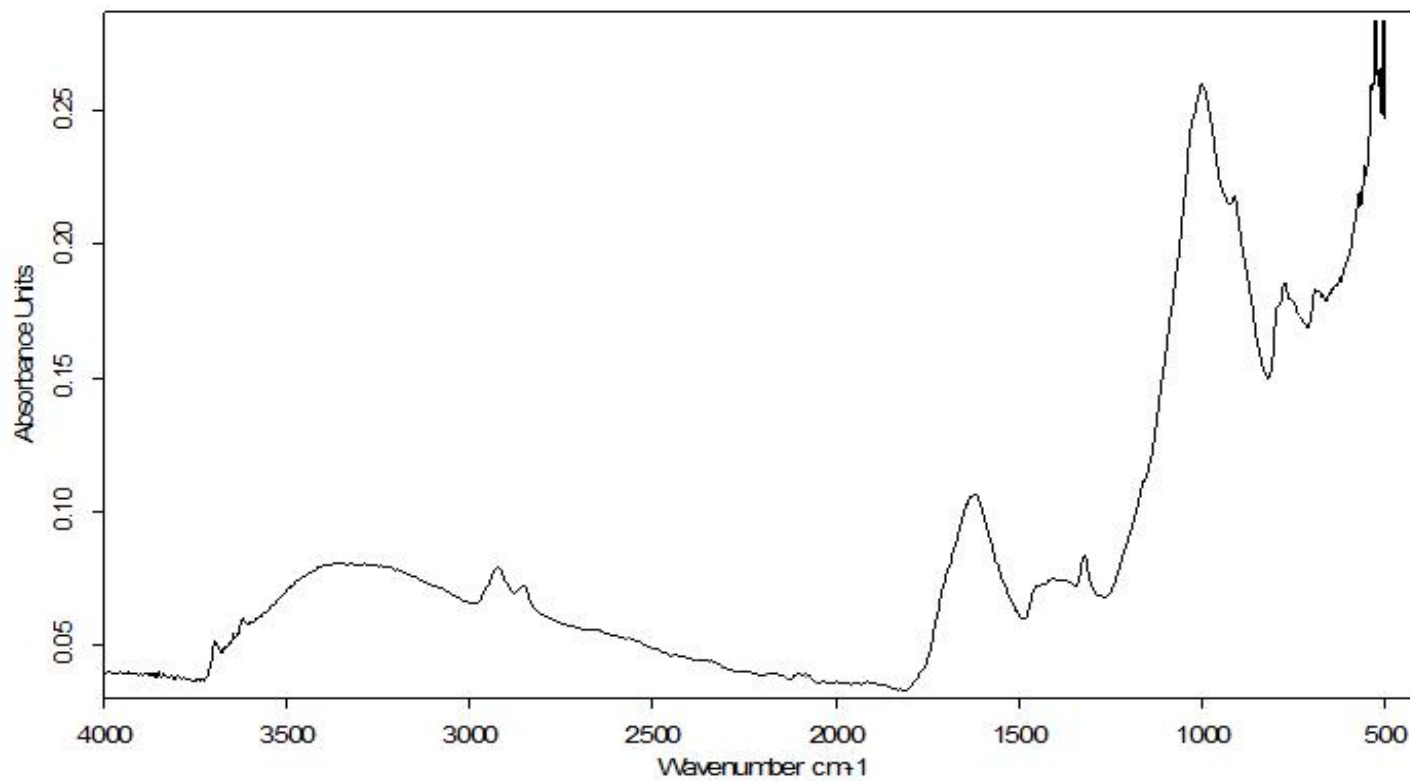


Figura 5.1.13. - Espectro de absorción IR de la muestra V (capa de preparación).

Tabla 5.1.4.- Compuestos identificados en el espectro de absorción IR de la muestra V.

| Compuesto | Bandas de absorción IR (cm⁻¹) | Observaciones |
|---------------------------|--|--|
| Oxalato de calcio | 1624, 1324 | Producto de alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se deposita, principalmente, en la superficie de la muestra. |
| Arcillas naturales | 3697, 3617, 1624, 1001, 692, 780 | Pigmento usado en la preparación (3) |
| Materia orgánica | 2985 (tensión antisimétrica -CH ₃) 2953 (tensión antisimétrica -CH ₂) | Materia orgánica inespecífica |

Materiales inorgánicos identificados:

Capa 1: Lámina de oro. También se identifica oxalato de calcio se asocia a alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se depositan en la superficie.

Capa 2: Mixtión. Minio.

Capa 3: Pictórica. Rojo bermellón.

Capa 4: Imprimación y preparación. Tierra natural (arcillas ricas en óxido de hierro acompañadas de cuarzo y feldespatos)

❖ **Muestra C**

| | |
|---------------------------------|-----------------------|
| Referencia: | C |
| Color: | Azul |
| Localización: | Palacio Principal |
| Elemento arquitectónico: | Columna |
| Datación: | 1829 (C2) y 1958 (C1) |

❖ **Muestra C1 (estratos pictóricos correspondientes a la policromía de 1958)**

A través del microscopio óptico se identifican en esta muestra dos policromías distintas. Las tres capas superiores corresponden a una policromía elaborada en 1958 debajo de la cual se halla una cuarta capa correspondiente a una segunda policromía más antigua datada en 1829 con restos de aglutinante o barniz de protección recubriéndola.

Las Figuras 5.1.14-5.1.16 muestran las imágenes obtenidas mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido en las tres capas superiores de la sección transversal de la muestra C (C-1 en la imagen) que corresponden a la policromía de 1958. Los correspondientes espectros de energía de rayos x obtenidos en las capas pictóricas y en la capa de preparación se muestran también en esta figura (C-F). La Figura 5.1.17 muestra el espectro de absorción IR obtenido en la superficie de la policromía. Los compuestos identificados mediante esta técnica se listan en la Tabla 5.1.5 junto con la asignación de sus principales bandas de absorción.

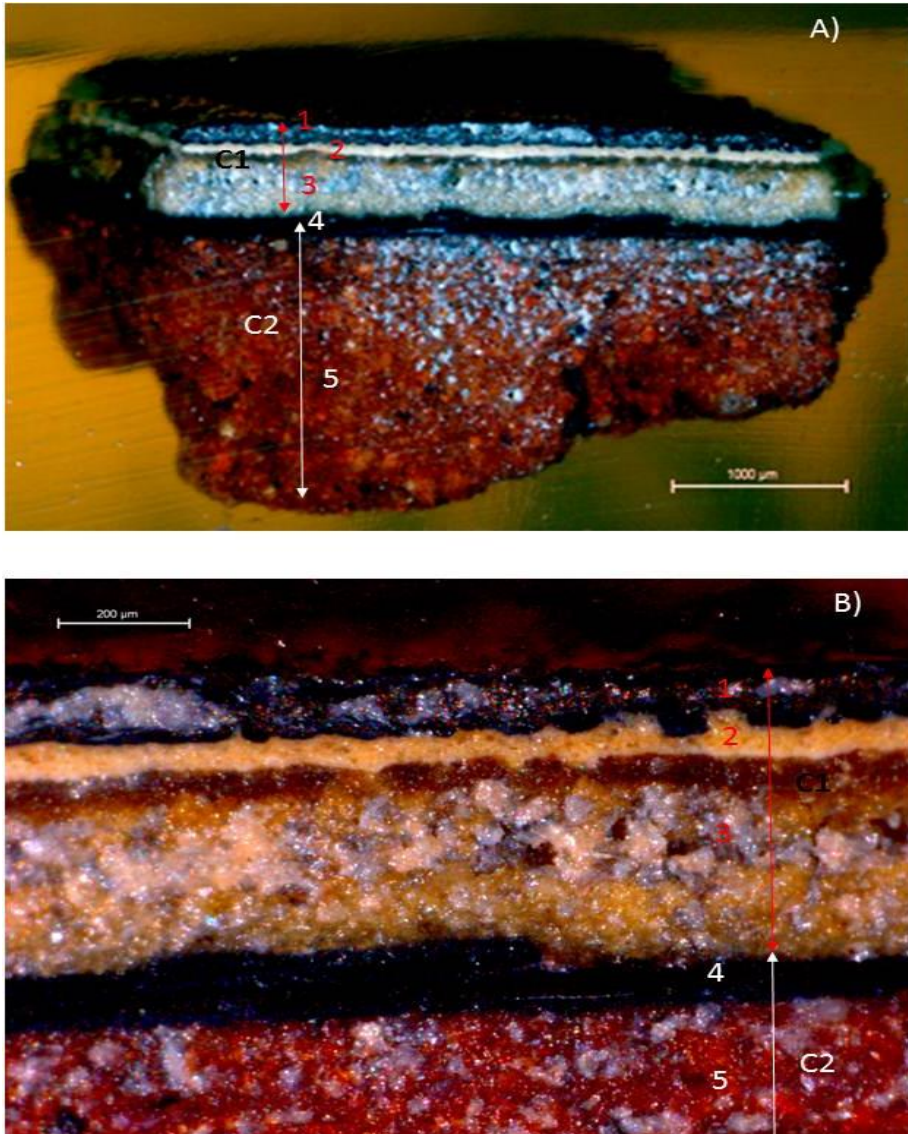


Figura 5.1.14.- Muestra C. Capas superiores C1 ((1), (2) y (3) corresponden a la policromía de 1958. Capas inferiores C2 ((4) y (5) corresponden a la policromía de 1829):

- A) Microfotografía (XPL) de la sección transversal mostrando los diferentes estratos pictóricos (1) y (2) y de preparación (3) datados en 1958 y (4) y (5) datados en 1829. Escala 1000 µm.
- B) Microfotografía (XPL). Detalle de las capas correspondientes a la policromía de 1958. Escala 200 µm.

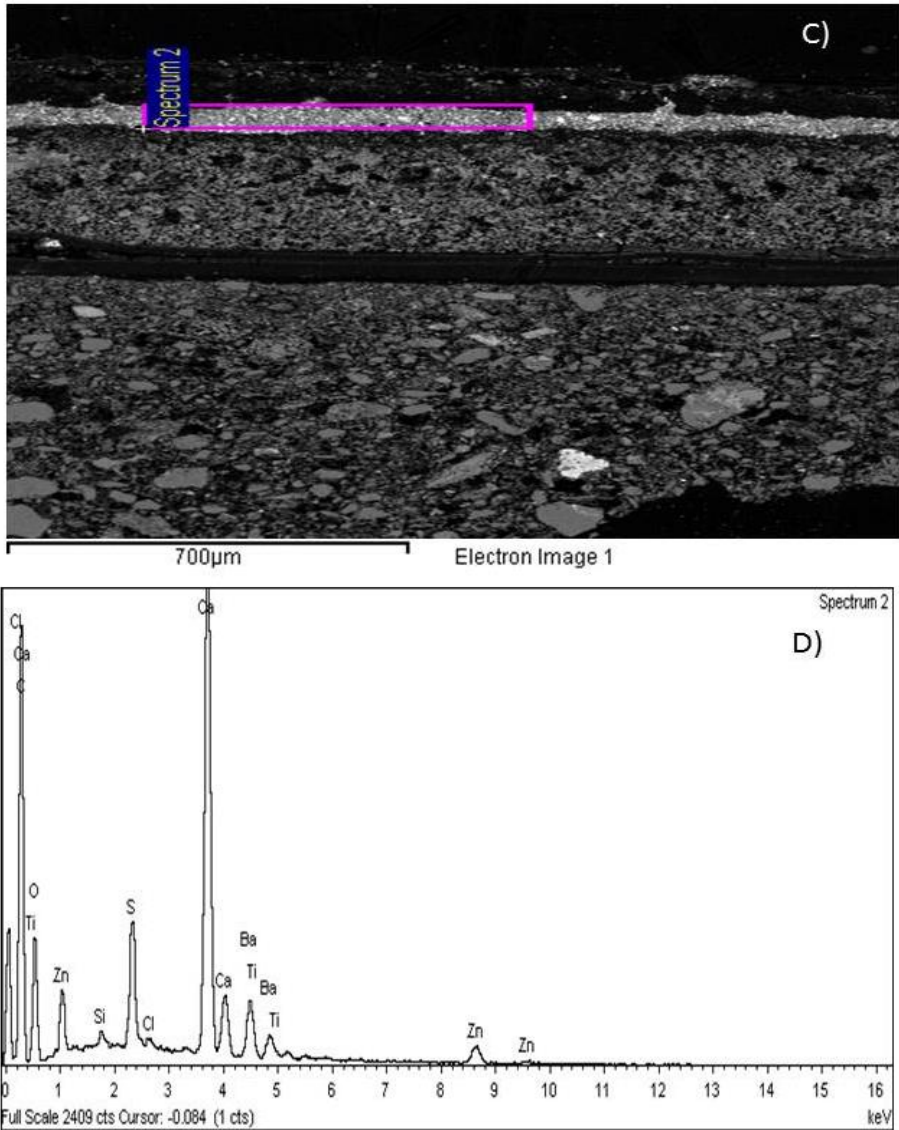


Figura 5.1.15.- Muestra C1:

- C) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 700 μm.
- D) Espectro de energía de rayos x correspondiente a las capas (1) y (2).

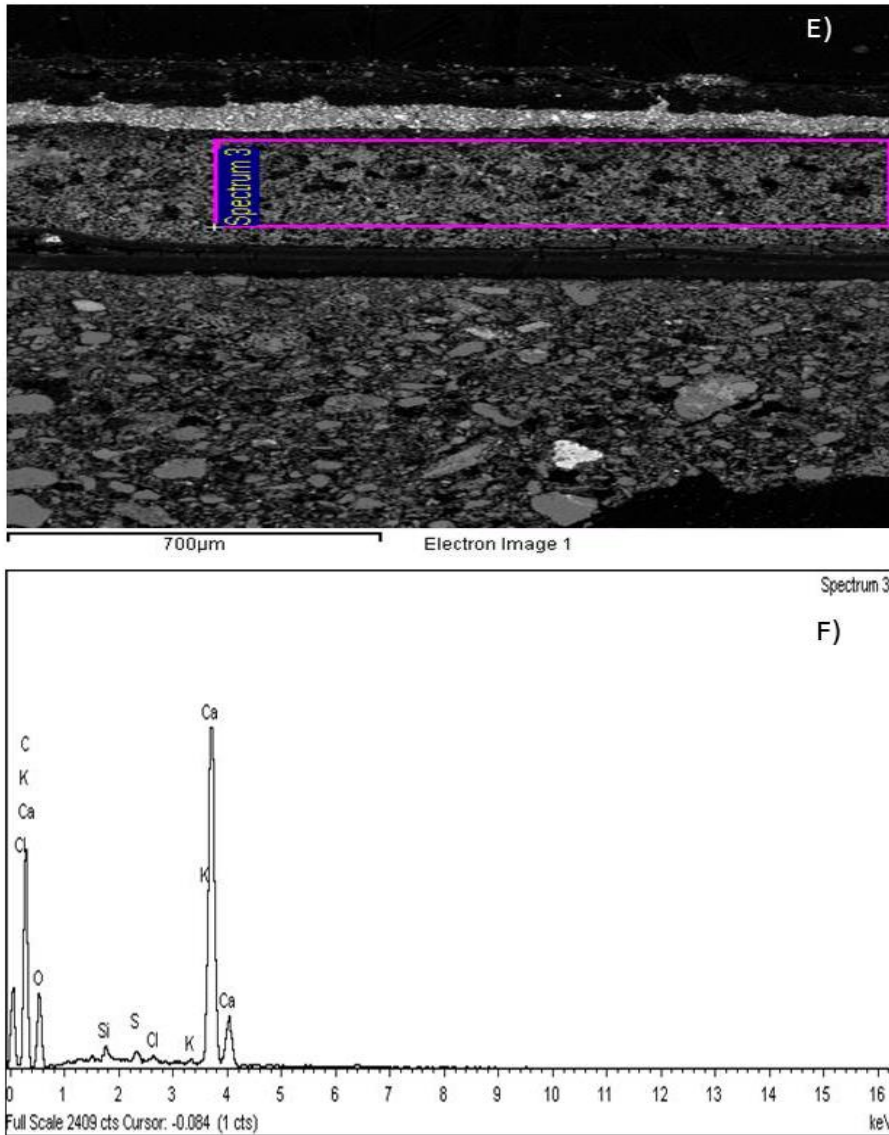


Figura 5.1.16.- Muestra C1:

- E) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 700 µm.
- F) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa de preparación (3).

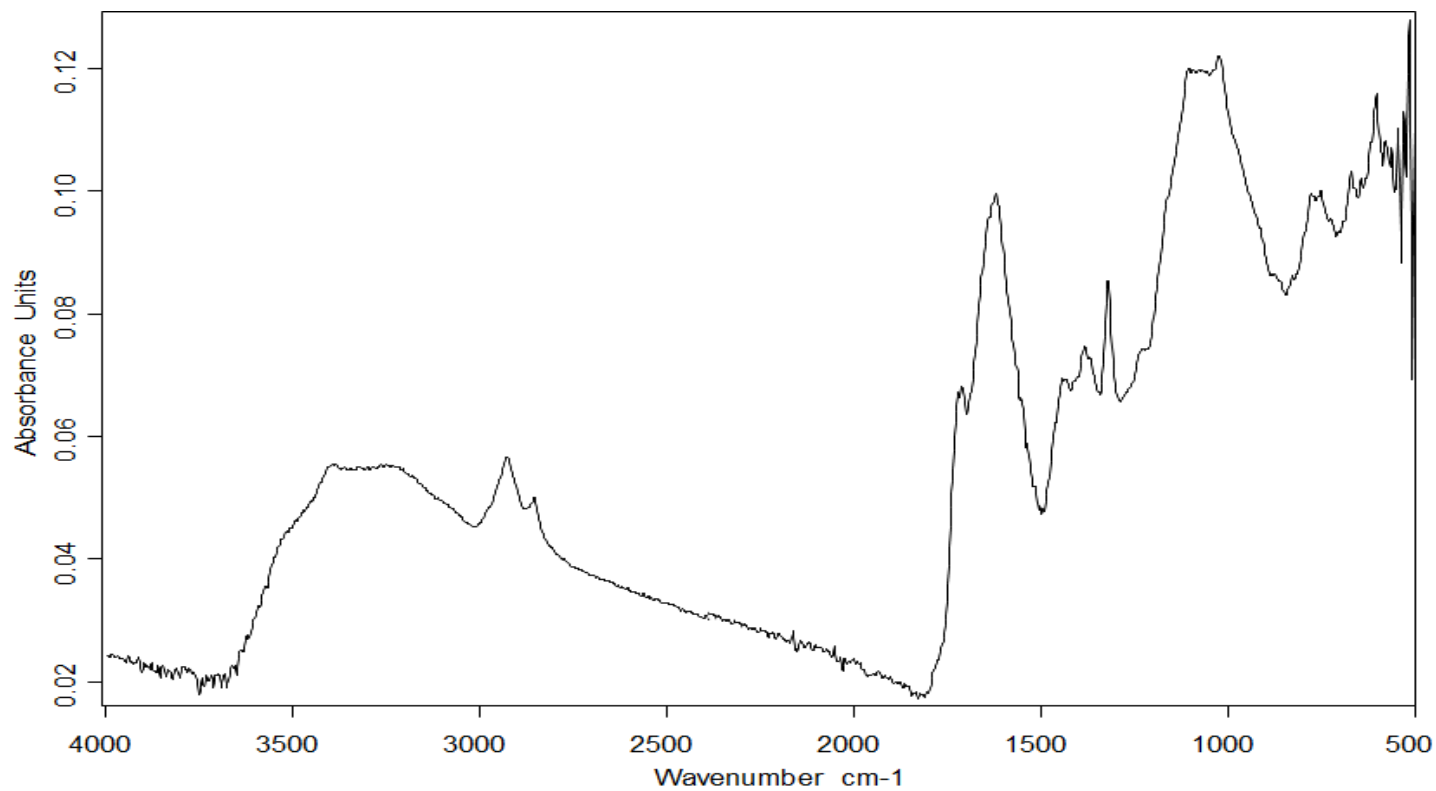


Figura 5.1.17.- Espectro de absorción IR de la muestra C1.

Tabla 5.1.5.- Compuestos identificados en el espectro de absorción IR de la muestra C1.

| Compuesto | Bandas de absorción IR (cm⁻¹) | Observaciones |
|-----------------------------------|---|--|
| Yeso | 3523, 3392, 3245, 1683(hombro), 1622, 1106, 670,601 | Producto de neoformación depositado, principalmente, en la superficie de la capa pictórica. Esto explicaría la notable intensidad que exhiben sus bandas, las cuales dominan el espectro de absorción IR de esta muestra, pese a que este mineral no es el componente mayoritario de esta muestra. |
| Oxalato de calcio | 1622, 1321 | Producto de alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se deposita, principalmente en la superficie de la muestra. |
| Carbonato de calcio | 1400, 870, 710 | Capa 2,3 |
| Azul Ultramar | 988, 689, 654 | Capa 1 |
| Sulfato de bario (litopón) | 1163, 1063 (hombro), 1020, 601 | Capa 2 |
| Aceite secante | 2927(tensión antisimétrica -CH ₃) (hombro) 2857 (tensión antisimétrica -CH ₂) 1715 (tensión -C=O, ácido libre) 1550 (tensión | Aceite secante en avanzado estado de hidrólisis y con formación de jabones de calcio |

5.1. Caracterización Químico-Analítica de Las Policromías

| | | |
|--------------------|--|--|
| | carboxilato Ca) 1473 (deformación asimétrica -CH ₃ y simétrica -CH ₂) 1383, 1365 (deformación asimétrica -CH ₂) 1232 (tensión C- (C=O)-O de grupo éster) | |
| Albuminoide | 2967 (tensión antisimétrica -CH ₃) (hombro) 1643-1622 amida I 1534 amida II | Aglutinante proteico de tipo albuminoide (probablemente sangre) utilizado en la preparación |

❖ **Muestra C2 (estratos correspondientes a la policromía de 1829)**

| | |
|--------------------------|-------------------|
| Referencia: | C2 |
| Color: | --- |
| Localización: | Palacio Principal |
| Elemento arquitectónico: | Columna |
| Datación: | 1829 |

Pertenece a la capa de la policromía datada en 1829. Los espectros de energía de rayos x obtenidos se muestran en la Figura 5.1.18 (G, H) y Figura 5.1.19 (I, J). La Figura 5.1.20 muestra el espectro de absorción IR obtenido en la capa 5. Los compuestos identificados mediante esta técnica se listan en la Tabla 5.1.6 junto con la asignación de sus principales bandas de absorción.

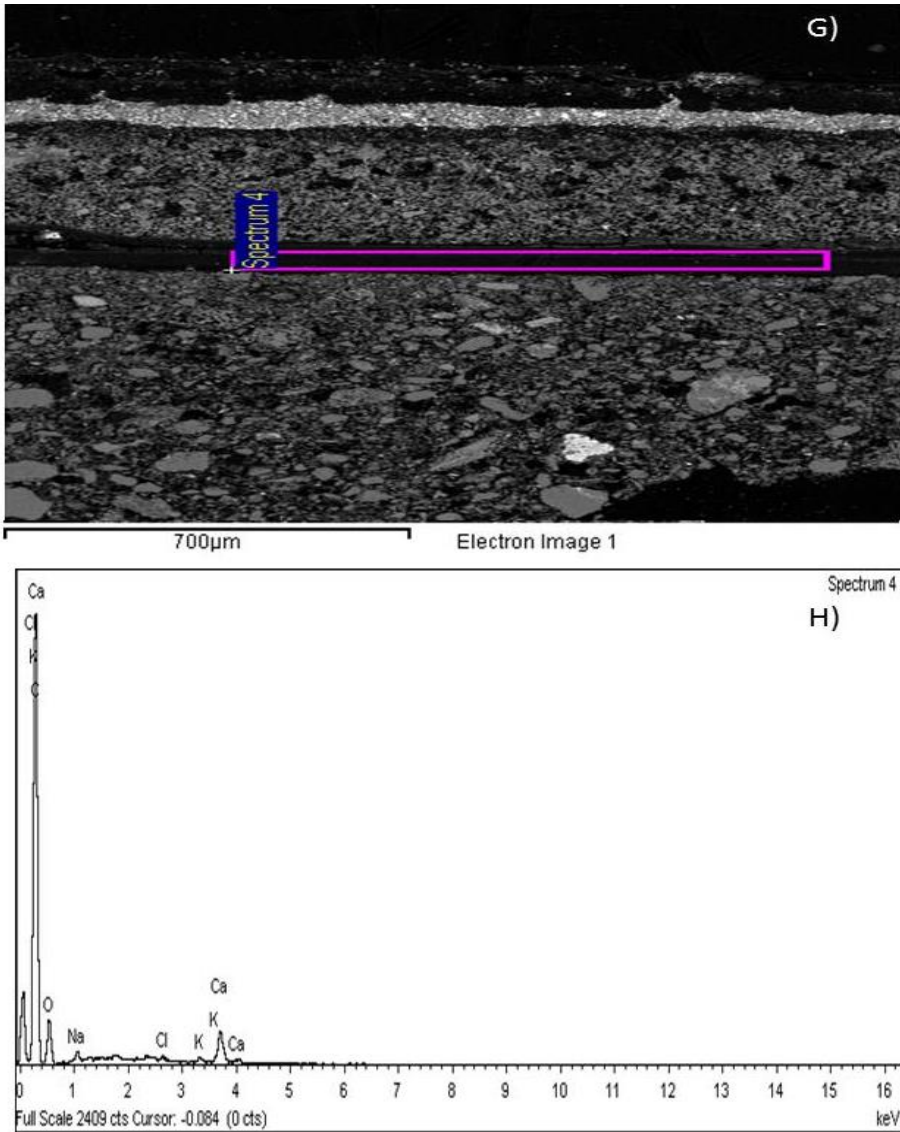


Figura 5.1.18.- Muestra C2:

- E) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 700 μm.
- F) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 4.

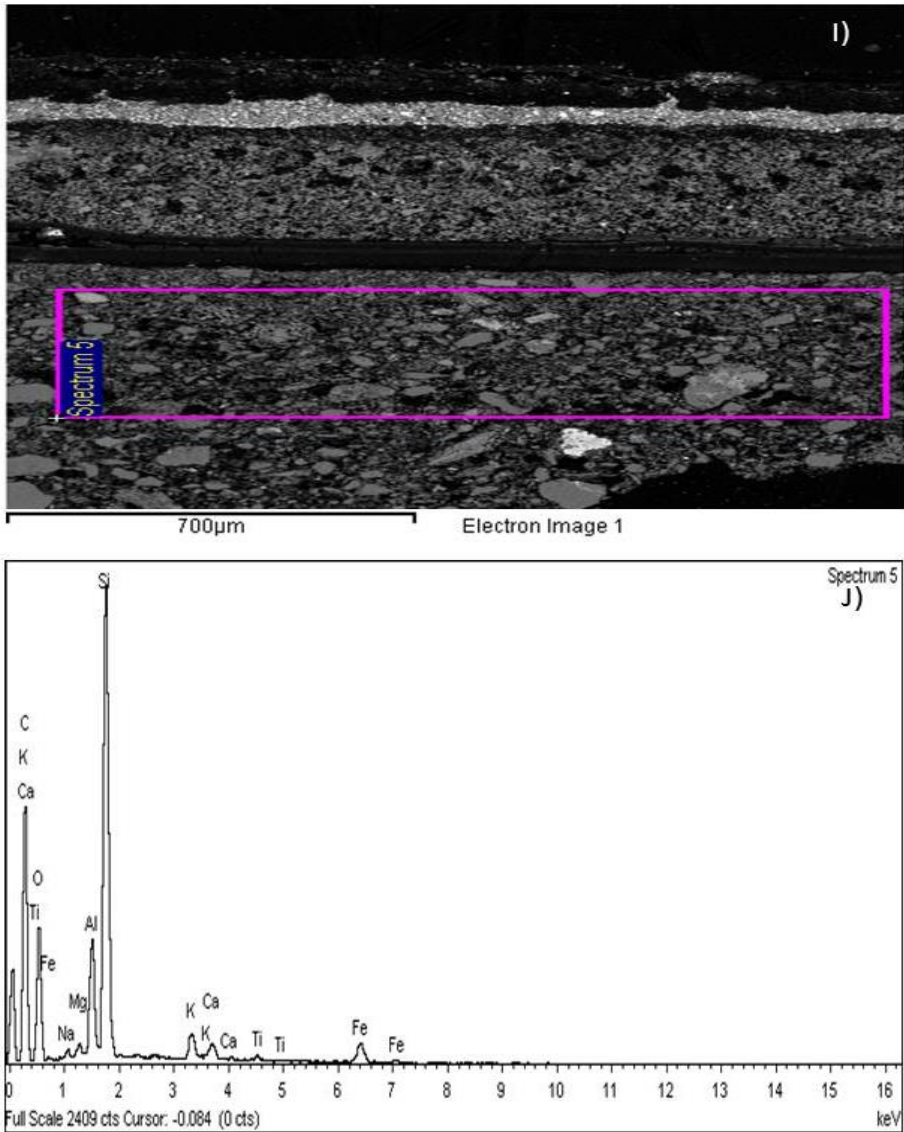


Figura 5.1.19. - Muestra C2:

- G) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 700 μm.
- H) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 5.

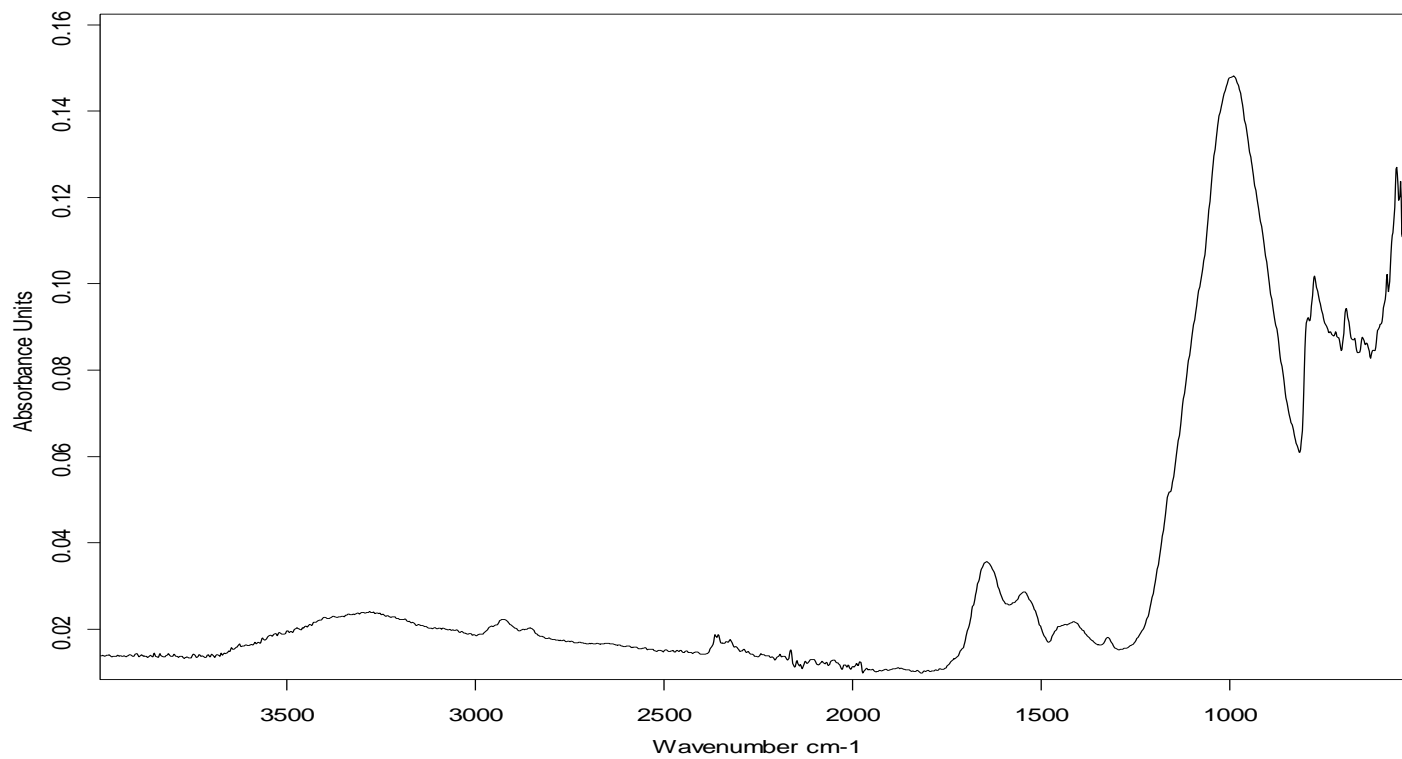


Figura 5.1.20.- Espectro de absorción IR de la muestra **C2**.

Tabla 5.1.6.- Compuestos identificados en el espectro de absorción IR de la muestra **C2**.

| Compuesto | Bandas de absorción IR (cm⁻¹) | Observaciones |
|--------------------------|---|--|
| Oxalato de calcio | 1624 | Producto de alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se deposita, principalmente, en la superficie de la muestra. |
| Tierras naturales | 1624,1001, 692, 780 | Pigmento usado en la policromía original |

Materiales inorgánicos identificados:

Policromía de 1958 C1

Capa 1 y 2: Azul ultramar. Espesor, 60 μm . Litopón. Espesor, 50 μm . Ambas capas 1 y 2 aglutinadas con aceite secante. También se identifica sulfato de calcio que se asocia a depósitos superficiales formados por la acción de contaminantes atmosféricos y oxalato de calcio se asocia a alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se depositan en la superficie.

Capa 3: Preparación. Espesor, >400 μm . Carbonato de calcio aglutinado con sustancia proteica albuminoide, probablemente sangre, con eventual presencia de sílice y materiales silíceos.

Policromía de 1829 C2:

Capa 4: restos de materia orgánica lipídica, probablemente aceite secante.

Capa 5: Preparación o capa de policromía original aplicada directamente sobre el soporte de madera. Espesor, >900 μm . Tierra natural (tierras naturales ricas en óxido de hierro acompañadas de cuarzo y feldespatos).

❖ **Muestra TB**

| | |
|--------------------------|-----------|
| Referencia: | TB |
| Color: | Azul |
| Localización: | Escenario |
| Elemento arquitectónico: | Techumbre |
| Datación: | 1958 |

Las Figuras 5.1.21-5.1.24 muestran las imágenes obtenidas mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido en la sección transversal de la muestra azul. Los espectros de energía de rayos x obtenidos en las capas pictóricas y en la capa de preparación se muestran también en esta figura. La Figura 5.1.25 muestra el espectro de absorción IR obtenido en la superficie de la policromía (capa pictórica azul). Los compuestos identificados mediante esta técnica se listan en la Tabla 5.1.7 junto con la asignación de sus principales bandas de absorción.

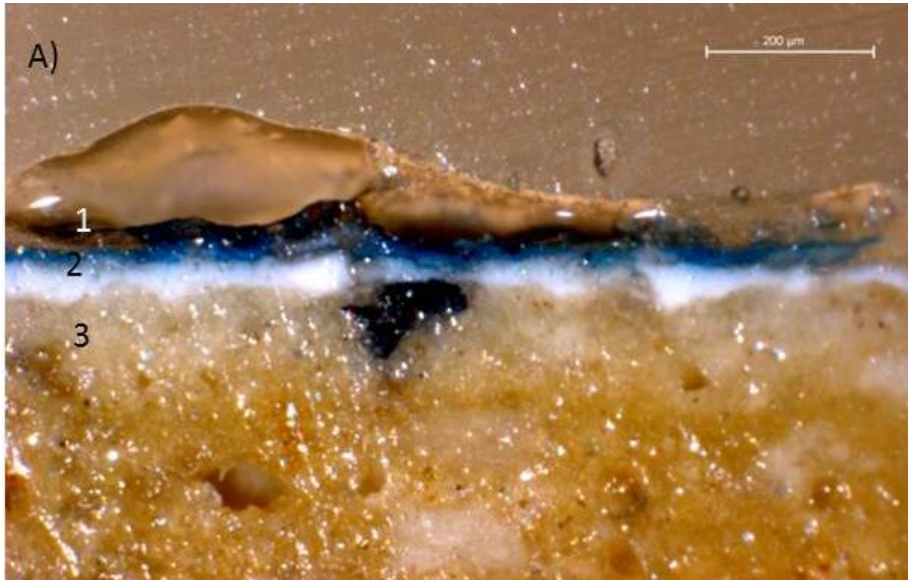


Figura 5.1.21.- Muestra TB:

- A) Microfotografía (XPL) de la sección transversal mostrando la capa pictórica (1), imprimación (2) y preparación (3). Escala 200 μm .

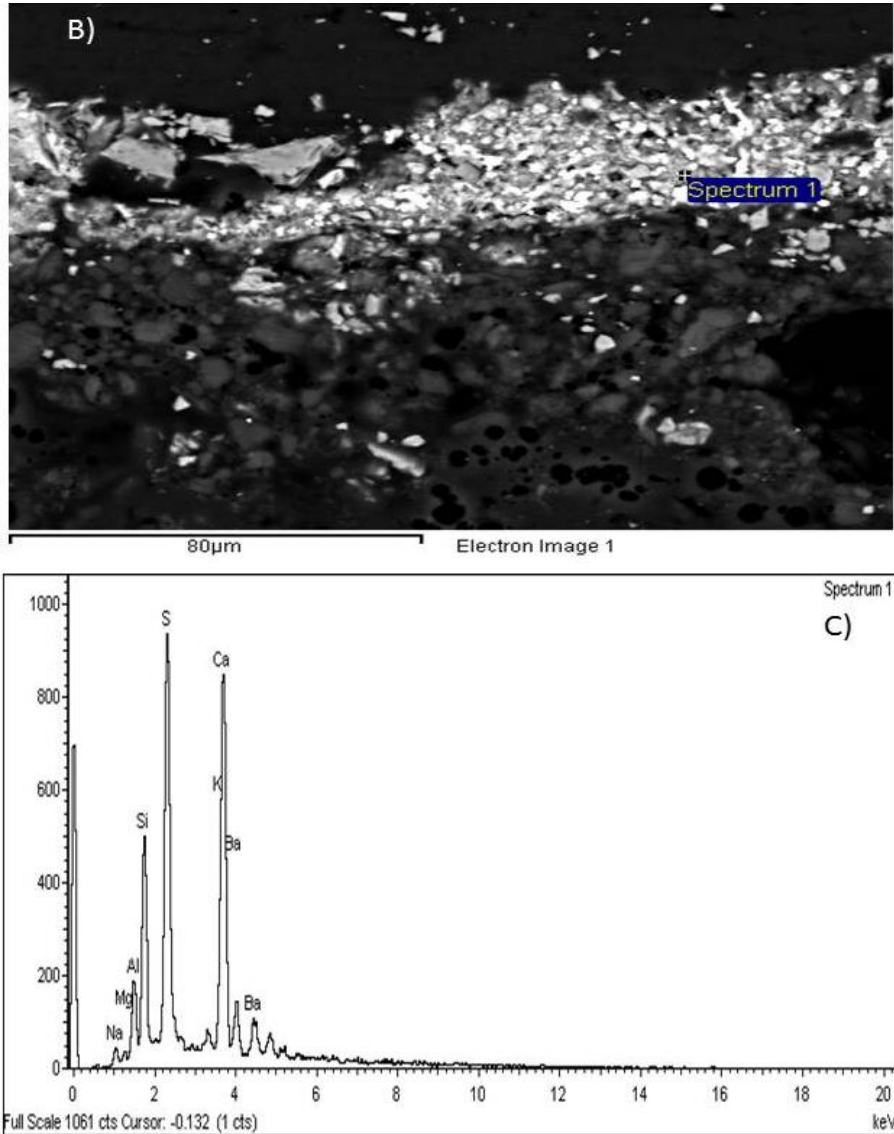


Figura 5.1.22.- Muestra TB:

- B) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 80 μm.
- C) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 1.

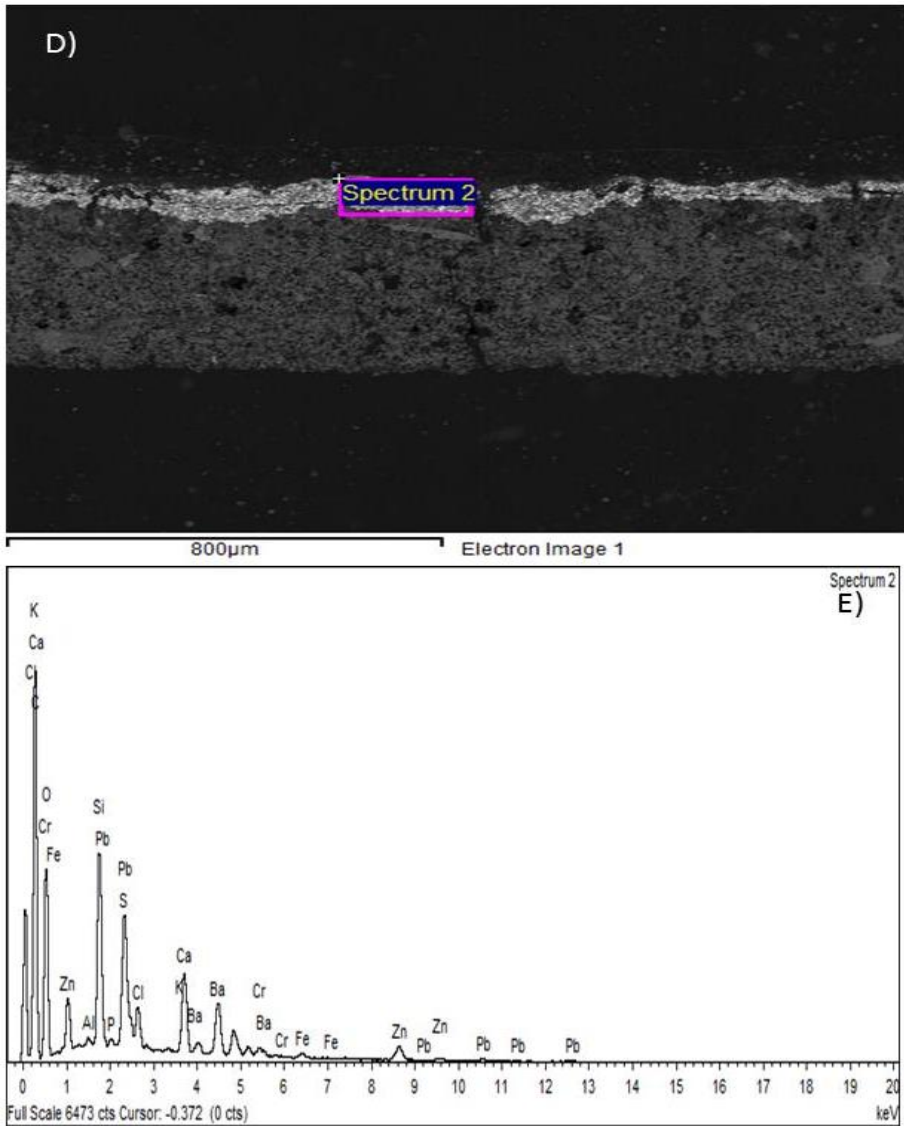


Figura 5.1.23. - Muestra TB:

- D) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 800 μ m.
- E) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 2.

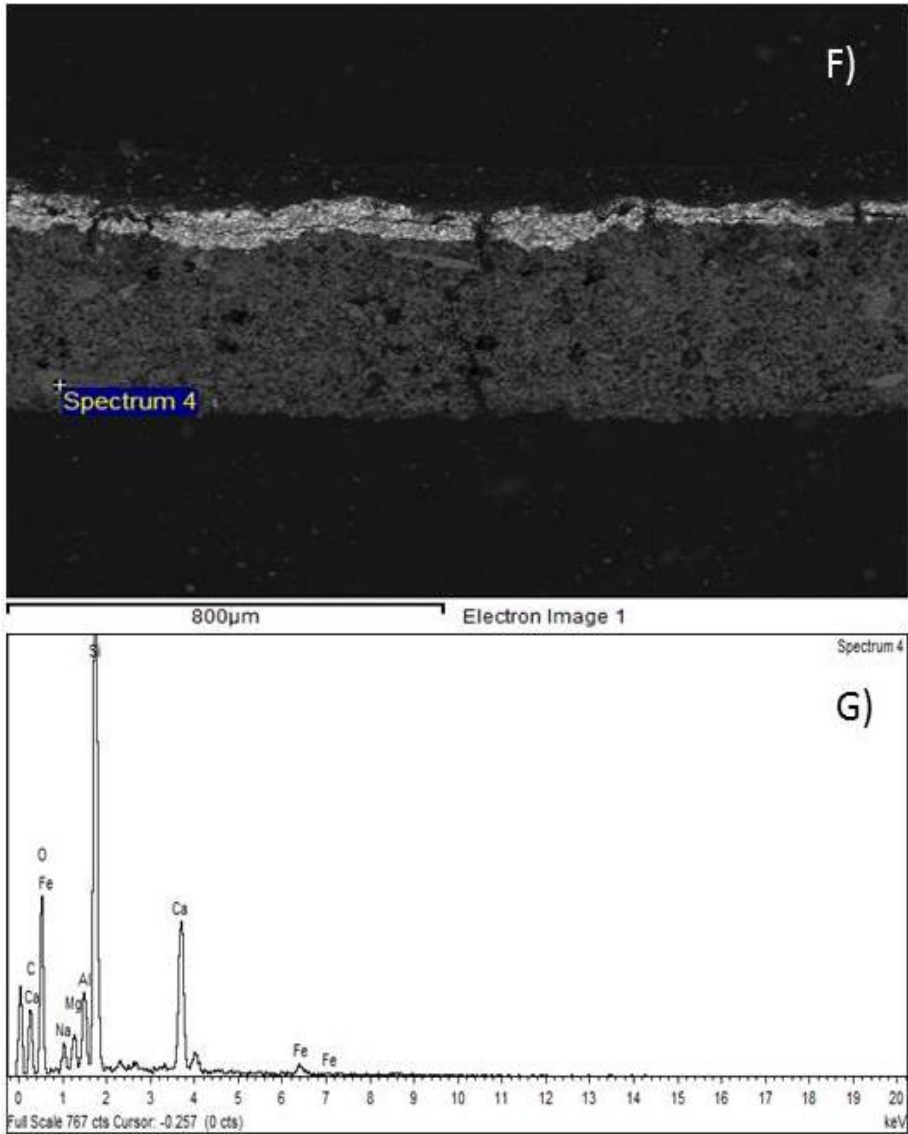


Figura 5.1.24.- Muestra TB:

- F) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 800 μm.
- G) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 3.

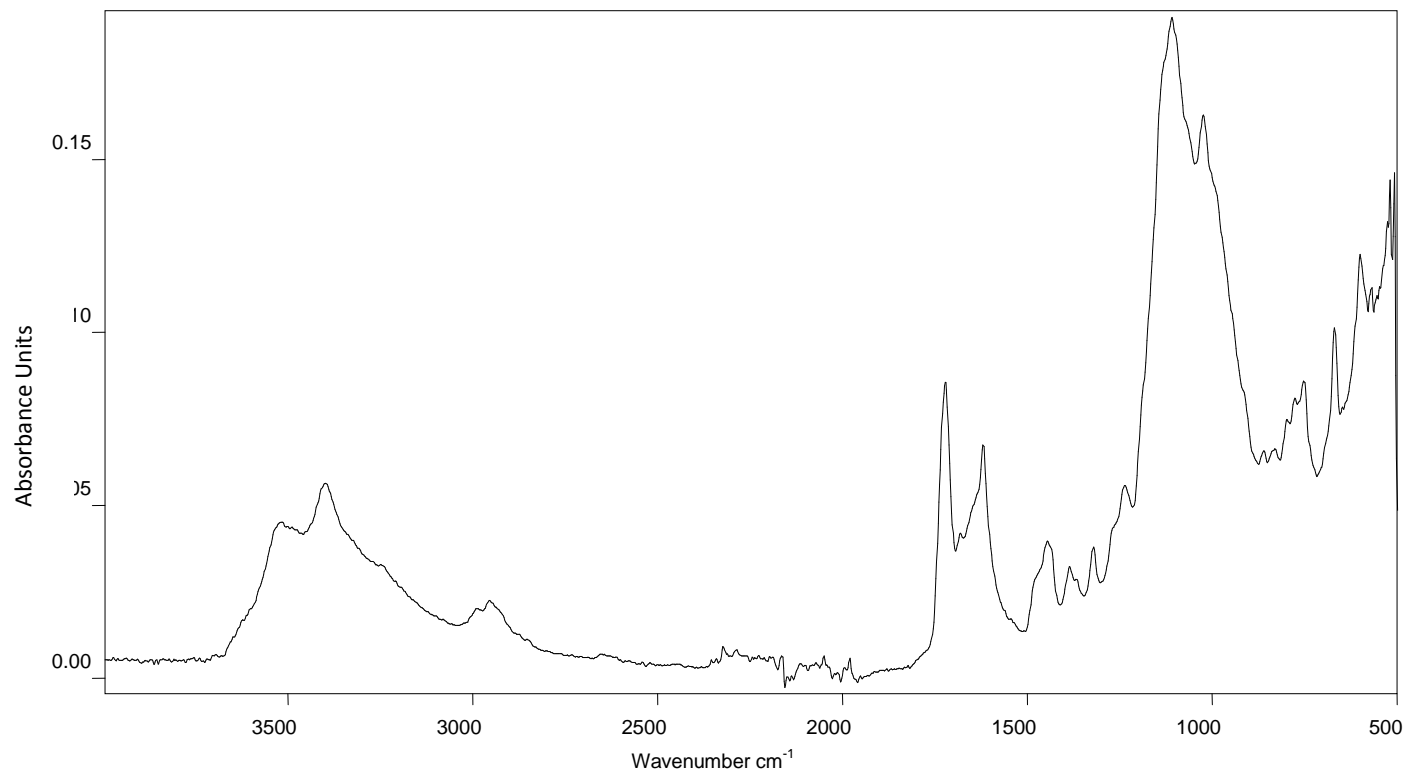


Figura 5.1.25.- Espectro de absorción IR de la muestra **TB**.

Tabla 5.1.7.- Compuestos identificados en el espectro de absorción IR de la muestra **TB**.

| Compuesto | Bandas de absorción IR (cm⁻¹) | Observaciones |
|-------------------------------------|---|--|
| Yeso | 3523, 3404, 3245, 1683, 1618, 1109, 669,600 | Producto de neoformación depositado, principalmente, en la superficie de la capa pictórica. Esto explicaría la notable intensidad que exhiben sus bandas, las cuales dominan el espectro de absorción IR de esta muestra, pese a que este mineral no es el componente mayoritario de esta muestra. |
| Oxalato de calcio | 1618, 1322 | Producto de alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se deposita, principalmente en la superficie de la muestra. |
| Carbonato de calcio | 1444, 752, 863 | Capa 3 |
| Sílice y materiales silíceos | 1643, 1019, 791, 773, 510 | Minerales acompañantes de pigmentos |
| Azul ultramar | 1010, 669, 564 | Capa 1 |
| Litopón | 1109 | Capa 2 |
| Aceite secante | 2925 (tensión antisimétrica -CH ₃) 2853 (tensión antisimétrica -CH ₂) 1725 (tensión -C=O, | Aceite secante en avanzado estado de hidrólisis |

ácido libre)
1473 (deformación
asimétrica -CH₃ y
simétrica -CH₂)
1383, 1365 (deformación
asimétrica -CH₂)
1232 (tensión C-(C=O)-O
de grupo éster)

Materiales inorgánicos identificados:

Capa 1: Azul. Espesor, 19 μm. Azul ultramar aglutinado con aceite secante. También se identifica sulfato de calcio que se asocia a depósitos superficiales formados por la acción de contaminantes atmosféricos y oxalato de calcio se asocia a alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se depositan en la superficie.

Capa 2: Imprimación. Espesor, 25 μm. Blanco de litopón aglutinado con aceite secante.

Capa 3: Preparación. Espesor, 67μm. Carbonato de calcio con eventual presencia de sílice y materiales silíceos.

❖ **Muestra TG**

| | |
|--------------------------|-----------|
| Referencia: | TG |
| Color: | Verde |
| Localización: | Escenario |
| Elemento arquitectónico: | Techumbre |
| Datación: | 1958 |

Las Figuras 5.1.26-5.1.30 muestran las imágenes obtenidas mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido en la sección transversal de la muestra verde. Los espectros de energía de rayos x obtenidos en las capas pictóricas y en la capa de preparación se muestran también en esta figura. La Figura 5.1.31 muestra el espectro de absorción IR obtenido en la superficie de la policromía (capa pictórica verde). Los compuestos identificados mediante esta técnica se listan en la Tabla 5.1.8 junto con la asignación de sus principales bandas de absorción.

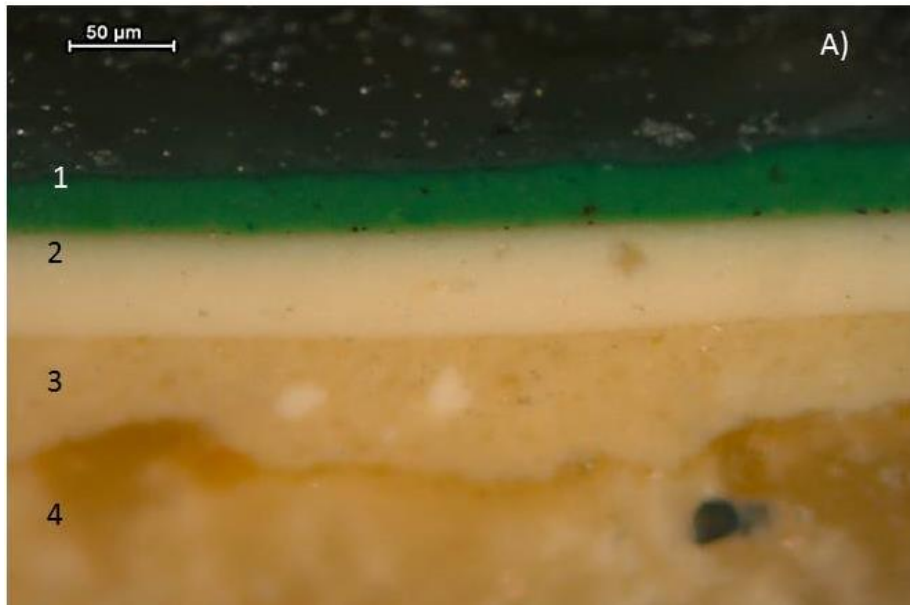


Figura 5.1.26.- Muestra TG:

- A) Microfotografía (XPL) de la sección transversal mostrando los diferentes estratos pictóricos (1), de imprimación (2) y de preparación (3, 4). Escala 50 μm.

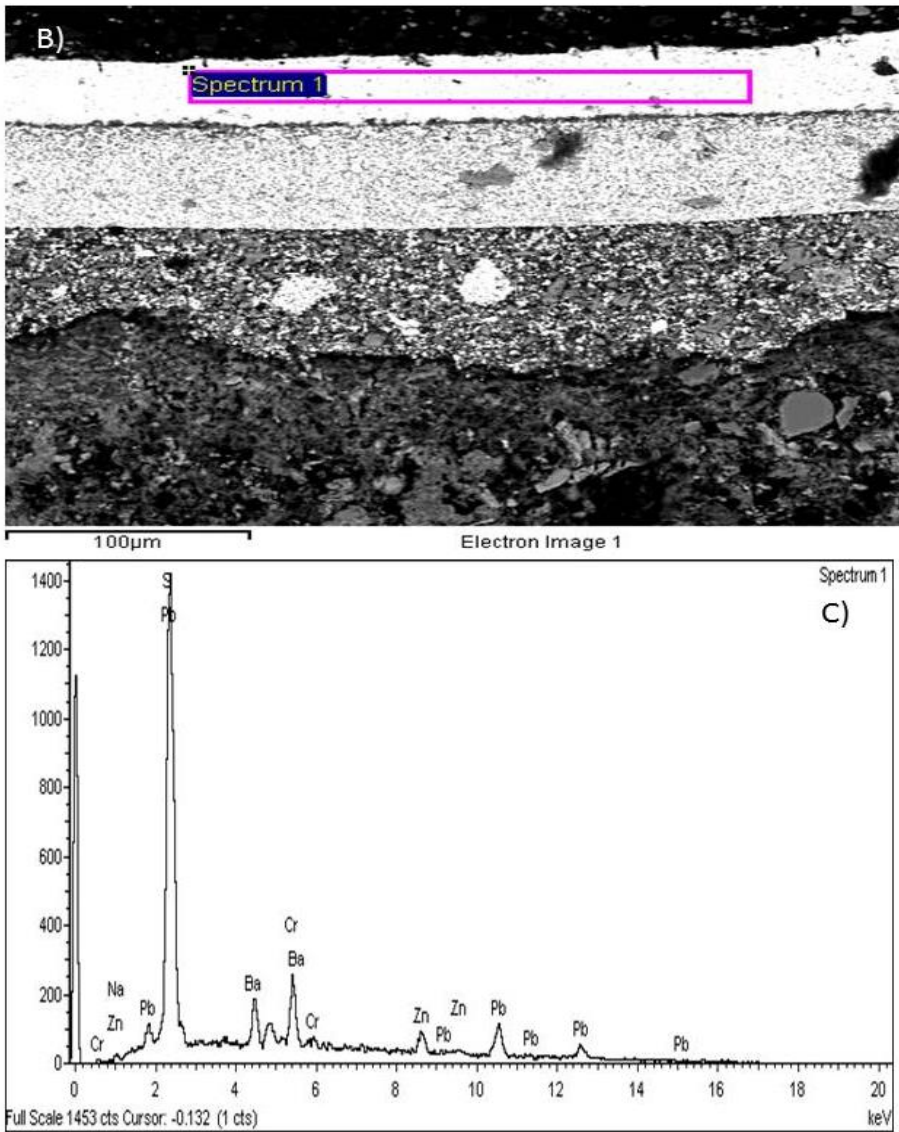


Figura 5.1.27.- Muestra TG:

- B) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 100 μm.
- C) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 1.

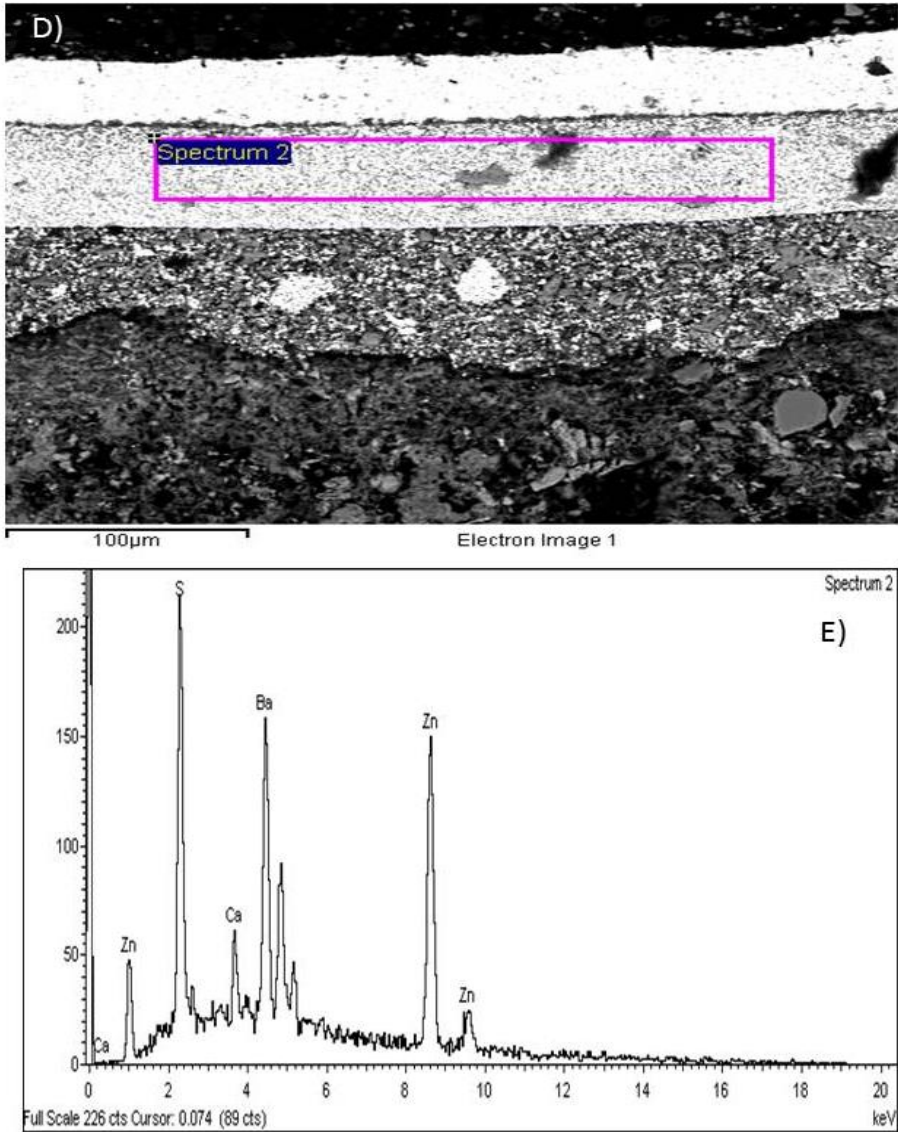


Figura 5.1.28.- Muestra TG:

- D) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 100 μm .
- E) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 1.

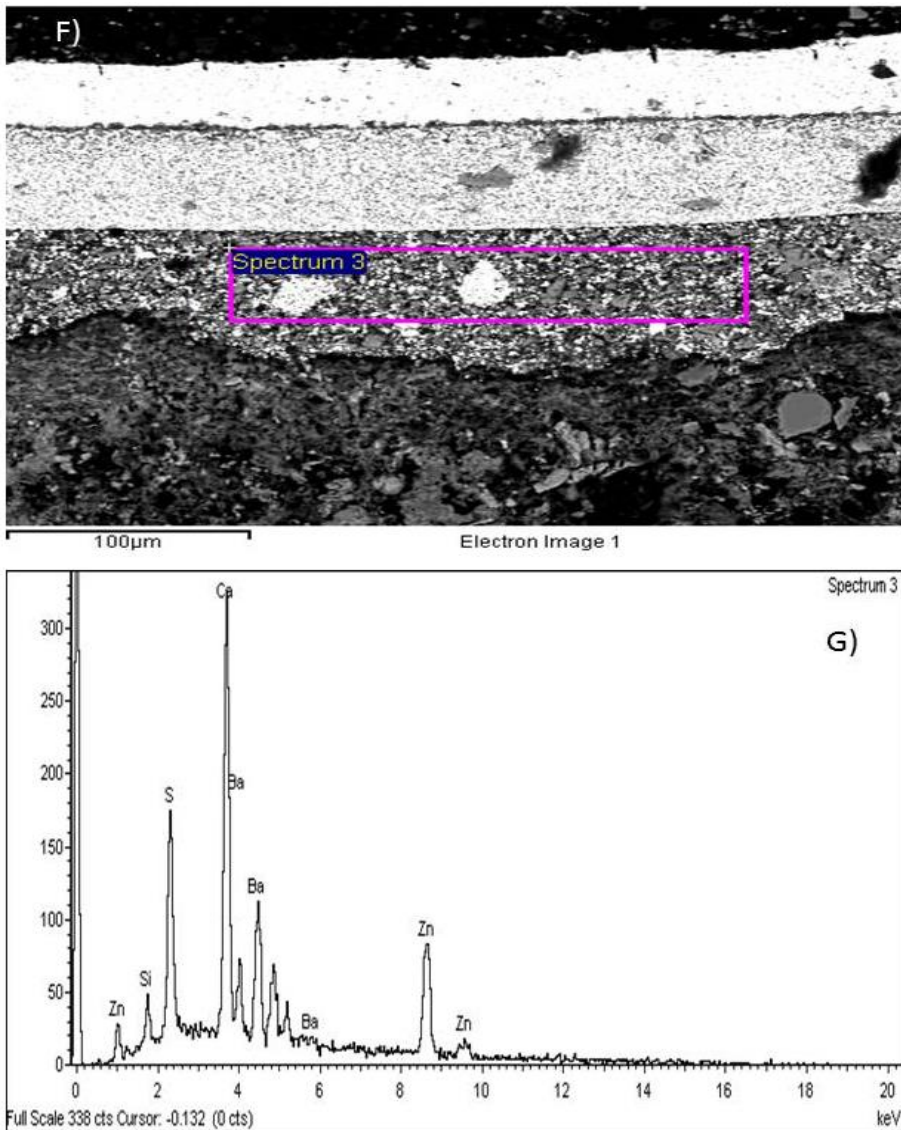


Figura 5.1.29.- Muestra TG:

- F) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 100 μm.
- G) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 3.

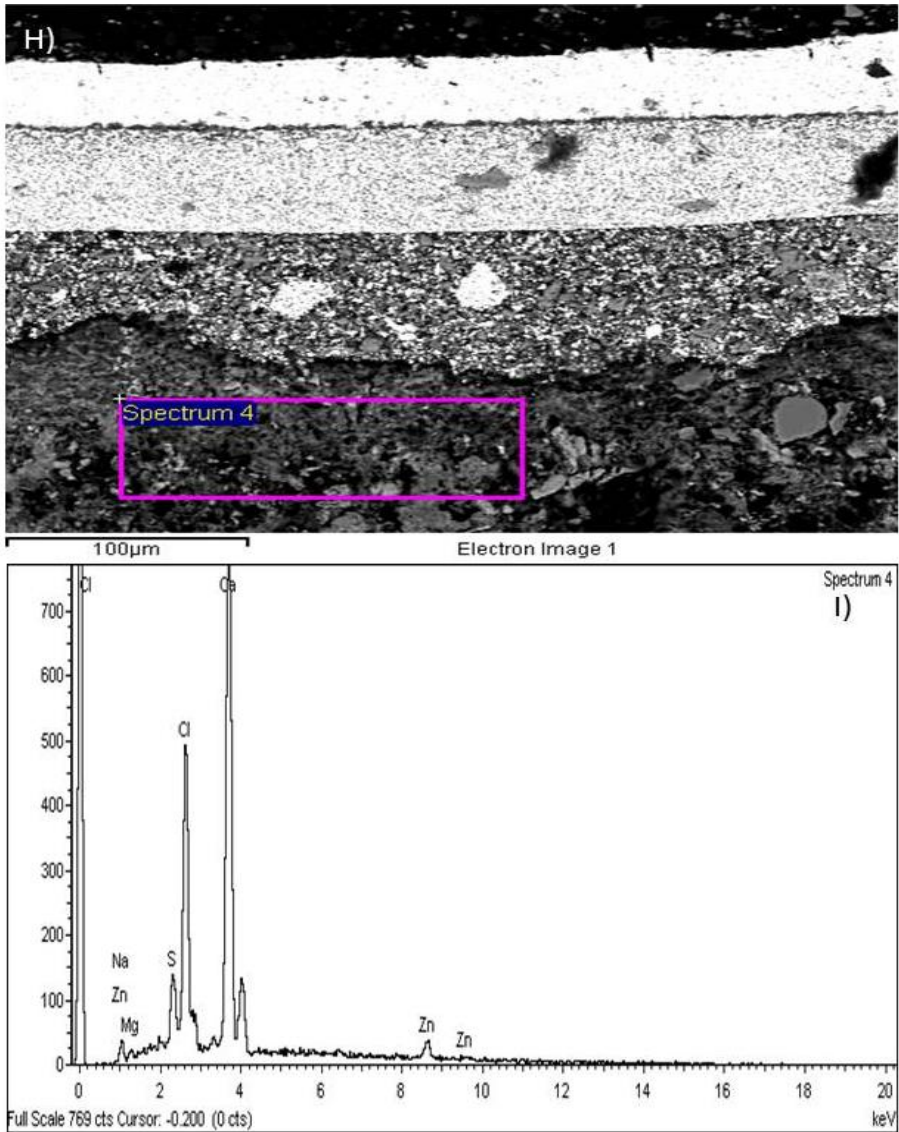


Figura 5.1.30. - Muestra TG:

- H) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 100 μm.
- I) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 4.

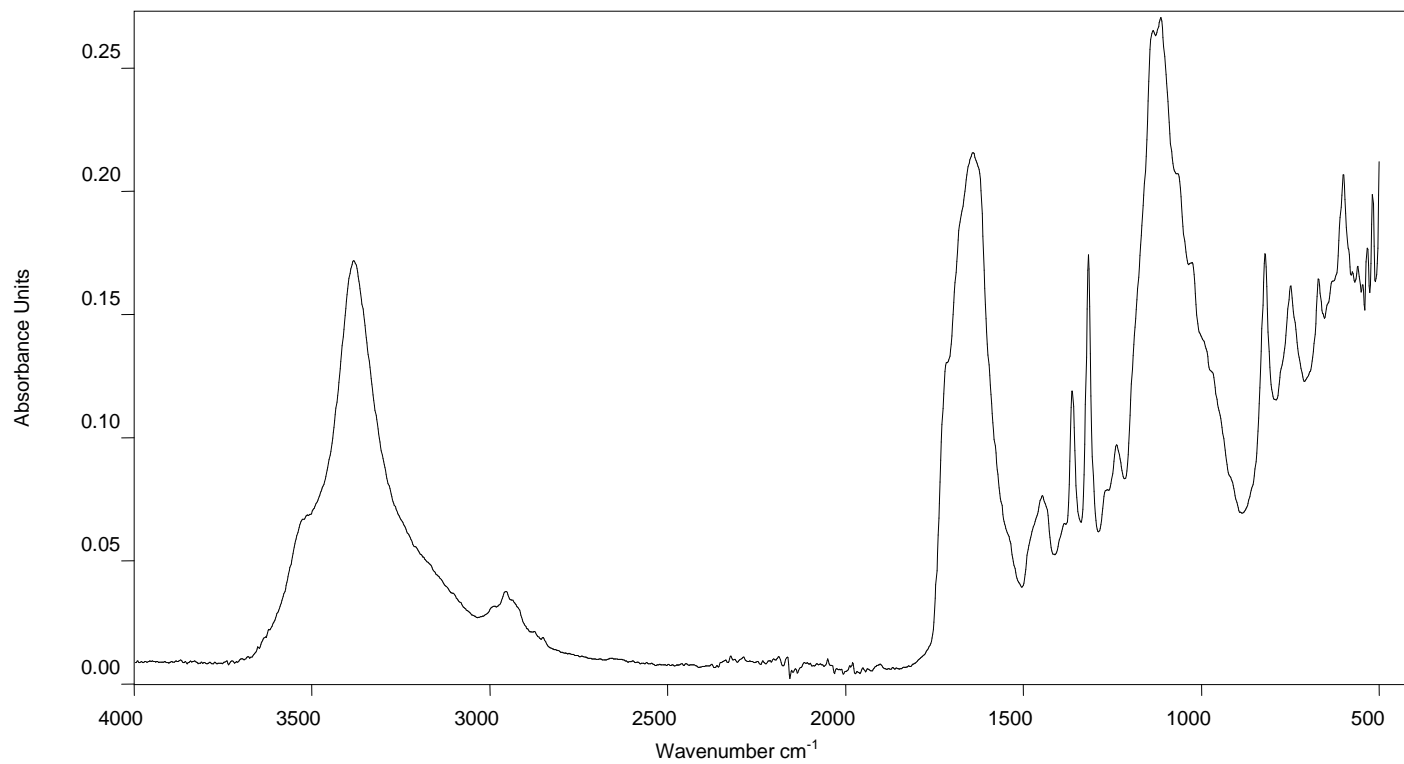


Figura 5.1.31.- Espectro de absorción IR de la muestra TG.

Tabla 5.1.8. - Compuestos identificados en el espectro de absorción IR de la muestra **TG**.

| Compuesto | Bandas de absorción IR (cm⁻¹) | Observaciones |
|-------------------------------------|--|---|
| Oxalato de calcio | 1640, 1317 | Producto de alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se deposita, principalmente en la superficie de la muestra. |
| Amarillo de cromo | 3383, 1365, 1139, 1113, 1061, 819, 749 | Pigmento en capa externa (1) |
| Azul Ultramar | 988, 671 | Pigmento en capa externa (1) |
| Sílice y materiales silíceos | 1022, 775, 751 | Mineral acompañante de pigmento en capa preparación (3) |
| Litopón | 1113 | Capa 1 y 2 |
| Carbonato de calcio | 1447 | Capa 3 y 4 |
| Aceite secante | 2928 (tensión antisimétrica -CH ₃) 2857 (tensión antisimétrica -CH ₂) 1711 (tensión -C=O) 1536 (tensión de Ca y Pb-OOC) 1477 (deformación asimétrica -CH ₃ y simétrica -CH ₂) 1380 (deformación asimétrica -CH ₂), 1262, 1239 (tensión C-(C=O)-O de grupo éster y C-C-O grupo alcohol) | Aceite secante en avanzado estado de hidrólisis Jabones de calcio y plomo |
| Albuminoide | 2967 (tensión antisimétrica -CH ₃) (hombro) 1683-1619 amida I | Aglutinante proteico de tipo albuminoide (probablemente sangre) utilizado en la preparación |

Materiales inorgánicos identificados:

Capa 1: Pictórica. Espesor, 30 μ m. Color verde conseguido mezclando amarillo de cromo con azul ultramar. El aglutinante es un aceite secante. También se identifica sulfato de calcio, que se asocia a depósitos superficiales formados por la acción de contaminantes atmosféricos, y oxalato de calcio que se asocia a alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se depositan en la superficie.

Capa 2: Imprimación. Espesor 61 μ m. Capa constituida mayoritariamente por litopón aglutinado con aceite secante.

Capa 3: Preparación superior. Espesor 76 μ m. Capa constituida mayoritariamente por carbonato de calcio y litopón aglutinado con una sustancia albuminoide, probablemente sangre.

Capa 4: Preparación inferior. Espesor 288 μ m. Carbonato de calcio con presencia abundante de sales solubles de tipo cloruro. Eventualmente se identifica granos de sulfato de calcio y de sílice. Idéntico aglutinante que en el estrato superior.

❖ **Muestra TR**

| | |
|---------------------------------|-----------|
| Referencia: | TR |
| Color: | Rojo |
| Localización: | Escenario |
| Elemento arquitectónico: | Techumbre |
| Datación: | 1958 |

Las Figura 5.1.32-5.1.35 muestran las imágenes obtenidas mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido en la sección transversal de la muestra roja. Los espectros de energía de rayos x obtenidos en las capas pictóricas y en la capa de preparación se muestran también en esta figura. La Figura 5.1.36 muestra el espectro de absorción IR obtenido en la superficie de la policromía (capa pictórica roja). Los compuestos identificados mediante esta técnica se listan en la Tabla 5.1.9 junto con la asignación de sus principales bandas de absorción.

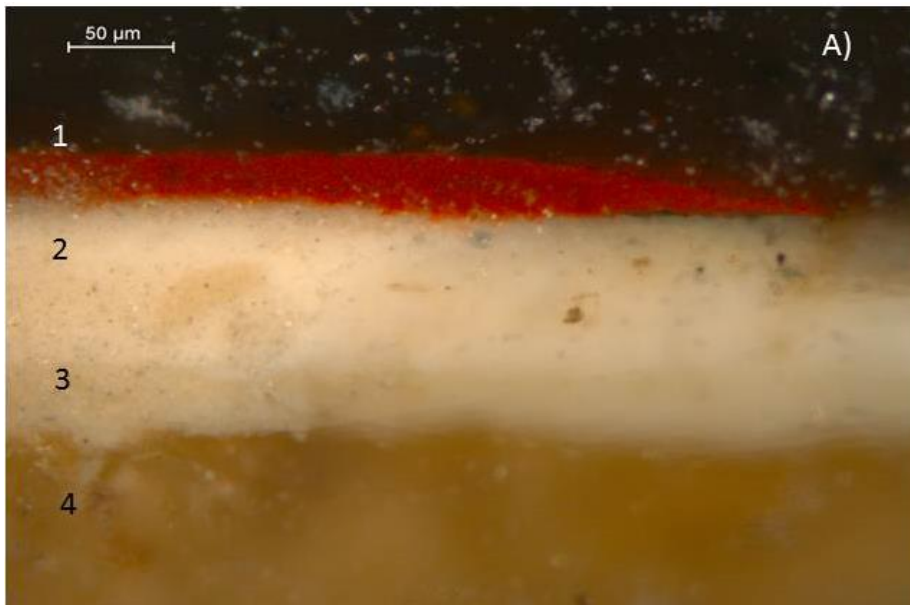


Figura 5.1.32.- Muestra TR:

- A) Microfotografía (XPL) de la sección transversal mostrando los diferentes estratos, pictóricos (1), imprimación (2) y de preparación (3, 4). Escala 50 μm.

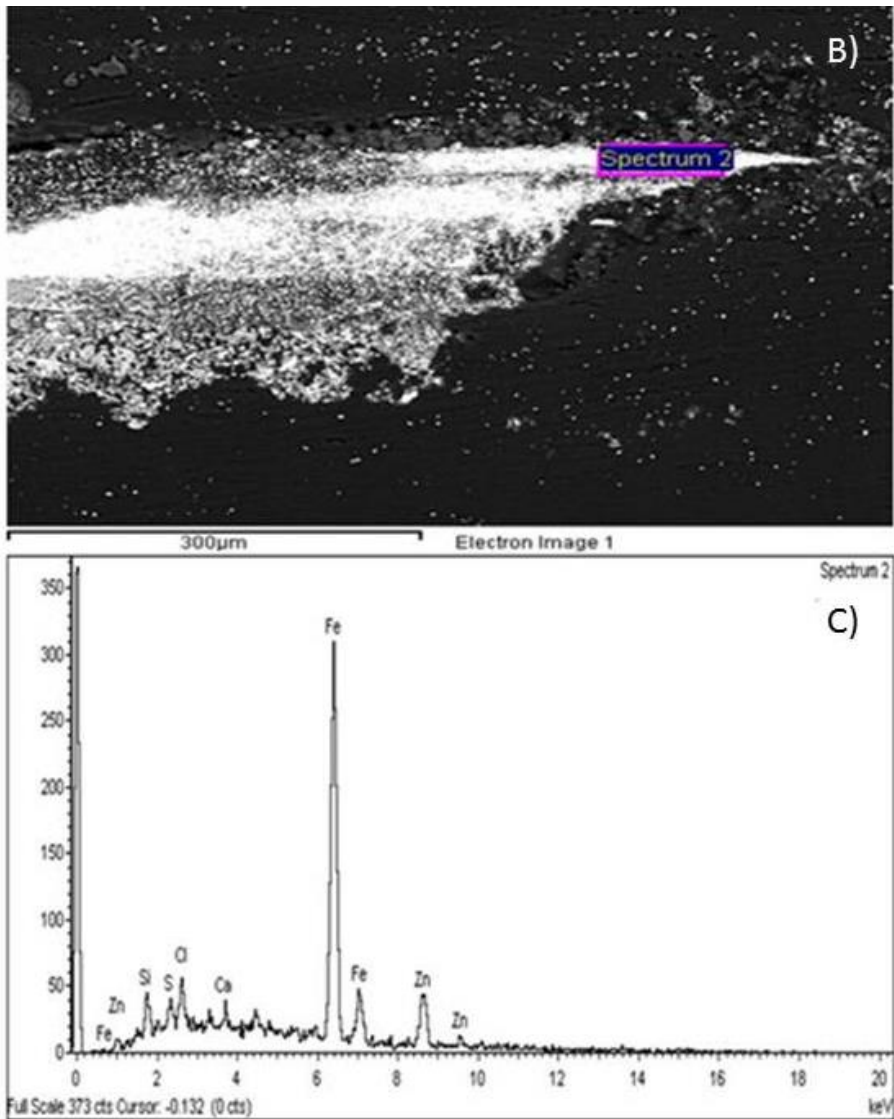


Figura 5.1.33.- Muestra TR:

- B) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 μm.
- C) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 1.

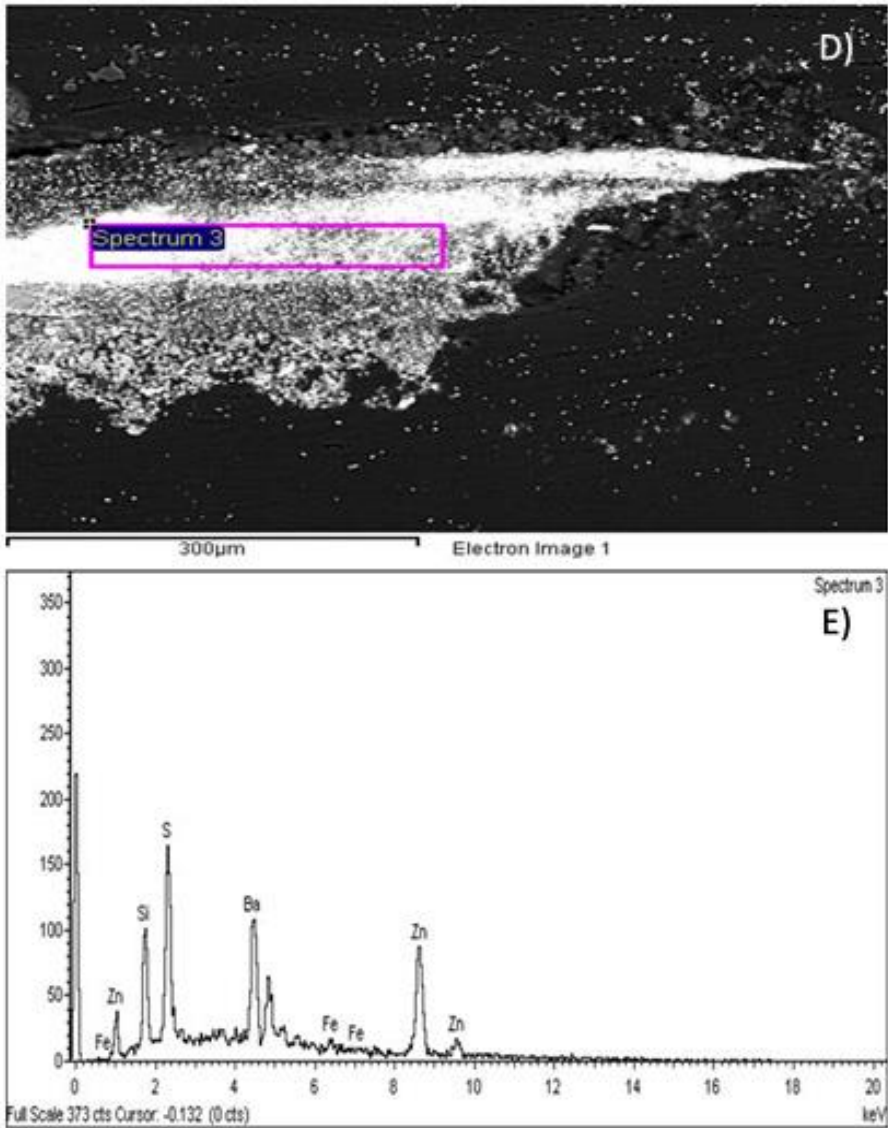


Figura 5.1.34.- Muestra TR:

- D) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 µm.
- E) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 2.

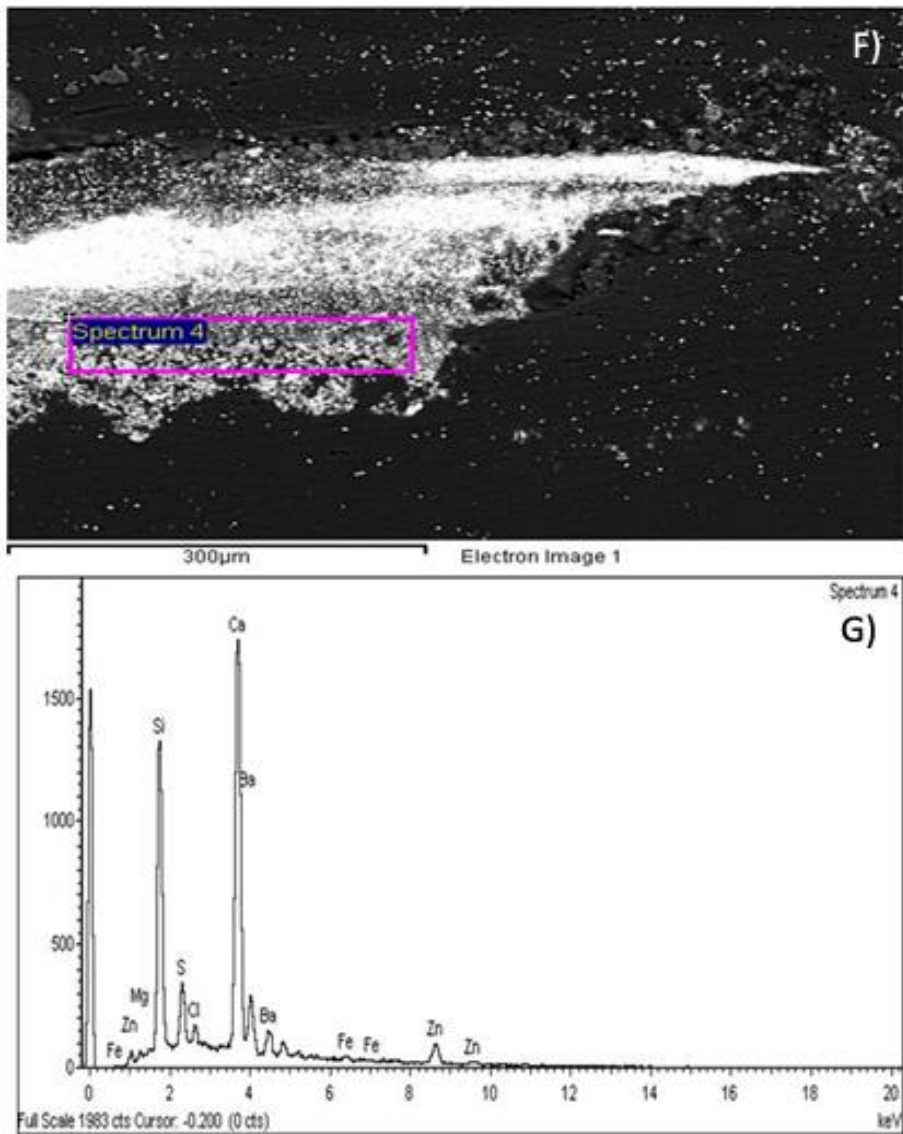


Figura 5.1.35. - Muestra TR:

- F) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 µm.
- G) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 3.

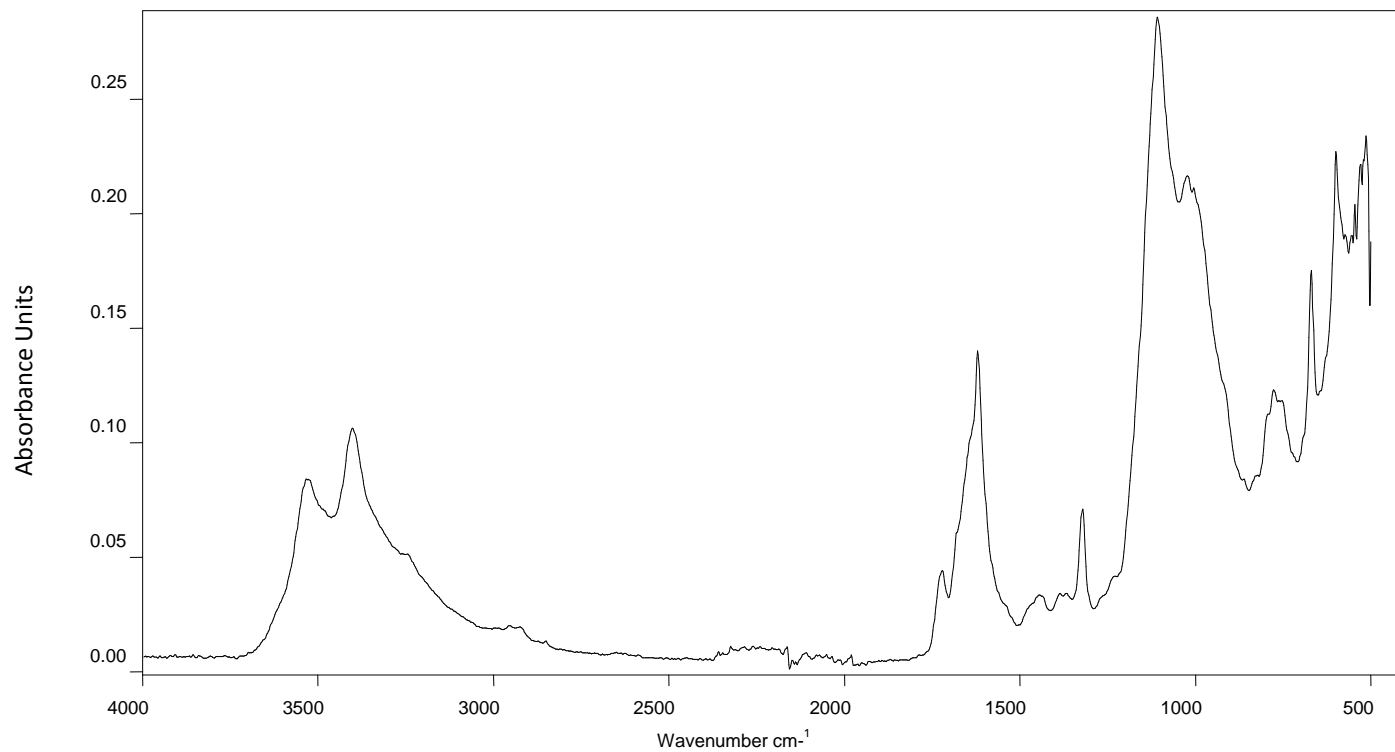


Figura 5.1.36.- Espectro de absorción IR de la muestra **TR**.

Tabla 5.1.9.- Compuestos identificados en el espectro de absorción IR de la muestra **TR**.

| Compuesto | Bandas de absorción IR (cm⁻¹) | Observaciones |
|-------------------------------------|---|--|
| Oxalato de calcio | 1622, 1317 | Producto de alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se deposita, principalmente en la superficie de la muestra. |
| Yeso | 3531, 3401, 3238, 1105, 667, 600 | Producto de neoformación depositado, principalmente, en la superficie de la capa. Esto explicaría la notable intensidad que exhiben sus bandas, las cuales dominan el espectro de absorción IR de esta muestra, pese a que este mineral no es el componente mayoritario de esta muestra. |
| Sílice y materiales silíceos | 1024, 1001, 797,752 | Capa 3 |
| Carbonato de calcio | 1472 | Capa 3 |
| Materia orgánica | 2922 (tensión antisimétrica -CH ₃) 2853 (tensión antisimétrica -CH ₂) 1718 (tensión C=O ácidos libres) 1544 (tensión carboxilato Ca) | Aceite secante en avanzado estado de hidrólisis Jabones de calcio |

Materiales inorgánicos identificados:

Capa 1: Pictórica. Espesor, 30 μm . Rojo óxido de hierro aglutinado con aceite secante. También se identifica sulfato de calcio que se asocia a depósitos superficiales formados por la acción de contaminantes atmosféricos y oxalato de calcio se asocia a alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se depositan en la superficie.

Capa 2: Imprimación. Espesor, 80 μm . Litopón aglutinado con aceite secante.

Capa 3: Preparación. Espesor, 30 μm . Capa constituida mayoritariamente por carbonato de calcio aglutinado con una sustancia albuminoide, probablemente sangre.

❖ **Muestra TW**

| | |
|---------------------------------|-----------|
| Referencia: | TW |
| Color: | Blanco |
| Localización: | Escenario |
| Elemento arquitectónico: | Techumbre |
| Datación: | 1958 |

Las Figuras 5.1.37-5.1.41 muestran las imágenes obtenidas mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido en la sección transversal de la muestra blanca. Los espectros de energía de rayos x obtenidos en las capas pictóricas y en la capa de preparación se muestran también en esta figura. La Figura 5.1.42 muestra el espectro de absorción IR obtenido en la superficie de la policromía (capa pictórica blanca). Los compuestos identificados mediante esta técnica se listan en la Tabla 5.1.10 junto con la asignación de sus principales bandas de absorción.



Figura 5.1.37.- Muestra TW:

- A) Microfotografía (XPL) de la sección transversal mostrando los diferentes estratos, pictórico (1), de imprimación (2) y de preparación (3 y 4). Escala 200 µm.

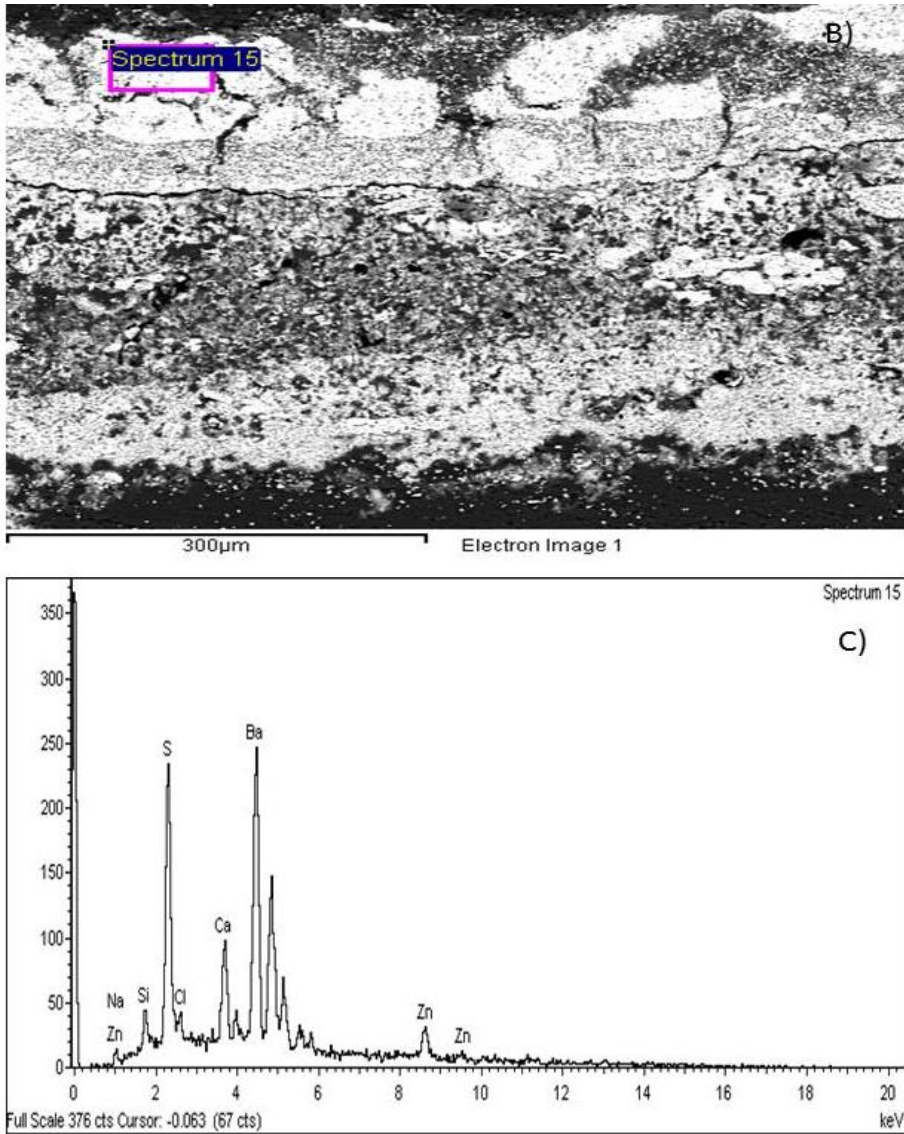


Figura 5.138.- Muestra TW:

- B) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 µm.
- C) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 1. Escala 200 µm.

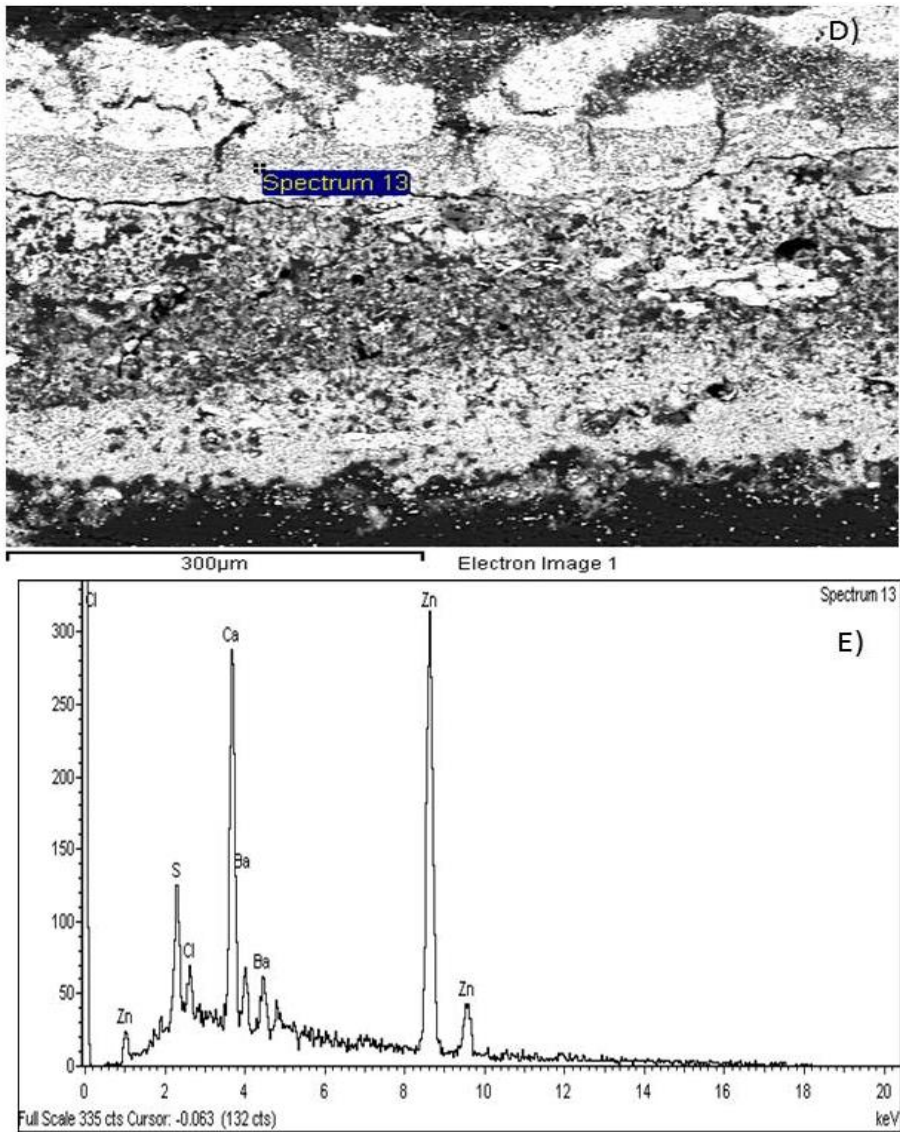


Figura 5.1.39.- Muestra TW:

- D) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 μm.
- E) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 2.
- F) imprimación (2) y de preparación (3 y 4). Escala 200 μm.

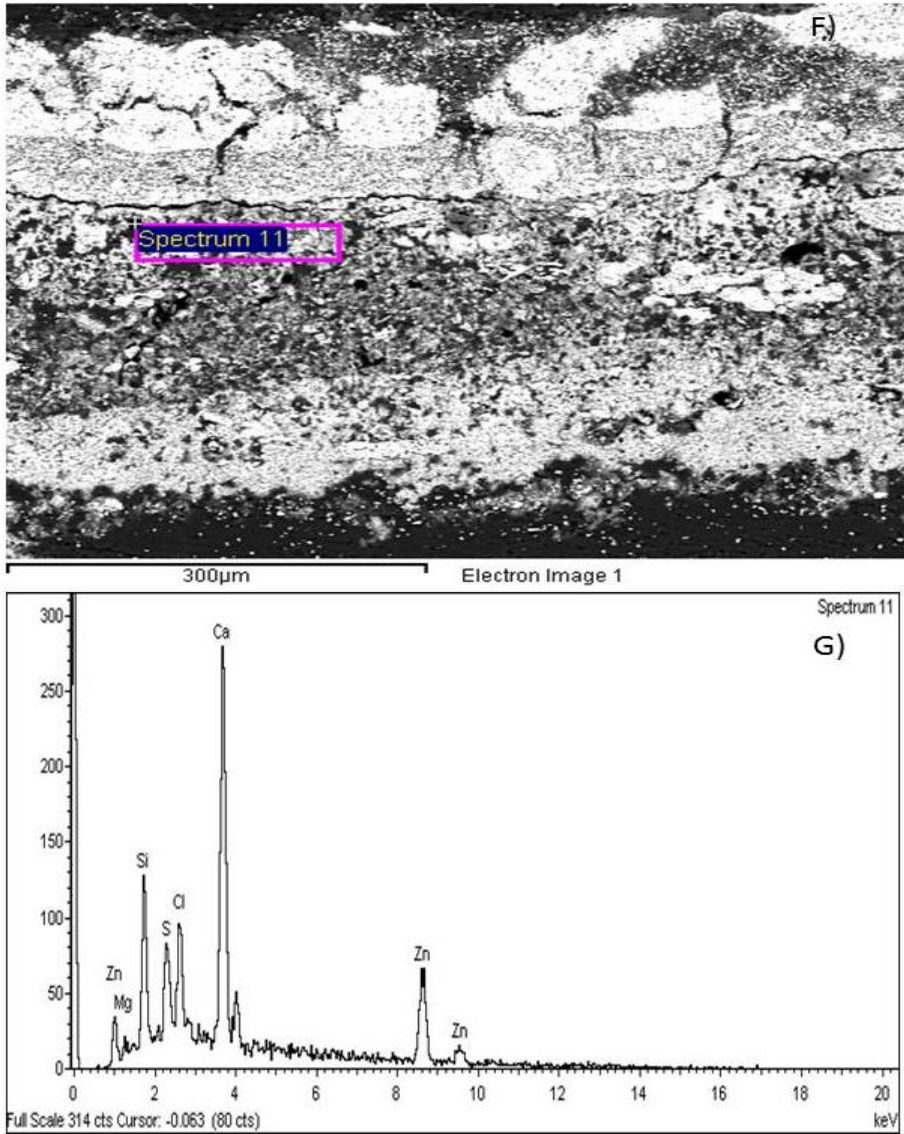


Figura 5.1.40.- Muestra TW:

- F) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 μm.
- G) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 3. Escala 200 μm.

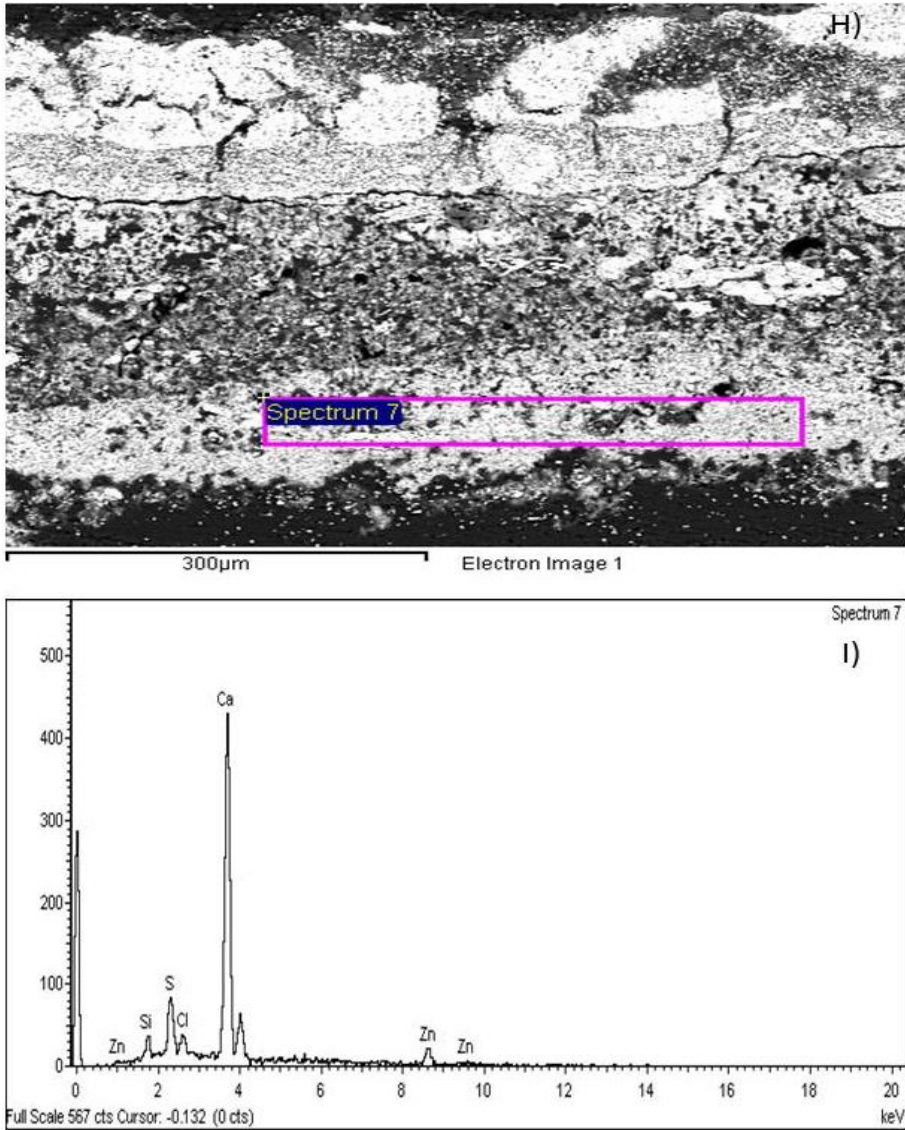


Figura 5.1.41.- Muestra TW:

- H) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 µm.
- I) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 4. Escala 200 µm.

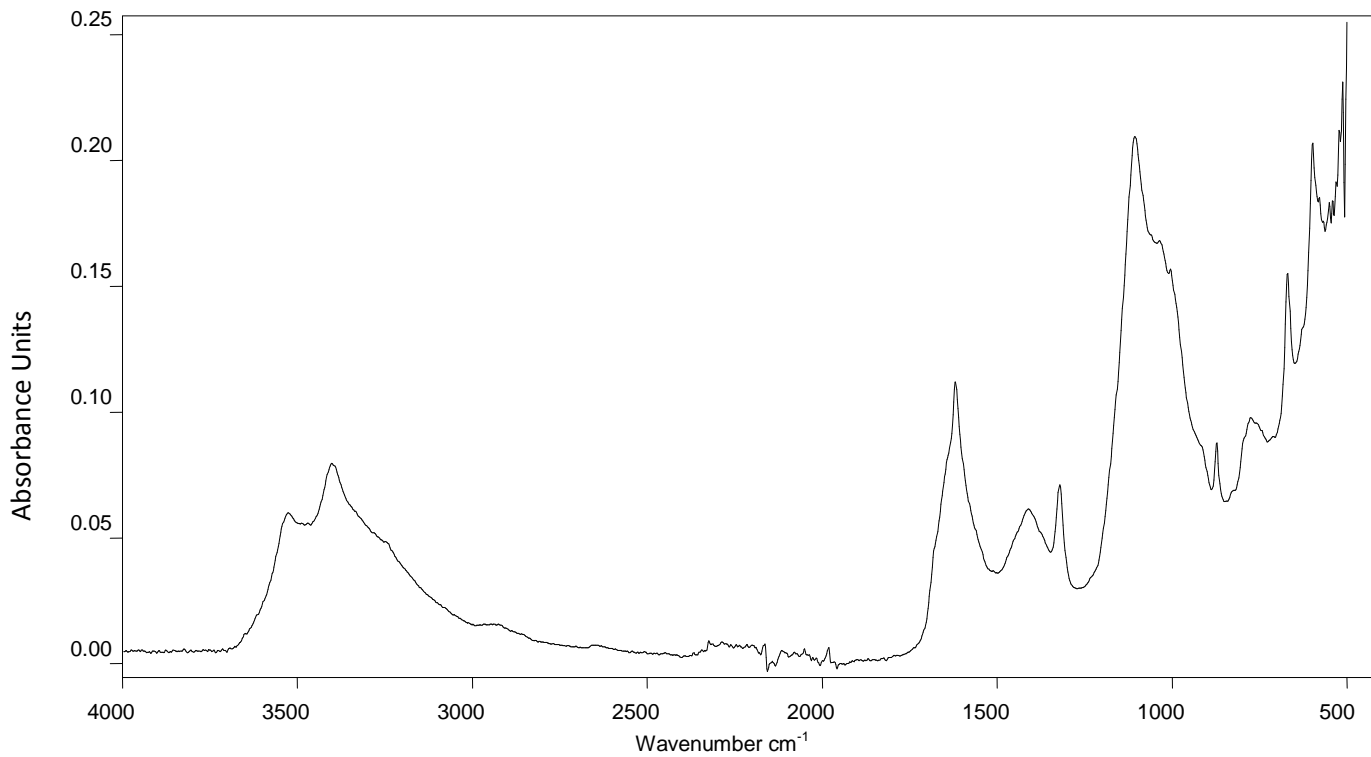


Figura 5.1.42.- Espectro de absorción IR de la muestra **TW**.

Tabla 5.1.10. - Compuestos identificados en el espectro de absorción IR de la muestra **TW**.

| Compuesto | Bandas de absorción IR (cm⁻¹) | Observaciones |
|-------------------------------------|---|--|
| Oxalato de calcio | 1614, 1325 | Producto de alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se deposita, principalmente en la superficie de la muestra. |
| Yeso | 3528, 3405, 3242, 1109, 986, 667, 589 | Producto de neoformación depositado, principalmente, en la superficie de la capa. Esto explicaría la notable intensidad que exhiben sus bandas, las cuales dominan el espectro de absorción IR de esta muestra, pese a que este mineral no es el componente mayoritario de esta muestra. |
| Sílice y materiales silíceos | 1030, 775 | Capa 3 |
| Litopón | 3405, 1109, 1031, 1005 | Capa 1 y 2 |
| Carbonato de calcio | 1410, 870 | Capa 3 y 4 |
| Materia orgánica | 2926 (tensión antisimétrica - CH ₂) | Inespecífica |

Materiales inorgánicos identificados:

Capa 1: Pictórica. Espesor 10 μm . Litopón. También se identifica sulfato de calcio que se asocia a depósitos superficiales formados por la acción de contaminantes atmosféricos y oxalato de calcio se asocia a alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se depositan en la superficie.

Capa 2: Imprimación. Espesor 50 μm . Litopón.

Capa 3: Preparación superior. Espesor: 42 μm . Carbonato de calcio.

Capa 4: Preparación inferior. Espesor 238 μm . Carbonato de calcio con presencia abundante de sales solubles. Eventualmente se identifica granos de sulfato de calcio y de sílice.

❖ **Muestra TD**

| | |
|---------------------------------|-----------|
| Referencia: | TD |
| Color: | Dorado |
| Localización: | Escenario |
| Elemento arquitectónico: | Techumbre |
| Datación: | 1958 |

Las Figuras 5.1.43-5.1.48 muestran las imágenes obtenidas mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido en la sección transversal de la muestra de dorado. Los espectros de energía de rayos x obtenidos en las capas pictóricas y en la capa de preparación se muestran también en esta figura. La Figura 5.1.49 muestra el espectro de absorción IR obtenido en la superficie de la policromía. Los compuestos identificados mediante esta técnica se listan en la Tabla 5.1.11 junto con la asignación de sus principales bandas de absorción.

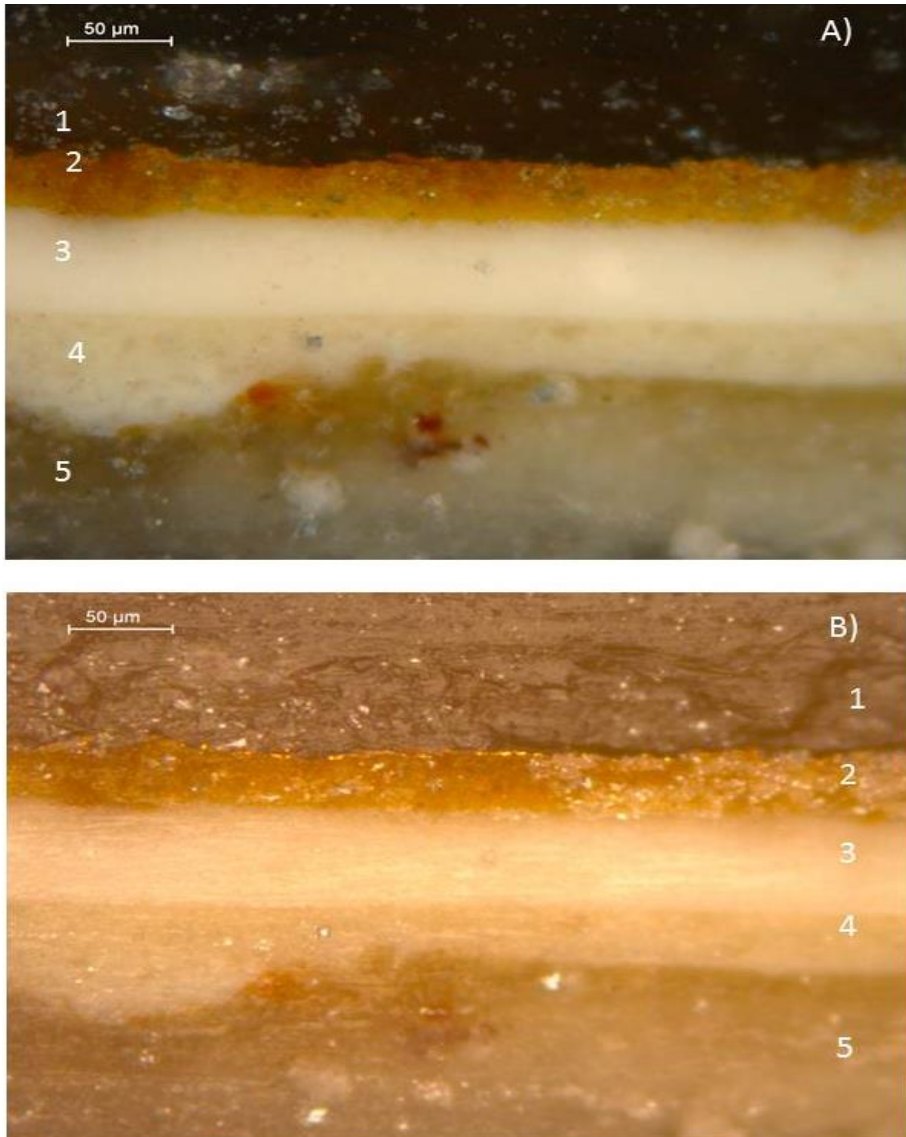


Figura 5.1.43.- Muestra TD:

- A) Microfotografía (XPL) de la sección transversal mostrando la lámina de dorado (1) y los diferentes estratos: bol (2), capa de imprimación (3) y capas de preparación (4, 5). Escala 50 µm.
- B) Microfotografía (PPL) de la anterior sección transversal.

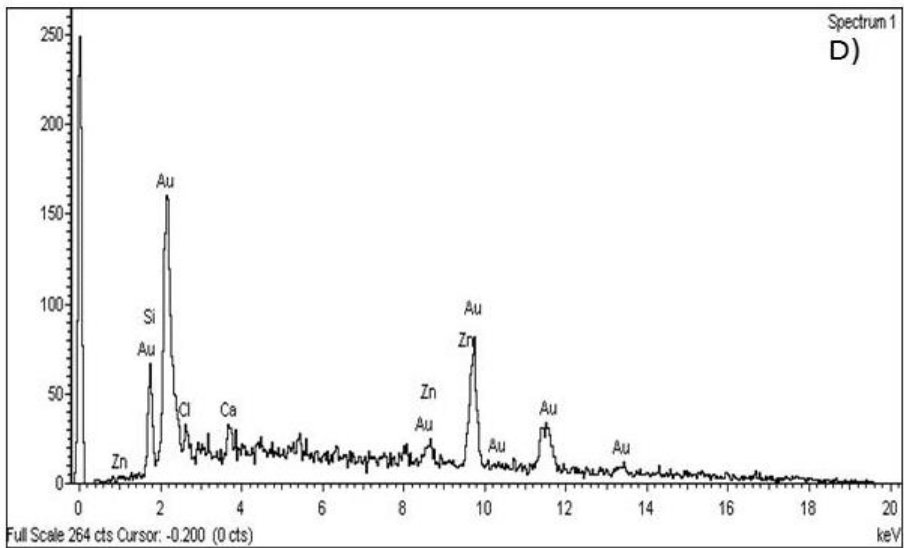
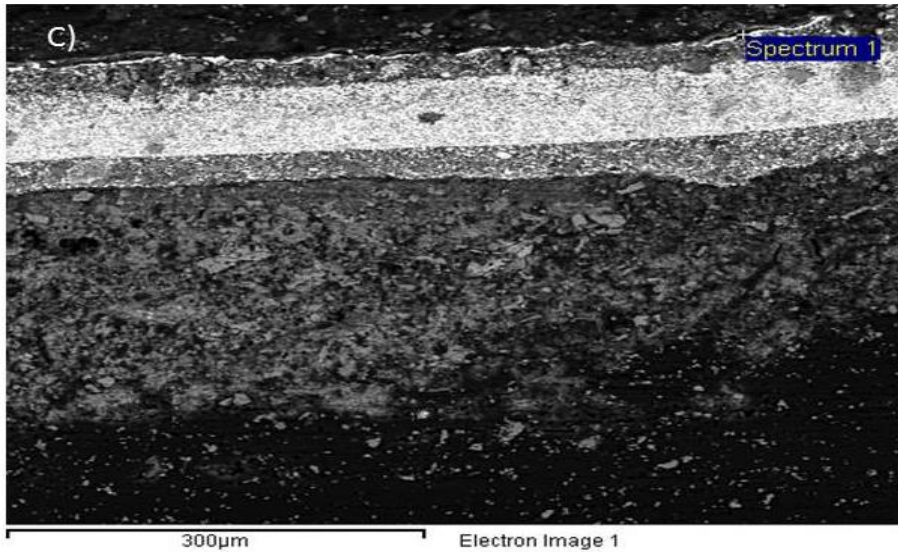


Figura 5.1.44.- Muestra TD:

- C) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 μm .
- D) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 1.

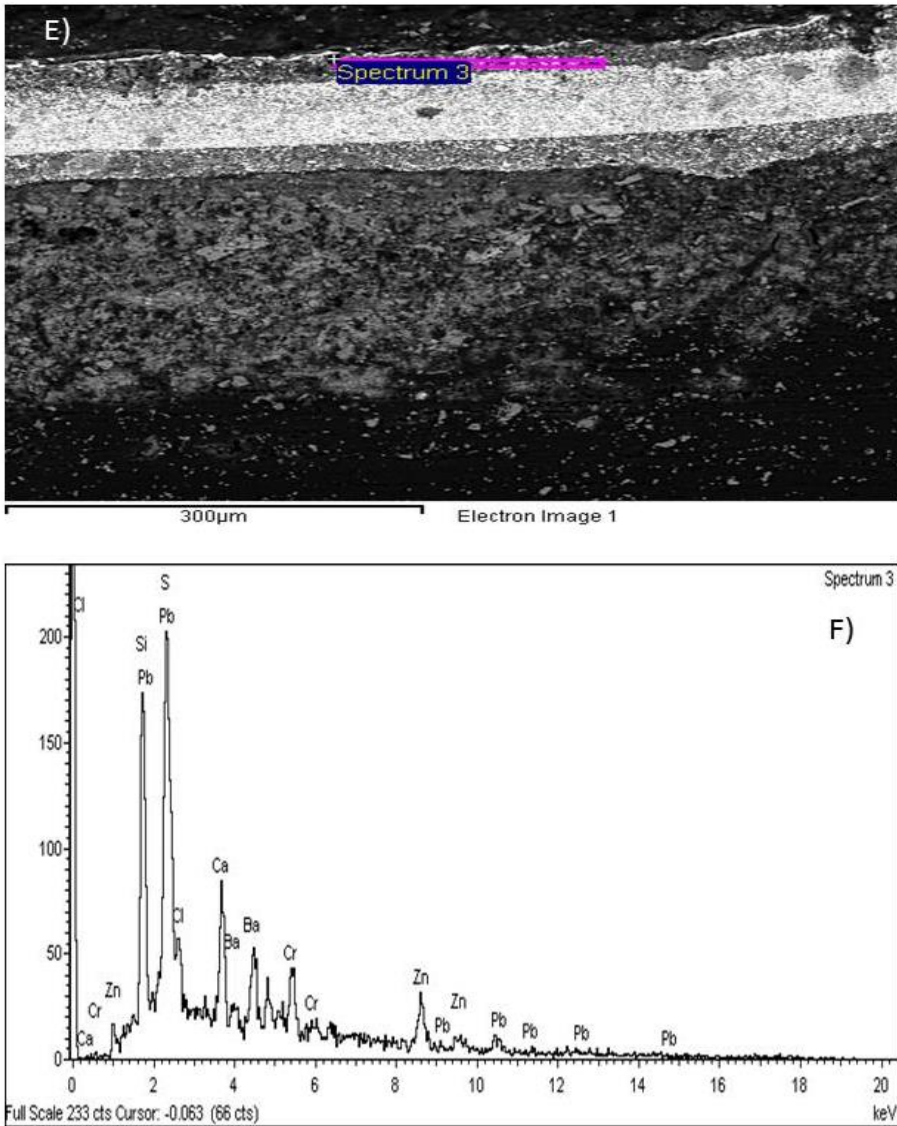


Figura 5.1.45.- Muestra TD:

- E) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 μm.
- F) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 2.

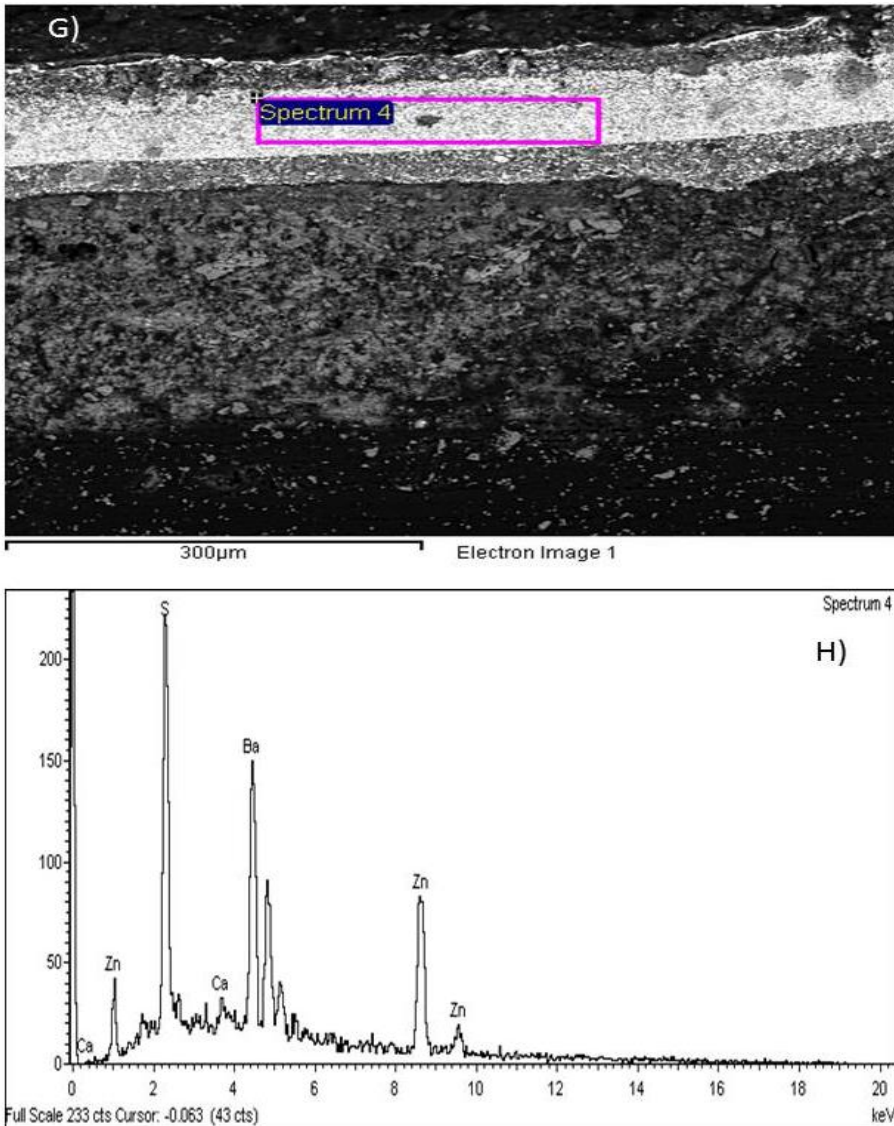


Figura 5.1.46.- Muestra TD:

- G) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 μm.
- H) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 3.

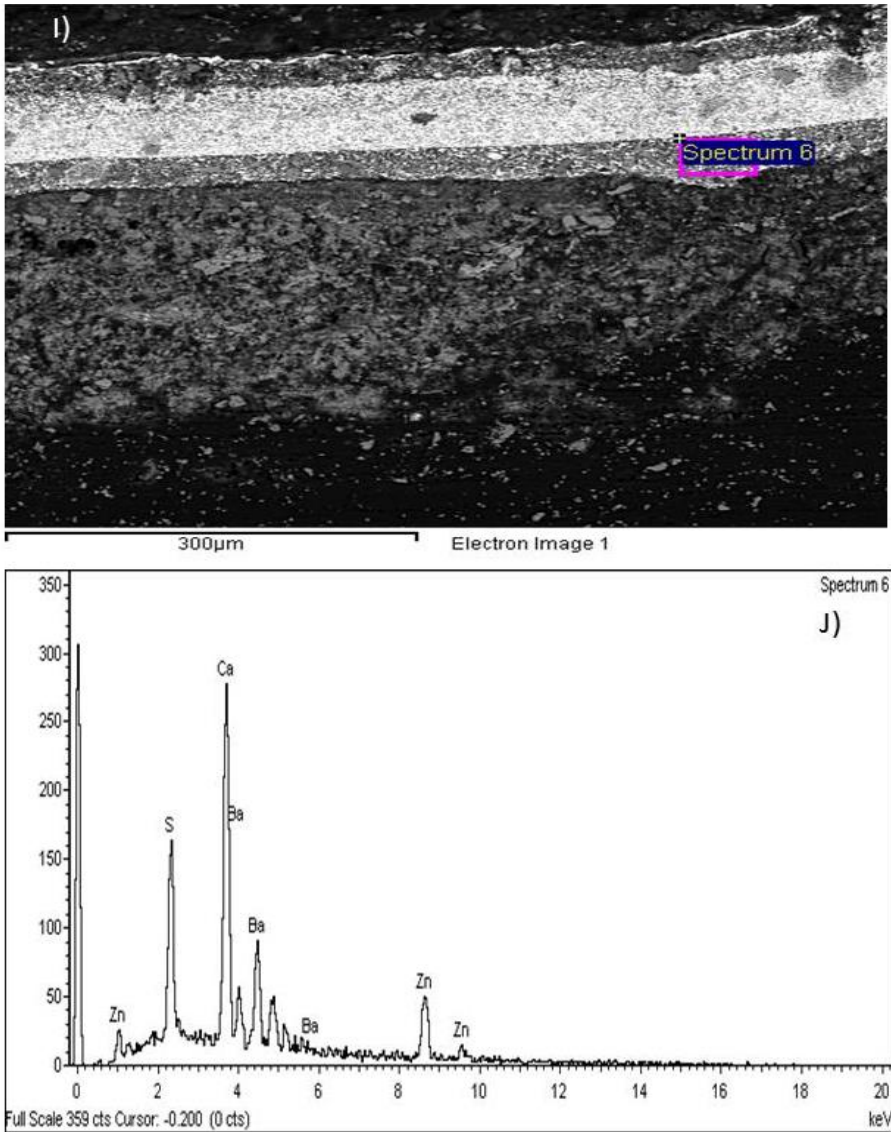


Figura 5.1.47.- Muestra TD:

- I) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 μm.
- J) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 4.

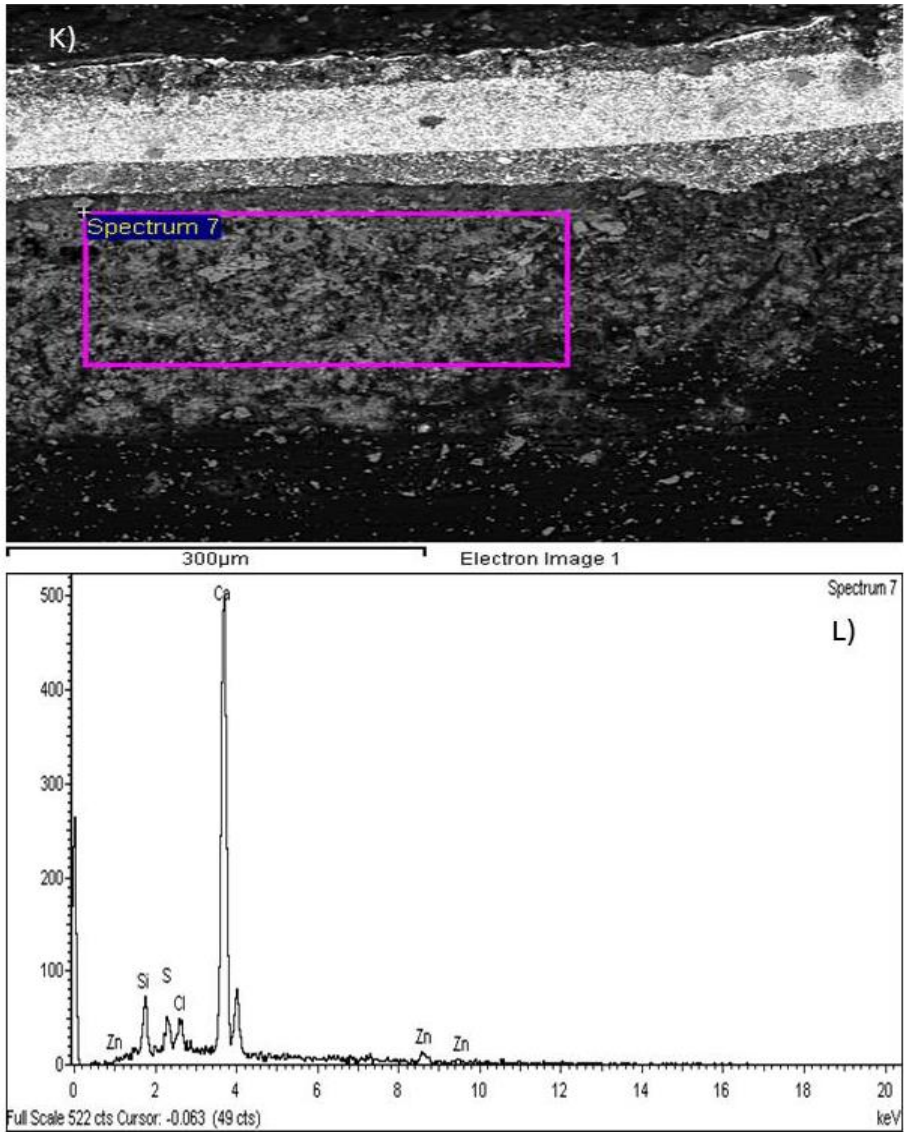


Figura 5.1.48.- Muestra TD:

- K) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 300 μm.
- L) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 5.

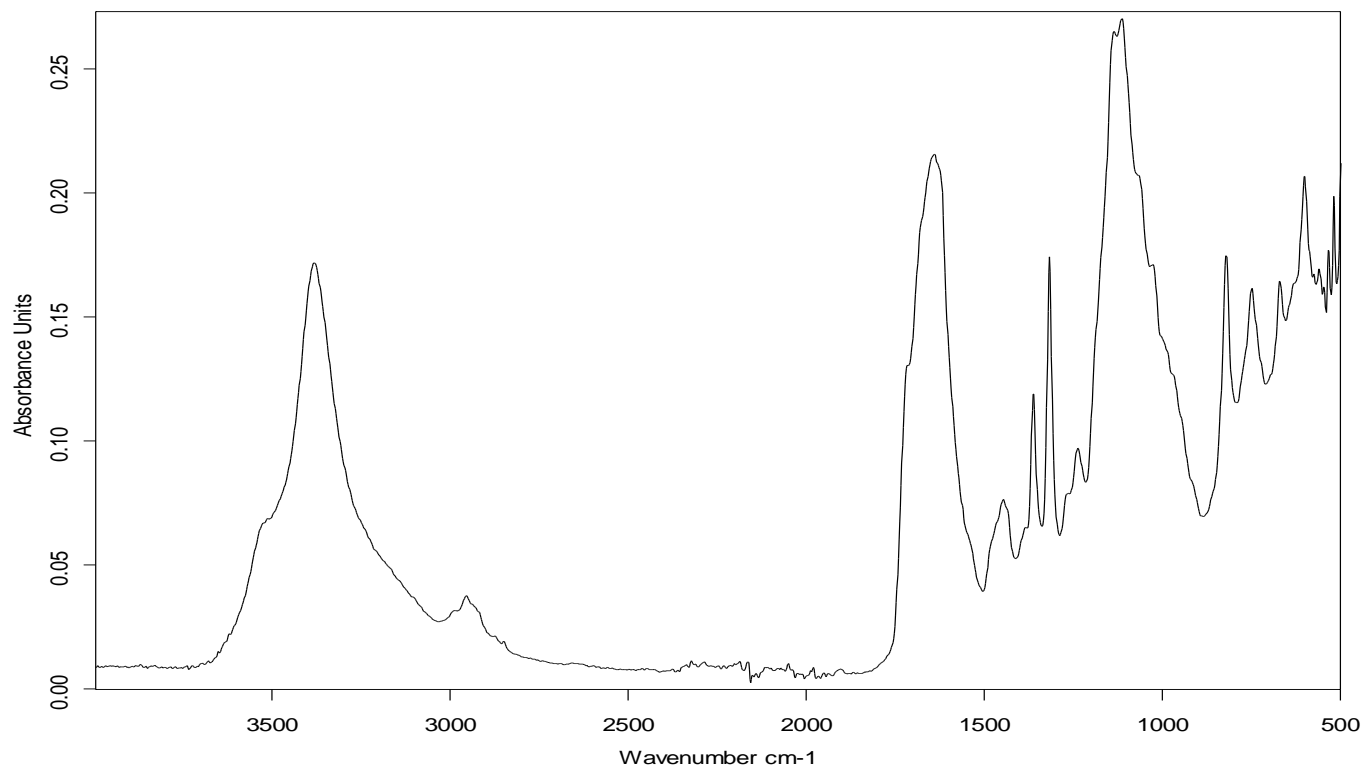


Figura 5.1.49.- Espectro de absorción IR de la muestra TD.

Tabla 5.1.11. - Compuestos identificados en el espectro de absorción IR de la muestra **TD**.

| Compuesto | Bandas de absorción IR (cm⁻¹) | Observaciones |
|--|--|--|
| Oxalato de calcio mono hidrato (whewellite) | 1619 (hombro), 1319, 777 (hombro) | Producto de alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se deposita, principalmente en la superficie de la muestra. |
| Oxalato de calcio di hidrato (weddelite) | 1643(hombro), 1362, 785 (hombro) | Producto de alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se deposita, principalmente en la superficie de la muestra. |
| Yeso | 3551, 3380, 3242,1687, 1620, 1135, 1118, 667, 589 | Producto de neoformación depositado, principalmente, en la superficie de la capa. Esto explicaría la notable intensidad que exhiben sus bandas, las cuales dominan el espectro de absorción IR de esta muestra, pese a que este mineral no es el componente mayoritario de esta muestra. |
| Materia orgánica | 2928 (tensión antisimétrica -CH ₂) | Inespecífica |

Materiales inorgánicos identificados:

Capa 1: Lámina de oro. Espesor 3 μm . También se identifica sulfato de calcio que se asocia a depósitos superficiales formados por la acción de contaminantes atmosféricos y oxalato de calcio mono y di hidrato que se asocia a alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se depositan en la superficie.

Capa 2: Mixtión. Espesor, 38 μm . Amarillo de cromo con cierta cantidad litopón usado como carga y, en menor proporción sulfato de calcio y sílice.

Capa 3: Imprimación. Espesor 69 μm . Litopón.

Capa 4: Preparación Superior. Espesor, 30 μm . Carbonato de calcio.

Capa 5: Preparación Inferior. Espesor, 146 μm . Carbonato de calcio con presencia abundante de sales solubles. Eventualmente se identifica granos de sulfato de calcio y de sílice.

❖ **Muestra P**

| | |
|---------------------------------|-------------------|
| Referencia: | P |
| Color: | Azul |
| Localización: | Entrada Principal |
| Elemento arquitectónico: | Puerta |
| Datación: | 1958 |

Las Figuras 5.1.50-5.1.52 muestran las imágenes obtenidas mediante microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido en la sección transversal de la muestra azul. Los espectros de energía de rayos x obtenidos en las capas pictóricas y en la capa de preparación se muestran también en esta figura. La Figura 5.1.53 muestra el espectro de absorción IR obtenido en la superficie de la policromía (azul). Los compuestos identificados mediante esta técnica se listan en la Tabla 5.1.12 junto con la asignación de sus principales bandas de absorción.

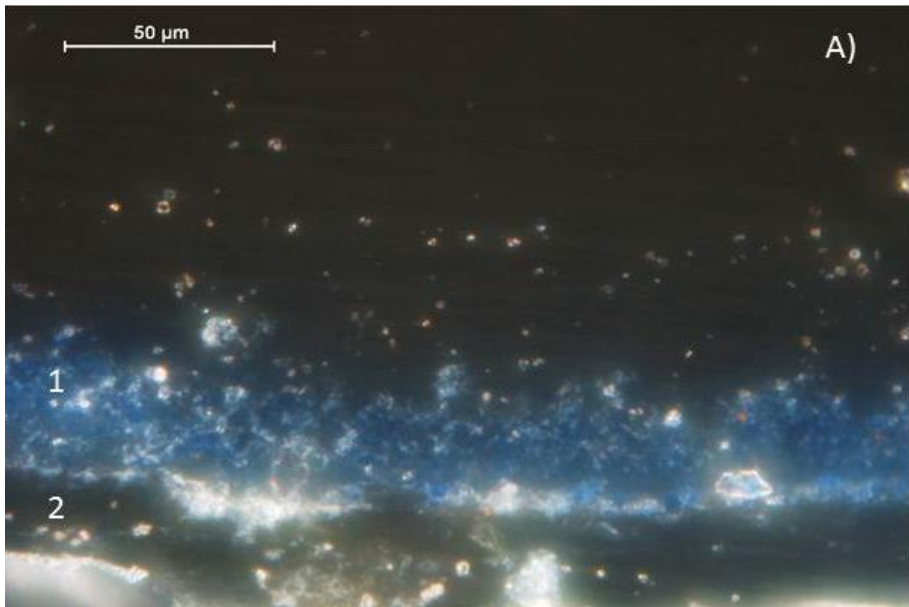


Figura 5.1.50. - Muestra P:

- A) Microfotografía (XPL) de la sección transversal mostrando la capa pictórica azul (1) de preparación (2). Escala 50 μm.

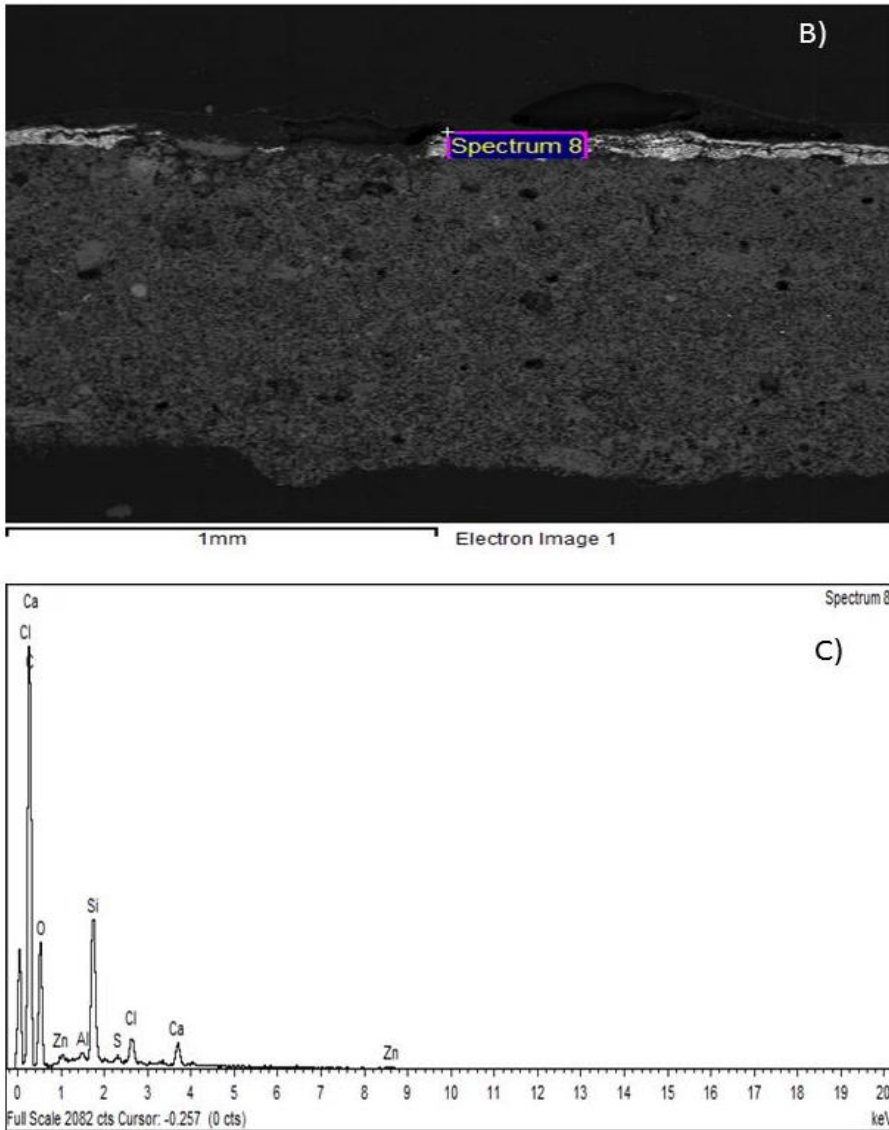


Figura 5.1.51.- Muestra P:

- B) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 1mm.
- C) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 1.

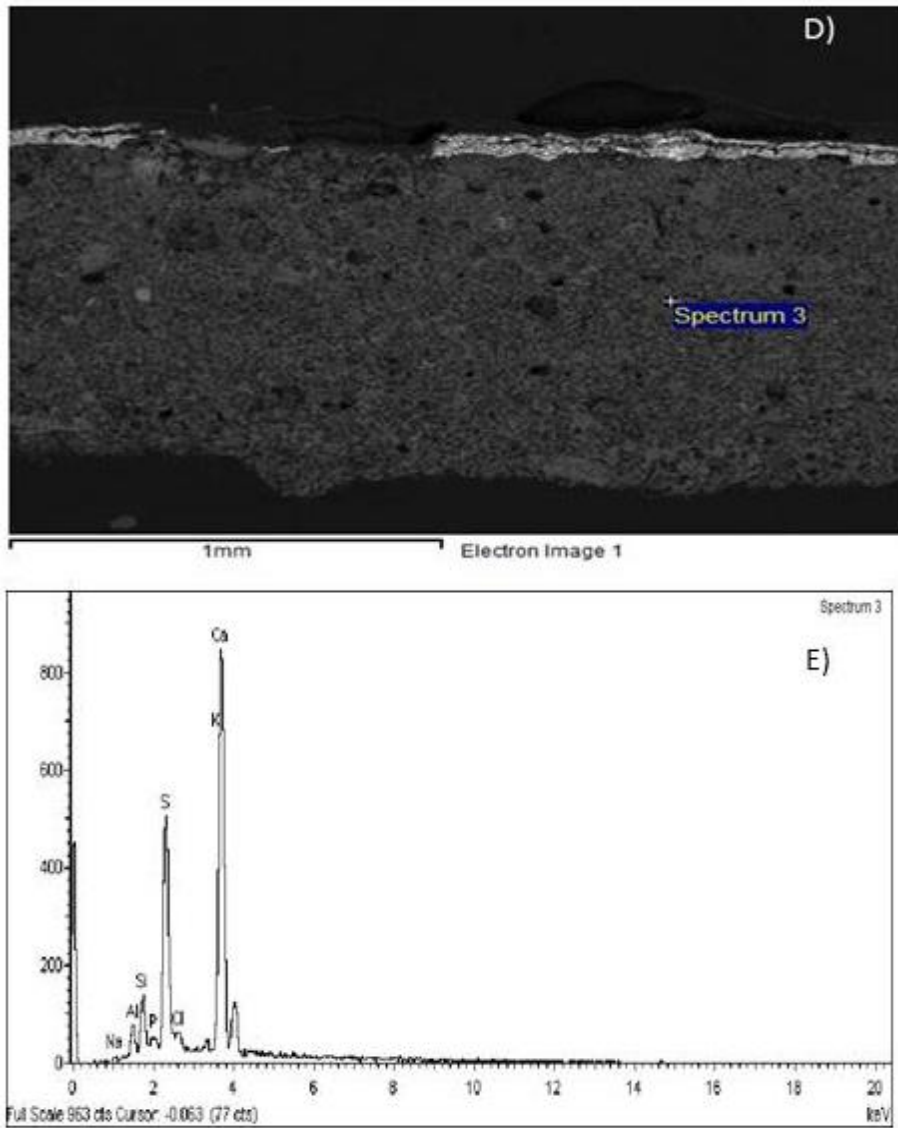


Figura 5.1.52. - Muestra P:

- D) Imagen ampliada en electrones retrodispersados de la sección transversal. Escala 1mm.
- E) Espectro de energía de rayos x correspondiente a la capa 2.

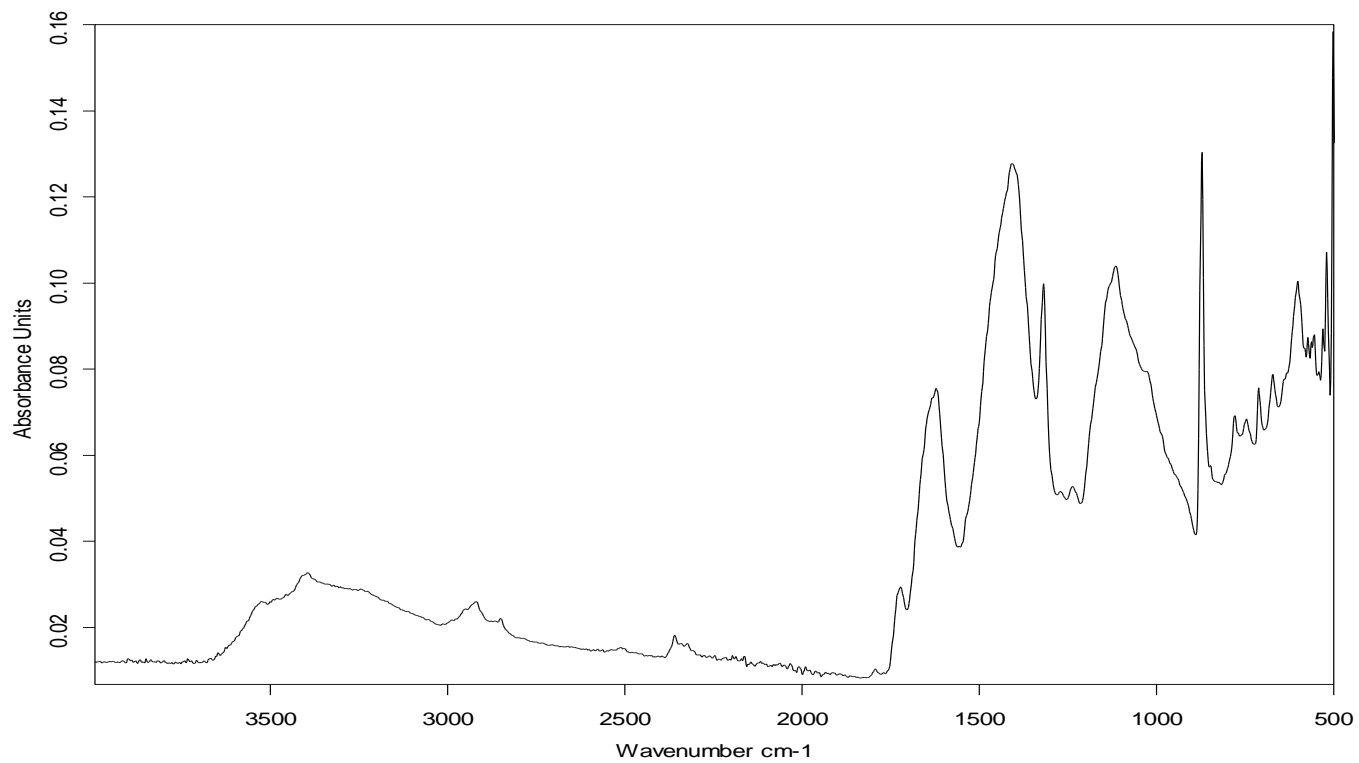


Figura 5.1.53.- Espectro de absorción IR de la muestra **P**.

Tabla 5.1.12.- Compuestos identificados en el espectro de absorción IR de la muestra P.

| Compuesto | Bandas de absorción IR (cm ⁻¹) | Observaciones |
|----------------------------|--|--|
| Oxalato de calcio | 1620, 1320 | Producto de alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se deposita, principalmente, en la superficie de la muestra. |
| Yeso | 3550, 3385, 3240, 1110, 669, 602 | Producto de neoformación depositado, principalmente, en la superficie de la capa. Esto explicaría la notable intensidad que exhiben sus bandas, las cuales dominan el espectro de absorción IR de esta muestra, pese a que este mineral no es el componente mayoritario de esta muestra. |
| Azul ultramar | 986 (hombro) | Capa 1 |
| Carbonato de calcio | 1410, 870 | Capa 2 |
| Materia orgánica | 2922, 2855 (tensión antisimétrica -CH ₃ , -CH ₂) 1727 (tensión -C=O) | Inespecífica |

Materiales inorgánicos identificados:

Capa 1: Pictórica. Espesor, 40 µm. Azul ultramar aglutinado con aceite secante. También se identifica sulfato de calcio que se asocia a depósitos superficiales formados por la acción de contaminantes atmosféricos y oxalato de calcio que se asocia a alteración de materiales orgánicos pre-existentes que se depositan en la superficie.

Capa 2: Preparación. Espesor, 30 µm. Carbonato de calcio.

5.1.3.2. Aglutinantes

5.1.3.2.1. Espectroscopía FTIR

Capas pictóricas

La Tabla 5.1.13 resume los compuestos orgánicos identificados en los espectros de absorción IR obtenidos en modo FTIR-ATR en la superficie de las muestras analizadas (espectros mostrados en sección 5.1.3.1 *Pigmentos y cargas*) con la asignación de las principales bandas de absorción IR características de los mismos. La presencia de un aglutinante de naturaleza orgánica se confirma en todas las muestras por las bandas características de las vibraciones de tensión de los grupos $-CH_3$ y $-CH_2$ (2928 y 2857 cm^{-1}). En las muestras **V**, **C**, **TB**, **TG** y **TR** correspondientes a la Entrada Principal, el Escenario y el Palacio Principal se identifican bandas características de las vibraciones de deformación de los grupos $-CH_3$ y $-CH_2$ (1477 , 1380 , 1262 y 1239 cm^{-1}) de las vibraciones de tensión del grupo carbonilo de éster (1740 cm^{-1}) y las vibraciones de deformación asimétrica del grupo éster (1262 y 1239 cm^{-1}). La posición de estas bandas se correlaciona satisfactoriamente con un aceite secante [Salvadó *et al.* 2009; van der Weerd *et al.* 2005; Meilunas *et al.* 1990].

Los espectros IR muestran también que, en las policromías, han tenido lugar ciertos procesos de alteración. La presencia de ácidos grasos libres (banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo carboxilo a 1715 cm^{-1}) indica que está teniendo lugar la hidrólisis de los ésteres triglicéridos que conforman el aceite, liberando ácidos grasos. Estos últimos pueden combinarse con cationes tales como Ca^{2+} procedente de la preparación de carbonato de calcio y Pb^{2+} , presente en el pigmento amarillo de plomo formando carboxilatos de calcio, en particular, estearatos, palmitatos y oleatos de calcio (jabones de calcio) que se reconocen en las muestras **C**, **TG** y **TR** y jabones de calcio y/o plomo en la muestra **TG** [Salvadó *et al.* 2009; Mazzeo *et al.* 2008; Robinet y Corbeil]. Por último, se identifica oxalatos de calcio en todas las muestras. La

formación de oxalatos de calcio preferentemente monohidrato (whewellite) y, eventualmente dihidrato (weddellite) en policromías y pintura mural, ha sido reportada ampliamente en la bibliografía como resultado de la descomposición de los aglutinantes de todo tipo (proteico, lipídico y polisacárido). La presencia de este compuesto es un indicador de que la materia orgánica presente en las policromías se está alterando [Cariati *et al.* 2000].

Capa de preparación

La Tabla 5.1.14 resume los compuestos orgánicos, correspondientes al estrato de preparación que han identificados en los espectros de absorción IR obtenidos en modo FTIR-ATR en la superficie interna de las muestras analizadas (espectros mostrados en sección 5.1.3.1 *Pigmentos y cargas*) con la asignación de las principales bandas de absorción IR características de los mismos. La presencia de un aglutinante de naturaleza orgánica se confirma en todas las muestras por las bandas características de las vibraciones de tensión de los grupos -CH (2967 cm⁻¹). En las muestras **TG**, y **TR** correspondientes al Escenario se identifican bandas características de los grupos amida presentes en proteínas (1683-1619 cm⁻¹) [Salvadó *et al.* 2009; Meilunas *et al.* 1990]

Los espectros IR ponen de manifiesto la formación de oxalatos de calcio, preferentemente monohidrato (whewellite) y, eventualmente se identifica dihidrato (weddellite) en la muestra **TD**.

Tabla 5.1.13. - Compuestos orgánicos, correspondientes al estrato pictórico, identificados en los espectros de absorción IR de las muestras analizadas.

| Compuesto | Bandas de absorción IR (cm ⁻¹) | Muestras | | | | | | | |
|--|--|----------|---|----|----|------|----|------|------|
| | | V | C | TB | TG | TW | TR | TD | P |
| Aceite secante | 2928 (tensión antisimétrica -CH ₃) 2857 (tensión antisimétrica -CH ₂) 1740 (hombro) (tensión -C=O) 1477 (deformación asimétrica -CH ₃ y simétrica -CH ₂) 1380 (deformación asimétrica -CH ₂) 1262, 1239 (tensión C-(C=O)-O de grupo éster y C-C-O grupo alcohol) | √ | √ | √ | √ | m.i. | √ | m.i. | m.i. |
| Oxalato de calcio mono hidrato (whewellite) | 1619 (hombro), 1319, 777 (hombro) | √ | √ | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| Oxalato de calcio di hidrato (weddelite) | 1643(hombro), 1362, 785 (hombro) | - | - | - | - | - | - | √ | - |
| Jabones de calcio | 1536 (tensión de Ca-OOC) | - | √ | - | √ | - | √ | - | - |
| Jabones de plomo | 1536 (tensión de Pb-OOC) | - | - | - | √ | - | - | - | - |
| Ácidos grasos libres | 1715 (tensión -C=O) | - | √ | √ | √ | - | √ | - | - |

m.i.: materia orgánica inespecífica

5.1.3.2.2. Cromatografía de gases-espectrometría de masas

Como ya se señaló en la sección 5.1.2.3 (*Instrumentación*), el análisis mediante GC-MS llevado a cabo permite la caracterización simultánea de proteínas y lípidos.

Esto resulta de gran utilidad en aquellos casos en los que hay varios aglutinantes en una misma muestra aplicados en diferentes estratos y no es posible efectuar una correcta separación mecánica del estrato/s pictórico y de preparación, como es el caso de las policromías del templo Longshan. En el procedimiento preparativo aplicado en la presente investigación una única muestra conteniendo ambos estratos pictórico y de preparación (Figura 5.1.54) o una muestra conteniendo un estrato preparatorio con una mezcla de aglutinantes (por ejemplo, proteína y aceite secante) (Figura 5.1.55) se ha sometido a un tratamiento previo de hidrólisis y, posteriormente, se ha llevado a cabo la separación en dos fases (orgánica y acuosa con cloroformo y agua), que han sido tratadas independientemente con etanol piridina y cloroformato de etilo para obtener los correspondientes derivados etílicos (ésteres etílicos de los ácidos grasos y N-etoxicarboniletil ésteres de los aminoácidos) aptos para su análisis cromatográfico.

Los esquemas mostrados en las Figuras 5.1.54 y 5.1.55 ilustran el esquema analítico llevado a cabo.

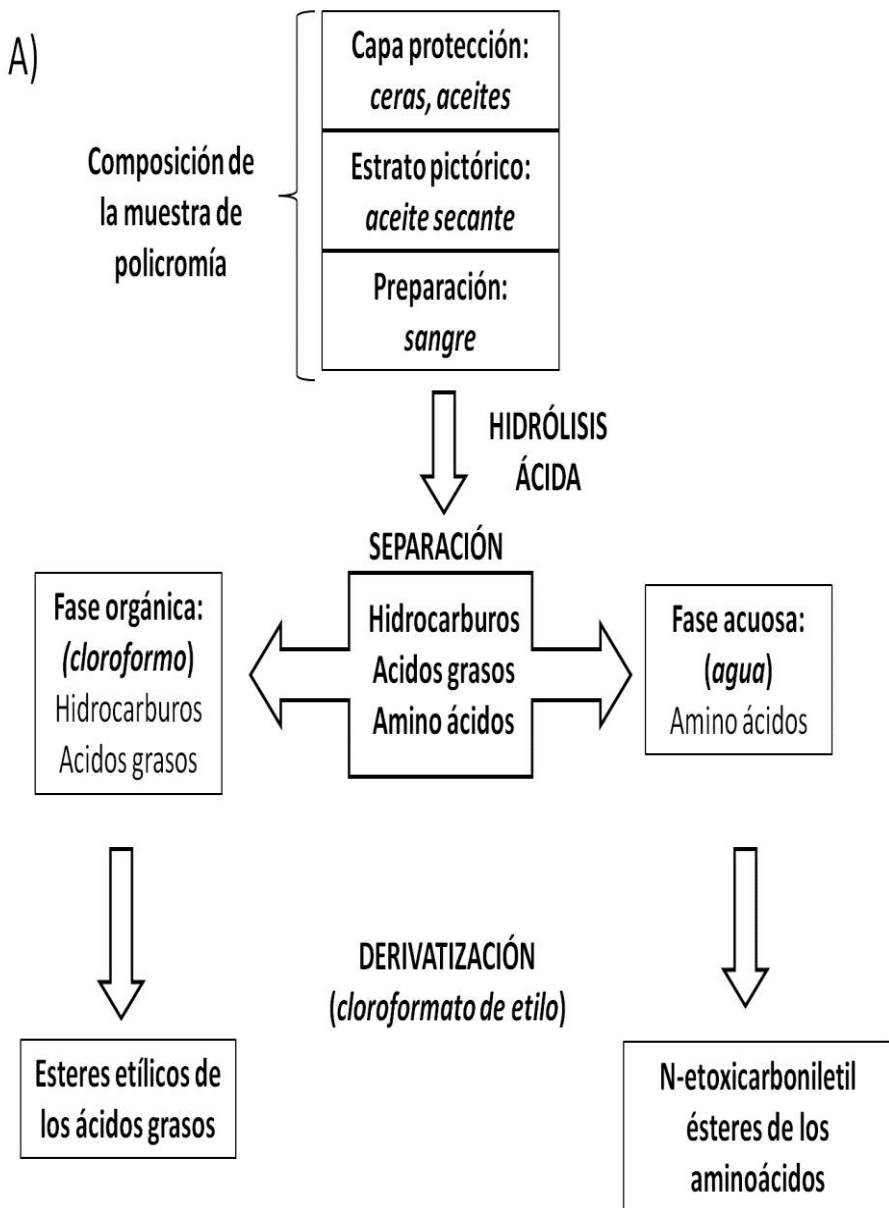


Figura 5.1.54.- Esquema analítico llevado a cabo para la identificación de aglutinantes.

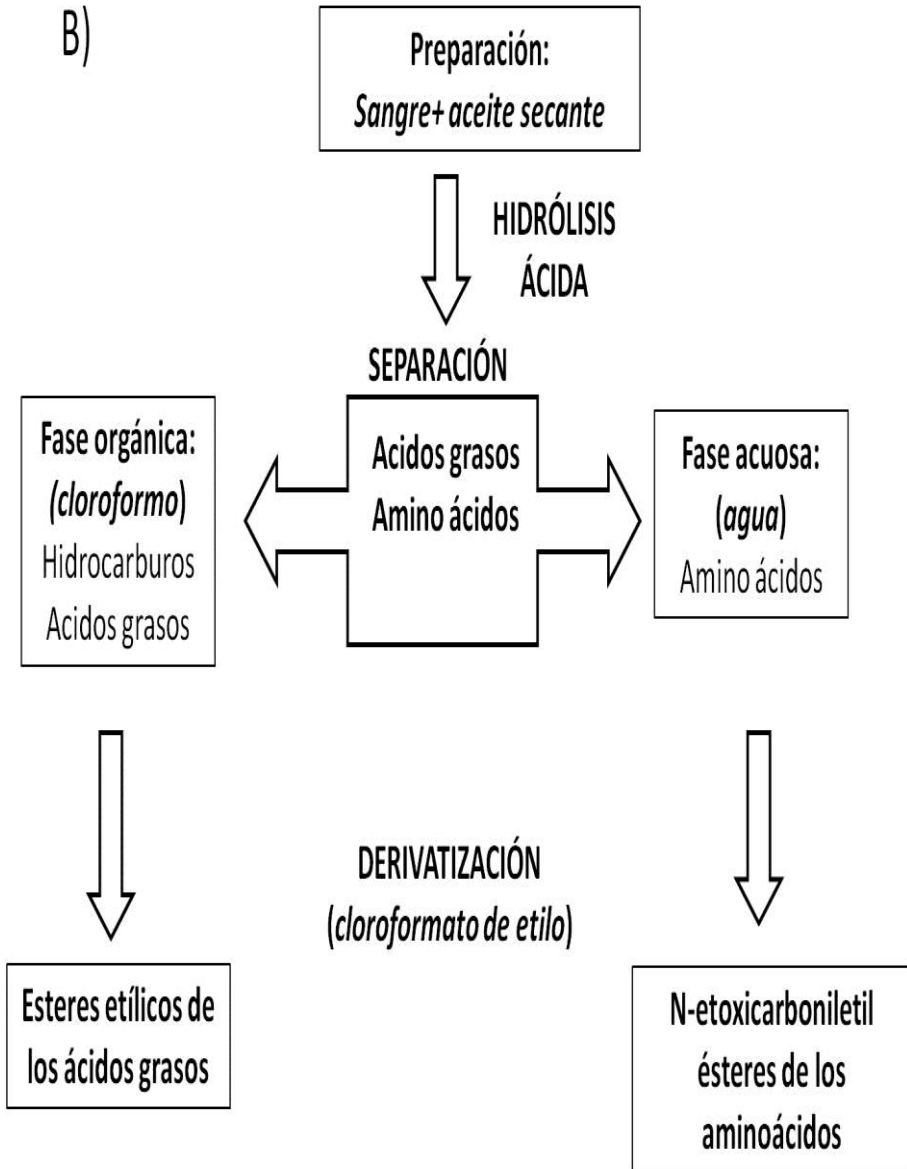


Figura 5.1.55.- Esquema analítico llevado a cabo.

Capas pictóricas

A) Probetas de laboratorio

En primer lugar se han analizado un conjunto de muestras extraídas de probetas de laboratorio que recrean los estratos pictóricos de las policromías del templo Longshan, las cuales han sido preparadas con materiales de referencia, esto es, con los pigmentos carbonato de calcio y tierra siena natural y con aceite de tung puro como aglutinante tal y como se ha descrito en la sección 5.1.2.1. *Descripción de muestras*. Estas probetas han servido de patrones de referencia para establecer una correcta identificación del aglutinante en las muestras procedentes del templo Longshan.

En la Tabla 5.1.15 aparecen listados los compuestos identificados en la fase orgánica correspondientes a las probetas de laboratorio que recrean los estratos pictóricos de las policromías del templo Longshan.

En la probeta preparada con aceite de tung puro (**TO**), cuyo cromatograma se muestra en la Figura 5.1.56-A, se ha identificado, dominando el cromatograma, todo un conjunto de compuestos de tipo ácido graso saturado de cadena larga con número par de átomos de carbono, desde C16 hasta C20, ácidos grasos mono- y di-insaturados de cadena larga tales como el ácido oleico y linoléico y pequeñas cantidades de ácidos grasos tri-insaturados de cadena larga *cis*, *trans*, *trans*-9,11,13- octadecatrienoico (α -ácido eleosteárico) a 15,28 min y su isómero el ácido *trans*, *trans*, *trans*-9,11,13- octadecatrienoico, (β - ácido eleosteárico) a 15,43 min, que son ácidos grasos característicos del aceite de tung. La presencia de estos últimos en el film indica que el

proceso de polimerización autooxidativa (secado del aceite) no estaba completado en el momento en el que se efectuó el análisis. Junto a éstos se identifica mono- y diácidos grasos de cadena corta, principalmente ácido azelaico. También se ha hallado, en pequeña cantidad, algunos ácidos grasos saturados de cadena larga con número impar de átomos de carbono tales como el ácido heptadecanoico y nonanodioico. Es de destacar la identificación del ácido epoxioctadecanoico, cuyo espectro de masas se muestra en la Figura 5.1.58-A. Este compuesto ha sido descrito como un producto de oxidación posiblemente resultante del proceso térmico que, a menudo, aplican los fabricantes para mejorar las propiedades de los aceites secantes [Van den Berg *et al.* 2002]. El ácido 9-(o-propilfenil)nonanoico (Figura 5.1.58-B) nuevamente pone en evidencia que, como resultado del tratamiento térmico al que fue sometido el aceite de tung durante su prepolimerización, se ha producido un proceso de adición Diels-Alder que ha resultado en una ciclación intramolecular en la cadena lineal del ácido graso diinsaturado [Sebedio *et al.* 1989]. Algunos procesos de oxidación que cursan de forma habitual a partir del momento en el que el aceite secante es aplicado en forma de película fina son también evidentes a partir de algunos compuestos identificados en el cromatograma tales como compuestos de tipo dieno conjugado o los ácidos 8- y 9-oxooctanoico y ácido metoxidecanedioico.

Tabla 5.1.15.- Componentes identificados en el cromatograma obtenido a partir del extracto clorofórmico correspondiente a las probetas: Aceite de tung (**TO**), carbonato de calcio + Aceite de tung (**C_TO**) y tierra siena natural + aceite de tung (**RS_TO**).

| Ref. | Componente | Masa Molecular | Tiempo de retención (min) | Valores <i>m/z</i> de los principales iones-fragmento | Probetas | | |
|------|-------------------------------------|----------------|---------------------------|---|----------|------|-------|
| | | | | | TO | C_TO | RS_TO |
| 1 | Ácido octanoico, éster etílico | 172 | 7,086 | <u>88</u> , 101, 127, 172 | √ | √ | √ |
| 2 | Ácido 8-oxooctanoico, éster etílico | 186 | 8,179 | 98, <u>101</u> , 145, 144, | √ | √ | √ |
| 3 | Ácido nonanoico, éster etílico | 186 | 8,316 | 41, 55, 81, <u>101</u> | √ | √ | √ |
| 4 | Isómero del compuesto (2) | 186 | 8,828 | 43, 98, <u>101</u> , 144 | √ | √ | √ |
| 5 | Ácido decanoico, éster etílico | 200 | 8,998 | 29, 55, <u>88</u> , 101 | √ | √ | √ |
| 6 | Ácido 9-oxononanoico, éster etílico | 200 | 9,254 | <u>28</u> , 55, 88, 155 | √ | √ | √ |
| 7 | Ácido octanodioico, éster dietílico | 230 | 9,715 | 55, 138, 143, 185 | √ | √ | √ |
| 8 | Isómero del compuesto (6) | 200 | 9,766 | <u>43</u> , 83, 111, 157 | √ | √ | √ |

| | | | | | | | |
|----|--|-----|--------|----------------------------------|---|----|----|
| 9 | Ácido nonanodioico | 188 | 10,125 | 55, <u>88</u> , <u>152</u> , 171 | √ | - | - |
| 10 | Ácido nonanodioico, éster dietílico | 244 | 10,313 | 55, 152, 157, <u>199</u> | √ | √ | √ |
| 11 | Ácido decanodioico, éster dietílico | 258 | 10,859 | 41, <u>55</u> , 171, 213 | √ | √ | √ |
| 12 | Compuesto de tipo dieno conjugado | - | 11,337 | 69, 81, 97, <u>316</u> | √ | √ | √ |
| 13 | Ácido metoxidecanedioico , éster dietílico | 288 | 11,764 | 43, 55, 60, <u>73</u> | √ | -- | -- |
| 14 | Ácido hexadecanoico, éster etílico | 284 | 11,917 | 43, 55, <u>88</u> , 101 | √ | √ | √ |
| 15 | Ácido heptadecanoico, éster etílico | 298 | 12,412 | 43, <u>88</u> , 101, 298 | √ | - | - |
| 16 | Ácido octadecenoico, éster etílico (<i>cis/trans</i>) | 310 | 12,771 | <u>43</u> , 55, 69, 264 | √ | √ | √ |
| 17 | Ácido octadecanoico, éster etílico | 312 | 12,856 | 43, 57, <u>88</u> , 101 | √ | √ | √ |
| 18 | Isómero del compuesto (19) | 304 | 12,959 | 28, 91, <u>105</u> , 304 | √ | √ | √ |
| 19 | ácido 9-(<i>o</i> -propilfenil) nonanoico, éster etílico | 304 | 13,010 | 91, <u>105</u> , 183, 304 | √ | - | - |

| | | | | | | | |
|----|--|-----|--------|--------------------------|---|---|----|
| 20 | Isómero del compuesto (19) | 304 | 13,078 | 28, 91, <u>105</u> , 133 | √ | - | - |
| 21 | Ácido eicosanoico, éster etílico | 340 | 13,744 | 43, 88, <u>101</u> , 340 | √ | √ | - |
| 22 | Ácido epoxioctadecanoico, éster etílico | 322 | 14,375 | 41, 55, <u>155</u> , 201 | √ | - | -- |
| 23 | Ácido 9,12-octadecadienoico, éster etílico | 308 | 14,495 | 41, 55, <u>67</u> , 81 | √ | - | - |
| 24 | Ácido <i>cis, trans, trans</i> -9, 11, 13-octadecatrienoico, éster etílico (α -ácido eleosteárico, éster etílico) | 306 | 15,280 | 55, 69, 101, <u>183</u> | √ | - | - |
| 25 | Ácido <i>trans, trans, trans</i> -9, 11, 13-octadecatrienoico, éster etílico (β -ácido eleosteárico, éster etílico) | 306 | 15,434 | 43, 55, <u>88</u> , 101 | √ | - | - |

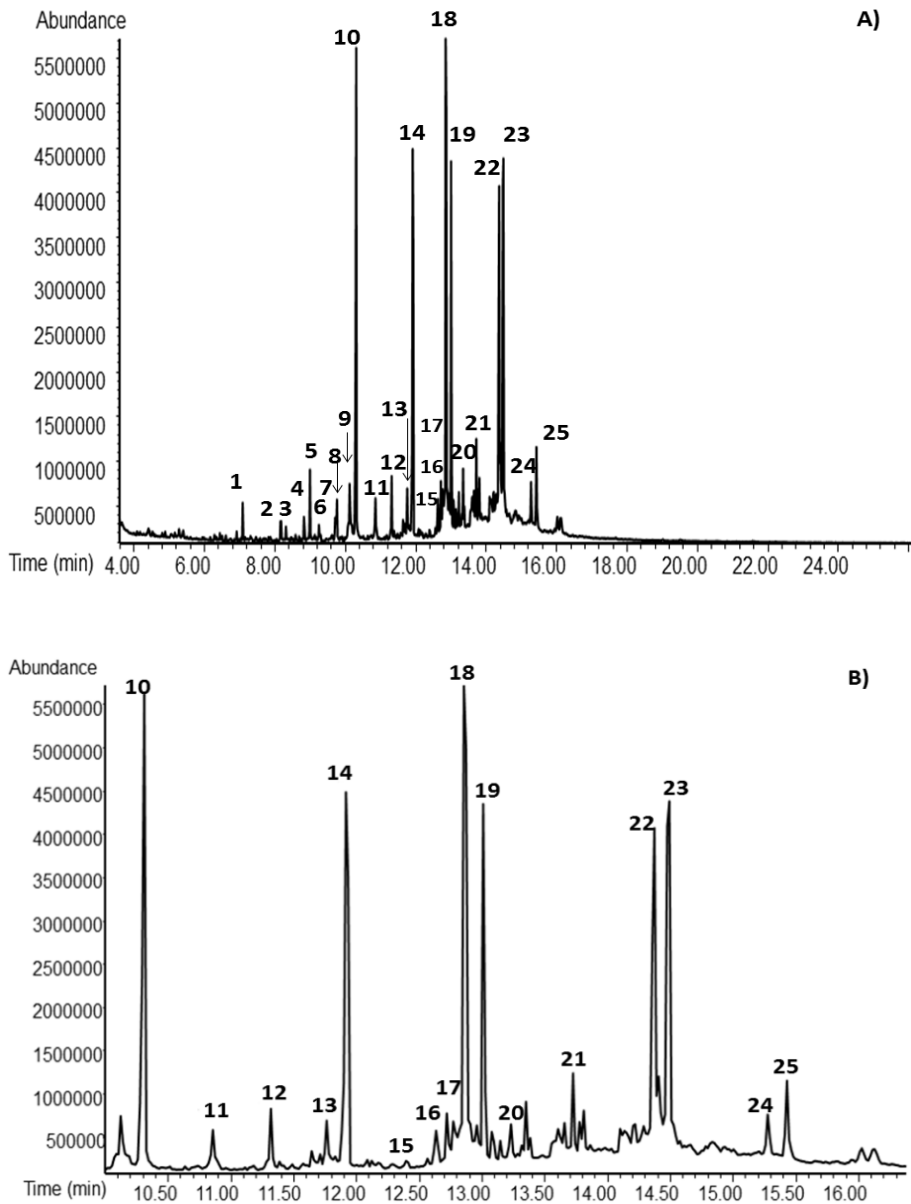


Figura 5.1.56.- (A) Cromatograma del extracto clorofórmico obtenido a partir de la muestra TO. **(B)** Detalle del cromatograma anterior, mostrando la fracción de ácidos grasos.

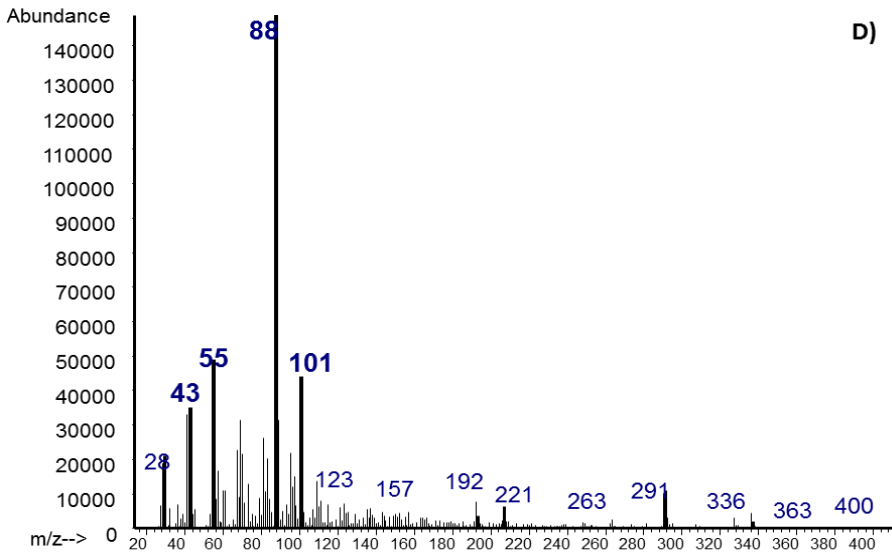
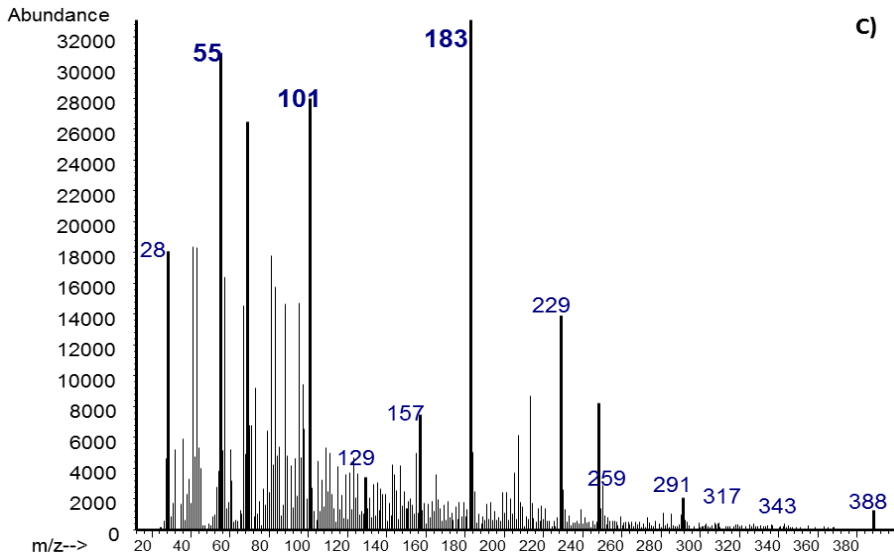


Figura 5.1.57.- (C) Espectro de masas del éster etílico del ácido *cis,trans,trans*-9, 11, 13-octadecatrienoico (α - ácido eleosteárico, éster etílico) (24), con iones fragmento característicos con valores de m/z 55, 69, 101 y **183**. **(D)** Espectro de masas del éster etílico del ácido *trans,trans,trans*-9, 11, 13-octadecatrienoico (β -ácido eleosteárico, éster etílico) (25), con iones fragmento característicos con valores de m/z 45, 55, **88** y 101.

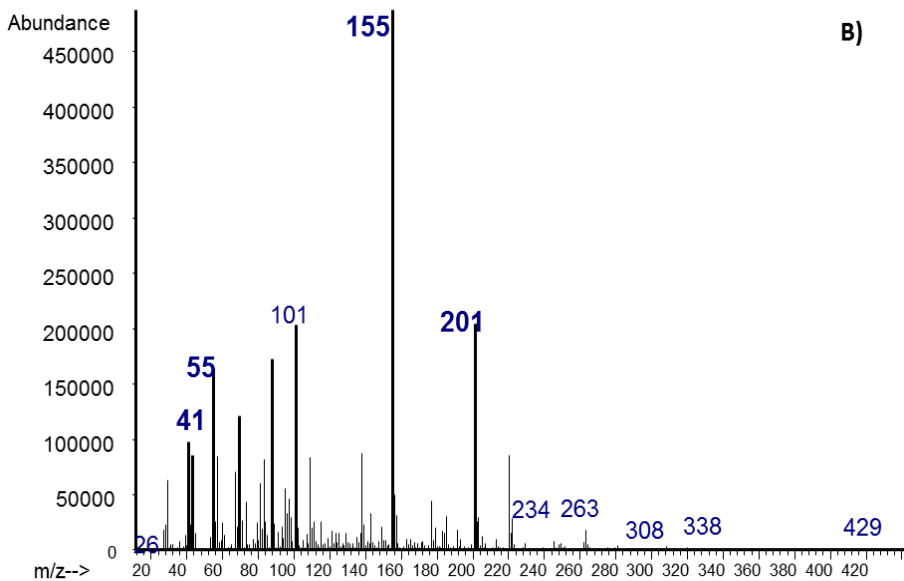
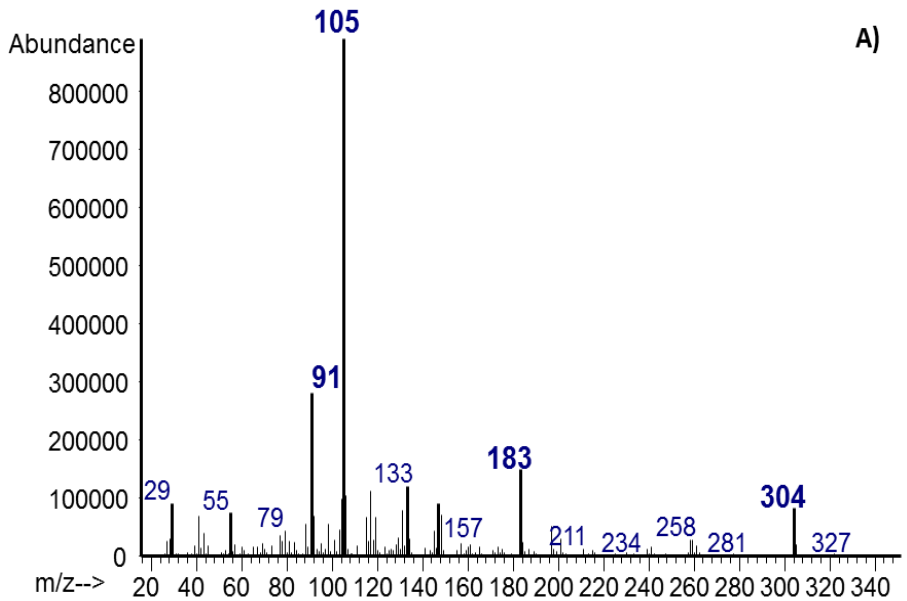


Figura 5.1.58.- (A). Espectro de masas del ácido 9-(o-propilfenil), éster etílico del ácido nonanoico (19) que exhibe iones fragmento característicos (m/z 91, **105**, 183 y 304). **(B)** Espectro de masas del éster etílico del ácido epoxioctadecanoico (22) que exhibe iones fragmentos característicos (m/z 41, 55, **155** y 201)

Los cromatogramas obtenidos en las probetas **C_TO** (Figura 5.1.59) y **RS_TO** (Figura 5.1.60), en las que el aceite de tung se combinó con pigmentos, mostraron un menor número de compuestos a consecuencia del efecto de dilución producido por la presencia del pigmento y por su posible efecto interferente por formación de complejos carboxilato-metal. Ambos cromatogramas están dominados por los picos correspondientes a los ácidos saturados de cadena larga hexadecanoico, octadecenoico y octadecanoico y al diácido de cadena corta nonanodioico. Los isómeros del ácido eleosteárico (ácidos triinsaturados de cadena larga), característicos del aceite de tung, no llegan a identificarse lo cual puede ser atribuible bien al efecto de dilución del pigmento o bien a la influencia de estos pigmentos en el proceso de secado [Mills y White, 1897].

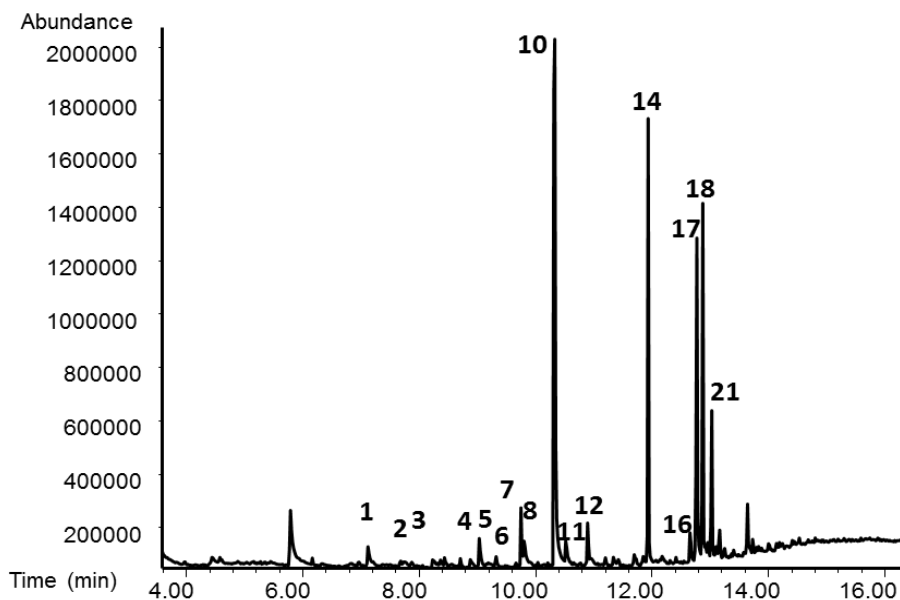


Figura 5.1.59.- Cromatograma de la probeta **C_TO** (carbonato de calcio + aceite de tung).

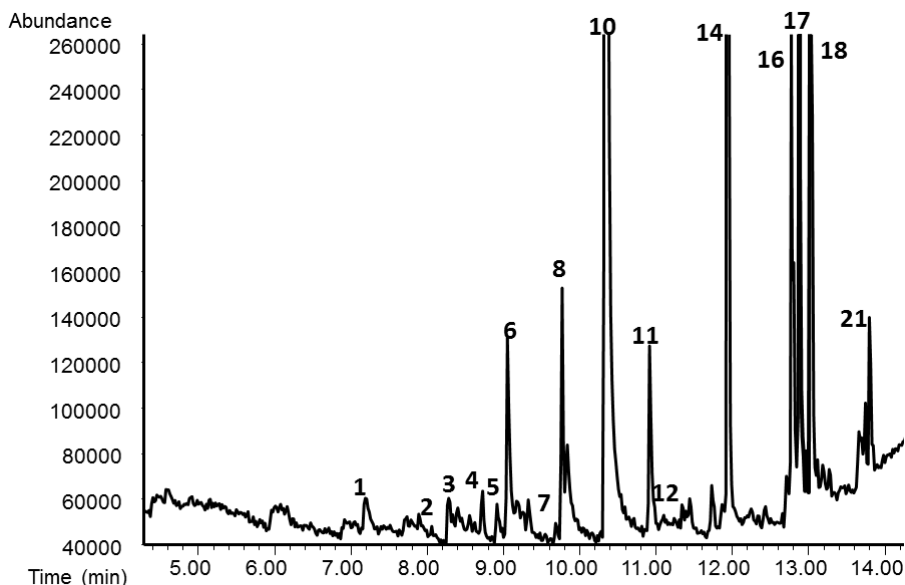


Figura 5.1.60.- Cromatograma de la probeta **RS_TO** (tierra siena natural + aceite de tung).

B) Policromías del templo Longshan

En la Tabla 5.1.16 se muestran los compuestos identificados en la fase orgánica de las muestras de policromía originales extraídas del Palacio Principal en la viga (**V**) y la columna (**C**), de la Entrada Principal en la puerta (**P**) y del Escenario en la techumbre (**T**).

Los cromatogramas de todas las muestras (Figura 5.1.61 y 5.1.62) están dominados por los picos correspondientes a los ésteres etílicos de los ácidos grasos saturados de cadena larga hexadienoico, octadienoico y eicosanoico y del diácido graso de cadena corta nonanedioico (Figura 5.1.63 y 5.1.64-C). En las muestras **P**, **V** y **C** aparece también bastante intenso el pico correspondiente al ácido graso cíclico 9-(o-propilfenil) nonanoico [Malléjol et al. 1999] (Figura 5.1.64-D), mientras que en las muestras **P**, **T** y **V** se observa un pico de intensidad moderada correspondiente al éster etílico del

ácido 2-etilhexildifenilfosfórico (Figura 5.1.65). Este último es un aditivo utilizado ampliamente en barnices y altos polímeros como antideflagrante o retardador de llama [Silva *et al.* 2010].

Resulta también evidente en el cromatograma de la muestra **P** (Figura 5.1.62-D) la significativa presencia de una serie de picos correspondientes a hidrocarburos de cadena larga abarcando desde 25C a 38C (Figura 5.1.66), que están asociados a productos de tipo parafina que podrían haber sido utilizados en el pasado para la protección de las policromías en las operaciones de limpieza rutinarias que se llevan a cabo periódicamente en el templo para su mantenimiento.

Tabla 5.1.16.- Cromatograma obtenido a partir del extracto clorofórmico correspondiente a las muestras originales de la policromía: viga (**V**), puerta (**P**), techumbre (**T**) y columna (**C**).

| Ref. | Componente | Masa Molecular | Tiempo de retención (min) | Valores m/z de los principales iones fragmento | Muestras originales del Templo Longshan | | | |
|------|-------------------------------------|----------------|---------------------------|--|---|----------|----------|----------|
| | | | | | <i>V</i> | <i>C</i> | <i>T</i> | <i>P</i> |
| 1 | Ácido 8-oxooctanoico, éster etílico | 186 | 8,179 | 98, <u>101</u> , 145, 144, | - | - | √ | - |
| 2 | Ácido nonanoico, éster etílico | 186 | 8,316 | 41, 55, 81, <u>101</u> | √ | - | √ | - |
| 3 | Ácido decanoico, éster etílico | 200 | 8,998 | 29, 55, <u>88</u> , 101 | - | - | √ | - |
| 4 | Ácido 9-oxononanoic, éster etílico | 200 | 9,254 | <u>28</u> , 55, 88, 155 | - | - | √ | - |
| 5 | Ácido octanodioico, éster dietílico | 230 | 9,715 | 55, 138, 143, 185 | - | - | √ | √ |
| 6 | Isómero del compuesto (4) | 200 | 9,766 | <u>43</u> , 83, 111, 157 | - | - | √ | - |
| 7 | Ácido dodecanoico, éster etílico | 228 | 9,852 | 29, 43, <u>88</u> , 101 | - | - | √ | - |
| 8 | Ácido nonanodioico, éster dietílico | 244 | 10,313 | 55, 152, 157, <u>199</u> | √ | √ | √ | √ |

| | | | | | | | | |
|----|--|-----|--------|---------------------------|---|---|---|---|
| 9 | Ácido decanodioico, éster dietílico | 258 | 10,859 | 41, <u>55</u> , 171, 213 | √ | √ | √ | - |
| 10 | Ácido tridecanoico, éster etílico | 242 | 11,320 | 41, 43, <u>88</u> , 101 | - | - | - | √ |
| 11 | Compuesto de tipo dieno conjugado | - | 11,337 | 69, 81, 97, <u>316</u> | √ | - | - | √ |
| 12 | Ácido metoxidecanedioico, éster dietílico | 288 | 11,764 | 43, 55, 60, <u>73</u> | - | √ | √ | - |
| 13 | Ácido hexadecanoico, éster etílico | 284 | 11,917 | 43, 55, <u>88</u> , 101 | √ | √ | √ | √ |
| 14 | Ácido heptadecanoico, éster etílico | 298 | 12,412 | 43, <u>88</u> , 101, 298 | √ | - | √ | √ |
| 15 | (<i>Cis/trans</i>) octadecenoico éster etílico del ácido | 310 | 12,771 | <u>43</u> , 55, 69, 264 | √ | √ | √ | - |
| 16 | Ácido octadecanoico, éster etílico | 312 | 12,856 | 43, 57, <u>88</u> , 101 | √ | √ | √ | √ |
| 17 | Isómero del compuesto (16) | 304 | 12,959 | 28, 91, <u>105</u> , 304 | √ | √ | √ | √ |
| 18 | ácido 9- (o-propilfenil) nonanoico, éster etílico | 304 | 13,010 | 91, <u>105</u> , 183, 304 | √ | √ | - | √ |
| 19 | Isómero del compuesto (18) | 304 | 13,078 | 28, 91, <u>105</u> , 133 | √ | √ | - | √ |

| | | | | | | | | |
|----|--|-----|--------|---------------------------|---|---|---|---|
| 20 | Tricosano | 324 | 13,317 | 43, <u>57</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 21 | Ácido eicosanoico, éster etílico | 340 | 13,744 | 43, 88, <u>101</u> , 340 | √ | - | √ | √ |
| 22 | Ácido 2-etilhexildifenilfosfórico, éster etílico | 362 | 13,983 | 28, 55, 94, <u>251</u> | - | √ | √ | √ |
| 23 | Pentacosano | 352 | 14,136 | 43, <u>57</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 24 | Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, 2-etilhexilo éster | 279 | 14,410 | 43, 88, <u>101</u> , 340 | √ | - | √ | √ |
| 25 | Ácido 9,12-octadecadienoico, éster etílico | 308 | 14,495 | 41, 55, <u>67</u> , 81 | - | - | √ | √ |
| 26 | Ácido docosanoico, éster etílico | 368 | 14,519 | <u>88</u> , 101, 157, 368 | √ | - | - | - |
| 27 | Hexacosano | 366 | 14,529 | 43, <u>57</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 28 | Heptacosano | 380 | 14,939 | 43, <u>57</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 29 | Octacosano | 394 | 15,383 | 43, <u>57</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 30 | Nonacosano | 408 | 15,878 | 43, <u>57</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |

5.1. Caracterización Químico-Analítica de Las Policromías

| | | | | | | | | |
|----|-----------------|-----|--------|------------------------|---|---|---|---|
| 31 | Triacotano | 422 | 16,441 | 43, <u>5Z</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 32 | Hentriacotano | 436 | 17,107 | 43, <u>5Z</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 33 | Dotriacotano | 450 | 17,892 | 43, <u>5Z</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 34 | Tritriacotano | 464 | 18,814 | 43, <u>5Z</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 35 | Tetratriacotano | 478 | 19,923 | 43, <u>5Z</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 36 | Pentatriacotano | 492 | 21,272 | 43, <u>5Z</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 37 | Hexatriacotano | 506 | 22,911 | 43, <u>5Z</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |
| 38 | Heptatriacotano | 520 | 24,891 | 43, <u>5Z</u> , 71, 85 | - | - | - | √ |

5.1. Caracterización Químico-Analítica de Las Policromías

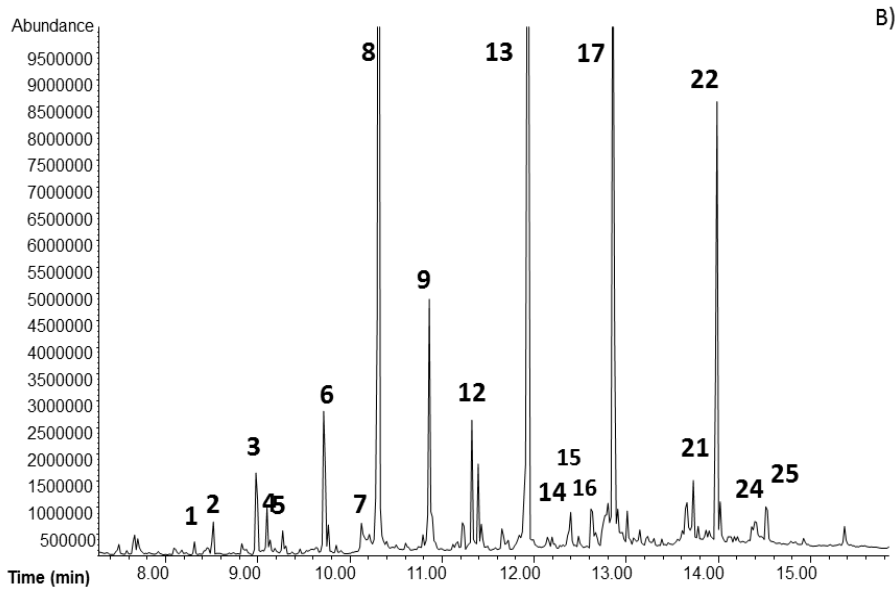
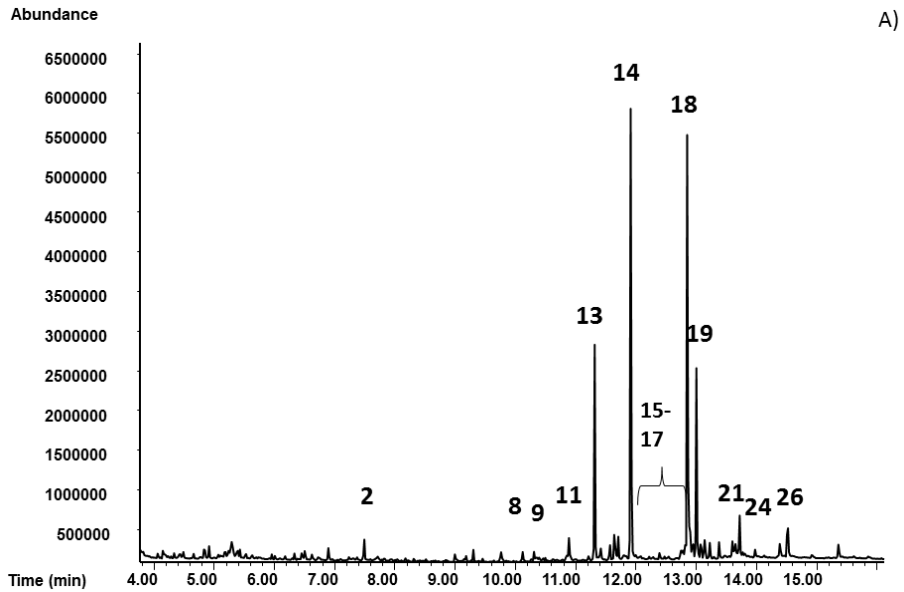


Figura 5.1.61.- Cromatograma correspondiente a: A). muestra V. B). muestra T.

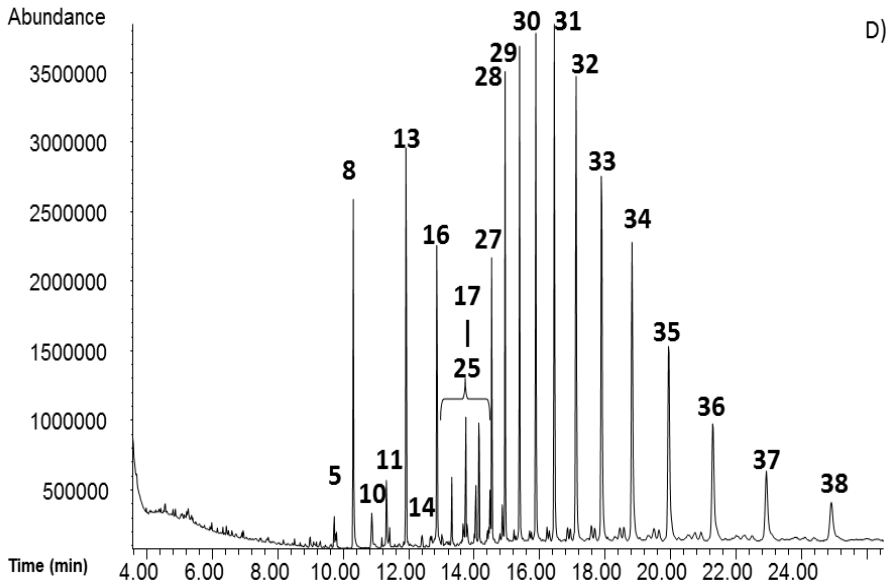
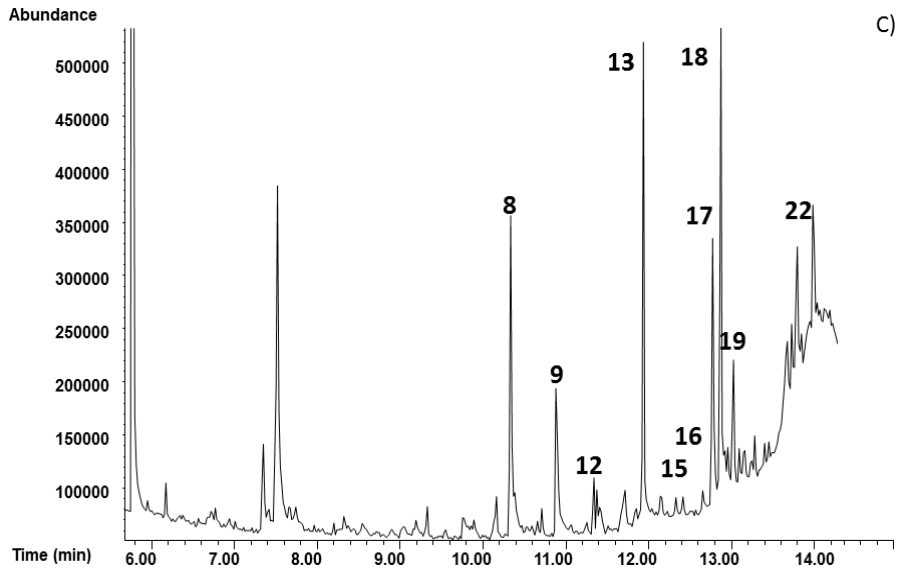


Figura 5.1.62.- Cromatograma correspondiente a: C). muestra C y D). muestra P.

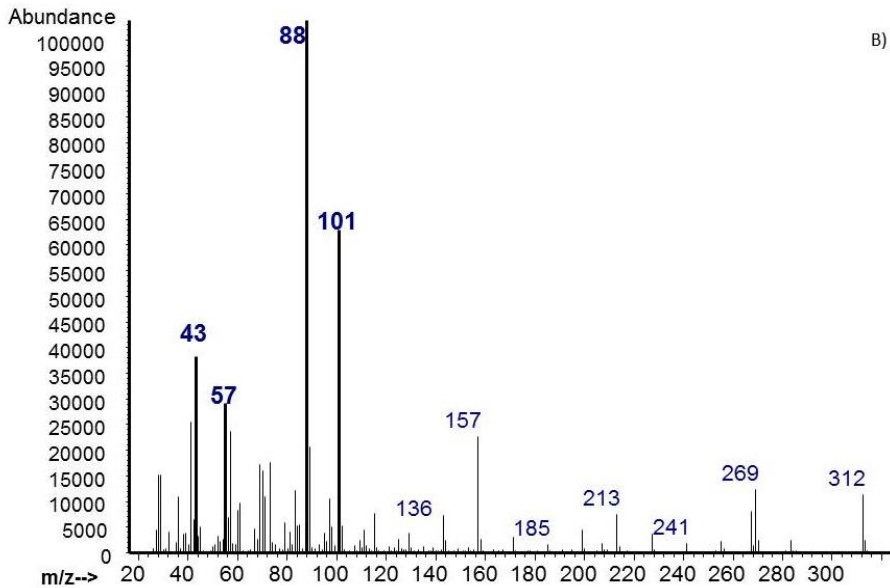
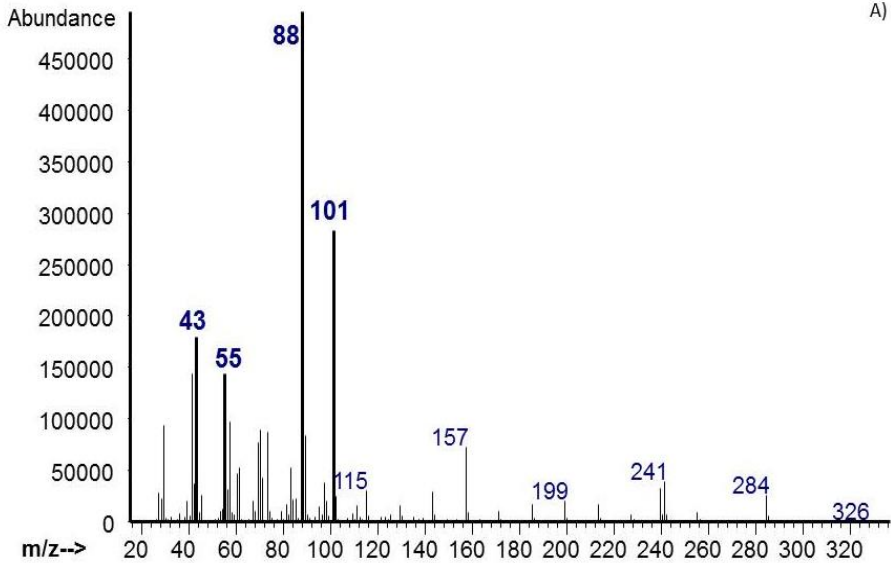


Figura 5.1.63.- A). Cromatograma corresponde a la muestra **T**. Espectro de masas del ácido hexadecanoico, éster etílico (13). B). Cromatograma corresponde a la muestra **P**. Espectro de masas del ácido octadecanoico, éster etílico (16).

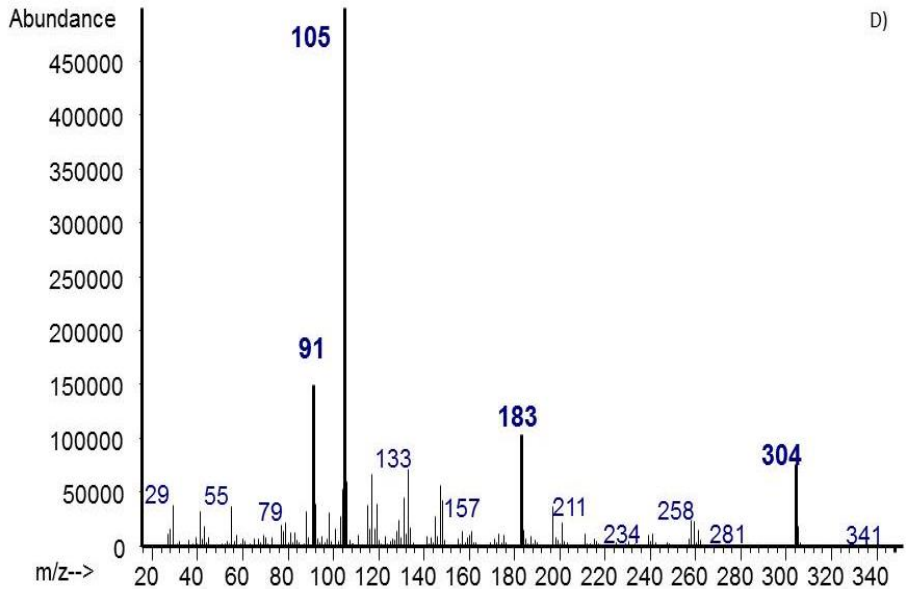
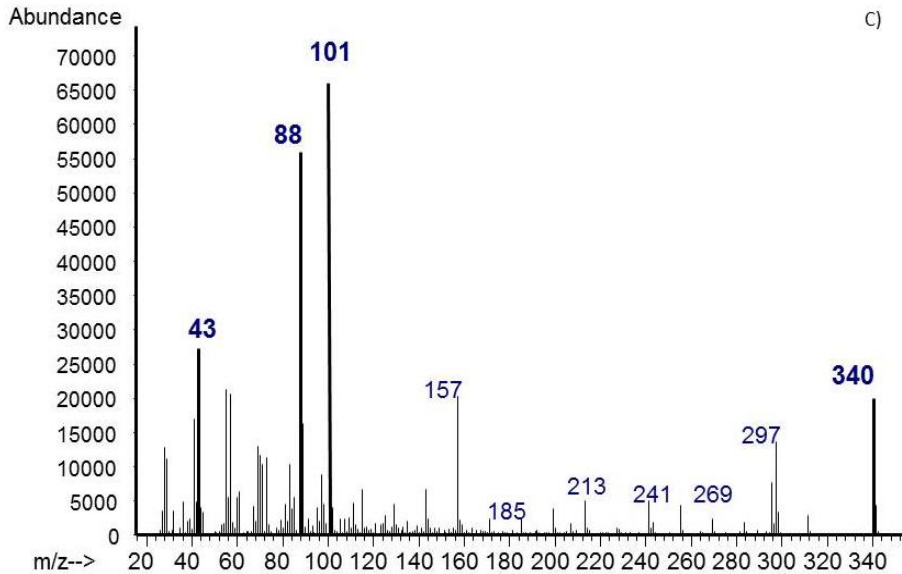


Figura 5.1.64.- C). Cromatograma corresponde a la muestra **V**. Espectro de masas del ácido eicosanoico, éster etílico (21). D). Cromatograma corresponde a la muestra **T**. Espectro de masas del ácido 9- (o-propilfenil) nonanoico, éster etílico (18).

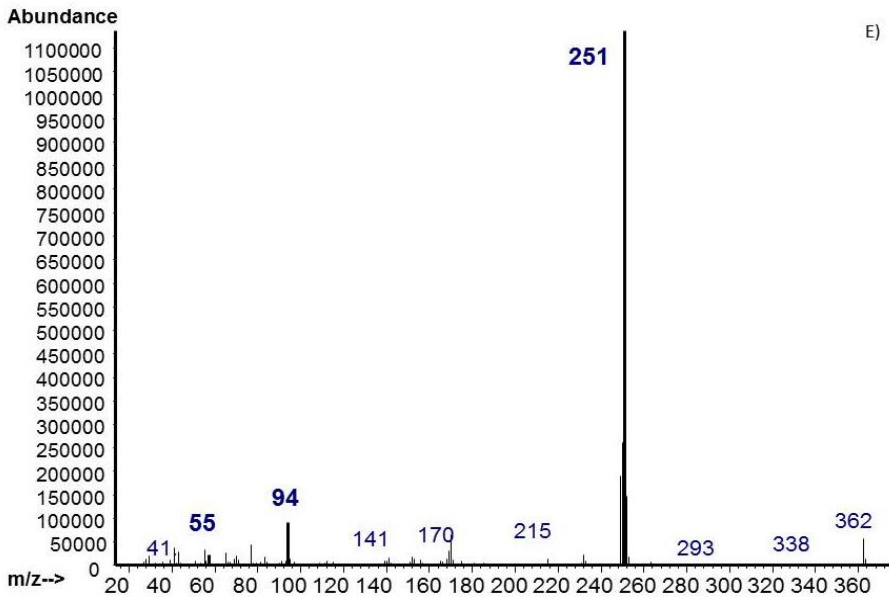


Figura 5.1.65.- Cromatograma corresponde a la muestra **T**. Espectro de masas del ácido 2-etilhexildifenilfosfórico, éster etílico (22).

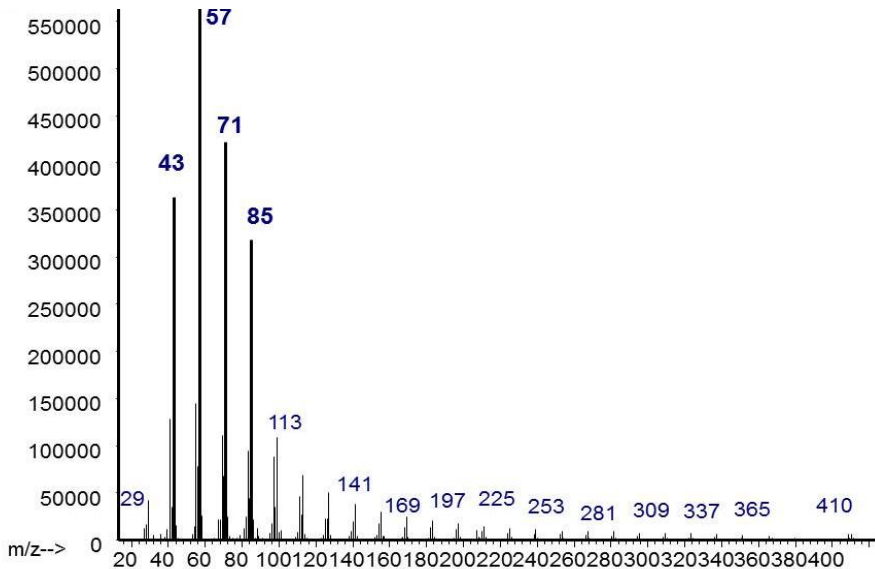


Figura 5.1.66.- Cromatograma corresponde a la muestra **P**. Espectro de masas del Hexacosano (27).

La Figura 5.1.67 muestra los valores de las razones de área de pico a. octadecanoico/a. hexadecanoico obtenidas en las probetas de laboratorio y en las muestras del templo Longshan. Dicho valor ha sido ampliamente utilizado con fines identificativos para evidenciar la presencia de un aceite secante en obra pictórica y polícroma y para discriminar el tipo de aceite secante [Mills y White, 1987].

Se observa que las muestras correspondientes a la viga, la techumbre y la columna exhiben valores superiores al obtenido en las probetas de referencia mientras que la muestra extraída de la puerta exhibe un valor ligeramente inferior. Algunos autores [Plater *et al.* 2003; Robinet y Corbeil 2003; Mazzeo *et al.* 2008] han puesto en evidencia la formación de complejos-metálicos a partir de los ácidos grasos hidrolizados. En particular, se ha evidenciado en estos estudios que el ácido palmítico exhibe una mayor tendencia a la formación de dichos complejos que migrarían a la superficie de la pintura formando protrusiones y depósitos superficiales [Plater *et al.* 2003].

También se ha demostrado que los ácidos grasos, liberados por el aceite secante, pueden evaporarse fácilmente a partir de las capas pictóricas, este proceso es mucho más intenso en el caso del ácido hexadecanoico (palmítico) que para el ácido octadecanoico (esteárico) [Schilling *et al.* 1999]. Además, Robinet y Corbeil (2003) han identificado mezclas de jabones metálicos en varias muestras de pinturas y objetos de arte, en las que el palmitato metálico exhibe un contenido más alto que el estearato metálico. Estos autores justifican este resultado suponiendo que el ácido palmítico liberado reacciona más rápidamente con los iones metálicos de los pigmentos.

Por otra parte, en la sección anterior, los análisis mediante espectroscopía FTIR efectuados en las muestras procedentes del templo mostraron inequívocamente la presencia de complejos metálicos de calcio y de plomo, éstos últimos solo en algunos casos en los que el pigmento incluía plomo. Esta podría ser la causa del mayor valor de la relación de áreas de pico de ácidos grasos que presentan la mayor parte de las muestras analizadas. El valor

ligeramente inferior que exhibe la muestra tomada de la puerta en la Entrada Principal podría deberse a la presencia de una capa de parafina en la superficie de la policromía que habría impedido la evaporación y migración diferencial del ácido palmítico y, por otra parte, la difusión de agua reduciendo la hidrólisis de ácidos grasos junto con la diferencial transformación a oxalatos de ambos ácidos grasos. Todo ello habría dado como resultado una modificación en la composición final de los dos ácidos grasos saturados mayoritarios del aglutinante presente en esta muestra.

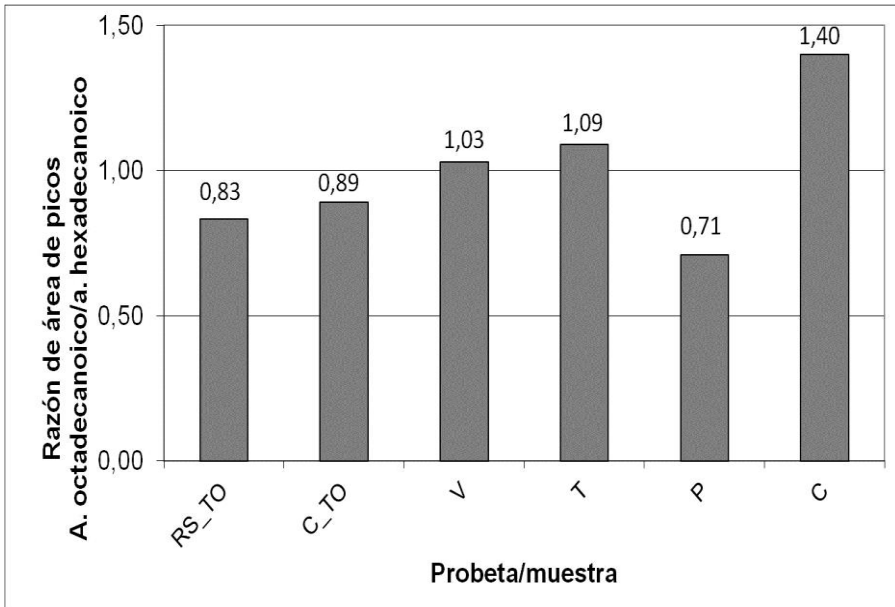


Figura 5.1.67.- Razones de área de pico a. octadecanoico/a. hexadecanoico obtenidas en las probetas de laboratorio y en las muestras del templo Longshan.

Capa de preparación

A) Ensayos preliminares

Los aglutinantes de tipo proteico más utilizados para las capas de preparación (mortero, imprimación) en Europa, en general, son caseína, y cola animal. En contraste, en Asia, y en particular, en Taiwán o en China continental, como ya se señaló en el capítulo 4, tradicionalmente se ha utilizado sangre de origen animal como aglutinante o bien una mezcla de harina o arroz glutinoso y aceite de tung a los que se añadiría sangre, por una parte para economizar el coste y por otra para intensificar el poder aglutinante.

Los espectros IR obtenidos en muestras extraídas de la preparación de las policromías, en las cuales la capa pictórica se había perdido o se pudo separar mecánicamente en su totalidad han indicado la presencia exclusivamente de un aglutinante proteico.

Una segunda serie de análisis mediante GC-MS descartó la presencia de materiales de tipo polisacárido (por ejemplo, harinas de arroz).

Una tercera serie de análisis mediante GC-MS, llevada a cabo siguiendo el método descrito en esta sección, puso en evidencia la ausencia de aceites secantes y la presencia de un compuesto de tipo proteico.

Tras la realización de estos ensayos se procedió a la identificación del aglutinante proteico hallado como único componente orgánico de las capas de preparación de las policromías del templo Longshan.

Con el propósito de caracterizar satisfactoriamente la composición del aglutinante proteico utilizado en la capa de preparación de las policromías del templo Longshan se ha preparado una serie de probetas que imitan la composición que poseen las muestras reales (ver Tabla 5.1.3). Además, también se ha utilizado materiales proteicos puros como patrones de referencias.

En paralelo, se ha analizado una serie de probetas en las que los mismos pigmentos utilizados en la serie de probetas que mimetizan la composición de las preparaciones asiáticas se han combinado con los aglutinantes tradicionalmente utilizados en Europa: caseína y cola animal (ver sección 5.1.3).

B) Materiales de referencia

La sangre es un tejido complejo compuesto principalmente de plasma y componentes celulares. Las proteínas constituyen la parte más importante de la sangre seca, principalmente las proteínas albuminoides del plasma y las proteínas de los componentes celulares, en particular la hemoglobina (Hb) constituyente de las células rojas (eritrocitos), su ausencia en otros tejidos proteicos hace de ésta proteína un marcador clásico de la presencia de sangre en las ciencias forenses (Lee y Pagliaro 2005).

En la Tabla 5.1.17 se muestran los compuestos orgánicos identificados en los cromatogramas obtenidos a partir de los tres materiales de referencia ensayados (Figura 5.1.68): A) albúmina y B) sangre porcina seca (B), hemoglobina (Hb) y albúmina (A). Estos cuatro cromatogramas están dominados por los intensos picos de las formas derivatizadas de alanina, leucina, ácido aspártico, fenilalanina y lisina. La glicina, valina, prolina, isoleucina e histidina, exhiben picos de intensidad moderada, mientras que la treonina, serina, metionina, tirosina y ácido glutámico están presentes en menor cantidad. El cambio más significativo que se observa es la sensible disminución de la intensidad de las señales correspondientes a lisina e histidina. La rápida alteración de estos dos aminoácidos en proteínas de todo tipo sometidas a degradación ha sido ampliamente reportada en la bibliografía [Karpowicz 1981].

Tabla 5.1.17.- Compuestos identificados en los cromatogramas de albumina (A), hemoglobina (Hb) y sangre seca (B).

| Ref. | Componente | Masa molecular Mw | Tiempo de retención (min) | Valores m/z de los principales iones fragmentos | Materiales de referencias | | |
|------|---|----------------------|------------------------------|---|---------------------------|----|---|
| | | | | | B | Hb | A |
| 1 | Piromcarbonato de ácido, éster etílico (artefacto de los reactivos) | 162 | 2,958 | 27, 28, <u>29</u> , 31 | - | √ | √ |
| 2 | Ácido 4-oxo- pentenoico, éster etílico (artefacto de los reactivos) | 144 | 2,975 | 27, 29, <u>43</u> , 99 | √ | √ | √ |
| 3 | Dodecano ramificado | 170 | 3,401 | <u>43</u> , 57, 71, 85 | - | - | - |
| 4 | Ácido butanodioico, éster de diisobutilo | 230 | 3,845 | 56, 57, 71, 85 | - | - | - |
| 5 | Ácido 2- hidroxipropanoico, éster etílico | 118 | 4,238 | 28, 29, <u>45</u> , 75 | - | - | - |
| 6 | Ácido butanodioico, éster dietílico | 174 | 5,279 | 29, <u>101</u> , 129, 174 | - | - | - |
| 7 | Alanina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 189 | 5,877 | 29, 44, <u>116</u> , 117 | √ | √ | √ |
| 8 | Glicina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 175 | 5,962 | 29, 30, 74, <u>102</u> | √ | √ | √ |

| | | | | | | | |
|----|---|-----|--------|--|---|---|---|
| 9 | n-Dodecano | 170 | 6,867 | <u>43</u> , <u>57</u> , <u>71</u> , 85 | - | - | - |
| 10 | Ácido hexanodioico, éster dietílico | 202 | 8,062 | <u>55</u> , 111, 128, 157 | - | - | - |
| 11 | Valina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 217 | 8,267 | 155, 72, 116, <u>144</u> | √ | √ | √ |
| 12 | Ácido piroglutámico, N-etoxicarbonil, éster etílico | 157 | 9,274 | 28, 41, 56, <u>84</u> | √ | √ | √ |
| 13 | Leucina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 231 | 9,786 | 29, 102, <u>158</u> , 159 | √ | √ | √ |
| 14 | Serina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 205 | 9,974 | 29, 60, 129, <u>132</u> | √ | √ | √ |
| 15 | Isoleucina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 231 | 10,144 | 101, 102, 129, <u>158</u> | √ | √ | √ |
| 16 | Treonina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 219 | 10,244 | 100, 101, <u>129</u> , 175 | √ | √ | √ |
| 17 | Prolina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 215 | 10,639 | 70, 98, <u>142</u> , 143 | √ | √ | √ |
| 18 | Ácido hidroxibutanodioico, éster dietílico | 190 | 11,988 | 29, 43, <u>71</u> , 117 | - | - | - |
| 19 | Ácido octanodioico, éster dietílico | 230 | 12,141 | 98, 138, 143, 185 | - | - | - |

| | | | | | | | |
|----|--|-----|--------|----------------------------|---|---|---|
| 20 | Ácido aspártico, N-etoxicarbonil, dietil éster | 261 | 13,132 | 29, 116, 142, <u>188</u> | √ | √ | √ |
| 21 | Ácido nonanodioico, éster dietílico | 244 | 13,541 | 55, 152, 157, <u>199</u> | - | - | - |
| 22 | Metionina, N-etoxicarbonil, dietil éster | 249 | 13,985 | 61, 129, <u>175</u> , 176 | √ | √ | √ |
| 23 | Ácido glutámico, N-etoxicarbonil, dietil éster | 275 | 14,463 | 84, 128, 156, <u>202</u> | √ | √ | √ |
| 24 | Ácido decanodioico, éster dietílico | 258 | 14,582 | 41, <u>55</u> , 171, 213 | - | - | - |
| 25 | Fenilalanina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 265 | 15,146 | 1, 102, <u>176</u> , 192 | √ | √ | √ |
| 26 | Lisina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 318 | 17,706 | 84, 128, <u>156</u> , 157 | √ | √ | √ |
| 27 | Histidina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 327 | 18,150 | 81, 154, <u>238</u> , 254 | √ | √ | √ |
| 28 | Tirosina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 353 | 18,799 | <u>107</u> , 135, 192, 264 | √ | √ | √ |

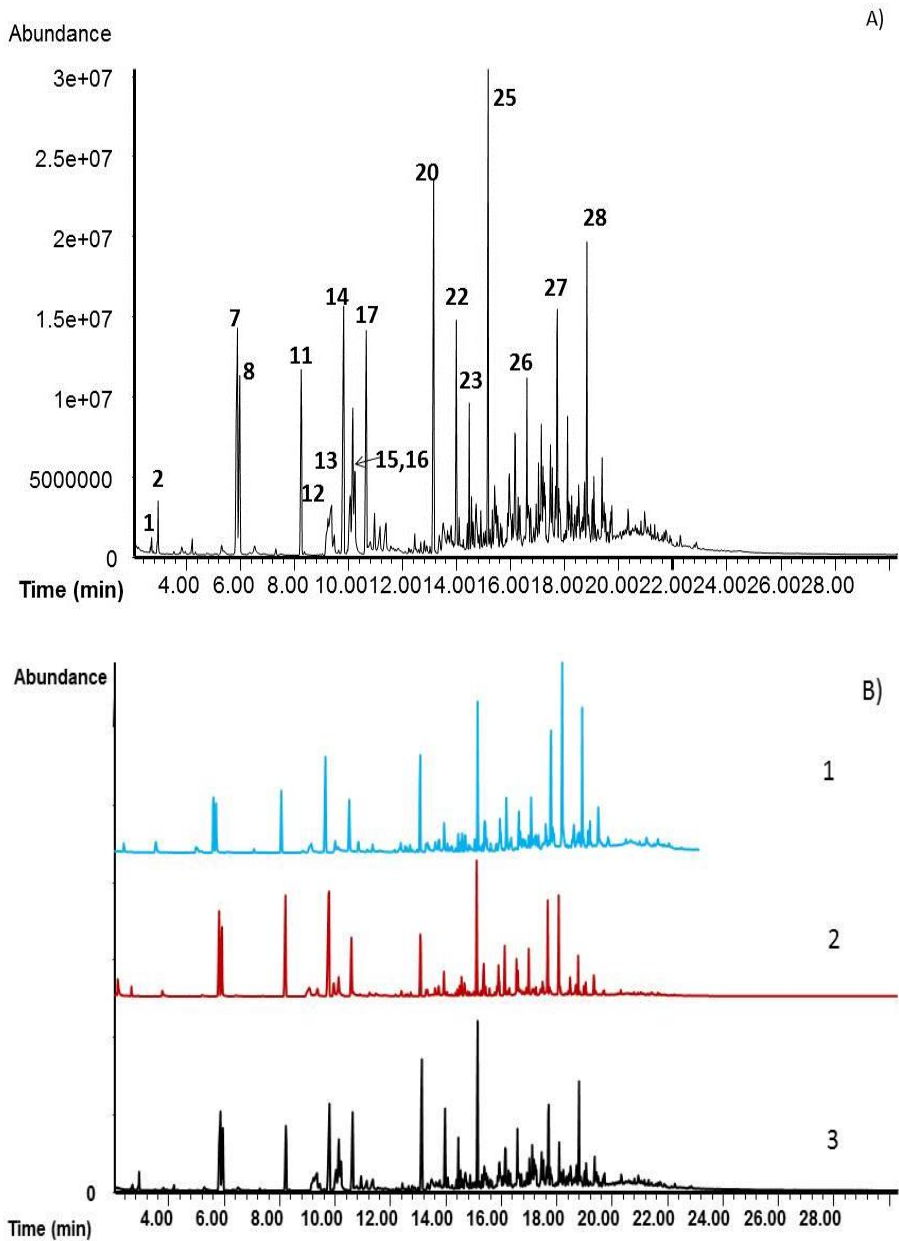


Figura 5.1.68.- A). Cromatograma de albúmina pura en el que se indican los principales aminoácidos identificados. B). Comparación de los cromatogramas obtenidos en la muestra de sangre porcina seca (1), hemoglobina (2) y albúmina (3).

C) Probetas de laboratorio

En la Tabla 5.1.18 se listan los compuestos identificados en las probetas de laboratorio simulando la composición de las preparaciones originales que se han usado como patrones de referencia: carbonato de calcio + sangre porcina (**C_B**) y tierra siena natural + sangre porcina (**RS_B**) cuyos cromatogramas se ilustran en las Figuras 5.1.69 y 5.1.70. Los tres cromatogramas muestran bastante semejanza. Cabe destacar que la presencia de pigmento produce un significativo descenso de la intensidad de las señales cromatográficas debido al efecto de dilución así como una reducción en la intensidad relativa de las señales correspondientes a aspártico, lisina y tirosina. Como ya se ha señalado previamente, estos dos últimos aminoácidos tienen tendencia a descomponerse por la acción de la luz y el oxígeno atmosférico. Es interesante señalar que no se han hallado diferencias significativas asociadas al tipo de pigmento pese a que el ión calcio (II), presente en abundancia en la muestra C_B, ha sido reportado como un ión con gran capacidad de complejación con aminoácidos [Karpowicz 1981; Mazzeo *et al.* 2008; Salvadó *et al.* 2009].

Tabla 5.1.18.- Compuestos identificados en los cromatogramas correspondientes a la serie de probetas de laboratorio y materiales de referencia. B (sangre seca), H (hemoglobina), C_B (Carbonato de calcio aglutinado con sangre), SR_B (tierra Siena aglutinada con sangre).

| Ref. | Componente | Masa molecular Mw | Tiempo de retención (min) | Valores m/z de los principales iones fragmento | Materiales de referencias | | Probetas | |
|------|---|-------------------|---------------------------|--|---------------------------|---|----------|------|
| | | | | | B | H | C_B | SR_B |
| 1 | Ácido Pirocarbónico, éster etílico (artefacto de los reactivos) | 162 | 2,958 | 27, 28, <u>29</u> , 31 | - | √ | √ | √ |
| 2 | Ácido 4-oxo- pentenoico, éster etílico (artefacto de los reactivos) | 144 | 2,975 | 27, 29, <u>43</u> , 99 | √ | √ | √ | √ |
| 3 | Dodecano ramificado | 170 | 3,401 | <u>43</u> , 57, 71, 85 | - | - | - | - |
| 4 | Ácido butanodioico, éster de diisobutilo | 230 | 3,845 | 56, 57, 71, 85 | - | - | - | - |
| 5 | Ácido 2-hidroxipropanoico, éster etílico | 118 | 4,238 | 28, 29, <u>45</u> , 75 | - | - | - | - |
| 6 | Ácido butanodioico, éster dietílico | 174 | 5,279 | 29, <u>101</u> , 129, 174 | - | - | - | - |
| 7 | Alanina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 189 | 5,877 | 29, 44, <u>116</u> , 117 | √ | √ | √ | √ |
| 8 | Glicina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 175 | 5,962 | 29, 30, 74, <u>102</u> | √ | √ | √ | √ |

| | | | | | | | | |
|----|--|-----|--------|--|---|---|---|---|
| 9 | n-Dodecano | 170 | 6,867 | <u>43</u> , <u>57</u> , <u>71</u> , 85 | - | - | - | - |
| 10 | Ácido hexanodioico, éster dietílico | 202 | 8,062 | <u>55</u> , 111, 128, 157 | - | - | - | - |
| 11 | Valina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 217 | 8,267 | 155, 72, 116, <u>144</u> | √ | √ | √ | √ |
| 12 | Ácido piroglutámico, N-etoxicarbonil, éster etílico | 157 | 9,274 | 28, 41, 56, <u>84</u> | √ | √ | √ | √ |
| 13 | Leucina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 231 | 9,786 | 29, 102, <u>158</u> , 159 | √ | √ | √ | √ |
| 14 | Serina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 205 | 9,974 | 29, 60, 129, <u>132</u> | √ | √ | √ | √ |
| 15 | Isoleucina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 231 | 10,144 | 101, 102, 129, <u>158</u> | √ | √ | √ | √ |
| 16 | Treonina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 219 | 10,244 | 100, 101, <u>129</u> , 175 | √ | √ | √ | √ |
| 17 | Prolina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 215 | 10,639 | 70, 98, <u>142</u> , 143 | √ | √ | √ | √ |
| 18 | Ácido hidroxibutanodioico, éster dietílico | 190 | 11,988 | 29, 43, <u>71</u> , 117 | - | - | - | - |
| 19 | Ácido octanodioico, éster dietílico | 230 | 12,141 | 98, 138, 143, 185 | - | - | - | - |

5.1. Caracterización Químico-Analítica de Las Policromías

| | | | | | | | | |
|----|--|-----|--------|----------------------------|---|---|---|---|
| 20 | Ácido aspártico, N-etoxicarbonil, dietil éster | 261 | 13,132 | 29, 116, 142, <u>188</u> | √ | √ | √ | √ |
| 21 | Ácido nonanodioico, éster dietílico | 244 | 13,541 | 55, 152, 157, <u>199</u> | - | - | - | - |
| 22 | Metionina, N-etoxicarbonil, dietil éster | 249 | 13,985 | 61, 129, <u>175</u> , 176 | √ | √ | √ | √ |
| 23 | Ácido glutámico, N-etoxicarbonil, dietil éster | 275 | 14,463 | 84, 128, 156, <u>202</u> | √ | √ | √ | √ |
| 24 | Ácido decanodioico, éster dietílico | 258 | 14,582 | 41, <u>55</u> , 171, 213 | - | - | - | - |
| 25 | Fenilalanina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 265 | 15,146 | 1, 102, <u>176</u> , 192 | √ | √ | √ | √ |
| 26 | Lisina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 318 | 17,706 | 84, 128, <u>156</u> , 157 | √ | √ | √ | √ |
| 27 | Histidina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 327 | 18,150 | 81, 154, <u>238</u> , 254 | √ | √ | √ | √ |
| 28 | Tirosina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 353 | 18,799 | <u>107</u> , 135, 192, 264 | √ | √ | √ | √ |

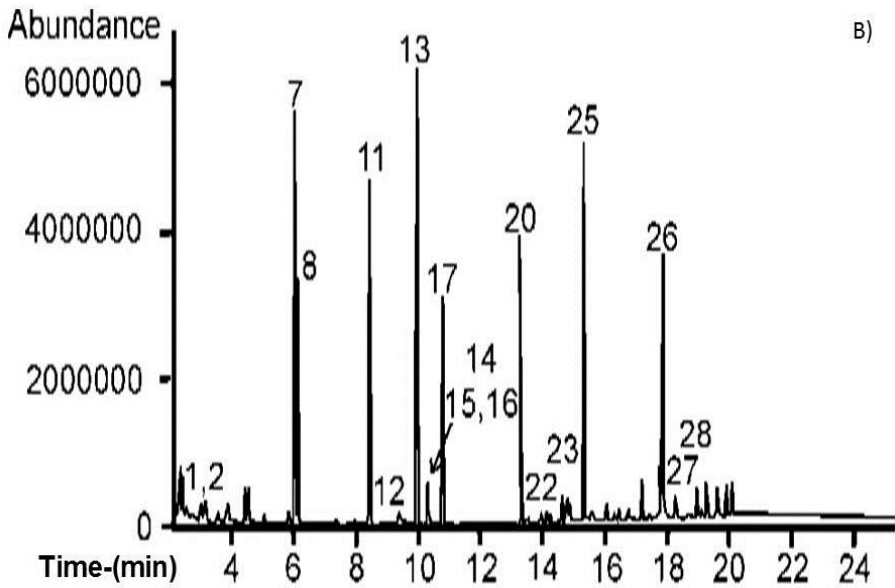
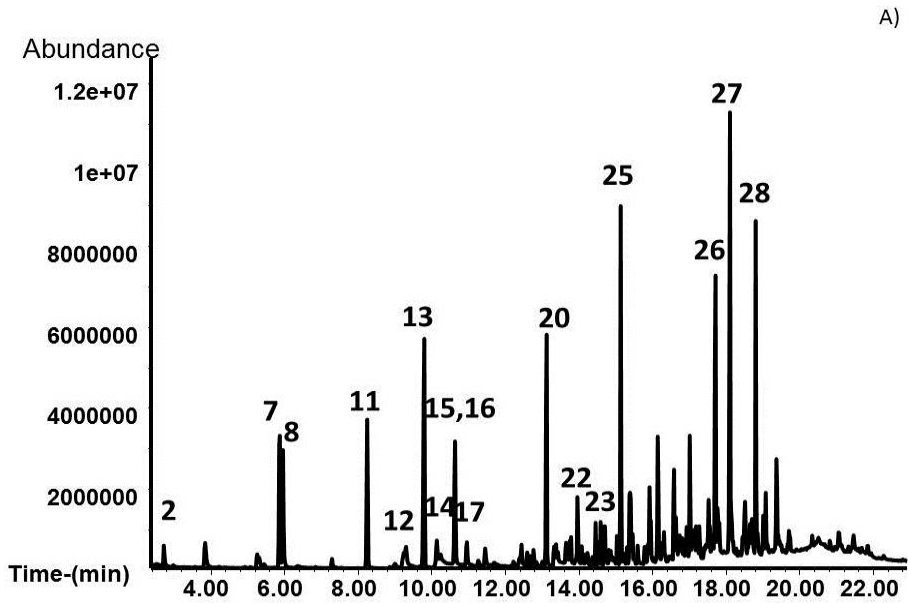


Figura 5.1.69.- A). Cromatograma de sangre pura. B). Cromatograma de la probeta C_B.

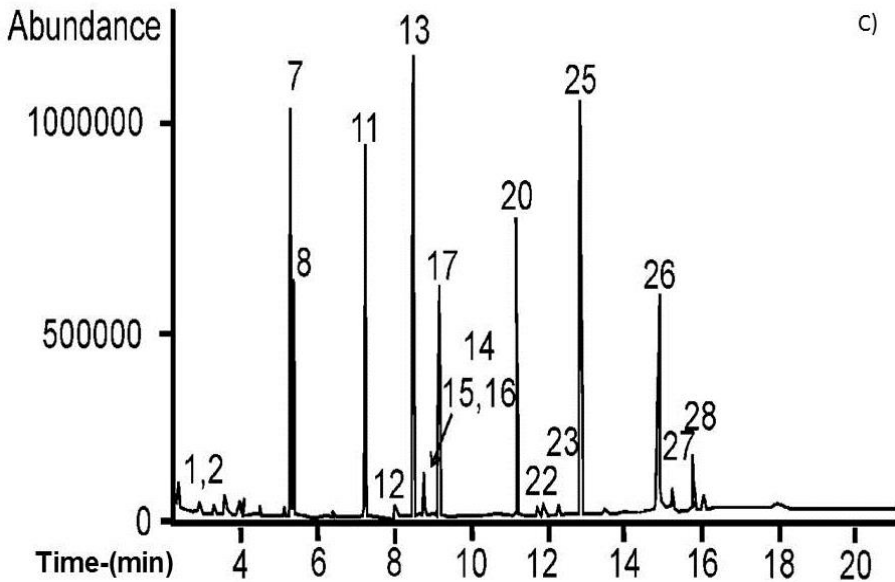


Figura 5.1.70.- Cromatograma de la probeta RS_B.

D) Discriminación de aglutinante proteico

La identificación de aminoácidos en una muestra permite establecer la presencia de un aglutinante proteico. Sin embargo, la discriminación entre diferentes tipos de aglutinantes proteicos solo es posible a partir de la comparación de las cantidades relativas de los diferentes aminoácidos que componen su estructura primaria [Mills y White 1987]. Para efectuar este estudio cuantitativo se han comparado los resultados analíticos obtenidos en una serie de probetas preparadas con sangre seca, caseína y gelatina porcina y los pigmentos carbonato de calcio y tierra de siena natural (ver composición en Tabla 5.1.3).

La Tabla. 5.1.17 resume los valores promedio de porcentajes relativos de aminoácidos obtenidos en el análisis de tres réplicas de cada una de estas recreaciones de capas de preparación. La desviación estándar relativa fue inferior al 20% para el conjunto de aminoácidos analizados, por lo tanto entra dentro de los intervalos de confianza que aparecen reportados en la bibliografía para discriminar aglutinantes proteicos mediante GC-MS [Colombini *et al.* 2000].

En primer lugar se observa una gran concordancia entre los valores de composición obtenidos en ambas probetas **C_B** y **RS_B**. Esto indica que las proteínas de la sangre están influenciadas de manera similar por estos dos pigmentos en las presentes condiciones experimentales. En cambio, hay cierta desviación entre los valores de contenido de algunos aminoácidos correspondientes a las probetas preparadas con carbonato de calcio y tierra de siena natural con gelatina y, especialmente con caseína (por ejemplo, 9,41 y 14,10% fenilalanina o 8,88 y 0,86% a. aspártico), lo que sugiere que la caseína, sobre todo, está particularmente influida por la presencia del pigmento.

Tabla 5.1.17.- Composición en aminoácidos (% área de pico normalizado) de las probetas recreando capas de preparación.

| AMINO ACIDOS | Caseína | | Gelatina Porcina | | Sangre Porcina | |
|----------------------------|---------|-------|------------------|-------|----------------|-------|
| | C_C | RS_C | C_G | RS_G | C_B | RS_B |
| Alanina | 5,92 | 6,13 | 12,47 | 15,36 | 12,39 | 12,76 |
| Glicina | 3,43 | 3,92 | 37,42 | 38,40 | 8,55 | 8,29 |
| Valina | 5,45 | 7,97 | 2,21 | 3,07 | 9,91 | 10,59 |
| Ácido Piroglutámico | 3,02 | 1,84 | 1,37 | 0,00 | 1,49 | 0,00 |
| Leucina | 13,03 | 17,78 | 3,87 | 4,76 | 19,95 | 21,18 |
| Serina | 0,00 | 1,04 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Isoleucina | 5,92 | 9,81 | 1,62 | 2,15 | 1,98 | 2,17 |
| Prolina | 20,13 | 18,39 | 24,70 | 24,42 | 6,82 | 7,14 |
| Ácido Aspártico | 8,88 | 0,86 | 2,99 | 0,31 | 4,71 | 4,72 |
| Hidroxiprolina | 0,00 | 0,00 | 3,74 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Metionina | 1,60 | 1,84 | 2,62 | 3,07 | 0,87 | 1,06 |
| Ácido Glutámico | 4,85 | 1,59 | 0,87 | 0,46 | 0,99 | 0,93 |
| Fenilalanina | 9,41 | 14,10 | 3,62 | 5,07 | 14,86 | 15,44 |
| Lisina | 8,88 | 6,13 | 1,75 | 2,46 | 7,06 | 5,10 |
| Histidina | 0,00 | 1,84 | 0,00 | 0,15 | 5,08 | 6,38 |
| Tirosina | 0,00 | 1,84 | 0,75 | 0,31 | 5,33 | 4,25 |

La Figura 5.1.71 muestra el diagrama de componentes principales (ACP) obtenido para el conjunto de probetas y muestras reales (la discusión de estas últimas se tratará en la siguiente sección) utilizando el conjunto de valores de porcentaje de área de pico de los aminoácidos que conforman la composición de los tres aglutinantes proteicos que tradicionalmente se han utilizado tanto en Europa como en Asia. El primer componente (PC1) representa el 73% de la varianza y se relaciona principalmente con el porcentaje del área del pico de la glicina, prolina y leucina mientras que el segundo componente (PC2) constituye el 15% de la varianza y se relaciona principalmente con el porcentaje del área del pico de la prolina, alanina y glicina. El diagrama ACP muestra una discriminación satisfactoria entre los tres medios proteicos considerados, independientemente del pigmento utilizado para la preparación de la muestra.

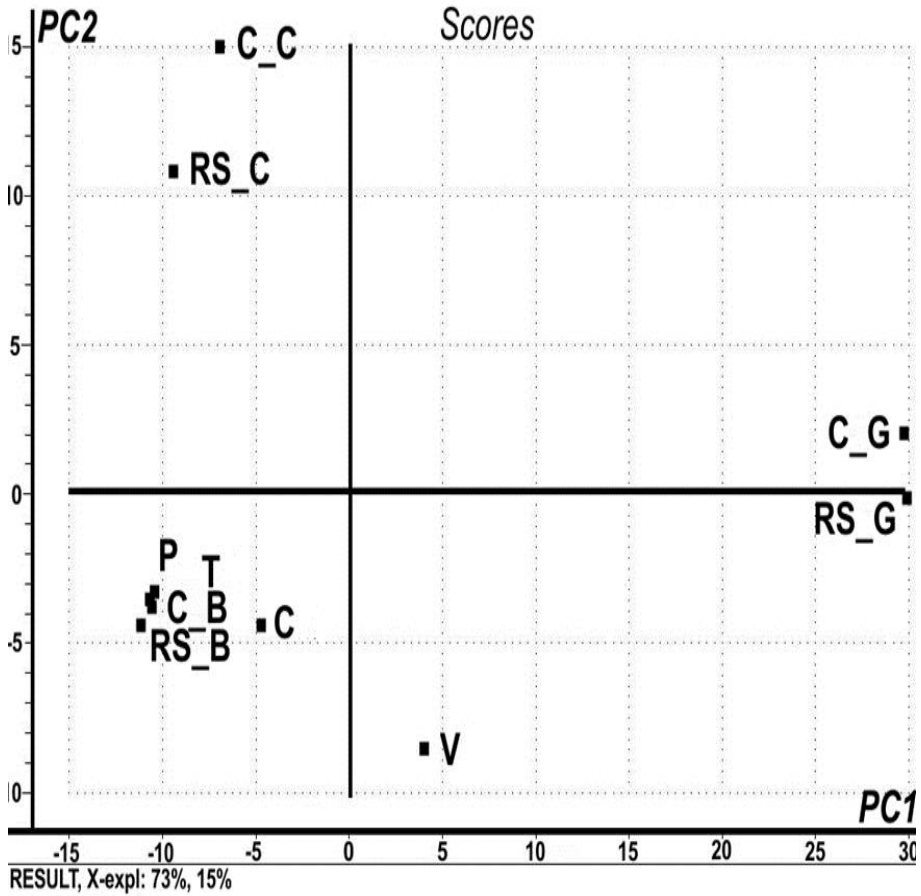


Figura 5.1.71.- Diagrama mostrando el resultado del análisis por componentes principales (ACP) obtenido con las probetas recreando la composición de las preparaciones tradicionales y con las muestras de la capa de preparación del templo Longshan.

E) Muestras del templo Longshan

En las Figuras 5.1.72 y 5.1.73 se muestran los cromatogramas obtenidos a partir de las muestras de las capas de preparación de las policromías del templo Longshan extraídas del Palacio Principal en la viga (**V**) y la columna (**C**), de la Entrada Principal en la puerta (**P**) y del Escenario en la techumbre (**T**). Los compuestos identificados en los cromatogramas de estas muestras aparecen listados en la Tabla 5.1.19.

Se observa que los cromatogramas obtenidos en todas las muestras de preparación del templo Longshan son muy similares a los correspondientes a las probetas de laboratorio preparadas con sangre. Cabe señalar la disminución notable en la intensidad de los picos correspondientes a algunos aminoácidos tales como ácido aspártico, fenilalanina y lisina.

Los valores de porcentaje de área de pico cromatográfico de estas muestras aparecen listados en la Tabla 5.1.20. Los valores de composición de las muestras de preparación originales se han representado también en el diagrama ACP junto con los correspondientes a las probetas preparadas con materiales de referencia (ver Figura 5.1.74).

Se puede apreciar cómo las cuatro muestras de preparaciones del templo Longshan aparecen claramente agrupadas con las probetas preparadas con sangre porcina de manera que los materiales proteicos presentes en las capas de preparación del templo Longshan pueden ser asignados de forma inequívoca a este tipo de aglutinante. Cabe señalar que las muestras más jóvenes **P** y **T** (año 1958) aparecen en el diagrama muy próximas a las probetas de referencia de un año de antigüedad elaboradas con sangre mientras que la muestra **V**, la más antigua (año 1829) aparece más alejada en el diagrama, lo que indica una desviación notable de su composición con respecto a la de las probetas de referencia. Esta desviación se asocia a los procesos de degradación sufridos por la sangre seca a consecuencia de su envejecimiento natural. Es interesante señalar

que la muestra **C**, que se compone de dos estratos, uno de tierra del año 1829 y el otro más reciente, compuesto por carbonato de calcio de 1958, se sitúa en una posición intermedia entre **V** y las probetas de referencia. Este resultado se correlacionaría bien con el hecho de que en esta muestra hay una mezcla de sangre de dos periodos con más de cien años de diferencia entre ellos. Esta hipótesis se considera en las siguientes secciones.

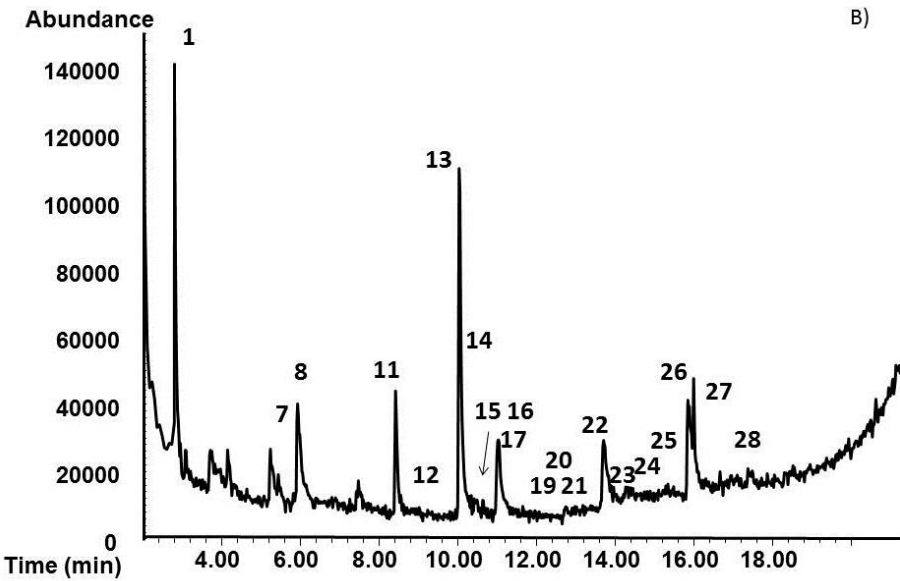
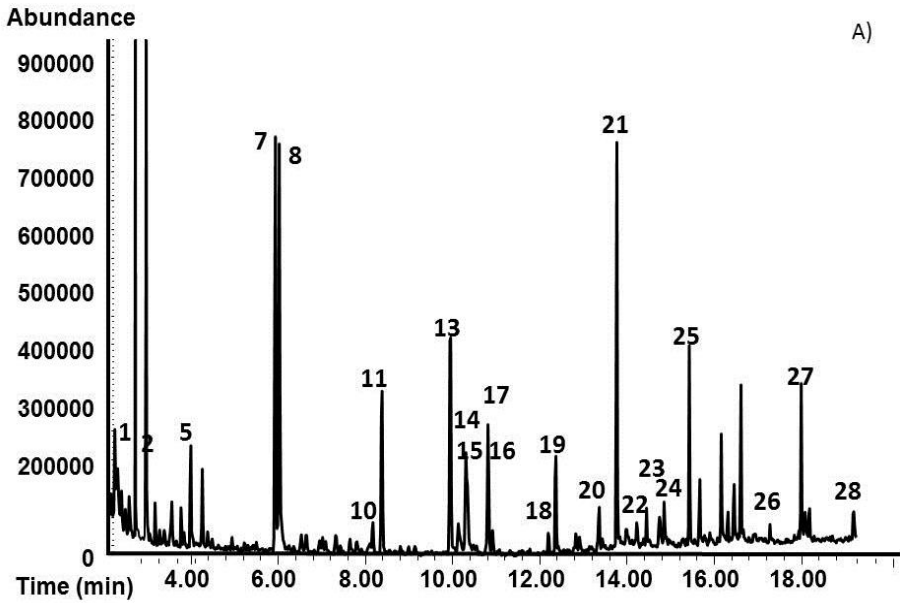


Figura 5.1.72.- Capa de preparación: A). Cromatograma correspondiente a la muestra V. B). Cromatograma correspondiente a la muestra C.

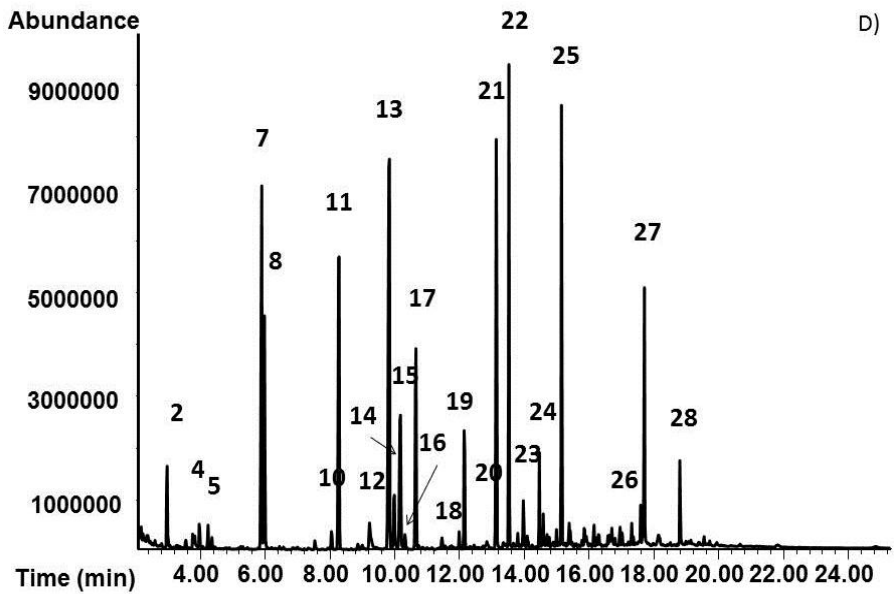
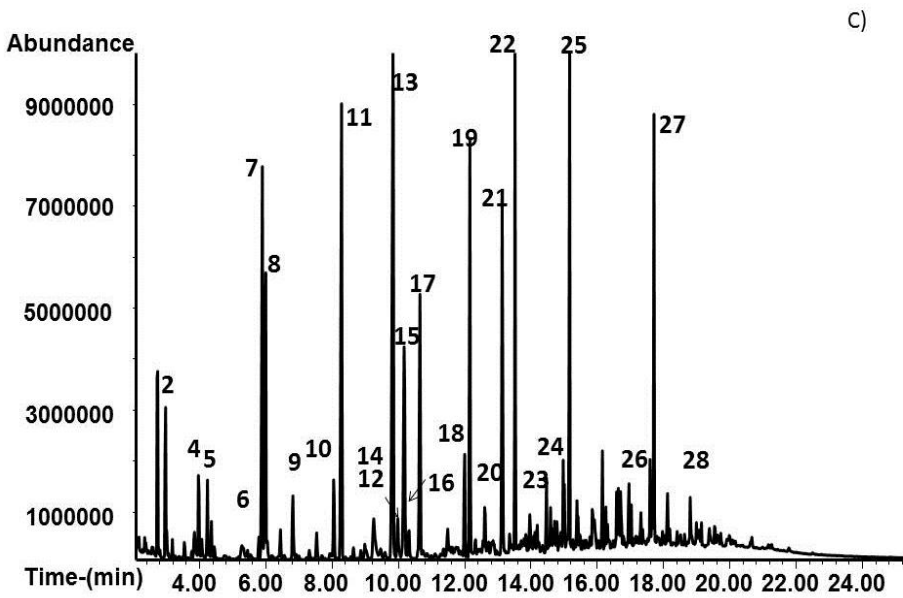


Figura 5.1.73.- Capa de preparación: C). Cromatograma correspondiente a la muestra T. D). Cromatograma correspondiente a la muestra P.

Tabla 5.1.19.- Compuestos identificados en el cromatograma de las muestras originales del Templo Longshan.

| Ref. | Componente | Masa molecular Mw | Tiempo de retención (min) | Valores m/z de los principales iones fragmentos | Probetas | | Muestras originales del Templo de Lukang | | | |
|------|---|-------------------|---------------------------|---|----------|------|--|---|---|---|
| | | | | | C_B | SR_B | V | C | T | P |
| 1 | Ácido pirocarbónico, éster etílico (artefacto de los reactivos) | 162 | 2,958 | 27, 28, <u>29</u> , 31 | √ | √ | √ | √ | - | - |
| 2 | Ácido 4-oxo- pentenoico, éster etílico (artefacto de los reactivos) | 144 | 2,975 | 27, 29, <u>43</u> , 99 | √ | √ | √ | - | √ | √ |
| 3 | Dodecano ramificado | 170 | 3,401 | <u>43</u> , 57, 71, 85 | - | - | - | - | - | - |
| 4 | Ácido butanodioico, éster de diisobutilo | 230 | 3,845 | 56, 57, 71, 85 | - | - | - | - | √ | √ |
| 5 | Ácido 2-hidroxiopropanoico, éster etílico | 118 | 4,238 | 28, 29, <u>45</u> , 75 | - | - | √ | - | √ | √ |
| 6 | Ácido butanodioico, éster dietílico | 174 | 5,279 | 29, <u>101</u> , 129, 174 | - | - | - | - | √ | - |

5.1. Caracterización Químico-Analítica de Las Policromías

| | | | | | | | | | | |
|----|---|-----|------------|--|---|---|---|---|---|---|
| 7 | Alanina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 189 | 5,877 | 29, 44, <u>116</u> , 117 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 8 | Glicina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 175 | 5,962 | 29, 30, 74, <u>102</u> | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 9 | n-Dodecano | 170 | 6,867 | <u>43</u> , <u>57</u> , <u>71</u> , 85 | - | - | - | - | √ | - |
| 10 | Ácido hexanodioico, éster dietílico | 202 | 8,045 | <u>55</u> , 111, 128, 157 | - | - | √ | - | √ | √ |
| 11 | Valina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 217 | 8,06-8,267 | 155, 72, 116, <u>144</u> | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 12 | Ácido piroglutámico, N-etoxicarbonil, éster etílico | 157 | 9,274 | 28, 41, 56, <u>84</u> | √ | √ | - | √ | √ | √ |
| 13 | Leucina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 231 | 9,786 | 29, 102, <u>158</u> , 159 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 14 | Serina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 205 | 9,974 | 29, 60, 129, <u>132</u> | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 15 | Isoleucina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 231 | 10,144 | 101, 102, 129, <u>158</u> | √ | √ | √ | √ | √ | √ |

| | | | | | | | | | | |
|----|--|-----|---------|--------------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| 16 | Treonina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 219 | 10,244 | 100, 101, <u>129</u> , 175 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 17 | Prolina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 215 | 10, 639 | 70, 98, <u>142</u> , 143 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 18 | Ácido hidroxibutanodioico, éster dietílico | 190 | 11,988 | 29, 43, <u>71</u> , 117 | - | - | √ | - | √ | √ |
| 19 | Ácido subérico dodecanoico, éster dietílico | 230 | 12,141 | 98, 138, 143, 185 | - | - | √ | √ | √ | √ |
| 20 | Ácido aspártico, N-etoxicarbonil, dietil éster | 261 | 13,132 | 29, 116, 142, <u>188</u> | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 21 | Ácido azelaico éster dietílico | 244 | 13,541 | 55, 152, 157, <u>199</u> | - | - | √ | √ | √ | √ |
| 22 | Metionina, N-etoxicarbonil, dietil éster | 249 | 13,985 | 61, <u>129</u> , <u>175</u> , 176 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 23 | Ácido glutámico, N-etoxicarbonil, dietil éster | 275 | 14,463 | 84, 128, 156, <u>202</u> | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 24 | Ácido decanodioico, éster dietílico | 258 | 14,582 | 41, <u>55</u> , 171,213 | - | - | √ | √ | √ | √ |

5.1. Caracterización Químico-Analítica de Las Policromías

| | | | | | | | | | | |
|----|---|-----|--------|-------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| 25 | Fenilalanina, N- etoxicarbonil, éster etílico | 265 | 15,146 | 1, 102, <u>176</u> , 192 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 26 | Lisina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 318 | 17,706 | 84, 128, <u>156</u> , 157 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 27 | Histidina, N-etoxicarbonil, éster etílico | 327 | 18,150 | 81, 154, <u>238</u> , 254 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 28 | Tirosina, N- ethoxycarbonyl-, éster etílico | 353 | 18,799 | <u>107</u> , 135, 192, 264 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |

Tabla 5.1.20. – Porcentajes de área de pico normalizada de aminoácidos obtenidos en el análisis de los patrones de referencia **C_B**, **RS_B** y de las muestras originales **V**, **C**, **T** y **P**.

| Amino Ácidos | Sangre Porcina | | Muestras | | | |
|----------------------------|----------------|-------|----------|-------|-------|-------|
| | C_B | RS_B | V | C | T | P |
| Alanina | 12,39 | 12,76 | 17,27 | 12,06 | 12,68 | 12,75 |
| Glicina | 8,55 | 8,29 | 19,00 | 7,24 | 7,97 | 7,59 |
| Valina | 9,91 | 10,59 | 8,29 | 6,51 | 9,27 | 10,97 |
| Ácido piroglutámico | 1,49 | 0,00 | 8,29 | 1,81 | 1,49 | 1,85 |
| Leucina | 19,95 | 21,18 | 12,44 | 18,82 | 19,87 | 20,92 |
| Serina | 0,00 | 0,00 | 2,76 | 2,41 | 1,58 | 2,50 |
| Isoleucina | 1,98 | 2,17 | 9,15 | 6,51 | 4,53 | 4,85 |
| Prolina | 6,82 | 7,14 | 6,91 | 7,48 | 7,40 | 7,93 |
| Ácido aspártico | 4,71 | 4,72 | 2,42 | 13,27 | 5,03 | 5,48 |
| Hidroxiprolina | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Metionina | 0,87 | 1,06 | 1,55 | 1,57 | 1,85 | 1,63 |
| Ácido glutámico | 0,99 | 0,93 | 2,25 | 2,05 | 1,06 | 2,18 |
| Fenilalanina | 14,86 | 15,44 | 6,22 | 11,46 | 15,73 | 12,05 |
| Lisina | 7,06 | 5,10 | 1,55 | 6,03 | 5,61 | 6,33 |
| Histidina | 5,08 | 6,38 | 0,00 | 0,72 | 3,28 | 0,78 |
| Tirosina | 5,33 | 4,25 | 1,90 | 2,05 | 2,65 | 2,20 |

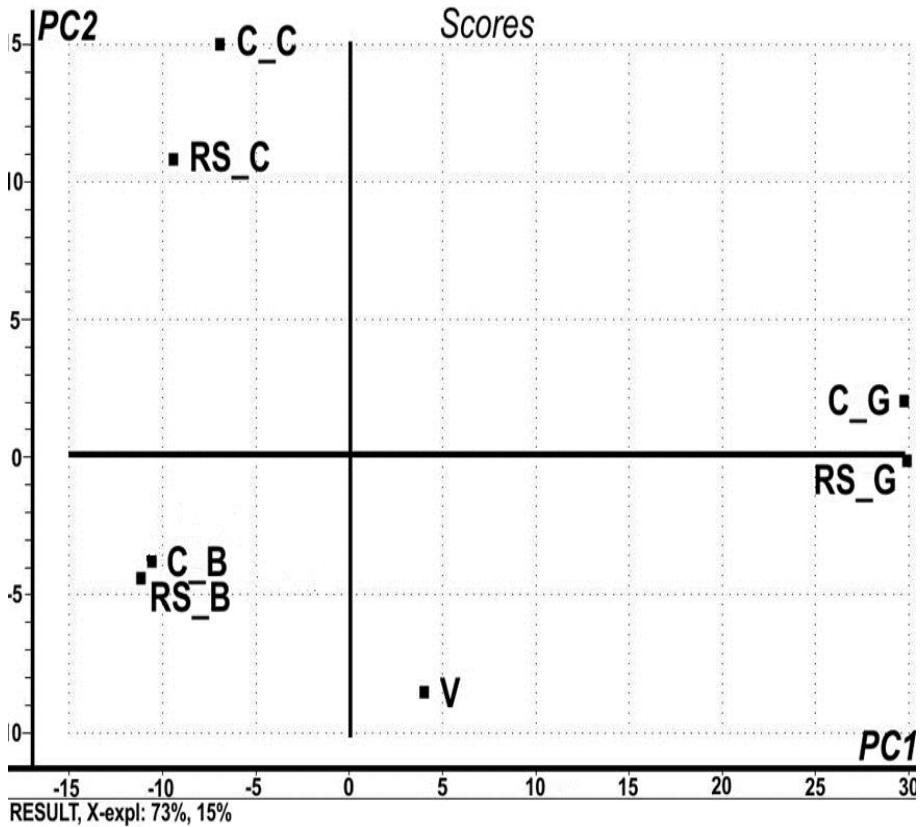


Figura 5.1.74.- Diagrama de análisis de los componentes principales (ACP) obtenido con las probetas preparadas recreando la composición de las preparaciones tradicionales y con las muestras de la capa de preparación del templo Longshan.

5.1.3.2.3. Voltamperometría de micropartículas

Los análisis efectuados mediante GC-MS en las capas de preparación han permitido establecer la presencia de un aglutinante proteico, el cual se correlaciona muy bien con la sangre porcina. Asimismo, la aplicación de métodos estadísticos ha permitido una buena discriminación entre este aglutinante proteico y otros utilizados tradicionalmente en la elaboración de preparaciones de policromías. Sin embargo, una identificación inequívoca de sangre exige el reconocimiento de algún compuesto marcador específico de esta sustancia, como por ejemplo hemoglobina (Hb). Con este propósito se ha incluido en el presente proyecto de tesis un estudio analítico mediante técnicas de electroquímica de estado sólido, en particular, VMP [Doménech–Carbó *et al.* 2012].

La Figura 5.1.75 muestra los voltagramas de onda cuadrada obtenidos con la probeta de referencia **C_B** (carbonato de calcio +sangre porcina) y las muestras **T** y **C** del Templo Longshan aplicadas sobre electrodo de grafito impregnado con parafina (**PIGE**) usando como electrolito una disolución 0,50 M de HAc/NaAc (tampón a pH 4,85). Se señalará, en primer lugar, que no se encontraron diferencias en la respuesta voltamperométrica de las probetas **C_B** y **RS_B**. En todos los casos, los voltagramas muestran dos señales consecutivas en el barrido catódico a -0,20 V (I) y -0,30 V (II), precedidas por un hombro alrededor de -0,10 V. En varios casos, aparece un pico adicional a, aproximadamente, -0,65 V atribuido a la reducción de ZnS (uno de los componentes de litopón). El pico II domina sobre la señal I a bajas velocidades de barrido (o frecuencias de onda cuadrada), mientras que al aplicar barridos repetitivos, el pico I es mayor a expensas del pico II. Este comportamiento dual, es similar a las especies orgánicas asociadas con materiales inorgánicos como, por ejemplo, aluminosilicatos. Este resultado, sin embargo, se puede interpretar también asumiendo que las señales que aparecen a potenciales más negativos (pico II) se asocian a hemoglobina (Hb) no enlazada existente en la muestra, mientras que el pico I, que aparece a potencial menos negativo se atribuye a la reducción de la Hb asociada a los materiales inorgánicos que están presentes en la

muestra. Basándose en esta suposición, el potencial de pico II sería esencialmente idéntico al exhibido por Hb directamente en contacto con el electrolito [Gulaboski *et al.* 2008, 2009]. Además, el hombro a -0,10 V es atribuible a un pre-pico debido a fenómenos de adsorción que se observan frecuentemente en electrodos de proteínas inmovilizadas [Cao *et al.* 2006; Dobson 2001; Shan *et al.* 2009; Wen *et al.* 2008]. Por tanto, la aparición de un patrón voltamétrico común en la probeta de referencia y en las muestras originales permite reconocer Hb en estas últimas.

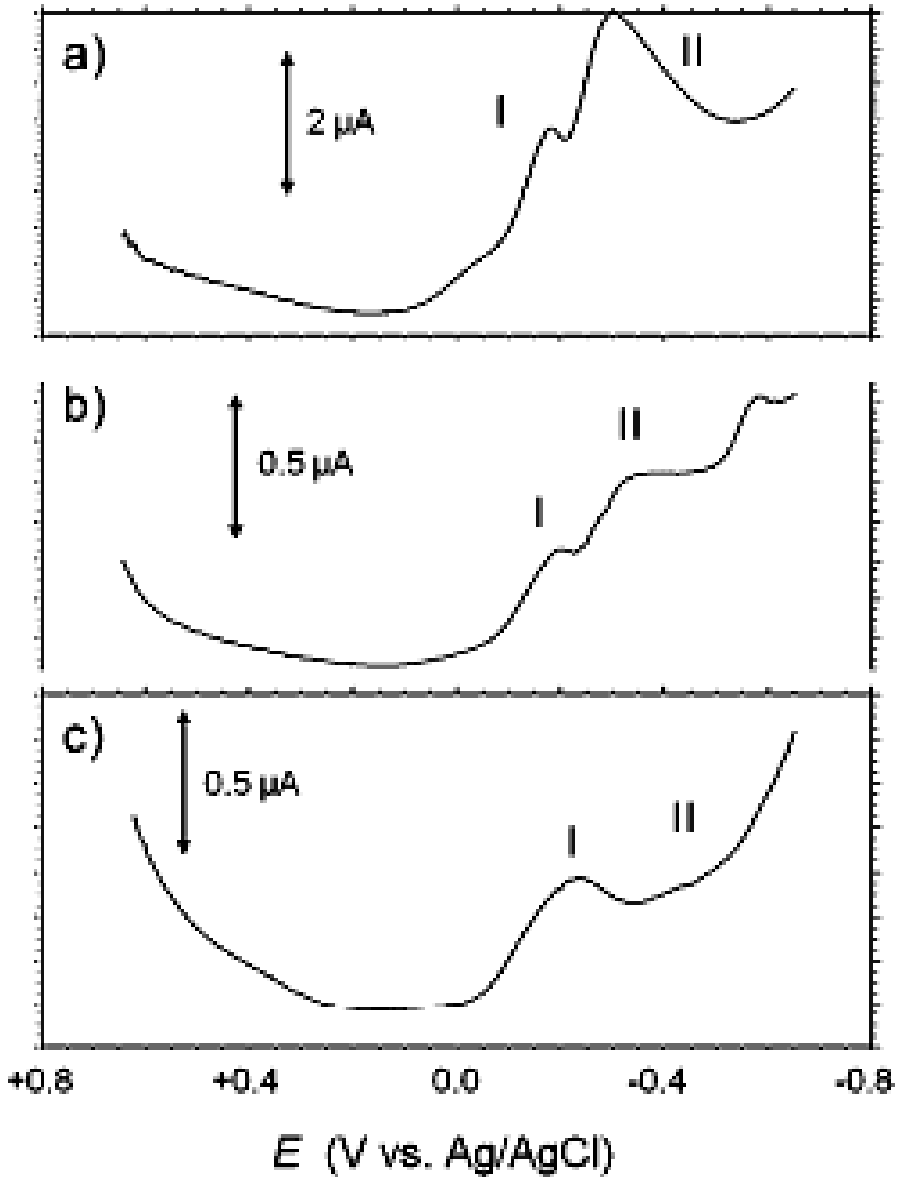


Figura 5.1.75.- Voltagramas de onda cuadrada de: a). Sangre porcina *B*. b). Muestra *T* (1958) y c). Muestra *C* (1829).

Barrido de potenciales iniciado a +0,65 V en la dirección negativa con incrementos de 4 mV, amplitud de onda cuadrada de 25 mV, y frecuencia de 5 Hz.

Aunque la electroquímica de la Hb actualmente aún no está completamente entendida, no obstante, el perfil voltamétrico que exhiben las muestras analizadas se puede correlacionar con la pareja de iones Fe(III)/Fe(II) [Pauliukaite et al. 2005; Nassar et al. 1995; Lin et al. 1995].

La Figura 5.1.76 muestra el voltagrama obtenido en la muestra P. Se observan las dos señales consecutivas catódicas a -0.20 V (I) y -0,30 V (II) medidas con respecto a un electrodo de referencia AgCl/Ag. También se observa una señal anódica más débil a 0,27 V. Este resultado es esencialmente idéntico a los estudios publicados sobre la electroquímica de Hb [Han *et al.* 2002; Liu *et al.* 2004; Zhang *et al.* 2005; Nadshafova *et al.* 2004; Wang *et al.* 2004; Nadzhafova *et al.* 2007], y se puede atribuir a la pareja Fe (III)/Fe (II) del grupo hemo de la proteína. Esta atribución fue confirmada por los experimentos realizados con hemoglobina pura Hb y con las probetas de referencia preparadas con carbonato de calcio o pigmento de Siena natural aglutinados con sangre porcina.

Un segundo resultado interesante se ha obtenido al estudiar los valores de la relación de intensidad de los picos I y II, $i_p(I)/i_p(II)$, los cuales son idénticos (desviación estándar entre 3-5%) para todas las probetas de referencia (**Hb**, **B**, **C_B** y **TS_B**) pero apreciablemente inferiores en las muestras originales. Esto abre una vía para el establecimiento de un procedimiento de datación mediante VMP.

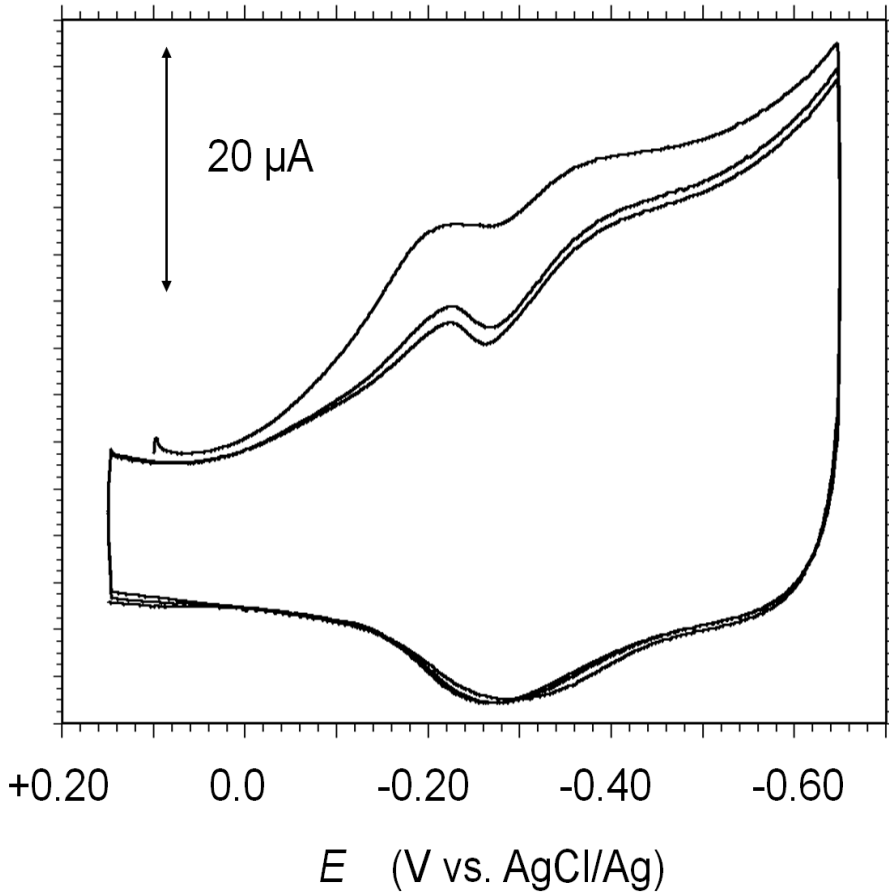


Figura 5.1.76.- Deconvolución de la muestra *P*, electrodo de grafito impregnado con parafina (**PIGE**) y sumergido en 0,50 M HAc/NaAc a pH 4,85. Velocidad de barrido de potencial, 20 mV / s.

5.1.3.2.4. Métodos de datación

Las diferencias halladas en el contenido de aminoácidos correspondientes a la capa de preparación de las policromías del templo Longshan (ver sección 5.1.3.2.2) sugieren que existe una correlación entre los cambios composicionales experimentados por las proteínas de la sangre y su antigüedad. Estos cambios vendrían asociados a una serie de reacciones químicas de degradación que cursan con una determinada ley cinética. Asumiendo que estos procesos no van a ser perturbados significativamente por factores externos ya que las policromías se encuentran en un ambiente cerrado protegido de los agentes medioambientales externos, se podría establecer una dependencia de la composición en aminoácidos con el tiempo que podría utilizarse no solo para establecer el estado de degradación de las policromías sino como técnica de datación. Este segundo aspecto ha sido explorado en este proyecto de tesis y los resultados obtenidos se presentan en las siguientes secciones.

Del mismo modo la disminución del valor de la relación de intensidades de los picos **I** y **II**, $ip(I)/ip(II)$ observada en las muestras originales de policromía con respecto a las probetas de referencia puede ser utilizada para establecer un modelo cinético que permita datar las muestras de policromía.

Datación mediante GC-MS

Cinética de la degradación del aglutinante a base de sangre utilizada en las capas de preparación de las policromías del templo Longshan.

Como sugieren los últimos resultados, se considera en esta sección la hipótesis de que existe una dependencia temporal para el contenido de aminoácidos en las muestras del Templo Longshan, que podría ser correlacionada con la cinética del proceso de degradación sufrido por las proteínas que afecta a su estructura primaria.

La estabilidad y el nivel de desnaturalización de las proteínas de la sangre con el paso del tiempo dependen de los complejos cambios en sus estructuras primarias a cuaternaria los cuales están interrelacionados. En particular, la actividad biológica de una proteína requiere no sólo la retención de la estructura de la cadena polipeptídica, sino también la integridad conformacional de la proteína. Las condiciones de almacenamiento y, en general, los factores ambientales como la luz, los contaminantes atmosféricos, la temperatura, pH, iones metálicos y contenido de humedad han sido frecuentemente reportados como causas principales que afectan a la estabilidad de las proteínas a largo plazo [Sensabaugh jun y Wilson 1971; Inoue *et al.* 1992; Moini *et al.* 2011; Bada y Helfman 1975; Smith et al. 1978; Gillard *et al.* 1977; Wehmiller y Hare 1971].

Por contra, también se ha reportado que la deshidratación de la sangre podría contribuir a la estabilidad de la sangre ya que esto supone una protección contra el ataque microbiano y previene de reacciones de degradación asociadas al oxígeno, a los contaminantes y la humedad atmosférica [Moini *et al.* 2011]. De este modo se justifica el hallazgo de proteínas de la sangre en objetos milenarios que aún conservan considerable actividad química, física o biológica (Loy y Hardy, 1992).

Debido a la complejidad del comportamiento de las proteínas durante el envejecimiento, no se ha desarrollado ningún estudio sistemático sobre cómo el envejecimiento natural influye en la composición química de la sangre seca. Los trabajos de Sensabaugh *et al.* (1971), han proporcionado datos muy interesantes acerca de la estabilidad de las proteínas de la sangre seca a corto plazo (8 años de edad). En su estudio se concluye que las proteínas envejecidas sufren un cambio progresivo de su estado nativo a estados insolubles a través de la agregación. También se pierden gradualmente la actividad biológica a lo largo del proceso de envejecimiento.

Las proteínas de la sangre seca también experimentan ruptura significativa en cadenas peptídicas más cortas, convirtiéndose en un intermedio entre los estados nativos y totalmente inactivos. El

estudio llevado a cabo por Sensabaugh *et al.* (1971) también sugiere que la agregación y la pérdida final de solubilidad dependen de los procesos oxidativos provocados por la exposición de la sangre seca en la atmósfera.

El proceso de desnaturalización asociado al envejecimiento de la sangre implica la rotura parcial de los enlaces intermoleculares. Estos cambios estructurales implican un aumento de la disponibilidad de los grupos funcionales de las cadenas laterales de los aminoácidos, de manera que la reactividad química de las moléculas de proteínas también se incrementa [Karpowicz 1981]. En el caso de los aglutinantes, es muy probable que en ciertas formas de preparación, tales como la exposición de la sangre al sol, la degradación tiene lugar incluso antes de la deshidratación asociada al secado [Joly 1965].

En cuanto a las reacciones específicas que tienen lugar durante el envejecimiento de la sangre y las proteínas, existen numerosos planteamientos sobre las causas de la insolubilidad progresiva y la degradación de las proteínas:

- 1) Los enlaces disulfuro promueven reacciones de intercambio que se traducen en la conexión de cadenas de péptidos por puentes disulfuro [Joly 1965].
- 2) Formación de enlaces reticulados entre cadenas de péptidos por la reacción entre la glucosa y la lisina.
- 3) Condensación de los grupos amino con grupos carbonilo de los hidratos de carbono conocida como reacción de Maillard. Ésta también podría dar como resultado la reticulación de las cadenas de péptidos [Regier y Tappel 1956] y la formación de melanoidinas y polímeros de color marrón relacionados con sustancias húmicas [Karpowicz 1981; Saiz-Jimenez C 1995].

- 4) Durante el secado de los aglutinantes lipídicos se forman radicales lipídicos e hidroperóxidos. Estos radicales pueden promover la polimerización de las cadenas de péptidos [Roubal y Tappel 1966] o inducir una condensación carbonil-amina generando moléculas de co-polímero lípido-proteína [Tappel 1955]. También se ha propuesto la combinación de la lisina con los hidroperóxidos de lípidos para formar compuestos imina [Colombini *et al.* 2000]
- 5) Condensación de las cadenas-laterales del carboxilo y grupos amino mediante las enzimas que están presente en la sangre, que puede dar lugar a reticulación de las cadenas de péptidos [Pisano *et al.* 1968].
- 6) Se han propuesto diversos procesos de fotooxidación como la causa más probable de la pérdida de tirosina [Boon *et al.* 1996]. Los residuos de la cadena peptídica más susceptibles a la fotooxidación son, histidina, triptófano, tirosina, metionina, cistina y cisteína [Karpowicz 1981; Boon *et al.* 1996].

Debido a la ubicación de las policromías del templo Longshan, es de esperar que el aglutinante a base de sangre, se vea afectado en mayor o menor medida por factores ambientales como la luz, los contaminantes y los cambios térmicos. El análisis mediante espectroscopía FTIR ha demostrado que, efectivamente, han tenido lugar los procesos fotooxidativos que han producido oxalatos de calcio (sección 5.1.3.2.1) los cuales procederían de la descomposición tanto del aceite de tung de la imprimación y la capa pictórica como de la sangre de la preparación. No obstante, el hecho de que la sangre esté presente en las capas de preparación, las cuales no están expuestas directamente a la atmósfera por la presencia de capas de imprimación y pictórica, las cuales actuarían como barrera, haría posible que su degradación tuviese lugar de forma natural y uniforme.

Así pues, un método sencillo de seguimiento del envejecimiento de la sangre consistiría en el estudio de las reacciones químicas sufridas por sus moléculas de proteína, las cuales pueden ser descritas por ecuaciones cinéticas específicas.

El envejecimiento de las proteínas de la sangre se pone de manifiesto principalmente en cambios en su composición química, tales como la escisión de las cadenas de péptidos y la aparición de moléculas de aminoácidos y Hb degradadas. La mayoría de estos fenómenos han sido descritos como reacciones que exhiben leyes cinéticas de primer orden [Leissring *et al.* 2003; Maitra *et al.* 2011; Choisnard *et al.* 2002; Jia y Alayash 2006]. Por lo tanto, se puede suponer que el proceso de degradación de los aglutinantes con base de sangre animal podría seguir una ley de primer orden, típica de degradación de esta proteína.

Por otra parte, y basándose en los resultados publicados en la bibliografía especializada [Sensabaugh Jr *et al.* 1971; Sensabaugh Jr *et al.* 1971; Karpowicz 1981], en el modelo propuesto, se supone que sólo una fracción de los aminoácidos que conforman la proteína son accesibles a las reacciones de degradación. Dado que el procedimiento hidrolítico llevado a cabo en el análisis mediante GC-MS afecta a toda la proteína tanto degradable como no degradable, la ley cinética puede expresarse como:

$$x = a + be^{-kt} \quad (1)$$

Donde x representa la concentración de proteína en un tiempo t , mientras que a y b son las concentraciones iniciales de la proteína no degradable y degradable, respectivamente, y k la constante de velocidad.

En principio, una ecuación cinética formalmente equivalente puede ser, igualmente aplicada para cada uno de los aminoácidos resultantes de la hidrólisis de la proteína. Esta ecuación general que

relaciona las concentraciones de dos aminoácidos dados, y_2/y_1 puede expresarse como:

$$z = \frac{y_2}{y_1} = \frac{a_2 + b_2 e^{-k_2 t}}{a_1 + b_1 e^{-k_1 t}} \quad (2)$$

Asumiendo que, durante la degradación de proteínas, la velocidad de liberación de todos los aminoácidos fuese similar, $k_1 \approx k_2 \approx k$; la ecuación anterior conduce a:

$$z - \frac{a_2}{a_1} = \left(\frac{b_2}{a_1} - \frac{b_1}{a_1} z \right) e^{-kt} \quad (3)$$

Suponiendo que a_2/a_1 es igual a la proporción de aminoácidos en el momento inicial, t_0 ,

La Eq. (3) puede ser reordenada, dando como resultado:

$$z - z_0 = (\alpha - \beta z) e^{-kt} \quad (4)$$

Esta ecuación predice una dependencia lineal de $(z - z_0)e^{kt}$ con z , lo cual que puede ser comprobado con los datos experimentales teniendo en cuenta que para valores bajos de k , e^{-kt} tiende a $1 - kt$ y la ecuación anterior se reduce a:

$$(z_0 - z) = (\beta z - \alpha)(1 - kt) \quad (5)$$

Los parámetros estadísticos establecidos en este modelo teórico se han obtenido usando valina como aminoácido de referencia para el cálculo de valores de z . Se ha seleccionado valina porque exhibió la menor variación en su contenido con el tiempo y, por tanto era el aminoácido más estable. Los datos obtenidos de este modo se listan en la Tabla 5.1.21. En la Figura 5.1.77 se puede comprobar la excelente linealidad de los datos experimentales obtenidos con las muestras del templo Longshan al ser aplicados en

las ecuaciones desarrolladas asumiendo para k un valor de 0.00010 años⁻¹. El bajo valor de la constante de velocidad indica que la degradación de las proteínas de la sangre porcina ha tenido lugar de forma muy gradual. Esto estaría en acuerdo con estudios precedentes sobre estabilidad de sangre seca que se conserva en los restos biológicos basados en la evaluación de la pérdida de la actividad enzimática y la reactividad con anticuerpos específicos en los que se evaluaban los cambios observados con el envejecimiento en la distribución del peso molecular y en la determinación del contenido en aminoácidos muy reactivos, tales como cistina o lisina [Sensabaugh jun *et al.* 1971; Sensabauchg *et al.* 1971]. En estos estudios se demuestra que la pérdida de actividad biológica que experimentan las proteínas en la sangre seca es más bien un proceso gradual en el cual sólo una parte de las moléculas de proteína sufren modificación química y física haciendo que la sangre degradada adquiera una composición intermedia entre el estado nativo y la degradación total.

Figura 5.1.78 muestra como un ejemplo las curvas teóricas z vs t correspondiente al amino ácido/valina (AA/Val) valores encontrado en glicina (Gly), alanina (Ala), lisina (Lys) y fenilalanina (Phen) aminoácidos. Estas curvas son la representación gráfica de la ecuación (5) mediante la inserción de los pertinentes valores de α y β enumerados en la Tabla 5.1.21. Como se puede ver en la Figura 5.1.78, los datos experimentales correspondientes a las muestras bien fechadas coinciden con las predicciones teóricas.

Tabla 5.1.21.- Parámetros estadísticos α y β obtenidos a partir del ajuste lineal de $(z - z_0)e^{kt}$ vs z obtenido con los datos experimentales y adoptando para k el valor 0.0001 años⁻¹

| Razón aminoácido /valina | Pendiente (β) | Ordenada en el origen (α) | r |
|--------------------------|-----------------------|------------------------------------|---------|
| Fenilalanina/Valina | 1,014±0,007 | 1,477±0,008 | 0,99994 |
| Glicina/Valina | 1,0150±0,0018 | -0,793±0,002 | 0,99999 |
| Alanina/Valina | 1,015±0,015 | -1,23±0,02 | 0,9997 |
| Lisina/Valina | 1,018±0,006 | 1,017±0,018 | 0,99999 |

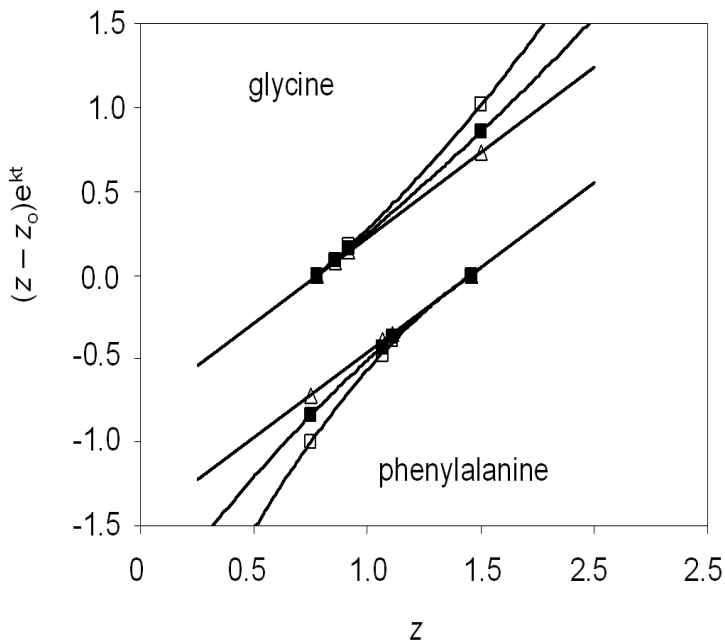


Figura 5.1.77.- Representación de la función $(z - z_0)e^{-kt}$ vs z para las razones de área de pico de aminoácidos **Glicina/Valina** y **Fenilalanina/Valina** asumiendo valores para k de 0,002 (cuadrados), 0,001 (cuadrados sólidos) y 0.0001 (triángulos).

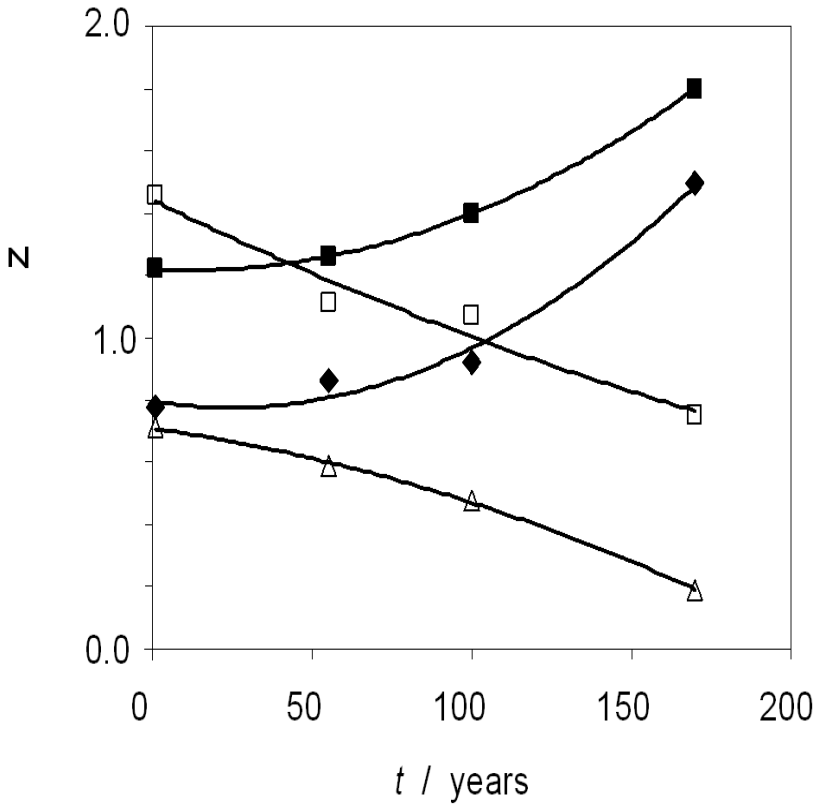


Figura 5.1.78.- Datos experimentales y predicciones teóricas (líneas continuas) para Fenilalanina/ Valina (cuadrados □), Alanina/Valina (cuadrados sólidos), Glicina/Valina (rombos) y Lisina/ Valina (triángulos). Las líneas teóricas se obtuvieron mediante la inserción de los respectivos valores α y β listados en la Tabla 5.1.21.

El ajuste satisfactorio entre la cronología de las muestras del Templo Longshan y las curvas cinéticas obtenidas a partir del modelo teórico propuesto, sugiere el posible uso de las ecuaciones cinéticas desarrolladas para obtener una estimación aproximada de la edad de las policromías que contienen aglutinantes a base de sangre cuando no haya datos históricos o documentación disponible que proporcione información precisa para su datación. Este procedimiento podría ser un método más simple y alternativo a los métodos arqueológicos clásicos de la datación como la racemización de aminoácidos, que se han aplicado principalmente en tejidos antiguos y en huesos o de los métodos de datación forense que se aplican a muestras de sangre con poca antigüedad.

Sin embargo, en el caso de los medios proteínicos que provienen de los monumentos, existen ciertos factores que deben tenerse en cuenta. En primer lugar, el requisito de tener alguna muestra fechada del mismo monumento para establecer las ecuaciones cinéticas que correspondan a las mismas condiciones de envejecimiento. En segundo lugar, utilizar muestras de referencias preparadas con una matriz inorgánica (pigmentos y sustancias inertes) similar a la del monumento con objeto de minimizar las posibles incertidumbres asociadas al efecto de enmascaramiento de los aminoácidos por los pigmentos.

Datación mediante VMP

Se han desarrollado dos métodos de datación mediante la técnica de VMP basados en:

- 1) La reacción electroquímica directa de los componentes electroactivos de la sangre que actuarán como modificadores de electrodos en los electrodos de grafito.
- 2) El efecto catalítico ejercitado por los componentes electroactivos de la sangre en la reducción electroquímica de H_2O_2 .

Estos métodos se basan en estudios previos que han demostrado que las proteínas en la sangre seca no sufren una degradación completa sino parcial y progresiva [Lee y Pagliaro 2004], así como en los estudios acerca de la actividad electroquímica del grupo Heme en la Hb [Han *et al.* 2002; Liu *et al.* 2004; Zhang *et al.* 2005; Nadzhafova *et al.* 2004; Wang *et al.* 2004; Yang *et al.* 2011], y en su papel como mediador redox en procesos electroquímicos específicos, [Pandey *et al.* 1999; Niu y Lee 2002; Choi *et al.* 2005; Pauliukaite *et al.* 2005; Nassar *et al.* 1995; Lin *et al.* 1997; Wang *et al.* 2002; Gan *et al.* 2004; Fan *et al.* 2000] el cual podría reflejar la degradación de Hb con el tiempo.

La Figura 5.1.79 muestra la variación con el tiempo de la razón $i_p(\text{I})/i_p(\text{II})$ y de otros parámetros electroquímicos (ver más abajo) obtenidos a partir de los voltagramas de onda cuadrada obtenidos a partir de las probetas de referencia preparadas con sangre y pigmentos (para las cuales se asume $t = 0$) y de las muestras del templo Longshan. Los datos correspondientes a las muestras **P**, **T** y **V** se representan conjuntamente con los de las muestras **C1_{in}**, **C2_{in}** (muestra 1 y 2 de preparación correspondiente al año 1829 extraída de la columna) y **C1_{out}**, **C2_{out}** (muestra 1 y 2 de preparación correspondiente al año 1558 extraída de la columna). Se observa que los valores de la razón $i_p(\text{I})/i_p(\text{II})$ para las muestras **C1_{in}** y **C2_{in}** están próximos a los de la muestra **V**, en buen acuerdo con su atribución documental en 1829, mientras que los valores de este parámetro para **C1_{out}** y **C2_{out}** son similares a los de las muestras de **P** y **T** en buen acuerdo con su fecha de realización, 1958. También, en buen acuerdo con la idea de que las muestras de la columna contienen dos policromías superpuestas fechadas en 1829 y 1958, el valor de la razón $i_p(\text{I})/i_p(\text{II})$ para otras dos muestras **C1_{bulk}** y **C2_{bulk}**, extraídas de la columna que incluyen la totalidad de las capas de policromía, se encuentra entre los correspondientes a las muestras de 1829 (**V**, **C1_{in}** y **C2_{in}**) y las de 1958 (**P**, **T**, **C1_{out}** y **C2_{out}**) con una datación aparente de 160 ± 20 años. Cabe señalar que esta datación aparente obtenida para las muestras **C1_{bulk}** y **C2_{bulk}** es esencialmente la misma para todos los parámetros electroquímicos ensayados,

indicando así la auto-consistencia del modelo de datación propuesto. Sin embargo, estos resultados, deben ser tomados con cautela debido al bajo número de muestras disponibles.

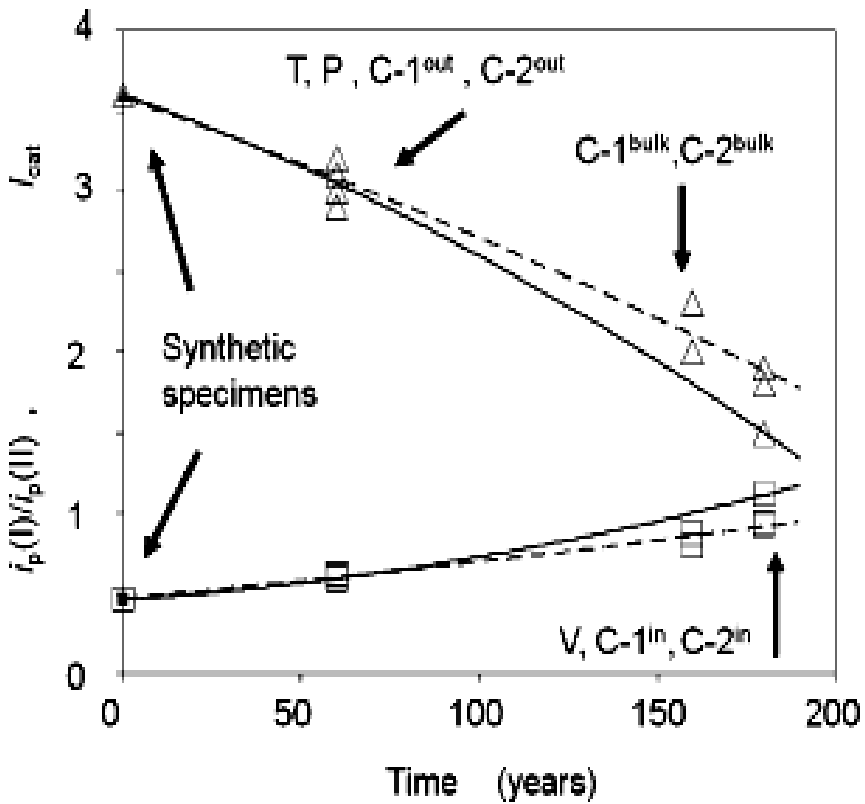
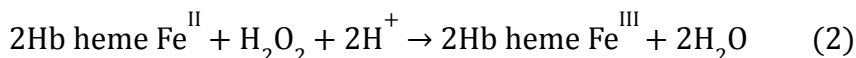
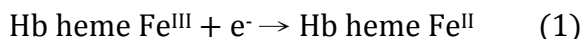


Figura 5.1.79.- Razón $i_p(I)/i_p(II)$ (cuadrados) y I_{cat} (triángulos) obtenidos para las muestras del templo Longshan en función del tiempo (correspondiente a la edad de la muestra). Las líneas representan ecuaciones cinéticas de primer orden ya sea para las probetas de referencia y las muestras *T, P* y *V* (línea continua) como para las probetas de referencia y las muestras *T, P, V, C1_{in}, C2_{in}, C1_{out}* y *C2_{out}* (línea punteada). **PIGEs** sumergidos en 0,50 M HAc/NaAc a pH 4,85. Velocidad de barrido de potencial 20 mV/s.

En una segunda serie de experiencias se obtuvieron las respuestas voltamétricas de las probetas de referencia y de las muestras originales en presencia de H_2O_2 . La Figura 5.1.80 muestra el voltograma de onda cuadrada obtenido con la muestra **C2_{bulk}** aplicada en **PIGE** sumergido en 0,50 M NaAc en ausencia y presencia de H_2O_2 . La presencia de H_2O_2 produjo un incremento de la señal de intensidad de corriente de modo similar a lo reportado en estudios previos para electrodos de pasta de carbono Hb-modificados [Sun *et al.* 2008] y Hb unida a películas delgadas de sílice sol-gel electrodepositada [Fan *et al.* 2000]. Este aumento de la intensidad de corriente cursa monotónicamente con el aumento de la concentración de H_2O_2 . Sin embargo, como ocurre en otros sistemas [Zhen *et al.* 2009], se observan desviaciones de la linealidad en la relación de dependencia entre la corriente catalítica y la concentración de H_2O_2 a valores relativamente altos de esta última (véase el recuadro en la Figura 5.1.80). Las reacciones electrocatalíticas que tienen lugar se pueden escribir como:



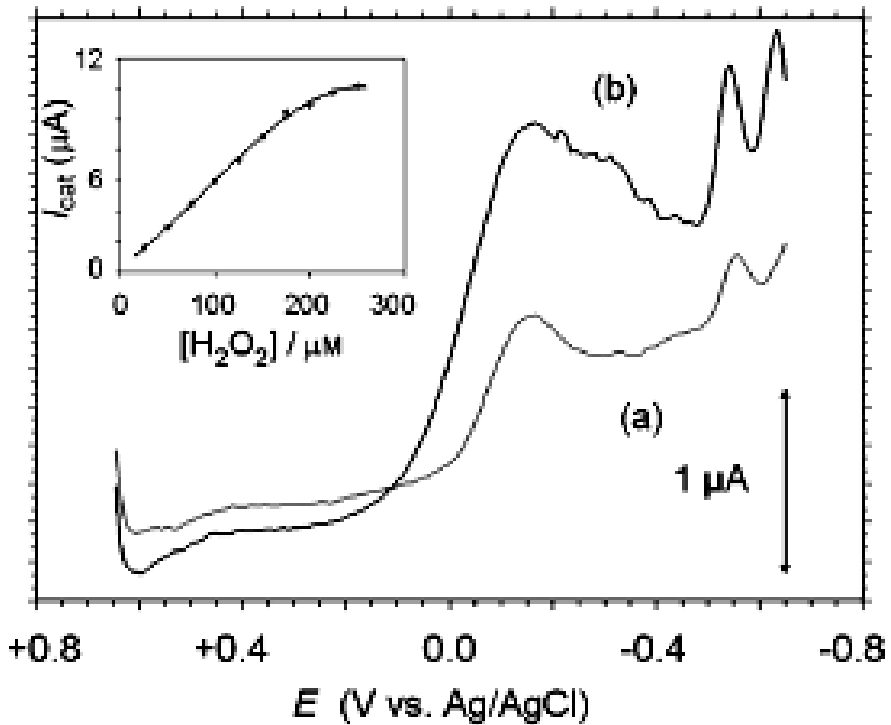


Figura 5. 180.- Voltagramas de onda cuadrada de la muestra **C2** *bulk*-**PIGEs** sumergido en 0,50 M tampón NaAc a pH 4,85 en ausencia (a) o presencia (b) de H_2O_2 50 mM. Condiciones de barrido idénticas a las indicadas en la leyenda a la Figura 5.26. Inserción: Variación de la intensidad de corriente con la concentración de H_2O_2 .

Bajo las presentes condiciones experimentales, la intensidad de la señal de corriente aumenta linealmente con el aumento de la concentración de H_2O_2 en el intervalo de 10 a 200 μM . Cuando la concentración de H_2O_2 alcanza valores superiores a 200 μM , se observa una estabilización en la respuesta de la curva de calibración, que se corresponde satisfactoriamente con la cinética de Michaelis-Menten. Resultados similares han sido reportados por Yang *et al.* (2011) con Hb inmovilizado en película de quitosano-nanopartículas de ferrita con cobalto-sustituido.

Cabe señalar que el aumento de la intensidad corriente (es decir, el efecto catalítico) disminuye con el aumento de la edad de la muestra, como se puede ver en la Figura 5.1.40, en la que la señal correspondiente a la corriente catalítica relativa a la registrada en el electrodo sin modificar, dada por la razón $i_{cat}/i_{cat(0)}$ ($=I_{cat}$), se representan en función del tiempo. Una vez más, las respuestas de las muestras **C1_{in}** y **C2_{in}**, son casi idénticas a la de la muestra de **V (1829)**, mientras que la respuesta catalítica de las muestras **C1_{out}** y **C2_{out}** es igual a la de las muestras **P** y **T (1958)**.

Los datos obtenidos pueden ser ajustados a un modelo de reacción de primer orden, tal y como se ha hecho en estudios precedentes de degradación de proteínas a causa de la destrucción del grupo Heme de la Hb por HOCl [Leissring *et al.* 2003]. La degradación de proteínas, sin embargo, puede involucrar cinéticas más complicadas [Jia y Alayash 2002].

Suponiendo que Hb se degrada con el tiempo de manera uniforme con diferentes velocidades constantes de primer orden **k1** y **k2**, y que las corrientes de pico son proporcionales a las cantidades de tales especies conectadas al electrodo, la variación de las proporciones de intensidad de pico como se muestra en la Figura 5.1.40 se pueden expresar como $i_p(I)/i_p(II)=g \exp[-(k_1-k_2)t]$, mientras que la corriente catalítica se puede expresar como $I_{cat}=g_1 \exp(-k_1t) + g_2 \exp(-k_2t)$, donde **g₁** y **g₂** son coeficientes electroquímicos que dependen de los parámetros.

Pese a su carácter eminentemente especulativo, este modelo teórico produce un ajuste excelente en términos de coeficiente de correlación con los datos experimentales tal como se muestra en la Figura 5.1.40 cuando se utilizan $k_1=0,010 \text{ año}^{-1}$ y $k_2=0,0145 \text{ año}^{-1}$, respectivamente, para ambos conjuntos de datos electroquímicos independientes. Por otra parte, la edad aparente de C_{1bulk} y C_{2bulk} , estimadas a partir de las representaciones de $i_p(I)/i_p(II)$ y I_{cat} en función del tiempo es muy similar. Estos resultados sugieren que la metodología descrita es potencialmente útil para relacionar materiales a base de Hb y establecer diferencias en las condiciones de envejecimiento sufrido por diferentes objetos.

Sin embargo, para una completa validación, este método debe ser probado en un conjunto más amplio de muestras que cubra un intervalo de tiempo mayor.

La metodología propuesta puede ampliarse a otros materiales proteicos y otros tipos de muestras que contengan sangre, como, por ejemplo, pinturas murales prehistóricas huesos y otros materiales arqueológicos, así como adaptarse a campos relacionados, como la ciencia forense.

5.1.3.3 Sumario de materiales identificados

En la Tabla 5.1.22 se hace una síntesis de los materiales identificados en el conjunto de muestras analizadas.

Tabla 5.1.22.- Sumario de materiales identificados

| Muestra | Localización | Datación | Capa | Descripción | Productos de alteración |
|----------------------------|------------------------------|-----------------|-------------|---|---|
| V | Viga en Palacio Principal | 1829 | VD | Estratos pictóricos: lámina de oro, "bol" de minio y bermellón aglutinados con aceite de tung Preparación: tierras naturales aglutinadas con sangre animal | Oxalatos de calcio |
| | | | VR | Estratos pictóricos: "bol" de minio y bermellón aglutinados con aceite de tung Preparación: tierras naturales aglutinadas con sangre animal | |
| C | Columna en Palacio Principal | 1958 | C1 (1-3) | Estrato pictórico: azul ultramar aglutinado con aceite de tung Imprimación: litopón aglutinado con aceite de tung Preparación: carbonato de calcio aglutinado con sangre animal | Sulfato de calcio Oxalatos de calcio Acidos grasos libres Jabones de calcio |
| | | 1829 | C2 (4-5) | Preparación/capa pictórica: restos de una posible capa de protección y tierra natural aglutinada con sangre animal | |
| Serie de muestras T | Techumbre en Escenario | 1958 | T1 | Estrato pictórico: azul ultramar (TB), amarillo de cromo y azul ultramar (TG), litopón (TW), lámina de oro, amarillo de cromo y litopón (TD), rojo óxido de | Sulfato de calcio Oxalatos de calcio y plomo (mono y dihidrato) Acidos grasos libres Jabones de calcio |

5.1. Caracterización Químico-Analítica de Las Policromías

| | | | | | |
|----------|----------------------------|------|----|---|--|
| | | | | hierro (TR). Todos ellos aglutinados con aceite de tung | Sales solubles (cloruros y sulfatos alcalinos, etc.) |
| | | | T2 | Imprimación: litopón aglutinado con aceite de tung | |
| | | | T3 | Preparación superior: carbonato de calcio aglutinada con sangre animal | |
| | | | T4 | Preparación inferior: carbonato de calcio aglutinada con sangre animal | |
| P | Puerta en Acceso Principal | 1958 | P1 | Parafinas Estrato pictórico: azul ultramar aglutinado con aceite de tung | Oxalatos de calcio |
| | | | P2 | Preparación: carbonato de calcio aglutinado con sangre animal | |

5.1.4. Bibliografía

- AITKEN, M. J. (ed.) 1990. *Science-Based Dating in Archaeology*, New York: Longman.
- AZÉMARD, C. 2014. *Photodégradation des résines naturelles: Application au domaine artistique*. Thèse Doctorat, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse. .
- BADA, J. L. H., P.M. 1975. Amino acid racemization dating of fossil bones. *World Archaeology* . 7, 160-173.
- BLÄNSDORF, C. E., ERWIN; PETZET, MICHAEL 1999. Archaeology and Art History. in *The Terracotta Army of the First Chinese Emperor*, Pp. 30-143.
- BONADUCE, I. B., C.; DIETEMANN, P.; COLOMBINI, M. P. 2008. The binding media of the polychromy of Qin Shihuang's Terracotta Army. *Journal of Cultural Heritage* 9, 103-108.
- BOON, J. P., SL; VAN DEN BRINK, OF; DUURSMA, MC; RAINFORD, D 1996. Molecular aspects of mobile and stationary phases in aged tempera and oil paint films. In: BAKKENIST, T. H., R; DUBOIS, H (ed.) *Early Italian Paintings Techniques and Analysis*. Limburg Conservation Institute,.
- BYLER, D., SUSI H. 1986. Examination of the Secondary Structure of Proteins by Deconvolved FTIR Spectra. *Biopolymers*. , 25, 469-487.
- CAO, N. Y., X.; FU, Y. 2009. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. 2009; . *Food Hydrocolloids*, 23, 729-735.
- CARIATI, F. R., L; TONIOLO, L; POZZI, A 2000. Calcium Oxalate Films on Stone Surfaces: Experimental Assessment of the Chemical Formation. *Studies in Conservation*, 45, 180-188.
- CAZALENS, G. V., M 1987. Additives for blood-based adjuvants for mortar and concrete-contg. organic base and methyl gP.. e. g. methyl-isothiazolinone. [P] *Frace*, 11-27.

- COATES, J. 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: MEYERS, R. A. (ed.) *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.,
- COLOMBINI, M. M., F; MENICAGLI, E; FUOCO R; GIACOMELLI, A. 2000. GC-MS characterization of proteinaceous and lipid binders in UV aged polychrome artifacts. *Microchem J*, 67, 291-300
- CHANG, J. J. 2010. *Raman studies of the pigments in ancient wall paintings and dye*. Doctor, Changchun Jilin University.
- CHEN, H. 2004a. *The study on the nature of traditional ash used on brick building*. Master, National Yunlin University of Science and Technology.
- CHEN, J. 2004b. *The study on the relationship between monuments mortar of proportion and strength*. Master, National Cheng Kung University.
- CHEN, S. H. (ed.) 2004c. *Long Shan T'ing Pai-Lukang Long Shan Shí, Lukang (Taiwan)*: Taller de Historia Lushuei, Lukang.
- CHENG, G. D. L., Z.X.; MAO, X.F. 2004a. Determination of proteins in the wall painting pigments of Dunhuang with eriochrome black T as a probe of resonance light scattering. *Chin J Speetr Lab*, 21, 240-243.
- CHENG, G. L., Z.; MAO, X. 2004b. Determination of proteins in the wall painting pigments of Dunhuang with eriochrome black T as a probe of resonance light scattering. *Chin J Speetr Lab* 21, 240-243.
- CHOI, M. K., A.; LEE, W.Y. 2005. Amperometric glucose biosensor based on sol-gel-derived metal oxide/Nafion composite films. *Anal Chim. Acta*, 537, 179-187.
- CHOISNARD, L. F., R.; NEDJAR-ARROUME, N.; LIGNOT, B.; VERCAIGNE-MARKO, D.; KRIER, F.; DHULSTER, P.; GUILLOCHON, D. 2002. Kinetic study of the appearance of an anti-bacterial peptide in the course of bovine haemoglobin peptic hydrolysis. *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 36, , 187-94.

- DERRICK, M. R. S., D.; LANDRY, J. M. (ed.) 1999. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A. Métodos Electroquímicos Aplicados al Análisis Medioambiental. Valencia: Departament de Química Analítica. Available: <http://catcemexsost.webs.upv.es/wp-content/uploads/CONANTONIOPOWER.pdf>. [Accessed 23-05 2015].
- DOMÉNECH-CARBÓ, A. 2010. Electrochemistry for Conservation Science J. Solid State. *Electrochem*, 14.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A. D.-C., M. T.; COSTA, V 2009. Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration. In: SCHOLZ, F. (ed.) *Monographs in Electrochemistry series*. Berlin-Heidelberg: Springer.
- DOMENECH-CARBO, M. C.-C., MJ; DOMENECH-CARBO, A; MATEO-CASTRO, R; GIMENO-ADELANTADO, JV; BOSCH-REIG, F 2001. Analytical study of canvas painting collection from the Basilica de la Virgen de los Desamparados using SEM/EDX, FT-IR, GC and electrochemical techniques. *FRESEN J AN*, 369, 571-575.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A. D. C., M. T.; CAPELO, S.; PASÍES, T.; MARTÍNEZ-LÁZARO, I. 2014. Dating Archaeological Copper/Bronze Artifacts by Using the Voltammetry of Microparticles. *Angewandte Chemie International Edition*
- DOMÉNECH-CARBÓ, A. D. C., M. T.; LEE, Y.; OSETE-CORTINA, L. 2012. Potential Application of Voltammetry of Microparticles for Dating Porcine Blood-based Binding Media used in Taiwanese Architectural Polychromies. *Chemistry. An Asian Journal*, 7, 2268-2273.
- FAN, C. L., G.; ZHU, J.; ZHU, D. 2000a. *Anal. Chim. Acta*, 423, 95.
- FAN, C. H. Z., Y.; LI, G. X.; ZHU, J. Q.; ZHU, D. X. 2000b. *Electroanalysis*, 12, 1156.
- FANG, S. Z., H.; ZHANG, B.; LI, G. 2013. A study of Tung-oil-lime putty—A traditional lime based mortar. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 48, 224-230.

- FOUNDATION, C. H. Available: <http://www.chemheritage.org/research/policy-center/oral-history-program/projects/critical-mass/technology.aspx> [Accessed 23-05 2015].
- FRIEDMAN, I. S., R. L. 1960. A new deting method using obsidian. *Am. Antiquity*, 25, 476-493.
- GAN, X. L., T.; ZHONG, J.; LIU, X. J.; LI, G. X. 2004. *ChemBioChem*, 5, 1686.
- GILLARD, R. O. B., P.; NORMAN, PR.; PHIPPS, DA. 1977. Novel mechanisms in the activation of L-alanine by copper(II). *J Chem Soc Dalton*, 20, 1988-1993.
- GÓMEZ, M. L. (ed.) 2002. *La Restauración Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Madrid: Cuadernos Arte Cátedra. Instituto del Patrimonio Histórico Español
- GOORMAGHTIGH, E. G., R.; BÉNARD, A.; GOLDSZTEIN, A.; RAUSSENS, V. 2009. Protein secondary structure content in solution, films and tissues: Redundancy and complementarity of the information content in circular dichroism transmission and ATR FTIR spectra. *Biochim Biophys Acta* 1794, 1332-1343.
- GRYGAR, T. M., F.; SCHRÖDER, U.; SCHOLZ, F. COLLECT. CZECH. 2002. Electrochemical analysis of solids-review. *Chem. Commun*, 67.
- GUTIÉRREZ, M. C. D., M 2002. Identificación de compuestos volátiles por CG-MS. *BOLETÍN INTEXTER* U.P.C.
- HAN, X., HUANG, W., JIA, J., DONG, S., WANG, E. 2002. Direct electrochemistry of hemoglobin in egg-phosphatidylcholine films and its catalysis to H₂O₂. *Biosens. Bioelectron*, 17, 741-746.
- HE, S. M. C., H. D.; RONG, P.; ZHOU, T.; ZHANG, H. ; ZHANG, B. J. 2014. An exploratory study on the traditional craftsmanship of polychrome Terracotta Warriors and their flaking process” Sciences of conservation and archaeology. *Sciences of conservation and archaeology*, 26, 51-53.
- HERM, C. 1999. Analysis of Painting Materials. In: BLÄNSDORF, C. E., E.; PETZET, M. (ed.) *Monuments&Sites II - The Terracota Army of the first Chinese emperor qin Shihuang / Die Terrakottaarmee des*

Ersten Chinesischen Kaisers. Charenton-le-Pont (France): ICOMOS.

HU, D.-D. L., YU-HU; LI, JUAN, ET AL. 2009. Some scientific information in technical process of colored drawing on Chinese ancient building. *Relics Museol* 6, 435-450.

HU, K. B., CHONGBIN; MA, LINYAN; BAI, KE; LIU, DONGBO; FAN, BINBIN 2013. A study on the painting technique and materials of the murals in the Five Northern Provinces' Assembly Hall, Ziyang, China. *Heritage Science* 2013.

INOUE, H., TAKABE, F., MAENO, Y., IWASA, M. 1989. Identification of fetal hemoglobin in blood stains by high performance liquid chromatography. *Z. Rechtsmed*, 102, 437-444.

JIA, Y. A., AI. 2002. Stopped-flow fluorescence method for the detection of heme degradation products in solutions of chemically modified hemoglobins and peroxide. *Anal Biochem*, 308, 186-188.

JOLY, M. (ed.) 1965. *A Physico-chemical Approach to the Denaturation of Proteins*, New York: Academic Press.

KARPOWICZ, A. 1981. Ageing and deterioration of proteinaceous media. *Stud Conserv.*, 26, 153-160.

LEE, H. C. P., E.M. 2005. Serology. Blood Identification In: PAYNE-JAMES, J. (ed.) *Encyclopedia of Forensic and Legal Medicine*. Elsevier.

LEISSRING, M. A. L., A.; CONDRON, M. M.; TELOW, D. B.; STEIN, R. L.; FARRIS, W.; SELKOE, D. J.; 2003. Kinetics of amyloid beta-protein degradation determined by novel fluorescence- and fluorescence polarization-based assays. *J. Biol. Chem.*, 278, 37314-20.

LI, H.-Y. 2009. Study on the Function of One of Plaster's Materials - Tung Oil Stewing While Adding Tu Zi and Zhang Dan - in Ancient Architecture. *Journal of Cultural Property Conservation*, 9, 37-44.

LI, H. 2005. *The study on the characteristics of traditional mortar materials and the best ratio*. Doctorado, National Cheng Kung University.

- LIN, R. B., M. J.; GREAVES, P. J.; FARMER, J. 1997. Nitrite reduction by myoglobin in surfactant films. *Am. Chem. Soc.*, 119, 12689-12690.
- LIU, H. T., ZQ; LU, ZX; ZHANG, ZL; ZHANG, M; PANG, DW. 2004. Direct electrochemistry and electrocatalysis of heme-proteins entrapped in agarose hydrogel films. *Biosens Bioelectron*, 20, 294-304.
- LOY, T. H. H., B. L. 1992. Blood residue analysis of 90,000-year-old stone tools from Tabun Cave, Israel. *Antiquity*, 66, 24-35.
- LUO, Y.-B. Z., YU-JIE 2013. Investigation of sticky-rice lime mortar of the Horse Stopped Wall in Jiange. *Heritage Science* 2013.
- MAITRA, D. B., J.; ANDREANA, P. R.; ABDULHAMID, I.; DIAMOND, M. P.; SAED, G. M.; PENNATHUR, S. ABU-SOUD, H. M. 2011. Reaction of hemoglobin with HOCl: mechanism of heme destruction and free iron release. *Free Radical Biol. Med.*, 51.
- MAZZEO, R. C., DARINN; CHIAVARI, GIUSEPPE; FABBRI, DANIELE; LING, HE; PRATI, SILVIA 2004. Analytical study of traditional decorative materials and techniques used in Ming Dynasty wooden architecture. The case of the Drum Tower in Xi'an, P.R. of China. *Journal of Cultural Heritage*, 5, 273-283.
- MAZZEO, R. P., S.; QUARANTA, M.; JOSEPH, E.; ET AL. 2008. *Attenuated total reflection micro FTIR characterization of pigment-binder interaction in reconstructed paint films. Anal Bioanal Chem*, 392, 65-76.
- MEILUNAS, R. B., JG; STEINBERG, A. 1990. *Analysis of aged paint binders by FTIR Spectroscopy. Stud Conserv.*, 35, 33-51.
- MILLS, J. S. Y. W. R. 1987. *The Organic Chemistry of Museum Objects. National Gallery Technical Bulletin* Butterworths, London.
- MOINI, M. K., K.; BALLARD, M. 2011. Dating silk by capillary electrophoresis mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83, 7577-7581.
- NADZHAFOVA, O. Z., VN; DROZDOVA, MV; VAZE, A; RUSLING, JF 2004. Heme proteins sequestered in silica sol-gels using surfactants

feature direct electron transfer and peroxidase activity. *Electrochem Commun* 6, 205-209..

NASSAR, A. E. F. W., W. S.; RUSLING, J. F. 1995. ELECTRON-TRANSFER FROM ELECTRODES TO MYOGLOBIN - FACILITATED IN SURFACTANT FILMS AND BLOCKED BY ADSORBED BIOMACROMOLECULES. *Anal. Chem.*, 67, 2386-2392.

NIU, J. J. L., Y. 2002. Reagentless mediated biosensors based on polyelectrolyte and sol-gel derived silica matrix. *Sens. Actuators B*, 82, 250-258.

PANDEY, P. C. U., S.; PATHAK, H. C. 1999. A New Glucose Biosensor Based on Sandwich Configuration of Organically Modified Sol-Gel Glass. *Electroanalysis*, 11, 59-64.

PAULIUKAITE, R. B., C. M. A. 2005. Characterization of novel glucose oxysilane sol-gel electrochemical biosensors with copper hexacyanoferrate mediator. *Electrochim. Acta*, 50, 4973-4980.

PISANO, J. F., JS; PEYTON, MP. 1968. Cross-link in fibrin polymerized by factor 13: epsilon-(gamma-glutamyl)lysine. *Science*, 160, 892-893.

PLATER, M. J. D. S., B.; GELBRICH, T.; HURSTHOUSE, M.B.; HIGGITT, C.L.; SAUNDERS, D.R. 2003. The characterisation of lead fatty acid soaps in "protrusions" in aged traditional oil paint. . *Polyhedron*, 22, 3171-3179.

REGIER LW, T. A. 1956. Freeze-DrIed MHat. IV. Factors Affecting the Rate of De-erioratlon. . *Fd Res*, 21, 630-639.

REICH, S. L., G.; SHALEV, S 2003. Measurement of Corrosion Content of Archaeological Lead Artifacts by Their Meissner Response in the Superconducting State; A New Dating Method. *New J. Phys*, 5, 1-9.

ROBINET, L. Y. C., MC. 2003. *The Characterization of Metal Soaps. Stud Conserv.*, 48, 23-40.

ROUBAL, W. T. T., A L. 1966. Polymerization of proteins induced by free radical lipid peroxidation. *Archs Biochem Biophys*, 113, 150-155.

SAIZ-JIMENEZ, C. 1995. Microbial melanins in stone monuments. *Sci Total Environ*, 167, 273-286.

- SALVADÓ, N. B., S.; NICHOLSON, J; EMERICH, H.; LABRADOR, A.; PRADELL T. 2009. *Identification of reaction compounds in micrometric layers fom gothic paintings using combined SR-XRD and SR-FTIR Talanta*, 79, 419-428.
- SCHÖNEMANN, A. E., HG. 2011. Raman and FTIR microspectroscopic study of the alteration of Chinese tung oil and related drying oils during ageing. *Anal Bioanal Chem*, 400, 1173-1178.
- SCHÖNEMANN, A. E., M. UNGER, A. DELL'MOUR, M. FRENZEL, W. KENNDLER, E. 2008. Historic Consolidants for Wooden Works of Art in Saxony. *Studies in conservation*, 53, 118-130.
- SCHÖNEMANN, A. F., W.; UNGER, A. 2006. An Investigation of the Fatty Acid Composition of New and Aged Tung Oil. *Studies in Conservation*, 51, 99-110.
- SEBEDIO, J. L. Q., J. L. L.; MORIN, O.; VATELE, J. M. Y GRANDGIRARD, A. 1989. Heat treatment of vegetable oils III. GC-MS characterization of cyclic fatty acid monomers in heated sunflower and linseed oils after total hydrogenation. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 66, 704-708.
- SENSABAUGH JUN, G. W. A. K. P. L. 1971. Protein stability in preserved biological remains. I. Survival of biologically active proteins in an 8-year-old sample of dried blood. *Int J Biochem* 2, 545-557.
- SENSABAUGH JUN., G. F. W., A.C. THE LATE KIRK, P.L. 1971. Protein stability in preserved biological remains: II. Modification and aggregation of proteins in an 8-year-old sample of dried blood. *International Journal of Biochemistry*, 2, 558-568.
- SHARMA, V. K., P.P. 2006. Addition polymers from natural oils-A review. *Prog. Polym. Sci.*, 31, 983-1008.
- SI, Y. J., H.E.; WANG, B. 2013. Raman Microspectroscopic Analysis of Polychrome Wooden Artifact from the Astana of the Tang Dynasty, Xinjian, China. *Spectroscopy And Spectral Analysis* 33, 2607-2610.
- SMITH, G. G., WILLIAMS, K.M., WONNACOTT, D.M. 1978. Factors affecting the rate of racemization of amino acids and their significance to geochronology. *J. Org. Chem.*, 43, 1-5.

- SU, B. M. T., S.; HU, Z.D. 2005. HPLC analysis of binding medium of pigments of wallpainting at Kizil Grottoes. *]] Dunhuang Res., 92, 57-61.*
- SUN, W. Z., Z.; JIAO, K. 2008. *Anal. Lett, 41, 2819.*
- TAPPEL, A. 1955. Studies of the mechanism of vitamin E action. III. In vitro copolymerization of oxidized fats with protein. *Arch Biochem Biophys, 54, 266-280.*
- THIEME, C. E., E. 1999. On the Polychromy of the Terracotta Army. In: BLÄNSDORF, C. E., E.; PETZET, M. (ed.) *Monuments&Sites II - The Terracotta Army of the first Chinese emperor qin Shihuang / Die errakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers.* Charenton-le-Pont (France): ICOMOS.
- VAN DER WEERD, J. V. L., A.; BOON, J.J. 2005. *FTIR studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil. Stud. Conserv., 50, 3-22.*
- WANG, J. X. L., M. X.; SHI, Z. J.; LI, N. Q.; GU, Z. N. 2002. *Anal. Chem., 74, 1993.*
- WANG, Q. L., G.; YANG, B. 2004. Myoglobin/Sol-Gel Film Modified Electrode: Direct Electrochemistry and Electrochemical Catalysis. *Langmuir, 20, 1342-1347.*
- WANG, Y. P., GW. 2010. Structure characterization of films from drying oils cured under infrared light. *Journal of Applied Polymer Science, 115, 2565-2572.*
- WEHMILLER, J. F. H., P. E. 1971. Racemization of amino acids in marine sediments. *Science, 173, 907-911.*
- WIM, F. J., S.; STEVEN, S. ET AL.. 2009. Identification of protein binders in works of art by high-performance liquid chromatography-diode array detector analysis of their tryptic digests. *Anal Bioanal Chem., 393, 1991-1999.*
- YANG, F. W. Z., B.J.; ZENG, Y.Y. 2008. Exploratory research on the scientific nature and application of traditional sticky rice. *]] Mortar Palace Museum 5, 105 — 114.*
- YANG, W. Z., X.; ZHENG, N.; LI, X.; YUAN, Z. 2011. Electrochemical biosensors utilizing the electron transfer of hemoglobin

immobilized on cobalt-substituted ferrite nanoparticles-chitosan film. *Electrochimica Acta*, 56, 6588-6592.

- YUAN, Z. 1999. Hairstyles, Armour and Clothing of the Terracotta Army. In: BLÄNSDORF, C. E., E.; PETZET, M. (ed.) *Monuments&Sites II - The Terracota Army of the first Chinese emperor qin Shihuang / Die Terrakottaarmee des Ersten Chinesischen Kaisers*. Charenton-le-Pont (France): ICOMOS.
- ZHANG, K., B; ZHANG, J.; FANG, S. Q. 2013. The application history and scientific nature of blood-based materials in traditional Chinese mortar. *Sciences of conservation and archaeology*, 25, 94-102. .
- ZHANG, L. J., X; WANG, E; DONG, S 2005. Attachment of gold nanoparticles to glassy carbon electrode and its application for the direct electrochemistry and electrocatalytic behavior of hemoglobin. *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 337-345.
- ZHAO, P. L., G.; ZHANG, Y. 2013. Properties and Mechanism of Tung Oil - Lime Traditional Mortar. *Journal of the chinese ceramic society*, 41, 1105-1110.
- ZHENG, N. Z., X.; YANG, W.; LI, X.; YUAN, Z. 2009. *Talanta*, 79, 780.
- ZHOU, W. H. 2009. *Analytical Studies on making techniques and plaster materials used in painting and colored drawing of ancient wooden architectural buildings*. Doctorado, Northwest University.

5.2. ESTADO DE CONSERVACIÓN DE LAS POLICROMÍAS

La policromía arquitectónica de los templos taiwaneses es, a nivel compositivo y técnico, similar a los retablos, o esculturas europeas integradas por múltiples capas decorativas. Por este motivo, es de esperar que los daños que exhiban sean muy similares a éstos que habitualmente se observan en retablos y escultura policroma. En esta sección se describen los daños y alteraciones más importantes identificados en el conjunto de policromías del templo Longshan.

5.2.1. Descripción de alteraciones

5.2.1.1. Agrietamientos y formación de redes de craquelados

La madera es un material higroscópico y ortotrópico, por lo que sus propiedades mecánicas cambian según la dirección de sus tres ejes perpendiculares (longitudinal, tangencial y radial). La orientación angular de las fibras de madera constituye la causa fundamental de la anisotropía en la madera provocando cambios estructurales y en el valor del módulo elástico [Mascia 2003].

La madera es dimensionalmente estable cuando adquiere la humedad necesaria para saturar sus fibras. Sin embargo, si se modifica el punto de saturación, bien por la pérdida o por la ganancia de humedad, se produce un cambio dimensional [Hoadley 1994] creando tensiones en la madera. Si la variación de HR está dentro del intervalo entre 30% y 70% hay pocos cambios dimensionales. Más allá de este rango el cambio dimensional provocado por la variación de la HR puede generar tensiones significativas en las capas de policromía, menos flexibles, causando su agrietamiento. Cuando la madera se dilata por el aumento de HR, las grietas se forman en dirección paralela a la veta de la madera (longitudinalmente). El agrietamiento por contracción provoca grietas en sentido

perpendicular a la dirección de las fibras de madera (“transversal a la veta”) [Mecklenburg *et al.* 1998].

El clima de Taiwán se caracteriza por las bajas fluctuaciones de temperatura con medias anuales de temperatura máxima de 30°C y de temperatura mínima entre 12 y 17°C [cwb.gov.tw]. Sin embargo la HR experimenta variaciones estacionales significativas superando el 70% de HR en la estación húmeda de los monzones entre abril y mayo. Estas fluctuaciones van a influir considerablemente en el estado de conservación de las policromías del templo. Estos efectos son claramente visibles en todo el conjunto de vigas de madera de los artesonados del templo Longshan (Figura 5.2.1) y en los entrablamientos (Figura 5.2.2) de las puertas.



Figura 5.2.1.- Zona de la techumbre en el Escenario aquejada de grietas. Las líneas negras muestran la dirección del agrietamiento de la policromía que transcurre paralela a la veta de la madera. Las líneas rojas muestran el agrietamiento en sentido “transversal a la veta”.



Figura 5.2.2.- Detalle ampliado de zona con red de craquelados formada por la intersección de las dos direcciones de agrietamiento longitudinal y transversal.

5.2.1.2. Tensiones estructurales entre los estratos de policromía

Las oscilaciones de HR y temperatura pueden ocasionar también tensiones entre las diferentes capas de policromía que, a su vez, producen microcambios dimensionales de cada capa que afectan al conjunto estructural [Mecklenburg *et al.* 1998]. Se sabe que las capas de preparación a base de yeso con aglutinante proteico son poco flexibles y muy susceptibles a la deformación provocada por los cambios dimensionales de soportes con gran capacidad higroscópica, como la madera. Ello hace que estas capas, con facilidad, se desprendan del soporte [Mecklenburg 2007]. En cambio, las pinturas aglutinadas con aceites secantes, como el de tung, son más flexibles y más tenaces a la deformación por lo que, en general, suelen

conservarse mejor. Este comportamiento diferencial ha sido observado en el templo Longshan. La Figura 5. 2.3 muestra una zona de policromías en muy buen estado debido a que la película pictórica, ejecutada con aceite de tung, se aplicó directamente sobre el soporte de madera sin intermediación de estratos preparatorios.



Figura 5.2.3.- Policromía realizada con aceite de tung y pintada directamente sobre la madera. Presenta un estado de conservación mejor que las policromías con capas de preparaciones.

Una de las problemáticas que más frecuentemente ha sido observada en el conjunto de policromías del templo Longshan es mostrada en las Figuras 5.2.4 y 5.2.5 donde se aprecia cómo el conjunto de capas pictóricas se ha desprendido total o parcialmente del soporte de madera dando lugar a grandes lagunas o faltantes y a descamaciones y desprendimientos de gran tamaño.



Figura 5.2.4.- Policromía con descamaciones y desprendimiento total o parcial del soporte de madera dando lugar a lagunas o faltantes de gran tamaño.



Figura 5.2.5.- Detalle de la anterior.

Generalmente, las policromías arquitectónicas asiáticas están compuestas por una película pictórica, una imprimación y múltiples capas de preparación. A menudo, se añadía fibras y/o tela de lino [Du 1984; Lu 2010] como en el caso de algunas partes del templo Longshan en las que una fina trama de tejido aparece aplicada sobre la madera del soporte. En este caso se observa cómo el conjunto de tela y capas de policromía se ha desprendido parcialmente del soporte de madera (Figura 5.2.6).



Figura 5.2.6.- Detalle de desprendimiento de la tela de lino aplicada entre el soporte de madera y las capas de policromía.

Otra de las patologías reconocidas en múltiples zonas del templo es la pérdida o separación de la capa pictórica y de imprimación, ejecutadas con aceite de tung de las capas más internas de preparación realizadas con sangre porcina (Figuras 5.2.7, 5.2.8 y 5.2.9).

Estas patologías, por consiguiente, van a requerir un tratamiento de consolidación/adhesión que va a ser el principal objeto de estudio del presente proyecto de tesis doctoral.



Figura 5.2.7.- Separación de la capa pictórica respecto de la preparación en la clave del Escenario.



Figura 5.2.8.- Viga en Palacio Principal.



Figura 5.2.9.- Detalle de la viga en Figura 5.2.8.

5.2.1.3. Efecto de los agentes medioambientales y antropogénicos

Es importante tener en cuenta la situación geográfica de Taiwán ya que, según el estudio del Centro Sismológico, en la isla sucede un promedio anual de 16,000 terremotos [scweb.cwb.gov.tw; earth.sinica.edu.tw]. De modo que la estructura arquitectónica del templo puede encontrarse bajo constante amenaza sísmica que podría causar posibles fisuras e incluso el desprendimiento de estas policromías.

Las policromías de las puertas de la Entrada principal y algunas zonas del Escenario y de las vigas del Palacio principal presentan un mal estado de conservación debido al gran uso del templo por la gran devoción de los fieles a la Diosa de la Misericordia. La gran afluencia de visitantes produce la erosión mecánica de las pinturas, principalmente en su parte baja, como se puede apreciar en la Figura 5.2.10. Además la constante exposición a la luz solar no solamente ha causado la decoloración de las pinturas, sino también la pérdida de humedad tanto en la policromía como en el soporte (Figura 5.2.11). Todos estos efectos han provocado un gran deterioro de esta parte de decoración arquitectónica (Figura 5.2.12). Las temperaturas en el verano bastante elevadas en combinación con la HR también elevada a la que está sometida la isla de Taiwán y, en particular, la población de Lukang situada en las inmediaciones de la costa occidental, es causa probable de crecimiento de microorganismos (hongos, bacterias, algas) si bien no se han detectado alteraciones significativas asociadas a biodeterioro. Esto se atribuye a las propiedades inhibitorias del aceite de tung con el que se aglutina la película pictórica de las policromías (ver sección 5.1.3.2), las cuales se han demostrado en un reciente estudio [Humar y Lesar, 2013].

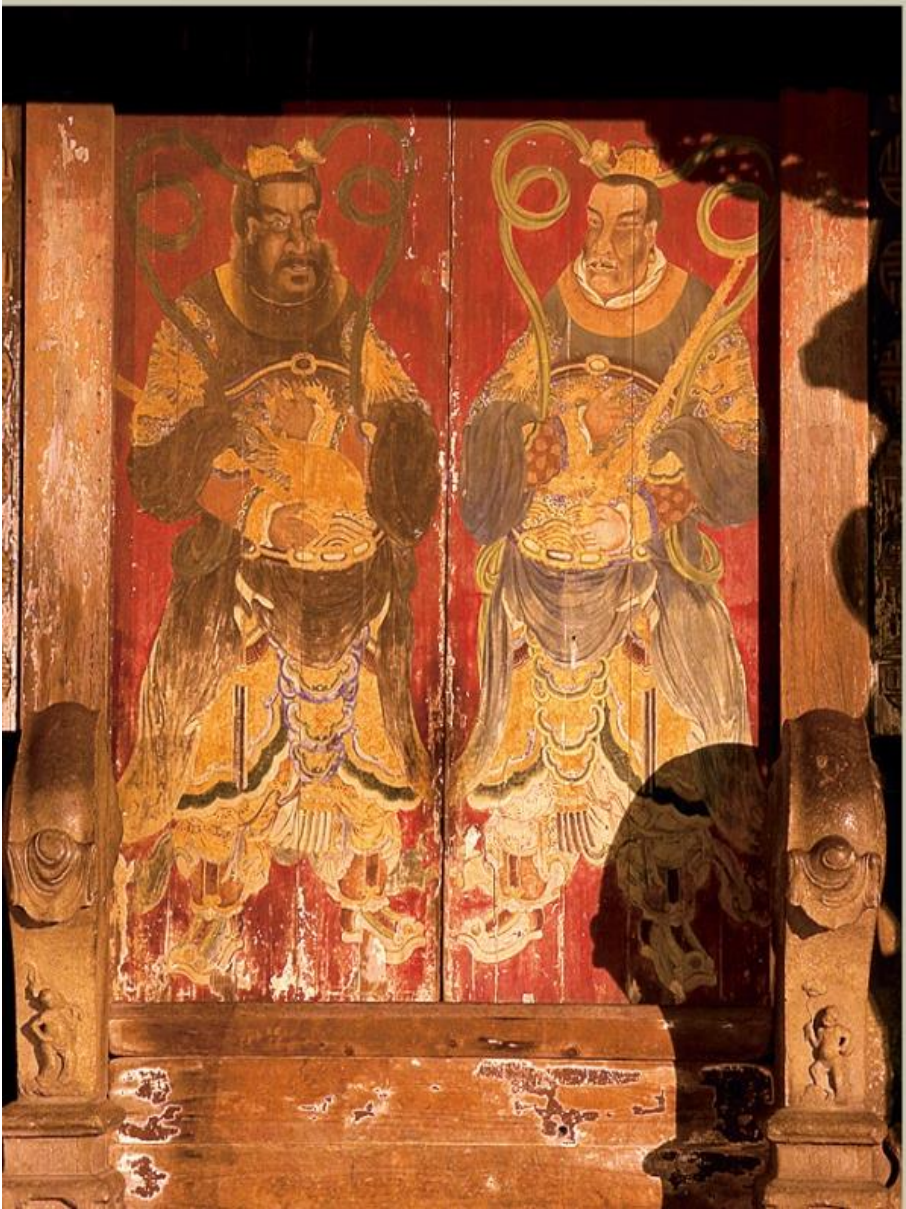


Figura 5.2.10.- Puertas de acceso expuestas a irradiación solar intensa.



Figura 5.2.11.- Deterioro en la parte inferior y cantos de una de las puertas de entrada, con grandes pérdidas de materiales. También se observan grietas y separaciones.



Figura 5.2.12.- Detalle de la Figura 5.2.11.

5.2.2 Sumario de alteraciones identificadas en las policromías del templo Longshan

Las Tablas 5.2.1-5.2.3 resumen el conjunto de alteraciones más relevantes identificadas en las policromías del templo y la extensión alcanzada en cada uno de los elementos arquitectónicos del complejo religioso.

Tabla 5.2.1.- Alteraciones más relevantes identificadas en el Palacio Principal del templo Longshan.

| Localización | Elemento arquitectónico | Tipo de alteración | Intensidad* | Superficie afectada (%) |
|-------------------|-------------------------|--|-------------|-------------------------|
| Palacio Principal | Viga | Agrietamiento y red de craquelados | ++ | 30 |
| | | Desprendimiento de la policromía | + | 10 |
| | | Desprendimiento de la película pictórica | + | 5 |
| | | Decoloración | + | 5 |
| | | Erosión mecánica | - | 0 |
| | | Biodeterioro | - | 0 |
| | Columnas | Agrietamiento y red de craquelados | + | 10 |
| | | Desprendimiento de la policromía | + | 5 |
| | | Desprendimiento de la película pictórica | + | 5 |
| | | Decoloración | - | 0 |
| | | Erosión mecánica | + | 5 |
| | | Biodeterioro | - | 0 |

* Clave: muy intensa (+++), moderada (++) , débil (+)

Tabla 5.2.2.- Alteraciones más relevantes identificadas en el Escenario del templo Longshan.

| Localización | Elemento arquitectónico | Tipo de alteración | Intensidad* | Superficie afectada (%) |
|--------------|-------------------------|--|-------------|-------------------------|
| Escenario | Vigas en techumbre | Agrietamiento y red de craquelados | +++ | 90 |
| | | Desprendimiento de la policromía | +++ | 30 |
| | | Desprendimiento de la película pictórica | +++ | 40 |
| | | Decoloración | ++ | 60 |
| | | Erosión mecánica | - | 0 |
| | | Biodeterioro | - | 0 |
| | Columnas | Agrietamiento y red de craquelados | ++ | 70 |
| | | Desprendimiento de la policromía | ++ | 20 |
| | | Desprendimiento de la película pictórica | ++ | 40 |
| | | Decoloración | ++ | 60 |
| | | Erosión mecánica | ++ | 30 |
| | | Biodeterioro | - | 0 |

* Clave: muy intensa (+++), moderada (++), débil (+)

Tabla 5.2.3.- Alteraciones más relevantes identificadas en la Entrada Principal del templo Longshan.

| Localización | Elemento arquitectónico | Tipo de alteración | Intensidad* | Superficie afectada (%) |
|--------------------------|-------------------------|--|-------------|-------------------------|
| Entrada Principal | Puertas | Agrietamiento y red de craquelados | +++ | 90 |
| | | Desprendimiento de la policromía | +++ | 30 |
| | | Desprendimiento de la película pictórica | +++ | 40 |
| | | Decoloración | +++ | 85 |
| | | Erosión mecánica | ++ | 30 |
| | | Biodeterioro | - | 0 |

* Clave: muy intensa (+++), moderada (++), débil (+)

5.2.3. Bibliografía

- BUREAU, C. W. Available: <http://www.cwb.gov.tw/eng/index.htm> [Accessed 2-07 2015].
- CENTER, C. W. B. S. Available: <http://scweb.cwb.gov.tw/Default.aspx?loc=en> [Accessed 25/06/2015].
- DU, X. Z. (ed.) 1984. *The restoring techniques of historical Chinese buildings*, Taipei: Danqing Book Company Limited.
- HOADLEY, R. B. 1994. Wood as a Physical Surface for Paint Application. In: INSTITUTE, T. G. C. (ed.) *Painted Wood: History and Conservation*. Symposium Organized by the Wooden Artifacts Group of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works ed. Williamsburg, Virginia. .
- HUMAR, M. Y. L., B. 2013. Efficacy of linseed- and tung-oil-treated wood against wood-decay fungus and water uptake. *Int. Biodeter. Biodegrad*, 85, 223-227.
- LU, H. L. (ed.) 2010. *Arquitectura antigua de China - Técnica de policromía* Peijing: Industria de la construcción china.
- MASCIA, T. N. 2003. Concerning the elastic orthotropic model applied to wood elastic properties. Modelo elástico ortotrópico aplicado a la madera. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 5, 3-19.
- MECKLENBURG, M. F. 2007a. Determining the Acceptable Ranges of Relative Humidity And Temperature in Museums and Galleries. *Museum Conservation Institute* 58.
- MECKLENBURG, M. F. 2007b. Micro Climates and Moisture Induced Damage to Paintings. *Conference on Micro Climates in Museums*. Copenhagen.
- MECKLENBURG, M. F., TUMOSA, C.S., ERHARDT, D. 1998. Structural response of painted wood surfaces to changes in ambient relative humidity. In: HOWLETT, V. D. F. C. (ed.) *Painted Wood: History and Conservation*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

MECKLENBURG, M. F. T., C. S.; MCCORMICK-GOODHART, M. H. 1995. A General Model Relating Externally Applied Forces to Environmentally Induced Stresses in Materials. . In: VANDIVER, P. D., J.R.; GALVAN MADRID, J.L.; FREESTONE, I.C.; WHEELER, G.S. (ed.) *Symposium – Materials Issues in Art and Archaeology IV* MRS Proceedings.

SCIENCES, A. S. I. O. E. Available:
http://www.earth.sinica.edu.tw/~smdmc/recent/2002/eq2002_rpt.pdf [Accessed 25/06/2015].

5.3. SELECCIÓN DEL TRATAMIENTO DE ADHESIÓN-CONSOLIDACIÓN

5.3.1. Consideraciones preliminares

A lo largo de los siglos se han utilizado diversos materiales como adhesivos y consolidantes en la conservación de los bienes culturales pictóricos tales como pintura sobre lienzo, escultura policromada, o en nuestro caso, la policromía sobre madera. El objeto de este tipo de intervenciones es restablecer la cohesión perdida entre capas de pinturas frágiles o entre éstas y el soporte degradado, restituyendo la estabilidad perdida a la obra de arte [Martín-Rey 2011-2012; Berger 1972].

Los materiales que componen la policromía tradicional en Taiwán, como ya se ha descrito en la sección 4.4 y 5.1, son muy diversos y además presentan problemas de diferente naturaleza [ver sección 5.2.] que requieren la aplicación de tratamientos de adhesión y consolidación adecuados para cada caso [Thornton 2005].

En la actualidad, existe a disposición del restaurador una gran variedad de productos naturales, artificiales y sintéticos cuya aplicación en tratamientos de intervención de obra pictórica depende de múltiples factores. Por una parte, las propiedades adherentes/consolidantes que se ponen de manifiesto durante el tratamiento y seguidamente, las posteriores propiedades mecánicas (resistencia mecánica, flexibilidad), ópticas (brillo y opacidad) e hídricas (permeabilidad al vapor de agua y otros gases) una vez el adhesivo/consolidante ha sido aplicado. A ellas hay que sumar otros aspectos tales como toxicidad, impacto medioambiental, coste económico y disponibilidad.

Desde hace unas décadas la sensibilización de la sociedad taiwanesa hacia las prácticas basadas en un concepto de sostenibilidad y respeto al medio ambiente se ha incrementado notablemente, de modo que las actuales corrientes en intervención

de patrimonio en este país son un fiel reflejo de esta tendencia general de su sociedad y, probablemente, se hallan arraigadas en esta ancestral cultura basada en un profundo respeto al medio natural y en hábitos de vida en armonía y estrecho contacto con la naturaleza.

En este contexto se plantea el presente estudio dirigido a establecer tratamientos de adhesión/consolidación específicos para los diferentes problemas que aquejan a las policromías del templo Longshan. Una vez caracterizados los materiales y la técnica de ejecución artística así como las patologías que aquejan las policromías del templo, en esta sección se presenta una serie de formulaciones adhesivas y consolidantes aptas para ser aplicadas en cada problemática concreta. Los materiales de restauración propuestos, basados en productos naturales, han sido diseñados, en sintonía con la actual tendencia de la sociedad taiwanesa, bajo las premisas de efectividad, compatibilidad con los materiales que conforman las policromías del templo, baja toxicidad y mínimo impacto medioambiental.

5.3.2. Antecedentes

Como se ha explicado en los capítulos anteriores, en Taiwán no ha existido la práctica de la conservación de los templos ni de sus decoraciones policromas deterioradas. Esto en parte ha sido debido a la influencia del pensamiento filosófico budista en el que se asume para todas las cosas un ciclo vital que abarca desde el nacimiento o creación hasta la decadencia y la muerte. De este modo, hasta hace una década, la intervención más común era volver a decorar nuevamente cuando las policromías estaban en mal estado. Actualmente, bajo la influencia de la cultura occidental, cada vez se otorga más importancia a la conservación y restauración de estos revestimientos arquitectónicos para lo cual, en general, se utilizan los materiales y técnicas occidentales. Un caso excepcional lo constituyen las lacas para cuya restauración se utiliza preferiblemente materiales y técnicas similares a los que se usaron

en la manufactura del objeto (Kitamura 1988; Yamashita 2009). Según los estudios de Schellmann (2012), lo más habitual era aplicar la laca pura o diluida en disolventes de tipo hidrocarburo para favorecer su penetración. Sin embargo, en la bibliografía se encuentran diversos estudios sobre lacas de origen chino que contienen materiales proteicos como aglutinante (Miklin-Kniefacz 1999; Heginbotham *et al.* 2008; Schellmann 2012). También es frecuente mezclar la laca con pasta de harina de trigo (*shofu nori*), pasta de arroz o cola japonesa (cola de piel, *nikawa*). Todos estos materiales serían posibles adhesivos/consolidantes de objetos lacados exhibiendo daños. También hay otro tipo de adhesivo tradicional de tipo polisacárido, el *funori* ampliamente utilizado en labores de restauración (Kitamura 1988; Yamashita 2009).

Paralelamente, se ha propuesto el uso de resinas sintéticas para la restauración de lacas. Lu *et al.* (2003) han utilizado el polietilenglicol disuelto en etanol y resina acrílica Paraloid B72 disuelta en acetona para consolidar las lacas.

En la consolidación de pintura mural Fan *et al.* (2002) proponen las emulsiones de acetato de polivinilo y el ácido poliacrílico para la restauración de las pinturas murales de Mogao (China).

En la bibliografía pueden ser encontrados también trabajos que describen intervenciones en escultura policromada. Zhang *et al.* (2012) utilizaron Primal AC33 (emulsión acrílica) y polietilenglicol (PEG200) para la consolidación de la policromía de una figura (arquero arrodillado) del "Ejército de Terracota " del complejo funerario del emperador Qin Shihuangdi (259-210 a. C.). Fan *et al.* (2006) utilizan compuestos fluorurados en la restauración de las policromías de las figuras de arcilla de la dinastía Han del Oeste.

Concretándonos a los objetos de madera policromada, Yamasaki y Nishikawa recomendaron el uso de 15-20% de butiral de polivinilo (PVB) en alcohol etílico o butílico para adherir capas pictóricas finas desprendidas mientras que para consolidar las capas

de preparación de base proteica aconsejan rebajar la concentración hasta un 5-10%. Los polímeros acrílicos y de PVOH dan buen resultado en la consolidación de fisuras y delaminaciones de todo tipo (Yamasaki 1957; Riederer 1979), mientras que los adhesivos de tipo acetato de polivinilo (PVAc), resinas epoxy e isocianatos son aplicados puntualmente.

Más escasos son los trabajos en los que se utilizan productos de origen natural en la consolidación de policromías. Destacaremos la utilización de la cola Japonesa preparada a partir de la piel de animales para la adhesión/consolidación de las capas de preparación de base proteica de madera policromada [Schellmann 2012; Murose 2001; Kitamura 2009].

5.3.3. Adhesión y consolidación

Los principios de la adhesión que se van a describir en las siguientes secciones son de aplicación tanto al caso de la adhesión de un material polimérico a una superficie pictórica como en el caso de un polímero aplicado para consolidar un estrato pictórico que ha perdido la cohesión.

La adhesividad puede definirse como la capacidad de un revestimiento de permanecer unido a un sustrato. El término se refiere a la interacción, esto es, el conjunto de fuerzas de atracción entre dos superficies, cuando éstas están en contacto, que permite una unión resistente a la separación [Martín-Rey 2011-2012].

La consolidación de un material o sustrato que ha perdido la cohesión se define como la acción de aplicar un producto con propiedades cohesionadoras, adhesivas o aglutinantes para devolverle la cohesión y, de este modo, restituir sus propiedades físico-químicas.

5.3.3.1. Mecanismos generales de adhesión

Se han propuesto diversas teorías y modelos para explicar cómo se produce el fenómeno de la adhesión entre dos materiales (en nuestro caso entre un polímero con propiedades adhesivas/consolidantes y los estratos pictóricos desprendidos), si bien es muy probable que, en la práctica, sea una combinación de estos mecanismos la que proporcione las propiedades adhesivas.

Destacaremos [Horie, 2010]:

- *Teoría de la difusión.* Supone que el líquido aplicado para unir dos superficies, difunde a través de la segunda una vez se ha anclado a la primera superficie, formando un puente entre las dos.
- *Teoría electrostática.* Considera al sustrato y al adhesivo como placas de un condensador.
- *Teoría de absorción física.* Se debe a las fuerzas de van der Waals existentes entre el sustrato y el adhesivo.
- *Teoría de absorción química.* Se refiere a las atracciones químicas de tipo secundario existentes entre el sustrato y el adhesivo, según sea su naturaleza, el enlace covalente, enlace por puente de hidrógeno, dipolo-dipolo.
- *Modelo de las microburbujas.* Establece que se forman microburbujas que actúan como ventosas multiplicando el esfuerzo necesario para separar los dos materiales.

5.3.3.2 Factores determinantes de una buena adhesión

Energía superficial

La energía superficial de un material viene determinada por la fuerza de las interacciones que se establecen a escala

submicroscópica entre dicho material y el adhesivo/consolidante. Estas interacciones, de modo general, incluyen enlaces por puente de hidrógeno, fuerzas de dispersión o Van der Waals, fuerzas dipolares y enlaces covalentes. Cuanto más similares en naturaleza e intensidad sean las interacciones que es capaz de establecer un adhesivo a aquellas que existen en el sustrato, mayor será la fuerza adhesiva. Es por ello que la fuerza adhesiva está estrechamente relacionada con la estructura del adhesivo. En la mayoría de casos se trata de sustancias poliméricas con un determinado tipo de grupos funcionales afines al sustrato. En general, la adhesividad aumenta con el número de grupos polares y con el tamaño de la molécula. También, como norma general, las moléculas ramificadas tienen mejor adhesividad que las lineales [Gómez 2002].

Por otra parte, la mayor o menor capacidad para establecer interacciones de todo tipo, dependiendo de la afinidad con el sustrato, determinará tanto el mojado del adhesivo en el momento de su aplicación en estado de fluido como su permanencia y estabilidad en el soporte una vez que ha secado (adhesividad).

La capacidad de mojado de un adhesivo aplicado sobre una superficie sólida viene determinada por la tensión superficial del adhesivo y por la afinidad con el tipo de material constituyente de las superficies a unir (intensidad de las fuerzas de atracción intermoleculares establecidas entre ambos) [Horie 2010]. La tensión superficial de un líquido viene determinada por la interacción entre sus moléculas situadas en la superficie libre y las de la fase vapor próximas. La fuerza resultante sobre las moléculas del líquido en su superficie libre actúa como una “película elástica” que contrarresta la tendencia a expandirse del líquido. [Horie 2010] (Figura 5.3.1). La ecuación de Young correlaciona el ángulo de contacto con la tensión superficial de líquido, de la superficie sólida y con la tensión interfacial:

$$\gamma_{LV} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos\theta$$

Donde, γ_{LV} es la energía líquido-vapor (tensión superficial del líquido), γ_{SV} es la energía sólido-vapor (tensión superficial del sólido), γ_{SL} es la energía sólido-líquido (tensión interfacial) y θ es el ángulo de contacto.

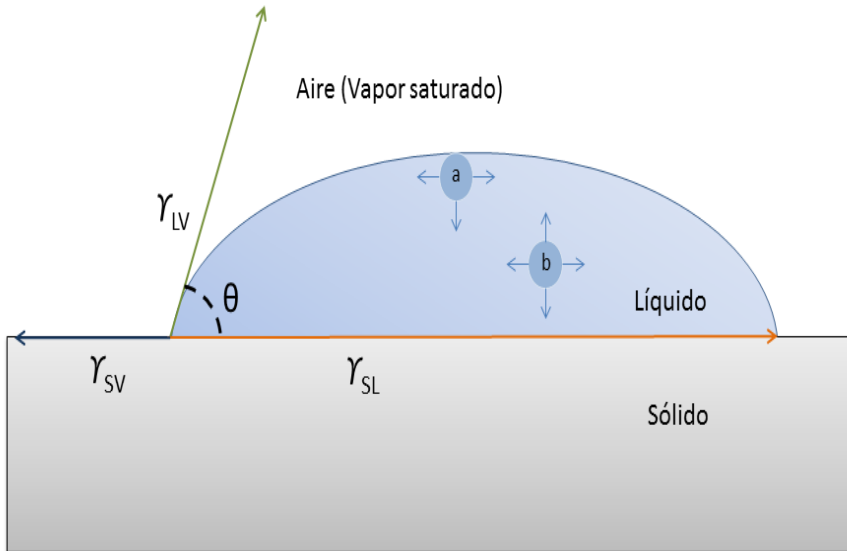


Figura 5.3.1.- Esquematación de la ecuación de Young. a: Molécula en la superficie con fuerza resultante dirigida al interior de la gota. b: Molécula rodeada por otras moléculas. La fuerza resultante es nula.

La capacidad de mojado de un fluido y, en particular, de un adhesivo/consolidante se puede establecer experimentalmente a través de la medición del ángulo de contacto entre la gota de adhesivo y la superficie (Figuras 5.3.2). Este parámetro tiene gran importancia en la formación de la unión adhesiva y su valor debe ser lo más próximo a cero para que se produzca el mayor mojado del sustrato por el adhesivo.

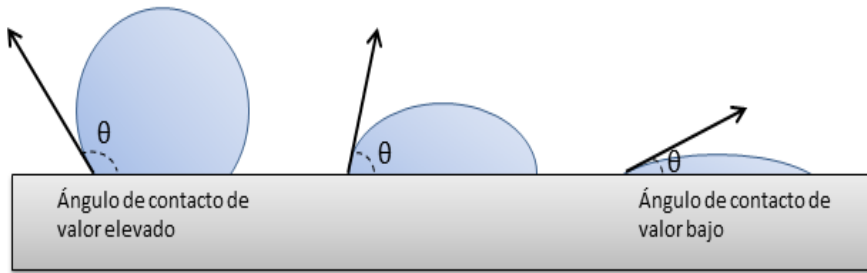


Figura 5.3.2.- Forma de la gota y valor del ángulo de contacto para un líquido con baja capacidad de mojado $\theta > 90^\circ$ (izquierda), capacidad de mojado intermedia (centro) y baja capacidad de mojado $\theta < 90^\circ$ (derecha).

La rugosidad de la superficie sólida

Un adhesivo en estado líquido (fluido) debe poseer la adecuada capacidad de cubrir y adaptarse a las superficies a adherir [Pulker y Perry 1981; Pocius 2002], la cual viene determinada por su capacidad para fluir (viscosidad) y su capacidad para efectuar un adecuado mojado de las superficies a unir (tensión superficial).

La mayor capacidad para fluir de un material corresponde a valores bajos de viscosidad. Aunque la viscosidad es inherente a cada sustancia, una mejor fluidez para un determinado adhesivo se puede lograr modificando la concentración (en el caso de los adhesivos en disolución) o la temperatura del adhesivo.

La rugosidad de la superficie del sustrato condiciona la extensión de la superficie de contacto entre el adhesivo y el sustrato. En general, la adaptación a una superficie rugosa de un adhesivo aumenta con el espesor de la capa de éste aplicada sobre el sustrato. La presencia de suciedad y depósitos superficiales en el sustrato incrementa la rugosidad y dificulta la adhesión.

La velocidad de desplazamiento del adhesivo líquido

La velocidad de desplazamiento del adhesivo líquido es de gran importancia. Esta debe ser lo suficientemente elevada para permitir que el adhesivo/consolidante se extienda por toda la superficie/volumen del sustrato antes de que el adhesivo haya completado la transición de fluido a sólido rígido (secado o endurecimiento). Sobre todo, en el caso de los consolidantes hay que considerar su capacidad para fluir por cuerpos porosos de estructura capilar, que determinará su mayor o menor poder de penetración en dicho material.

La velocidad de penetración de un líquido por un material poroso, como se aprecia en la ecuación de Washburn (Figura 5.3.3), viene determinada no solo por la tensión superficial y la viscosidad del fluido sino por la geometría del poro, el ángulo de contacto y la distancia alcanzada por el fluido en su movimiento capilar.

$$\text{Velocidad de penetración de un líquido en un material poroso} = \sqrt{\frac{\text{Dimensión del poro} \times \text{Tensión superficial} \times \text{Angulo de contacto}}{4 \times \text{Viscosidad} \times \text{Distancia}}}$$

Figura 5.3.3.- Esquema de la ecuación propuesta por Washburn en 1921.

El cambio de fase o secado

El adhesivo debe cambiar del estado inicial fluido a un sólido laminar rígido (en algunos casos con estructura de gel) para que la unión presente resistencia mecánica. La transición entre el estado líquido del adhesivo y el estado de sólido rígido o semisólido determina el tiempo de secado [Thornton 2005; Matteini y Moles 2001]. Diferentes factores condicionan el tiempo de secado dependiendo del tipo de adhesivo químico. El tiempo de secado de los adhesivos en disolución o emulsión, depende de la velocidad de evaporación del disolvente y de la porosidad superficial del sustrato sólido o superficie sobre la que se aplica. En el caso de los adhesivos de dos componentes, el tiempo de secado depende de la velocidad de la reacción del catalizador (endurecedor). Para los adhesivos termoplásticos, el tiempo de secado se corresponde con el tiempo de enfriamiento [Horie 2010].

Las propiedades del sólido formado

La eficacia del tratamiento de adhesión química dependerá de diversos factores de tipo físico-químico que se pondrán de manifiesto a lo largo del proceso de secado o endurecimiento, el cual tiene lugar en dos etapas. En la primera de ellas las fuerzas adhesivas entre el adhesivo y el sustrato son muy intensas. En la segunda, las fuerzas cohesivas van incrementándose hasta que el adhesivo adquiere la rigidez de un sólido.

Una vez completado el proceso de secado o endurecimiento el adhesivo/consolidante debe poseer una adecuada estabilidad frente a los agentes medioambientales responsables de su envejecimiento.

Por otra parte, los adhesivos/consolidantes de uso en conservación del patrimonio deben contemplar una serie de requisitos adicionales para evitar posibles daños que podrían afectar a la obra intervenida [Horie 2010], entre ellos:

- Estabilidad: El adhesivo/consolidante debe ser altamente estable y experimentar el menor número de cambios físico-químicos con el paso del tiempo (por ejemplo: amarillamiento, incremento de la rigidez a causa de procesos de reticulación o pérdida de resistencia mecánica por reacciones de escisión, etc.). También debe poseer una adecuada resistencia al biodeterioro por la acción de microorganismos. Los adhesivos naturales basados en emulsiones acuosas, por ejemplo, pueden ser atacados fácilmente por microorganismos, de modo que la incorporación de un biocida resulta, en ocasiones, imprescindible. En estos casos, el biocida debe exhibir la necesaria compatibilidad con el adhesivo/consolidante y no mermar la capacidad adherente y la estabilidad del mismo.
- El adhesivo/consolidante empleado debe ser compatible, desde el punto de vista de composición química, con los materiales integrantes de la obra de modo que no se produzcan reacciones secundarias indeseadas.
- Temperatura de transición vítrea (T_g): Los altos polímeros sintéticos habitualmente usados como adhesivos/consolidantes poseen una T_g definida como el intervalo de temperaturas en el que el polímero pasa de un estado sólido, duro y frágil, a un estado en el que se convierte en una masa viscosa flexible y elástica cuyo movimiento, al actuar sobre ella una fuerza, es muy lento. Por encima de la T_g las moléculas del polímero pueden moverse coordinadamente adecuándose a las fuerzas ejercidas externamente. Esto es debido a que los grupos atómicos de las cadenas moleculares pueden sufrir movimientos conjuntos localizados. Por debajo de la T_g las moléculas tienen escasa capacidad de movimiento. Los polímeros termoplásticos pueden considerarse líquidos por encima de la T_g y fluyen lentamente y de

forma plástica de modo que pueden ser moldeados. Los polímeros termoendurecibles no fluyen por encima de la T_g . En general, una T_g elevada indica que dicho polímero será muy duro y se agrietará con facilidad. Este problema, habitualmente es corregido por los fabricantes mediante la adición de plastificantes. Por el contrario una T_g excesivamente baja incrementa la capacidad de fijación de polvo cuando el polímero se usa como cubriente.

- Resistencia mecánica: El adhesivo/consolidante no debe generar cambios sustanciales en el comportamiento mecánico de la obra. Está generalmente aceptado que el producto adhesivo/consolidante tenga una resistencia mecánica ligeramente inferior a la del sustrato evitando, de este modo que aparezcan fuerzas de contracción indeseadas en la obra intervenida [Horie 2010].
- Reversibilidad: Es inevitable producir cambios físico-químicos en los materiales o interacciones con el paso del tiempo [Clavir 1999; Appelbaum 1987] y es importante que estos cambios no causen daños a la obra original. Por lo tanto, el conservador, antes de utilizar el adhesivo, tiene que evaluar el método de aplicación, su comportamiento de envejecimiento y la viabilidad de su eliminación (con una disolución o reblandecimiento de la unión) [Oddy y Carroll 1999; Horie 1983].
- Retracción mínima: el proceso de secado debe producirse con el mínimo cambio dimensional para evitar la aparición de fuerzas de tensión o compresión indeseadas que dañarían la obra.
- En el caso de los materiales utilizados como consolidantes, éstos deben facilitar la transpiración de los materiales constitutivos de los estratos pictóricos y no formar una película continua e impermeable en la

superficie que genere la retención de agua (líquida o vapor).

La evaluación de la fuerza de la unión adhesiva o adherencia se lleva a cabo mediante ensayos mecánicos en los que se analiza tanto la resistencia a la separación como la forma de ruptura de la unión adhesiva [Berger 1972]. Se pueden establecer tres tipos de ruptura como se muestra en la Figura 5.3.4 La ruptura cohesiva del adhesivo indica que éste posee una menor resistencia mecánica a la tracción. La ruptura cohesiva del adherente indica que este material es el que presenta la menor resistencia mecánica mientras que la ruptura adhesiva indica una gran reversibilidad de la unión adhesiva, siendo los adhesivos que exhiben ésta última los más idóneos en restauración del patrimonio.

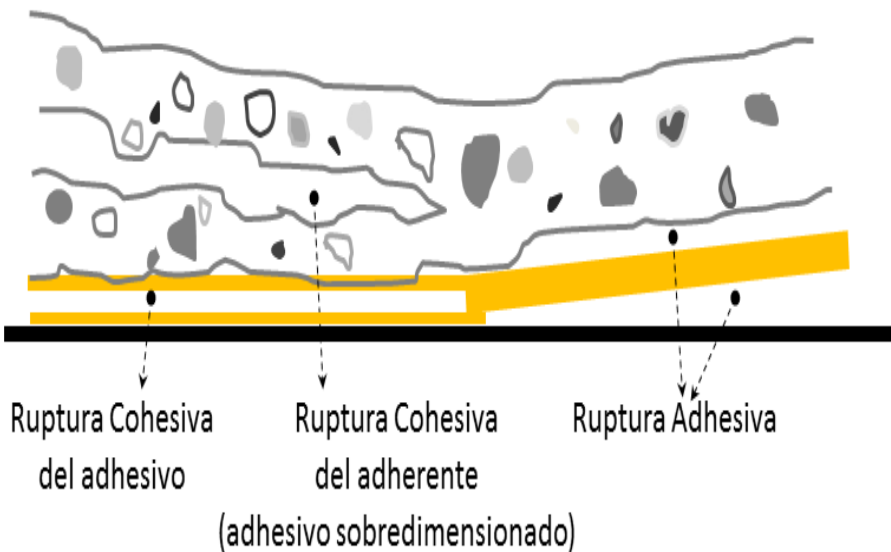


Figura 5.3.4.- Tipos de separación de adhesivo y adherente.

5.3.3.3 Clasificación de adhesivos/consolidantes

Los materiales poliméricos utilizados como adhesivos/consolidantes se suelen clasificar atendiendo al mecanismo de adhesión:

- Adhesivo termoplástico: la adhesión tiene lugar por fusión (reactivable con el calor) y sucesiva solidificación del adhesivo (enfriamiento). Se trata de polímeros termoplásticos de bajo punto de fusión (50–70°C) que poseen la capacidad de pasar de un estado fluido a un estado sólido y a la inversa, mediante un proceso reversible [Berger 1971; Martín-Rey y Martín-Martínez 2008].
- Adhesivo de dos componentes: El proceso de adhesión tiene lugar mediante una reacción química que experimenta el adhesivo, la cual se inicia por medio de un catalizador (i.e. reacción de adición en resinas epoxi y poliésteres y reacción de condensación en melaninaformaldehído y ureaformaldehído) En el transcurso de este proceso el adhesivo experimenta un cambio irreversible pasando de un estado de fluido a un sólido reticulado.
- Adhesivo en disolución o en emulsión: El adhesivo está constituido por un polímero disuelto en un disolvente volátil o en emulsión (látex). La adhesión tiene lugar gracias a la evaporación del disolvente o del medio de la emulsión. Se suelen subdividir en: a) hidrosolubles como algunos derivados del vinilo, éteres y ésteres de la celulosa (carboximetilcelulosa); b) liposolubles tales como acrílicos, acetato de polivinilo y nylon soluble; c) emulsiones acuosas tales como butiratos de vinilo y acrílicos.

- Enfriamiento y evaporación del disolvente: mezclas de policiclohexanonas y polietilenos (Beva).
- Adhesivo de contacto: La adhesión tiene lugar aplicando una presión moderada. Se trata de polímeros a los que se incorporan aditivos que lo mantienen constantemente en estado fluido.

5.3.3.4. Composición de productos adhesivos/consolidantes de uso en restauración pictórica

Entre los componentes habituales de las formulaciones comerciales de adhesivos destacaremos:

- *Polímero base.* Es el polímero que compone mayoritariamente el adhesivo. Constituye el esqueleto del adhesivo y le confiere cohesión.
- *Cargas.* Son sustancias sin propiedades adherentes que mejoran las propiedades mecánicas (aumento de resistencia) y reológicas (aumento de la viscosidad) y reducen el coste del producto.
- *Resinas tacktificantes (tackifiers).* Son agentes de pegajosidad que permiten la adhesión inmediata. Suelen ser polímeros naturales o sintéticos de baja masa molecular.
- *Endurecedor.* Se incluye solamente en adhesivos bicomponentes para acelerar el proceso de reticulación.
- *Disolvente.* Sólo se incluye en los adhesivos por disolución. Aporta la fluidez necesaria para una adecuada aplicación del adhesivo.
- *Diluyente.* Son líquidos que reducen la concentración de sólidos en el adhesivo con objeto de facilitar el mojado.

Son agentes coadyuvantes de los disolventes y sólo pueden ser utilizados a la vez que éstos últimos.

- *Agentes reforzantes o transportadores (carriers)*. Son tejidos delgados o papel que sustenta el adhesivo semicurado o el autoadhesivo. El adhesivo se presenta sobre ellos en forma de película delgada.
- *Plastificantes*. Estas sustancias de baja masa molecular tienen la propiedad de separar las cadenas lineales del polímero base con lo cual modifican la flexibilidad del polímero base. La T_g del plastificante siempre es inferior a la del polímero base. Evitan la formación de películas delgadas del material pero, con frecuencia, migran paulatinamente hacia la superficie alterando las propiedades de la unión adhesiva con el paso del tiempo.
- *Otros aditivos*. Agentes antioxidantes y antidegradantes protectores contra la radiación UV y el ozono; biocidas; pigmentos y colorantes; agentes de procesamiento; agentes de vulcanización [Guilbert *et al.* 1996; Krochta 2002; Han 2002, 2003; Debeaufort *et al.* 1998].

5.3.3.4.1 Polímeros base utilizados en la restauración de patrimonio

Atendiendo a su origen pueden ser clasificados en (Tabla 5.3.1):

A). De origen natural:

1) Polímeros de origen vegetal.

- Resinas terpénicas:
Las resinas terpénicas no son sustancias puras sino una mezcla más o menos compleja de compuestos con un esqueleto hidrocarbonado policíclico exudadas por ciertas especies botánicas de árboles. Estos compuestos se agrupan por familias en función de su similitud

estructural. Tradicionalmente han sido la base de barnices pictóricos y también se han usado como adhesivos de materiales cerámicos [Aura-Castro y Doménech-Carbó 1996] en procesos de embalsamamiento. Los mono y sesquiterpenos son líquidos a temperatura ambiente y sirven de disolventes de los compuestos di- y triterpenos que son líquidos muy viscosos o sólidos a temperatura ambiente. Los diterpenoides y triterpenoides son los compuestos que constituyen la base de los barnices. La resina de colofonia o la resina sandárica son ejemplos de resinas diterpenoides mientras que la resina de almáciga o el copal mejicano es un buen ejemplo de resina triterpenoide [Łucejko *et al.* 2012] [Łucejko *et al.* 2012; Charrié-Duhaut *et al.* 2006; Mills y White 1987].

- **Aceites secantes:**
Los aceites secantes están compuestos mayoritariamente por triglicéridos de ácidos grasos, esto es, ésteres formados con la glicerina y con tres ácidos grasos entre los que abundan aquellos que contienen varias insaturaciones permitiendo su rápido secado y confiriendo, por tanto, propiedades filmógenas. Generalmente son obtenidos por el prensado de semillas, por ejemplo, aceite de linaza, tung, nuez, adormidera, etc. El aceite se seca y se solidifica por la oxidación y sucesiva polimerización de las moléculas de triglicérido dando lugar a una estructura reticulada [van den Berg 1999]. Su principal aplicación en arte es la de aglutinar pigmentos en la técnica al óleo. Sin embargo, también han sido ampliamente utilizados como disolventes de barnices de resinas terpénicas en la antigüedad [Mayer 1993]. Su uso como adhesivo en procesos de momificación, combinado con resinas terpénicas, ha sido también reportado [Łucejko *et al.* 2012].

- **Gomas y mucílagos vegetales:**
Las gomas son secreciones vegetales sólidas, en general, solubles en agua, insolubles en alcohol y en disolventes orgánicos que, desde antiguo, se han utilizado como aglutinantes y adhesivos. La más conocida es la goma arábiga que se obtiene de la exudación del árbol de acacia (*Acacia Senegal*, *Acacia seyal*) [Verbeken 2003]. Este polisacárido está constituido principalmente por unidades de Arabinosa (37,2%), Ramnosa (11,2%), ácido glucurónico (7%) y galactosa (44,7%). Se ha utilizado como adhesivo de papel y aglutinante de pigmentos en pintura mural en Europa y Oriente Próximo en la Antigüedad [Bonaduce 2007]. Otras gomas vegetales procedentes de diversas plantas y árboles frutales (peral, *Pyrus communis*; cerezo, *Prunus cerasus*; ciruelo, *Prunus*; Cholla o Nopal, *Opuntia fulgida*; Mesquite, *Prosopis juliflora*) han sido utilizadas en otros continentes tales como América como aglutinante de pintura mural [Doménech-Carbó *et al.* 2014].

Los mucílagos son sustancias producidas por el metabolismo de ciertas plantas. Son reservas nutritivas localizadas en las raíces, hojas, granos, etc. Presentan solubilidad variable en agua. Algunos forman geles. Se usan como adhesivos de papel, principalmente [Mayer 1993].

- **Almidón:** mezcla de dos polisacáridos muy similares, la amilosa y la amilopectina [Eliasson 2004]. Las harinas (almidón) derivan de raíces o semillas diferentes, por ejemplo, trigo, arroz, patata, maíz, etc. [Matteini y Moles 2001].
- **Agar-Agar:** es un polisacárido de cadena lineal formado por unidades del disacárido

agarobiosa que es extraído de las algas *Gelidiu* y *Gracilaria*. [Chapman 1970]. Se usa como agente gelificante en limpieza de obra pictórica [Cremonesi 1997, 2002 a, b].

- Funori: la unidad básica de este mucílago es una ideal agarosa 6-sulfonada: [\rightarrow 3] β -D-galactosa-6-sulfato-(\rightarrow 4) 3,6-anhidro-L-galactosa [\rightarrow 3]. El extracto funoran es extraído del alga *Gloiopeltis furcata* que se cultiva en las costas japonesa y china [Takano *et al.* 1998]. Se usa como adhesivo consolidante de obra pictórica y de objetos de laca (*urushi*) [Schellmann 2012].

2). Polímeros de origen animal.

Estos adhesivos de naturaleza proteínica se han utilizado desde la Antigüedad. Normalmente son preparados en disolución o dispersión acuosa [Mayer 1993]. Se han utilizado como aglutinantes en las técnicas al temple y como adhesivos de todo tipo [Mills y White 1987; Matteini y Moles 1991; Gettens y Stout 1966].

- Colas animales:
Disolución coloidal (sol) de colágeno obtenida por calentamiento suave con agua. Las más utilizadas son la cola de pescado, de pieles (mamíferos de órdenes inferiores), cola fuerte (huesos y cartílagos de mamíferos de orden superior) [Schellmann, 2007].
- Caseína:
Se obtiene de la leche de vaca que contiene 5,5 % de grasas, 4,9% de lactosa y 3-5 % de proteínas. Estas

proteínas conjugadas de tipo fosfoproteína incluyen: alfa-caseína (75%; PM: 27600), beta-caseína (PM: 19800), gamma-caseína, k-caseína (tensoactivo) (PM: 26000), lactoalbúmina (PM: 16000), beta-lactoglobulina (PM: 37000). En medio alcalino estas proteínas forman una disolución coloidal. [Wehlte 1975]. Se ha utilizado como aglutinante y adhesivo de pintura mural [Mills y White 1987; Matteini y Moles 1991; Gettens y Stout 1966].

- **Huevo:**
La clara de huevo está constituida principalmente por agua (86%) y por proteínas globulares de tipo albuminoide denominadas genéricamente albumen (13%). La parte proteica incluye principalmente la glicoproteína ovoalbúmina (65%), conalbúmina. También componen la clara proteínas del tipo globulinas, y lisozima así como glicoproteidos tales como ovomucoide y mucina. La yema está integrada por un 50% de agua, 11% fosfoproteidos y 18% grasas. La materia grasa principalmente incluye luteína, colesterol, hematógeno y ceresina. Los fosfolípidos mayoritarios son lecitina, lipovitelina y lipovitelina. Los fosfoproteidos más abundantes son ovovitelina y fosfovítina. Se ha utilizado como aglutinante en la técnica al temple desde la Antigüedad [Mills y White 1987; Matteini y Moles 1991; Gettens y Stout 1966; Rampazzi *et al.* 2007; Moria *et al.* 2006].
- **Sangre:**
A diferencia de las colas animales y de modo similar a la albúmina del huevo, la sangre pertenece a una clase de proteínas que tiene la propiedad de coagularse con el calor [Mayer 1993]. Desde épocas prehistóricas [Williamson 2000] y en la antigüedad [Brook 1981] ha sido utilizada como aglutínate y adhesivo por culturas distribuidas a todo lo largo del planeta, como por

ejemplo la Azteca [Martín-Rey y Martín-Martínez 2008] en China [Zhang *et al.* 2013] o en Taiwán [Doménech *et al.* 2012]. A partir de 1910, comenzó el desarrollo de métodos industriales para conseguir polvo de sangre seco sin desnaturalización de la proteína [Martín-Rey y Martín-Martínez 2008] que ha sido utilizado como adhesivo [Cone 1946; Gossett *et al.* 1959; Nass 1982; Lin y Gunasekaran 2010].

3). Polímeros producidos por insectos.

- Goma laca:
Es una resina terpénica producida por la secreción de un insecto (*Laccifer lacca* Kerr o *Kerria lacca*) que deposita en las ramas y hojas tras alimentarse la savia de numerosos árboles (*Butea frondos* Rosch, *Acacia arabica* Willd y *Ficus religiosa* Linn) [Parry 1935; Matteini y Moles 2001]. Disuelto en alcohol se utiliza como barniz de muebles e instrumentos musicales, para la decoración de corlas y pintura mural. [Mayer 1993] Se utiliza también como adhesivo de objetos cerámicos [Colombini *et al.* 2003; Horie 2010].

- **Cera de abejas:**
Las ceras naturales constituyen otra variedad de lípidos cuyas componentes principales son los denominados cériidos, esto es, ésteres de ácidos grasos de cadena larga (C_{16} a C_{36}) y alcoholes también de cadena lineal larga. En particular, la cera de abeja se obtiene de las colmenas. Se usa tras eliminar las impurezas mediante fusión y filtración [Horie 2010]. Se utiliza en la elaboración de barnices para reducir su brillo y como aglutinante en la técnica de la encústica. Como adhesivo ha sido utilizada en el pasado en procesos de reentelado de obra pictórica [Horie 2010; Mayer 1993].

B) Polímeros artificiales:

Éteres de celulosa. Metilhidroxietilcelulosa (Tylose® MH y MHB) es soluble en agua y en mezclas de hidrocarburos. Carboxymetilcelulosa (Tylose® C), posee una masa molecular en el rango 42,000-106,000 de modo que sus disoluciones acuosas son tixotrópicas a una concentración del 2% al 5%. Se utiliza como adhesivo de papel y agente antiredepositante ya que evita redeposición de partículas durante el lavado con detergentes. Hidroxipropilcelulosa (Klucel G®), posee una masa molecular de 300.000. Es soluble en agua por debajo de 38°C y en disolventes polares. Se utiliza como adhesivo y formador de geles [Horie 2010].

Ésteres de celulosa. Nitrato de celulosa (nitrocelulosa, NC) se obtiene mediante una reacción de la celulosa con ácido nítrico y ácido sulfúrico. El grado de sustitución suele oscilar entre 2,0-2,2. Un adhesivo nitrocelulósico está integrado por un 25% de NC, un 75% de disolvente y un 5% de plastificante (alcanfor, ftalato de dibutilo, fosfato de trifenilo). Sus principales aplicaciones son como adhesivo (Imedio®, HMG®), laca para muebles y objetos metálicos (laca Zapón) y soporte fotográfico (celuloide) [Horie 2010].

C) Polímeros sintéticos.

A partir de los años cincuenta empezó la producción a escala industrial y comercialización de altos polímeros sintéticos con aplicación como adhesivos, consolidantes, barnices, aglutinantes, etc. [Thornton 2005; Horie 2010]. Entre los altos polímeros utilizados como adhesivos y consolidantes en el campo de la restauración cabe destacar los polímeros polivinílicos y poliacrílicos (poli(alquilacrilatos), poli(alquilmecrilatos) y poli(alquilocianoacrilatos)). Los compuestos epoxídicos se han utilizado, en ocasiones, en restauración por su capacidad de adhesión elevada, pese a su escasa reversibilidad. Los polímeros silicónicos conocidos como polisiloxanos (resinas organosolúcticas), han encontrado un amplio uso como consolidantes e hidrofugantes de monumentos (piedra, cerámica, pintura mural y estucos). También tienen abundante uso por su buena compatibilidad como adhesivos para vidrio. Los poliésteres son escasamente utilizados en tratamientos de restauración debido a su baja reversibilidad [Matteini y Moles 2001]. Las poliamidas han sido usadas específicamente como adhesivos de reentelado mientras que los poliuretanos han sido reportados por su uso como aglutinantes y barnices y, menos frecuentemente, como consolidantes y adhesivos.

Tabla 5.3.1.- Listado resumido de polímeros con propiedades adhesivas y aglutinantes atendiendo a sus diferentes orígenes.

| | | Tipo | Productos destacados | Aplicación |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------|---|--|
| Origen natural | Polímeros de origen vegetal | Resinas terpénicas | Colofonia, copal, dammar, almáciga, mastic, sandáraca, etc. | Barniz, aglutina con el aceite secante |
| | | Aceites secantes | Aceite de Tung, aceite de linaza | Aglutinante |
| | | Gomas | Goma arábica, goma tragacanto | Adhesivo, aglutinante |
| | | Mucílagos vegetales | Almidón, agar-agar, funori | Aglutinante, adheivo |
| | Polímeros de origen animal | Colas animales | Cola de pescado, de pieles, cola fuerte, etc. | Adhesivo, aglutinante |
| | | Caseína | | Adhesivo, aglutinante |
| | | Huevo | | Aglutinante |
| Sangre | | | Aglutinante | |
| Polímeros producidos por insectos | Resinas terpénicas | Goma laca | Barniz, adhesivo | |
| | Cera | Cera de abejas | Barniz, adhesivo | |

| | | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|---|---|---|
| Polímeros artificiales | Ésteres de celulosa | Metilhidroxietilcelulosa, Carboxymetilcelulosa, Hidroxipropilcelulosa Acetato de celulosa | Tylose®, Klucel G® | Adhesivo, formadore de geles |
| | | Nitrato de celulosa | Imedio®, HMG®, laca Zapón | Adhesivo, laca para muebles y objetos metálicos, soporte fotográfico. |
| Polímeros sintéticos | Hidrocarburos | Polietileno, cera parafina | Cera microcristalina, polímeros EVA, BEVA | Capa de protección de objetos metálicos, consolidación. Adhesivos. |
| | Poli(vinílicos) | PVAC, PVAL, PVB | Mowilith®, Rhodopas®, etc. | Adhesivo |
| | Poli(acrílicos) | Cianocrilato, acrilonitrilo, metacrilato, dispersiones acrílicas | Lucite®, Paraloid®-Series, Lascaux®, AC®-Series | Adhesivo |
| | Poliéteres | PEG | | Consolidación de maderas |
| | Epoxídicos | Resinas epoxi | | Adhesivos |
| | Silicónicos (polisiloxanos) | Silanos, siloxanos | | Consolidante e hidrofugante de piedras. |

5.3.3.4.2. Gelatina

Consideraciones preliminares

En las últimas décadas se ha incrementado el desarrollo de nuevos materiales poliméricos que, por estar realizados con materiales renovables y por su carácter biodegradable, tienen un bajo impacto medioambiental. Una gran mayoría de estos materiales son biopolímeros entre los que destacaremos por su abundante uso en un variado abanico de campos de aplicación [Peterson *et al.* 1999; Gurgel Adeodato Vieira *et al.* 2011]:

- (a) Agropolímeros preparados a partir de biomasa: proteícos (caseína, colágeno/gelatina, zeína, soja, glúten, etc.), lípidos, lignocelulósicos (madera, paja) o polisacáridos (almidón, patata, maíz, etc.), otros (pectinas, quitosano/quitina, gomas) [Krochta *et al.* 1994].
- (b) Polímeros sintetizados usando monómeros obtenidos de agro-recursos tales como los polilactatos.
- (c) Polímeros producidos naturalmente por microorganismos, tales como los polihidrixialcanoatos (polihidroxitirato y polihidroxitvalerato).
- (d) Polímeros cuyos monómeros son obtenidos mediante síntesis a partir de recursos fósiles tales como policaprolactonas, poliésteramidas, co-poliésteres alifáticos y aromáticos, etc.

Los biopolímeros se utilizan comúnmente en el campo de la medicina, donde se utilizan principalmente para las suturas quirúrgicas y en sistemas de administración de fármacos de asimilación lenta [Chandra y Rustgi 1998], pero también tienen una gran aplicación como envases de alimentos no tóxicos con excelentes propiedades barrera ya que mantienen la humedad en el interior del recipiente y, por tanto, la textura del alimento, además de mejorar las propiedades de manejo mecánico [Peterson *et al.* 1999; Lin y Zhao 2007; Olivas y Barbosa-Cánovas 2005].

Biopolímeros de base proteica

En el campo de la conservación y restauración, los biopolímeros de base proteica tales como las gelatinas han sido utilizados ampliamente como adhesivos, aglutinantes y consolidantes tanto para materiales orgánicos como inorgánicos, como ya se señaló previamente [Cennini 1982; Gettens y Stout 1966; Mills y White 1987].

En estos últimos años, debido al interés de los conservadores en la sustitución de los polímeros sintéticos por materiales más respetuosos con el medio ambiente, se ha aumentado progresivamente el uso de estos biopolímeros como consolidantes y adhesivos en tratamientos de conservación realizados en obra pictórica [Vizárová *et al.* 2011].

Esencialmente las proteínas son macromoléculas hechas por una secuencia aparentemente aleatoria de 20 monómeros diferentes: α -aminoácidos, todos en forma levógira. Las proteínas son poliamidas ya que los aminoácidos se condensan en una secuencia de cadena de enlaces amida. La secuencia exacta de las unidades monoméricas determina la estructura primaria mientras que las estructuras secundaria a cuaternaria, dadas por el establecimiento específico de enlaces entre diferentes posiciones en la cadena proteica, le confiere una gama amplia de propiedades funcionales [Cuq *et al.* 1997; Bourtoom 2009; Ou *et al.* 2005].

Las proteínas animales tienen también una buena adherencia a las superficies hidrofílicas [Baldwin *et al.* 1995] y ejercen un elevado efecto barrera para O_2 y CO_2 [Cha y Chinnan 2004].

Composición química y estructura conformacional de la gelatina

Entre los biomateriales de base proteica destaca la gelatina deshidratada que se comercializa como un material sólido

parcialmente cristalino con punto de fusión relativamente bajo [Sobral y Habitante 2001].

Composicionalmente el colágeno, sus dispersiones coloidales y la gelatina se caracterizan por su alto contenido en los aminoácidos glicina, prolina, hidroxiprolina y alanina [Bhattacharjee y Bansal, 2005]. Las moléculas de colágeno consisten en una secuencia repetitiva de tripéptido en la región helicoidal formada por glicina-XY (aminoácido prolina (X), aminoácido hidroxiprolina (Y)) y alanina [Gornall y Terentje 2007] (Figura 5.3.5).

Las características conformacionales de triple hélice, con residuos X e Y abundantes favorece tanto la asociación intra- como intermolecular con otras moléculas o con el disolvente. Este perfil particular desempeña un papel importante en la estabilidad de la configuración molecular aleatoria en ovillo (*random coil*) adoptada en la dispersión coloidal y en la estructura helicoidal adoptada tras la renaturalización [Bella *et al.* 1995]. Estas configuraciones son dependientes de la temperatura y son termo-reversibles [Mackie *et al.* 1998].

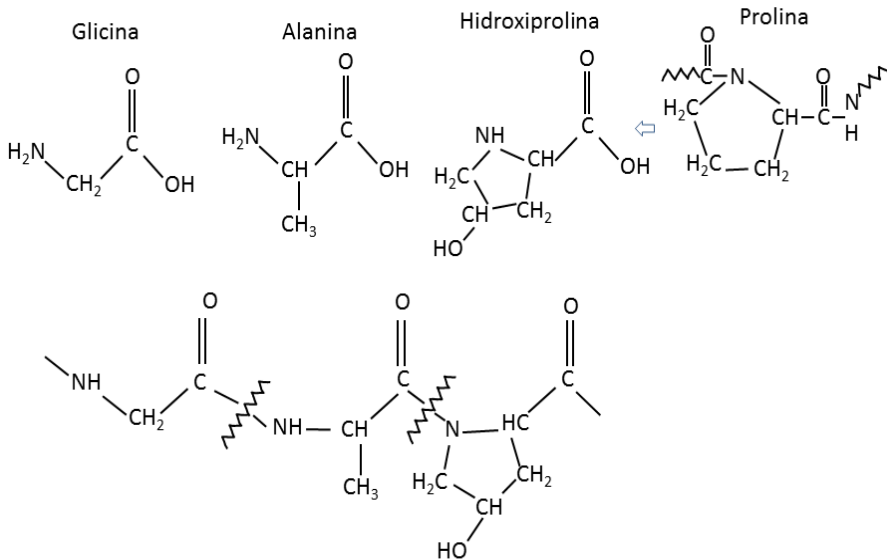


Figura 5.3.5.- Una típica secuencia de aminoácido en el colágeno, formada por glicina, alanina e hidroxiprolina. Una sub-cadena de colágeno normalmente cuenta con más de 1.000 unidades de aminoácidos procedentes de 20 monómeros diferentes [Cuq *et al.*, 1997; Horie, 2010]. La secuencia repetitiva de tripéptido en la región helicoidal está formada mayoritariamente por glicina-prolina(X) hidroxiprolina (Y) y alanina [Bhattacharjee y Bansal 2005].

La gelatina se forma por transformación de una disolución de cola (sol) a un gel (estado rígido) muy adhesivo por pérdida irreversible del agua que constituye la fase dispersante en el sol. La cola es una dispersión coloidal obtenida por calentamiento suave de colágeno en condiciones de hidrólisis ácida o alcalina. La gelatina es, por tanto, una proteína degradada que posee una masa molecular de, aproximadamente, la tercera parte de la del colágeno. Se forma por separación de las cadenas de polipéptidos tras romperse los enlaces por puente de hidrógeno que las unen y sustituirse por enlaces por puente de hidrógeno establecidos con moléculas de agua del disolvente [Young 1967; Rose 1987].

Durante la extracción del colágeno para formar la dispersión coloidal se produce la desnaturalización total o parcial de las proteínas, la cual viene dada por la hidrólisis generalizada de las cadenas proteínicas. Los enlaces (predominantemente enlaces por puente de hidrógeno) que se encuentran en la triple hélice que adopta el colágeno en su estructura secundaria (Figura 5.3.6 (1)) se rompen y se separan desordenadamente adoptando una nueva conformación conocida como ovillo (*random coils*). Las cadenas individuales de proteína ya no permanecen conectadas (Figura 5.3.6 (2)). Solo una pequeña parte de moléculas de proteína, que establece un entrecruzamiento más resistente, mantienen estos enlaces. Durante el proceso de gelificación y posterior formación de un sólido, por evaporación del agua, alguna molécula de proteína tiene la capacidad de volver al estado de triple hélice por reordenación parcial de las moléculas en conformación de ovillo completando así la transición a gelatina (renaturalización) [Horie, 2010; Privalov, 1979] (Figura 5.3.6 (3)). Una vez formada, la gelatina está constituida por una mezcla de cadenas simples y dobles desplegadas con un carácter fuertemente hidrófilo [Ross 1987].

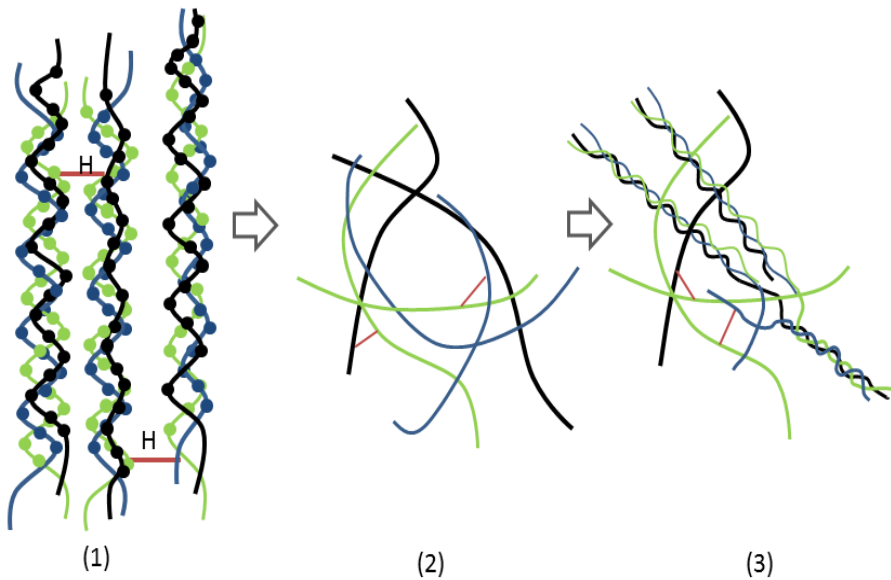


Figura 5.3.6.- (1) Conformación en triple hélice de las moléculas de proteína en el colágeno con abundantes enlaces por puente de hidrógeno. (2) Desnaturalización: formación de la dispersión coloidal. (3) Renaturalización: formación del film de gelatina.

La gelatina es un polielectrolito anfótero (también conocido como polianfolito), que contiene monómeros cargados tanto positiva como negativamente intercalados dentro de la misma cadena. Por lo tanto, dependiendo del pH del medio, la gelatina puede mostrar propiedades de poli-ácido o poli-base. Además, la estructura de gelatina en su punto isoelectrico se estabiliza por los contactos iónicos entre las unidades de carga opuesta, los puentes de hidrógeno y las interacciones hidrófobas, lo cual impide la precipitación [Lin *et al.* 2002].

Las gelatinas pueden exhibir una gran variedad de propiedades físicas y químicas dependiendo de su origen y del método de preparación [Bailey and Paul 1998]. El comportamiento de la gelatina en sus múltiples aplicaciones como adhesivo, consolidante o aglutinante va a depender, entre otros, de los siguientes factores (Nanke 2007):

- Estructura química y grado de desnaturalización de las moléculas de gelatina.
- Condiciones de gelificación: temperatura de gelificación (T_{gel}).
- Propiedades de la solución base de cola: viscosidad, tensión superficial y pH.
- Propiedades de la película de gelatina formada: fuerza cohesiva y/o adhesiva, resistencia mecánica, estabilidad química.

El adhesivo preparado con la gelatina una vez seco, forma una red tridimensional con fases microcristalinas en las zonas de uniones intermoleculares. Debido a esta microestructura, la deshidratación de este material puede provocar un aumento de la fragilidad del adhesivo/consolidante que, en consecuencia, reduce la capacidad para la adhesión/consolidación cuando se aplica sobre una pintura en un tratamiento de conservación. Este problema se puede reducir mediante la adición de un plastificante que aumenta la trabajabilidad y mejora el flujo, la extensibilidad y la flexibilidad y reduce el riesgo de contracción [Doménech-Carbó *et al.* 2014].

5.3.3.4.3 Plastificantes

El consejo de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define al plastificante como “una sustancia o material

incorporado a un material (normalmente un plástico o un elastómero) que incrementa la flexibilidad, la trabajabilidad o la distensibilidad”.

En efecto, los plastificantes son sustancias, ampliamente utilizadas como aditivos en la industria, que se incorporan en los materiales formadores de películas poliméricas con el propósito de mejorar sus propiedades [Sejidov *et al.* 2005]. Estas sustancias rebajan la temperatura de transición vítrea (T_g) consiguiendo una reducción del esfuerzo de deformación, la dureza, la densidad, la viscosidad y la carga electrostática del polímero. Al mismo tiempo, aumentan la resistencia a la fractura y la constante dieléctrica [Rosen 1993]. Otras propiedades tales como el grado de cristalinidad, la claridad óptica, la conductividad eléctrica, el comportamiento al fuego y la resistencia al biodeterioro también se ven modificadas [Białęcka-Florjanczyk 2007; Gurgel Adeodato Vieira *et al.* 2011].

Entre sus múltiples aplicaciones cabe mencionar su uso como aditivos de biopolímeros de tipo polisacárido y proteico utilizados en la elaboración de películas y/o recubrimientos comestibles ya que los films a que da lugar este tipo de biopolímeros presentan una notable rigidez [Krochta 2002; Choi y Park 2004].

Características y propiedades de los plastificantes

Los plastificantes, en general, son sustancias en estado líquido a temperatura ambiente, con alto punto de ebullición y con pesos moleculares comprendidos entre 300 y 600. Estructuralmente son compuestos orgánicos que poseen cadenas de carbono lineales o cíclicas (14-40 carbonos) [Donhowe y Fennema 1993; Wilson 1995].

A nivel submicroscópico los plastificantes actúan reorganizando la estructura del polímero. Al tratarse de moléculas con una baja masa molecular (si se compara con la del polímero) pueden ocupar los espacios intermoleculares existentes entre las cadenas de polímero lo cual conlleva una reducción en el número de uniones intermoleculares (enlaces por puente de hidrógeno,

principalmente) entre éstas últimas, y consecuentemente, se produce un cambio en la organización tridimensional molecular del polímero con el correspondiente incremento en la distancia entre sus cadenas y en el denominado “volumen libre” [Fujita 1991; Vrentas *et al.* 1993] lo que favorece la movilidad de las moléculas reduciendo notablemente la rigidez del polímero a escala macroscópica.

En el caso de polímeros de tipo proteico y polisacárido, los plastificantes rompen los enlaces inter e intramoleculares por puente de hidrógeno aumentando la distancia entre las moléculas del polímero e incrementando la proporción de fase amorfa en detrimento de las regiones cristalinas o cristalitas [Krochta 2002].

Por otra parte, el plastificante tiene también la capacidad de interactuar con el agua reteniéndola en el film polimérico, lo cual incrementa el contenido de humedad del film [Sothornvit y Krochta 2001; Guilbert y Gorris 1996, Wypych 2004].

De todo lo anterior se deduce que el grado de plasticidad adquirido por el polímero depende, en gran medida, de la composición química del plastificante esto es, del tipo de compuesto o familia, de su masa molecular y del tipo y número de grupos funcionales presentes en sus moléculas [Moreno 1992]. Sothornvit y Krochta (2001) ha señalado como características más influyentes en el comportamiento de un plastificante el tamaño y la forma de sus moléculas, el número de funciones oxigenadas y su distancia espacial dentro de la molécula, y la capacidad de unión con el agua. La concentración de plastificante, obviamente, también influirá de forma notable en las propiedades finales del producto [Cao *et al.* 2009].

La selección del plastificante se basa, en primer lugar, en su compatibilidad con el polímero. En segundo lugar se consideran otros aspectos tales como las características de procesamiento, propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas del producto final deseado, permanencia, resistencia al agua, a los productos químicos y

a la radiación solar, la toxicidad y el coste [Pederse *et al.* 2008; Cheng *et al.* 2006].

La compatibilidad entre el plastificante y el polímero es de gran importancia para una plastificación eficaz. La compatibilidad polímero-plastificante viene determinada por la polaridad, la capacidad para establecer enlaces por puente de hidrógeno, la constante dieléctrica y los parámetros de solubilidad [Choi y Park 2004; Van Oosterhouty 2003]. Los plastificantes que tienen parámetros de solubilidad cercanos a los del polímero, requieren menos energía para solvatar el polímero y, por tanto, para intercalar sus moléculas ejerciendo un adecuado efecto plastificante. La temperatura de fusión, que se encuentra relacionada con la energía de solvatación del plastificante y con el tamaño de sus moléculas, es otro parámetro indicativo del grado de compatibilidad plastificante-polímero [Rahman y Brazel 2004].

La permanencia del plastificante en el material polimérico está relacionada con la volatilidad y la resistencia a la migración y extracción en el agua. El plastificante debe tener una presión de vapor y una velocidad de difusión en el polímero baja para garantizar su adecuada permanencia y estabilidad una vez incorporado al polímero [Wilson 1995].

Los plastificantes reducen la temperatura de transición vítrea y el módulo elástico, de modo que la rigidez del polímero mejora sensiblemente. El efecto de plastificación mejora el procesamiento permitiendo temperaturas de tratamiento más bajas [Zweifel *et al.*, 2009] y evitando la aparición de poros y grietas en el material polimérico [García *et al.* 2000].

Clasificación de los plastificantes

El uso de plastificantes se inicia en torno a 1800 con la adición de alcanfor y aceite de castor al celuloide y las lacas celulósicas. A principios del siglo XX se introducen los plastificantes de tipo éster

como el fosfato de trifenilo (1912) y los ésteres del ácido ftálico (ftalato de dioctilo y ftalato de diisononilo) (1920) y, en la actualidad, constituyen más del 85% de los plastificantes consumidos. Otro grupo importante de plastificantes lo constituyen los ésteres de ácidos carboxílicos con cadena alifática lineal o ramificada de longitud moderada (C6-C14) (adipato de diisooctilo, azelato de bis-(2-etilhexilo), sebazato de dibutilo). En la Tabla 5.3.2 aparecen listadas las familias más importantes de plastificantes más habitualmente utilizados en la industria de los altos polímeros y se mencionan algunas de sus aplicaciones más importantes [Rahman y Brazel 2004].

Tabla 5.3.2.- Plastificantes utilizados en la industria de los altos polímeros [Rahman y Brazel 2004].

| Tipo de plastificante | Ejemplos comunes | Aplicaciones |
|--|--|---|
| Ftalatos | Ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo | Medicina, juguetes, pintura latex-PVAc, barnices vinílicos, envases alimentarios, automóvil |
| Fosfatos | Fosfato de trifenilo, Fosfato de tricresilo | Antideflagrantes |
| Adipatos | Adipato de dibutilo, adipato de isododecilo | Fuselajes de aviones y carrocerías de automóviles |
| Azelatos | Azelato de bis-(2-etilhexilo) | Materiales alimentarios |
| Sebazatos | Sebazato de dibutilo, sebazato de dioctilo | Polisioprenos, medicina, industria alimentaria y farmacéutica |
| Esteres de ácidos grasos epoxidizados | Epoxiestearato de butilo, epoxiestearato de ciclohexilo | Aplicaciones de PVC de todo tipo |
| Benzoatos | Benzoplast®, benzoflex® | Adhesivos de PVA, barnices, tintas, adhesivos termofusibles |
| Poliéster/plastificantes poliméricos (masa molecular: 850-3500) | Poli(adipato de 1,3butilenglicol), poli(etilenglicol) PEG, | Pintura látex acrílica y PVAc, PVC, nitrato de celulosa |
| Trimetilatos | Trimetilato de trioctilo, trimetilato de dibenziloctilo | PVC, bolsas de almacenamiento de sangre y hemodiálisis, cateters |

| | | |
|--|--|---|
| Esteres de ácidos sulfónicos y sulfamidas | Toluensulfonamida, n-butilbensulfonamida | PVC, resinas moldeables de poliamida y celulósicas |
| Esteres de ácidos monocarboxílicos | Formato de n-butilo, lactato de etilo | Plastificantes secundarios y lubricantes de PVC |
| Aceites vegetales epoxidizados | Aceite de semillas de soja epoxidizado, aceite de linaza epoxidizado | Estabilizantes térmicos |
| Hidrocarburos clorurados | Bifenilos clorurados, policlorurado 1-dodeceno, 1-tetradeceno y 1-hexadeceno | Plastificantes secundarios, antideflagrantes |
| Citratos | Citrato de acetyltri-n-hexilo, citrato de n-butiriltri-n-hexilo | PVC, PVA medicina, industria alimentaria |
| Oligómeros (polímeros de masa molecular baja) | Resorcinol, fosfato de bisdifenilo, poli(butadienodimetacrilato) | Aeronáutica, automoción |
| Elastómeros, plastificantes polimerizables | Ftalato de alilo, ésteres acrílicos, monocloroestireno, copolímeros de acetato de vinilo, terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno | Juguetes, calzado, cubiertas de cables, materiales de cabina de aviones, etc. |

Atendiendo al tipo de interacción que establece con las moléculas de polímero los plastificantes pueden ser agrupados en externos e internos [Immergut y Mark 1965]

- Los plastificantes externos son sustancias de volatilidad baja. Sus moléculas interactúan con las cadenas del polímero, pero sin estar unidas químicamente a ellas mediante enlaces químicos, y pueden, por lo tanto, perderse por evaporación o por extracción de un líquido con capacidad disolvente o bien migrar a la superficie formando protrusiones [Sothornvit y Krochta 2001].
- Los plastificantes internos son partes inherentes de la molécula de polímero. Estos pueden incorporarse a la estructura polimérica por co-polimerización o bien mediante reacción con el polímero [Frados 1976]. Generalmente poseen estructuras voluminosas que proporcionan a las moléculas de polímero más espacio para moverse y evitan que estén juntas. Por lo tanto, el efecto de plastificación se consigue mediante la reducción de la temperatura de transición vítrea del polímero y la correspondiente reducción del módulo elástico.

Pese a que los plastificantes internos son más utilizados, tienen el inconveniente de presentar una fuerte dependencia con la temperatura. La principal ventaja de los plastificantes externos es la posibilidad de seleccionar la sustancia adecuada en función de las propiedades del producto deseado [Sothornvit y Krochta, 2001].

Los plastificantes también pueden ser clasificados en primarios y secundarios [Krauskopf 1993].

- Plastificantes primarios: el polímero es soluble (compatible) en un plastificante en una concentración alta. Deben gelificar el polímero rápidamente en el rango

de temperatura normal y el material plastificado no debe exudar.

- Plastificantes secundarios: presentan una capacidad baja de gelificación y una compatibilidad limitada con el polímero. Tienen que ser utilizados junto a un plastificante primario para mejorar las propiedades del producto o para reducir el coste [Chanda y Roy 1986].

En el caso de los plastificantes utilizados en biopolímeros, se puede establecer una subdivisión en solubles (plastificantes hidrófilos) e insolubles en agua (plastificantes hidrófobos) [Siepmann *et al.* 1998]. En este caso, el tipo y la cantidad de plastificante afecta en gran medida a la formación de la película a partir de dispersiones acuosas poliméricas [Johnson *et al.* 1991].

- Los plastificantes hidrófilos se disuelven en el medio acuoso cuando se añaden a las dispersiones de polímeros y, si se añaden en una concentración elevada, pueden conducir a un aumento en la difusión del agua en el polímero.
- Los plastificantes hidrófobos pueden cerrar los microhuecos de la película, causando una disminución en la absorción de agua. Los plastificantes insolubles en agua pueden ocasionar una separación de fases provocando la pérdida de flexibilidad o, más aún, la formación de zonas discontinuas durante el secado de la película. Como consecuencia, el valor de la permeabilidad al vapor de agua (WVP) se incrementa. No obstante, la absorción completa del plastificante insoluble se puede lograr mediante la agitación de la dispersión polimérica con el plastificante con una velocidad óptima [Bodmeier y Paeratakul 1997].

5.3.3.4.4 Glicerol

Plastificantes específicos para biopolímeros

El agua es el disolvente principal en la tecnología de biopolímeros naturales. Las moléculas de agua reducen la temperatura de transición vítrea y aumentan el volumen libre de los biomateriales y, en consecuencia, también se le considera como plastificante. De hecho, el agua es el plastificante "natural" más poderoso de las películas de tipo hidrocoloide [Guilbert *et al.* 1996], existiendo una amplia documentación sobre la acción de plastificación de las moléculas de agua en los biopolímeros [Cheng *et al.* 1996; Karbowiak *et al.* 2006].

Además del agua los plastificantes más comúnmente usados en biopolímeros son compuestos de tipo polialcohol, monosacárido, lipídico, etc. La Tabla 5.3.3 resume los tipos de plastificantes más habitualmente utilizados en biopolímeros (Vieira *et al.* 2011; Byun *et al.* 2014; Sothornvit y Krochta 2005).

Tabla 5.3.3.- Principales tipos de plastificantes usados en biopolímeros (Vieira et al, 2011, Byun et al, 2014, Sothornvit y Krochta, 2005).

| Familia | Compuestos |
|---------------------------------------|---|
| Agua | - |
| Polialcoholes | 1,4-butanediol 1,6-hexanediol Glicerina, Etilenglicol (EG), Dietilenglicol (DEG), Trietilenglicol (TEG), Polietilenglicol (PEG), PEG200, PEG400 Propilenglicol (PG) |
| Monosacáridos y disacaridos | Glucosa Sorbitol Manitol Xilitol Sucrosa |
| Esteres | Triacetina Ftalato de dibutilo Citrato de tributilo Tartrato de dietilo Tributirato de glicerilo |
| Aceites, ceras y ácidos grasos | Aceite de castor Aceite de soja, Ácido oleico Ácido linolénico Ácido laurico Ácido esteárico Ácido palmítico Ácido mirísitico Ácido Behínico Ácido araquídico |
| Compuestos nitrogenados | Amino ácidos Trietanolamina Etanolamina Urea |
| Fosfolípidos | Lecitina |

Composición y propiedades del glicerol

El glicerol o glicerina (GLY) es un plastificante apto para su uso en biopolímeros de uso alimentario y farmacológico [Nur-Hanani *et al.* 2012; Rivero *et al.* 2010] el cual ha sido aprobado por la FDA (Food and Drug Administration) como aditivo alimentario.

El glicerol es una molécula altamente higroscópica, de baja masa molecular, no volátil (temperatura ebullición 290°C) a la que la presencia de tres grupos hidroxilo le confiere un carácter polar y la capacidad de establecer enlaces por puente de hidrógeno (Figura 5.3.7) y una gran solubilidad en agua.

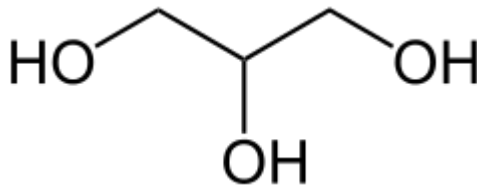


Figura 5.3.7.- Estructura química del glicerol.

El glicerol ha sido incorporado frecuentemente en la mayor parte de polímeros de tipo hidrocoloide y, entre ellos, en los de naturaleza proteica ya que puede encajar fácilmente entre las moléculas de proteína del hidrocoloide, establecer enlaces por puente de hidrógeno con los grupos reactivos de éstas últimas y reducir los enlaces intermoleculares aumentando el espacio intermolecular entre cadenas proteínicas [Audic y Chaufer 2005], para disminuir su rigidez [Cuq *et al.* 1997; Karbowski *et al.* 2006; Galietta *et al.* 1998; Cao *et al.* 2008]. La adición de glicerol asimismo modifica notablemente las propiedades de barrera de las biopelículas proteicas [Nur-Hanani *et al.* 2012].

5.3.3.4.5 Biocidas naturales

Hasta hace unas décadas, se prefería el uso de biocidas sintéticos por su efectividad ante agentes patógenos, sin valorar el daño que éstos producían en el restaurador y en el medioambiente. Los desinfectantes empleados inicialmente eran pesticidas de uso industrial que, de forma progresiva, se fueron reformulando para ser adaptados en su empleo en la conservación y restauración de obras artísticas.

Vistos los problemas de salud e impacto medioambiental que muchos de estos materiales han ocasionado, los restauradores han buscado sustancias naturales con capacidad biocida para su incorporación en las formulaciones adhesivas que vendrían a reemplazar a los biocidas químicos sintéticos. Una de estas alternativas es el uso de productos naturales de origen vegetal que combinan su acción biocida, su baja toxicidad y su respeto al medio ambiente [Paster *et al.* 1995; Don-Pedro 1996; Hamilton-Kemp *et al.* 2002; Paranagama *et al.* 2003].

Entre estos biocidas naturales destacan los aceites esenciales. Se trata de mezclas complejas de compuestos volátiles de tipo monoterpenoide y sesquiterpenoide, principalmente, producidos en diferentes partes de las plantas, que tienen diversas funciones metabólicas tales como defender al vegetal contra ciertas plagas y enfermedades [Goubran y Holmes 1993; Cimanga *et al.* 2002]. En general, las propiedades biocidas de los aceites esenciales son bien conocidas y se puede encontrar una serie de estudios reciente sobre sus propiedades antioxidantes e inhibidoras [Hsu *et al.* 2013; Huang *et al.* 2013], así como sobre su actividad fungicida [Dawson-Andoh *et al.* 2000; Yang y Clausen 2007; Tiziana Baratta *et al.* 1998] y antibacteriana [McGuffin *et al.* 1997; Pereira *et al.* 2004]. Además, la mayoría de estos aceites esenciales están disponibles comercialmente, tales como citronela, cedro, clavo, geranio, lavanda, etc.

5.3.3.4.6 Aceite de citronela

El aceite de citronela, *Cymbopogon Citratos* Stapf., comúnmente conocido como hierba de limón (*citronella grass*) y otras especies de *Cymbopogon* son plantas incluidas en la familia de las gramíneas que contiene de 1 a 2% de aceite esencial. Estas especies son hierbas perennes ampliamente cultivadas en los países tropicales y subtropicales.

La citronela se ha cultivado durante muchos años con fines medicinales en diferentes países del mundo. Los investigadores han encontrado que la citronela tiene poder antidepresivo, antioxidante, antiséptico, astringente, enervante y propiedades sedantes [McGuffin *et al.* 1997]. Varios estudios han informado acerca de las actividades antimicrobianas, tanto bactericidas como fungicidas del aceite de citronela. En particular, el aceite de citronela se encontró que era eficaz contra *Actinetobacter baumannii*, *Aeromonas veronii*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia Coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Salmonella enterica serotype typhimurium*, *Serratia marcesens*, *Proteus vulgaris*, *Enterobacter aerogenes*, *Corynebaterium equii* y *Staphylococcus aureus* [De Billerbeck *et al.* 2001; Khan y Ahmad 2012; Pereira *et al.* 2004]. Entre los aceites esenciales de *Cymbopogon sp.*, *C. citratus* es el más estudiado por su actividad antifúngica [Lima *et al.* 1993; Mishra y Dubey 1994; Delespaul *et al.* 2000; de Billerbeck *et al.* 2001].

5.3.4. Composición del adhesivo/consolidante

5.3.4.1 Componentes del adhesivo/consolidante

El adhesivo/consolidante que se propone para su aplicación en la consolidación de las policromías del templo de Longshan de Lukang utiliza como polímero de base la gelatina que se prepara en dispersión acuosa. Para mejorar sus propiedades mecánicas se ha incorporado un agente plastificante, el glicerol. Finalmente, y con el propósito de conferir al adhesivo/consolidante resistencia a la acción de los microorganismos una vez esté aplicado en las policromías, este plastificante se ha modificado con la adición de un biocida natural, el aceite de citronela. En la Tabla 5.3.4 se listan los materiales utilizados.

Tabla 5.3.4.- Componentes del adhesivo/consolidante propuesto.

| Componente | Características (Proveedor) | Función |
|----------------------------|--|---------------------------|
| Gelatina | Gelatina técnica de pura piel (CTS, España) | Biopolímero de base |
| Glicerol | 1, 2, 3-Propanotriol (Guinama, España) | Plastificante |
| Aceite de citronela | <i>Cymbopogon nardus</i> (Anshin oil Ltd, Taiwan) | Biocida |
| Agua | Agua desionizada | Disolvente de la gelatina |

La Figura 5.3.8 esquematiza la secuencia preparativa completa del adhesivo/consolidante:

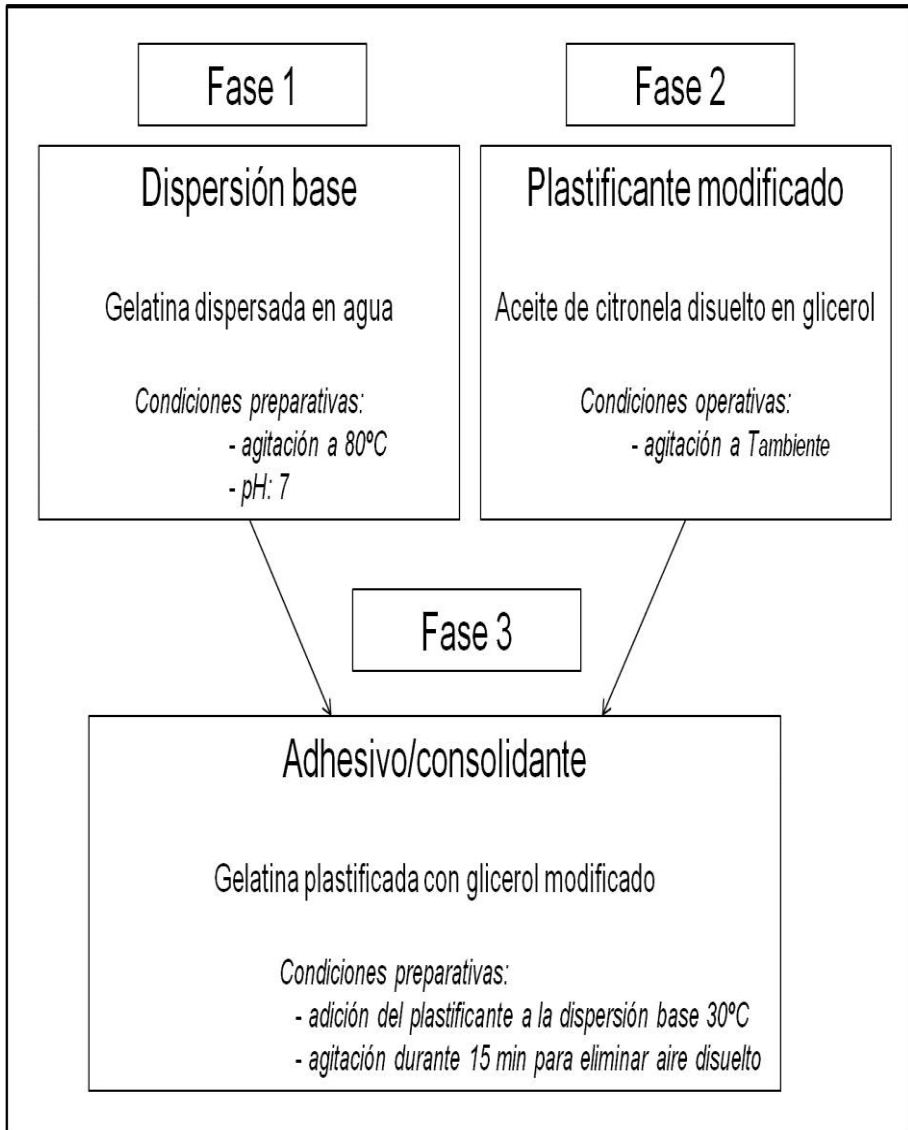


Figura 5.3.8.-Secuencia preparativa completa del adhesivo/consolidante de base proteica.

5.3.4.2 Dosificación de componentes

5.3.4.2.1. Ensayos preliminares

Se ha efectuado una serie de ensayos preliminares con el propósito de establecer la composición más idónea de cada uno de los componentes del adhesivo/consolidante. Estos ensayos se han realizado sobre probetas de laboratorio que recrean las policromías y se han agrupado en tres grupos:

- a) determinación de la concentración óptima de gelatina en la dispersión base.
- b) determinación de la concentración óptima de plastificante en la dispersión base.
- c) determinación de la concentración óptima de biocida en el plastificante.

Determinación de la concentración de gelatina en la dispersión base

Se preparó, en primer lugar, dos dispersiones de gelatina pura en agua en un rango de concentraciones comprendido entre 2-10% en acuerdo con los valores reportados en la bibliografía [Cao *et al.* 2009; Audic *et al.* 2005; Thomazine *et al.* 2005; Sobral *et al.* 2001 Gueguen *et al.* 1998]. Dada su menor viscosidad se asume que estas dispersiones base serían óptimas para ser usadas en aquellos casos en los que es necesaria la acción consolidante sobre estratos pictóricos ya que exhiben una fuerte decohesión. Adicionalmente se prepararon dos dispersiones más con concentraciones de gelatina en agua del 25 y 30% respectivamente. Estas dispersiones al poseer un mayor contenido en gelatina exhibían una mayor adherencia lo cual las hace más idóneas para ser utilizadas como adhesivo en los casos en que se requiere una unión entre estratos pictóricos o una fijación del estrato preparatorio al soporte de madera del que se había desprendido.

El procedimiento operativo consistió en dispersar la gelatina técnica en agua mediante agitación constante a 80°C. La Tabla 5.3.5 resume el conjunto de concentraciones ensayadas:

Tabla 5.3.5.- Valores de concentración de gelatina en la disolución base.

| Parámetro operativo | Concentración de gelatina (%) | | | |
|---------------------|-------------------------------|------|------|---------|
| | 5 | 10 | 25 | 30 |
| Adhesividad | No apto | Apto | Apto | No apto |
| Tiempo de secado | No apto | Apto | Apto | Apto |

Para evaluar la idoneidad de estas disoluciones base se ha considerado principalmente el tiempo de secado y la trabajabilidad de la dispersión de gelatina puesto que otros parámetros operativos de interés asociados a las propiedades de fluidez, capacidad de mojado y adherencia van a depender considerablemente de la adición de plastificante. La Tabla 5.3.5 resume los resultados obtenidos. Como se observa, este primer ensayo permite descartar las disoluciones con concentraciones extremas de 5 y 30% por presentar un tiempo de secado excesivamente largo y escasa adhesividad en el primer caso y una excesiva fuerza adhesiva en el segundo. Los tiempos de secado excesivamente largos aumentarían la posibilidad del crecimiento de los microorganismos. A este inconveniente hay que añadir la menor capacidad adherente de esta dispersión y los inconvenientes adicionales asociados a la incorporación de una mayor cantidad de agua en la policromía con el consecuente proceso de contracción producido durante el secado que podría también causar daños indeseados en las policromías.

Determinación de la proporción de gelatina : plastificante

En el ámbito de la tecnología de alimentos la proporción de glicerol adicionado como plastificante a biopolímeros de tipo proteico es variable hallándose valores mínimos de la razón glicerol/gelatina (m/m) de 0,02 [Cao *et al.* 2009] y valores mayores de hasta 0,55 [Thomazine *et al.* 2005] en función de la aplicación que se le va a dar al biopolímero. Dada la exigencia de plasticidad requerida en el presente estudio para que la formulación de base proteica tenga un adecuado comportamiento como adhesivo/consolidante se ha partido de un valor mínimo de la razón glicerol/gelatina de 0,05 y un valor máximo de 0,3 para la dispersión de gelatina más diluida del 10% (dispersión A) mientras que en la dispersión de gelatina más concentrada (25%) se ha efectuado adiciones de plastificante con un valor inferior de la razón glicerol/gelatina de 0,3 y un valor máximo de 0,5. Dichos valores se mantienen dentro del rango de valores reportados en la bibliografía para dispersiones de gelatina [Thomazine *et al.* 2005].

La Tabla 5.3.6 resume las dosificaciones ensayadas y los resultados de la evaluación llevada a cabo en este ensayo preliminar. La evaluación se ha llevado a cabo comparando el comportamiento de las formulaciones ensayadas con el correspondiente a la dispersión de gelatina sin adición de plastificante. Se observa que, en general, la adición de plastificante mejora las propiedades adhesivas y la viscosidad al imprimirle una mayor plasticidad que hace que el adhesivo/consolidante fluya mejor y se adapte mejor a las superficies a adherir. La mejora en el tiempo de secado también se hace mayor al incrementar el contenido en plastificante. Sin embargo, los cambios observados en esta última propiedad no son tan apreciables como los reportados para el resto de propiedades.

Los resultados obtenidos permiten seleccionar la dispersión de gelatina al 10% con razón glicerol/gelatina 0,3 que, en lo sucesivo denominaremos dispersión A, y la dispersión de gelatina al 25% con razón glicerol/gelatina 0,5, que en lo sucesivo denominaremos

dispersión B, como las más idóneas. La dispersión A, con baja viscosidad, resultará apta para la consolidación de películas pictóricas mientras que la dispersión B, con un mayor poder adhesivo, resultará muy eficaz en las situaciones en las que se requiera la fijación de estratos pictóricos separados entre sí o con respecto al soporte de madera.

Tabla 5.3.6.- Proporciones ensayadas de gelatina:plastificante.

| | Dispersión gelatina | | | |
|--|----------------------------|------------|-------------|------------|
| Dispersión de gelatina | 10 % | | 25 % | |
| Proporción gelatina:plastificante (masa/masa) | 0,05 | 0,3 | 0,3 | 0,5 |
| Parámetro operativo | | | | |
| Adhesividad | sc | ++ | + | ++ |
| Viscosidad | sc | ++ | + | ++ |
| Tiempo de secado | - | + | + | + |

Símbolos: sc, sin cambios apreciables; -, comportamiento peor que el obtenido en la dispersión sin plastificar; +, comportamiento ligeramente mejor; ++, comportamiento notablemente mejor.

Determinación de la concentración de biocida en el plastificante

Con el propósito de prevenir el crecimiento de microorganismos en el adhesivo/consolidante durante su aplicación y una vez éste se incorpora a las policromías se ha considerado pertinente la incorporación de un biocida natural, el aceite de

citronela. Dado el carácter escasamente hidrófilo de los aceites esenciales y la mayor afinidad de éstos en disolventes orgánicos de baja y moderada polaridad se ha considerado apropiado incorporar el biocida al glicerol obteniendo, de este modo, un plastificante “modificado” con el agente biocida. Por tanto, la tercera serie de ensayos preliminares ha tenido como objeto establecer la concentración óptima de biocida en el plastificante. La Tabla 5.3.7 resume las dosificaciones ensayadas y los resultados de la evaluación llevada a cabo en este ensayo preliminar. La experiencia llevada a cabo puso de manifiesto que concentraciones de biocida superiores al 15% producían una separación de fases. Por otra parte, concentraciones inferiores al 5% tendrían un escaso efecto biocida en el adhesivo/consolidante teniendo en cuenta el efecto adicional de dilución que se produce al incorporar el plastificante modificado a la disolución de gelatina.

Tabla 5.3.7.- Proporciones ensayadas de glicerol: citronela.

| Parámetro operativo | Concentración de citronela en glicerol (% m/m) | | |
|-------------------------------------|---|-------------|----------------|
| Estabilidad de la disolución | 0,5 | 1 | 1,5 |
| | Apta | Apta | No apta |

Dosificación de componentes

Como resultado de las tres series de ensayos preliminares efectuados, se proponen las cuatro formulaciones de adhesivo/consolidante con adición de plastificante modificado con biocida que se muestran en la Tabla 5.3.8.

Tabla 5.3.8.- Composición de las formulaciones de adhesivo/consolidante de gelatina plastificada con glicerol modificado con citronela

| Referencia | Concentración de gelatina en la dispersión acuosa (%) | Proporción glicerol modificado:gelatina (m/m) | Concentración de citronela en glicerol (%) |
|-------------------|--|--|---|
| A1 | 10 | 0,3 | 0,5 |
| A2 | 10 | 0,3 | 1,0 |
| B1 | 25 | 0,5 | 0,5 |
| B2 | 25 | 0,5 | 1,0 |

5.3.5. Bibliografía

- APPELBAUM, B. 1987. Criteria for treatment: Reversibility. *JAIC*, 26, 65-73.
- AUDIC, J. B. C. 2005. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. *European Polymer Journal*, 41, 1934-1942.
- AURA-CASTRO, E. D.-C., M. T. (ed.) 1996. *Desarrollo de procedimientos metodológicos para la caracterización, restauración y conservación de piezas cerámicas medievales (siglos XIII-XV) de Paterna y Manises*, Valencia: Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales
- BAILEYAND, A. J. P., R.G. 1998. Collagen: a not so simple protein. *J. Soc. Leather Technol. Chem*, 82, 104-110.
- BALDWIN, E. A. N., N.O. ; BAKER, R.A. 1995. Use of edible coatings to preserve quality of lightly and slightly processed products. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*, 35, 509-524.
- BELLA, J. B., B.; BERMAN, H. M. 1995. Hydration structure of a collagen peptide. *Structure*, 3, 893-906.
- BERGER, G. A. 1971. Application of Heat-Activated Adhesives for the Consolidation of Paintings. *Journal of the American Institute for Conservation*, 11, 124-128.
- BERGER, G. A. 1972. Conservation of Paintings and the Graphic Arts. *IIC, London*, 613 -629.
- BHATTACHARJEE, A. B., M. 2005. Collagen structure: the madras triple helix and the current scenario. *IUBMB Life*, 57, 161-172.
- BIAŁECKA-FLORJANCZYK, E. F., Z. 2007. Solubility of plasticizers, polymers and environmental pollution. In: T, L. (ed.) *Biology*. New York: Elsevier.
- BODMEIER, R. P., O. 1997. Plasticizer uptake by aqueous colloidal polymer dispersions used for the coating of solid dosage forms. *Int. J. Pharm*, 152, 17-26.

- BONADUCE, I. B., H.; COLOMBINI, M. P.; LLUVERAS, A. ET AL. 2007. *Gas chromatographic-mass spectrometric characterisation of plant gums in samples from painted works of art. Journal of Chromatography A*, 1175, 275-282.
- BOURTOOM, T. 2009. Edible protein films: properties enhancement. *Int Food Res J*, 16, 1-9.
- BYUN, Y. A., Y.; GENG, X. 2014. Plasticization and Polymer Morphology. *Innovation in Food packaging*. Elsevier.
- CAO, N. Y., X.; FU, Y. 2009. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocol* 23, 729-735.
- CENNINI, C. (ed.) 1982. *Il libro dell' arte*, Vicenza: Akal.
- CIMANGA, K. L. T. S. A. T. B. N. H. J. T., ET AL. 2002. Correlation between chemical composition and antibacterial activity of essential oils of some aromatic medicinal plants growing in the Democratic Republic of Congo. *J. Ethanopharmacol*, 79, 213-220. .
- CLAVIR, M. 1999. Museum changes to first nations objects, and their physical and conceptual reversibility. Reversibility - Does it exist? *In: ODDY, A. C., S. (ed.) British Museum Occasional Paper Number*. London: The British Museum.
- COLOMBINI, M. P. B., I. GAUTIER, G. 2003. *Molecular Pattern Recognition of Fresh and Aged Shellac. Chromatographia*, 58, 357-364.
- CONE, C. N. 1946. *Glue and process of manufacture therefor*. U.S.A. patent application.
- CREMONESI, P. 1997. *RE: Materiali e metodi per la pulitura di opere policrome*.
- CREMONESI, P. (ed.) 2002. *Lúso degli enzimi nella pulitura di opere policrome*, Padua: Prato.
- CUQ, B. G., N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. 1997. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affect by hydrophilic plasticizer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 622-626.

- CHA, D. S. C., M.S. 2004. Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*, 44, 223-237.
- CHANDA, M. R., S.K. (ed.) 1986. *Plastic polymers handbook*, New York: Marcel Dekker, Inc.
- CHAPMAN, V. J. (ed.) 1970. *Seaweed and their uses*, London: Methmen.
- CHARRIÉ-DUHAUTA, A. C., J.; ROUQUETTEA, N.; ADAM, P. ET AL. 2006. *The canopic jars of Rameses II: real use revealed by molecular study of organic residues. Journal of Archaeological Science*, 34, 957-967.
- CHENG, L. H. K., A.A. ; SEOW, C.C. 2006a. Effects of water-glycerol and watersorbitol interactions on the physical properties of Konjac Glucomannan films. *J. Food Sci*, 71, 62-67.
- CHENG, L. H. K., A.A.; SEOW, C.C. 2006b. Effects of water-glycerol and watersorbitol interactions on the physical properties of Konjac Glucomannan films. *J. Food Sci*, 71, 62-67.
- CHOI, J. S. P., W.H. 2004. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly (3 hydroxybutyrate). *Polym Test*, 23, 455-460.
- DAWSON-ANDOH, B. E. R. L. D. P. K. 2000. Inhibitory and Compatibility Effects of Essential Oils on Sapstain and Biological Control Fungi. *J. Essential Oil Res.*, 12, 509-515.
- DE BILLERBECK, V. G. R., C.G. ; , J.M. ; FONVIEILLE, J.L ; DARGENT, R. 2001. Effects of Cymbopogon nardus (L.) W. Watson essential oil on the growth and morphogenesis of *Aspergillus niger*. *Can. J. Microbiol.*, 47, 9-17.
- DEBEAUFORT;F. ; QUEZADA-GALLO, J. V., A. 1998. Edible films and coatings: tomorrow's packaging: a review. *Crit Rev Food Sci.*, 38, 299-313.
- DELESPAUL, Q. D. B., V.G. ; ROQUES, C.G. ; MICHEL, G. ; MARQUIER-VIÑUALES, C.; BESSIÈRE, J.-M. 2000. The antifungal activity of essential oils as determined by different screening methods. *Journal of Essential Oil Research* 12, 256-266.

- DOMÉNECH-CARBÓ, A. D. C., M. T.; LEE, Y.; OSETE-CORTINA, L. 2012. Potential Application of Voltammetry of Microparticles for Dating Porcine Blood-based Binding Media used in Taiwanese Architectural Polychromies. *Chemistry. An Asian Journal*, 7, 2268-2273.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. L., Y. ; OSETE-CAORTINA, L. ; MARTÍN-REY, S. 2014. Influence of plasticizer and biocide on the functional properties of gelatin-based adhesives used in painting consolidation. *Journal of Adhesion Science and Technology*.
- DOMÉNECH -CARBÓ, M. T. O.-C., L. DOMÉNECH -CARBÓ, A.; VÁZQUEZ DE AGREDOS-PASCUAL, M. L. ET AL. 2014. *Identification of indigoid compounds present in archaeological Maya blue by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105, 355-362.
- DON-PEDRO, K. N. 1996. Fumigant toxicity is the major rout of insecticidal activity of citrus peel essential oils. *Pesticide Science*, 46, 71-78.
- DONHOWE, I. G. F., O.N. 1993. The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films. *J. Food Process Pres*, 17, 247-257.
- ELIASSON, A. C. (ed.) 2004. *Starch in food . Structure, Function and Applications*: Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition.
- FANG, S. Z., H.; ZHANG, B.; LI, G. 2013. A study of Tung-oil-lime putty— A traditional lime based mortar. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 48, 224-230.
- FELLER, R. L. W., M. H. 1990. Evaluation of cellulose ethers for conservation. *The Gattty Conservation Institute*.
- FRADOS, J. (ed.) 1976. *Plastics engineering handbook*, New York: Van Nostrand Reinhold.
- FUJITA, H. 1991. *Notes on Free Volume Theories. Polym. J.*, 23, 1499-1506.

- GALIETTA, G. G., L. DI ; GUILBERT, S. ; B. CUQ 1998. Mechanical and thermomechanical properties of films based on whey proteins as affected by plasticizer and crosslinking agents. *J. Dairy Sci*, 81, 3123-3130.
- GARCIA, M. A. M., M.N. ; ZARITZKI, N.E. 2000. Barrier properties of edible starch-based films and coatings. *J. Food Sci*, 65, 941-947.
- GETTENS, R. J. Y. S., G. L. (ed.) 1966a. *Painting Materials: A Short Encyclopedia*, New York: Dover Publications, Inc.
- GETTENS, R. S., GL. 1966b. *Painting materials. A short Encyclopaedia*. New York: Dover.
- GÓMEZ, M. L. (ed.) 2002. *La Restauración Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Madrid: Cuadernos Arte Cátedra. Instituto del Patrimonio Histórico Español
- GORNALL, J. L. T., E. M. 2007. Concentration-temperature superposition of helix folding rates in gelatin. *Physical Review Letters*, 99.
- GOSSETT, J. M. J. E., M. H. ; PERRINE , M. J. . 1959. *Production of blue from soluble blood*. U.S.A. patent application.
- GOUBRAN, F. H. R. J. H. (ed.) 1993. *The development of alternative fungicides from essential oils*, Victoria, Australia: Institute for Horticultural Development, Knoxfield, Department of Agriculture.
- GUEGUEN, J. V., G.; NOIREAUX, P.; SUBIRADE, M. 1998. Influence of plasticizers and treatments on the properties of films from pea proteins. *Ind. Crops Prod.*, 7, 149-157.
- GUILBERT, S. G., N. ; GORRIS, L.G.M. 1996. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Food Sci. Technol* 29, 10-17.
- GURGEL ADEODATO VIEIRA, M. A. D. S., M.; OLIVEIRA DOS SANTOS, L.; MASUMI BEPPU, M. 2011. *Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review*. *European Polymer Journal*, 47, 254-263.
- HAMILTON-KEMP, T. R. D. D., ARCHBOLD; J. H. LOUGHRIN; R. A.ANDERSEN; C. T. MCCRACKEN; R.W. COLLINS, ET AL. 2002.

- Stimulation and inhibition of fungal pathogens of plants by natural volatile phytochemicals and their analogs. *Current Topics in Phytochemistry*, 4, 95–104.
- HAN, J. H. 2002. Protein-based edible films and coatings carrying antimicrobial agents. *En: GENNADIOS, A. (ed.) Protein-Based Films and Coatings*. Boca Raton, FL.: CRC Press.
- HAN, J. H. 2003. Antimicrobial food packaging. *In: AHVENAINEN, R. (ed.) Novel Food Packaging Techniques*. Cambridge, U.K: Woodhead Publishing.
- HORIE, C. V. 1982. Reversibility of Polymer Treatments. *Resins in Conservation, Proceedings of the Symposium*. Edinburgh.: The Scottish Society for Conservation and Restoration.
- HORIE, C. V. (ed.) 2010. *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*: Elsevier Ltd.
- HSU, W.-S. J.-H. Y. Y.-S. W. 2013. Formulas of components of citronella oil against mosquitoes (*Aedes aegypti*). *J. Environ. Sci. Health*, , Part B, 1014-1019.
- HUANG, X.-W. Y.-C. F. Y. H. H.-L. L. 2013. Chemical composition, antioxidant and the possible use as skin-care ingredient of clove oil (*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & Perry) and citronella oil (*Cymbopogon goeringii*) from China. *J. Essential Oil Res.*, 25, 315-323. .
- IMMERGUT, E. H. M., H. F. (ed.) 1965. *Principles of Plasticization*, N. Y.: Polytechnic Institute of Brooklyn.
- JOHNSON, K. H., R.; LEUNG, P.; FRANZ, R. 1991. Effect of triacetin and polyethylene glycol 400 on some physical properties of hydroxypropyl methylcellulose free films. *Int. J. Pharm*, 73, 197-208.
- KARBOWIAK, T. H., H.; LEGER, L.; CHAMPION, D.; DEBEAUFORT, F.; VOILEY, A. 2006. Effect of plasticizers (water and glycerol) on the diffusion of a small molecule in iota-carrageenan biopolymer films for edible coating application. *Biomacromolecules*, 7, 2011-2019.

- KHAN, M. S. A. I. A. 2012. Biofilm inhibition by *Cymbopogon citratus* and *Syzygium aromaticum* essential oils in the strains of *Candida albicans*. *J. Ethnopharmacol.*, 140, 416- 423.
- KRAUSKOPF, L. G. 1993. Monomeric plasticizers. *In: WICKSON, E. J. (ed.)*. New York: Wiley.
- KRAUSKOPF, L. G. 2009. Plasticizers. *In: SCHILLER, H. Z. R. D. M. M. (ed.)*. Munich: Hanser Publications.
- KROCHTA, J. M. 2002a. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. *In: GENNADIOS, A. (ed.) Protein-Based Films and Coatings*. Boca Raton, FL.: CRC Press.
- KROCHTA, J. M. B., E. A ; NISPEROS-CARRIEDO, M. (ed.) 1994. *Edible coatings and films to improve food quality*, Florida, United States of America: CRC Press.
- KROCHTA, J. M. I. E., , FL. PP. 2002b. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. *In: GENNADIOS, A. M., T.H.; WELLER, C.L.; KROCHTA, J.M. (ed.) Protein-Based Films and Coatings*. . Florida: CRC Press, Boca Raton.
- LIMA, E. O. G., O.F.; GIESBRECHT, A.M.; PAULO, M.Q. 1993. In vitro antifungal activity of essential oils obtained from plants against dermatophytes. *Mycoses*, 36, 333-336.
- LIN, D. Z., Y. 2007. Innovations in the development and application of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables” Comprehensive Review. *Food Science and Food Safety*, 6 60 - 75.
- LIN, H. G., S. 2010. Cow blood adhesive: Characterization of physicochemical and adhesion properties. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 139-144.
- LIN, W. Y., L.; MU, C.; LI, W. ; ZHANG, M.; ZHU, Q. 2002. Effect of pH on gelatin self-association investigated by laser light scattering and atomic force microscopy. *Polymer International*, 51, 233-238.
- ŁUCEJKO , J. J. L.-T., A.; MODUGNO, F. RIBECHINI, E.; COLOMBINI, M. P. 2012. *An analytical approach based on X-ray diffraction, Fourier*

transform infrared spectroscopy and gas chromatography/mass spectrometry to characterize Egyptian embalming materials. Microchemical Journal 103, 110-118.

- MACKIE, A. R. G., A. P.; RIDOUT; M. J.; MORRIS, V. J. 1998. Gelation of gelatin observation in the bulk and at the air-water interface. *Biopolymers*, 46.
- MARTÍN MARTÍNEZ, J. M. 2000. *Adhesivos*, Alicante, Universidad de Alicante.
- MARTÍN REY, S. 2011-2012a. Mecanismo y handicaps de adhesión en el estrato pictórico de las pinturas sobre lienzo. In: VALENCIA, E. D. L. U. P. D. (ed.) *Arché*. Valencia: Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València.
- MARTÍN REY, S. L., Y.; DOMÉNECH CARBÓ, M. T. 2011-2012b. Evaluación del empleo de biocidas naturales en mezclas adhesivas de base proteica. In: VALÈNCIA, I. U. D. R. D. P. D. L. U. P. D. (ed.) *Arché*. Valencia: Editorial de la Universidad Politècnica de Valencia.
- MARTÍN REY, S. M. M., J. M. (ed.) 2008. *Adhesión y adhesivos en intervención de pintura sobre lienzo*, Valencia: Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Universitat Politècnica de València.
- MATTEINI, M. M., A. (ed.) 2001. *La química en la restauración*, Sevilla: NEREA. Junta de Andalucía-Consejería de Cultura-IAPH.
- MATTEINI, M. Y. M., A. (ed.) 1991. *La Química nel Restauro. I materiali dell'arte pittorica*, Florencia: Nardini.
- MAYER, R. (ed.) 1993. *Materiales y técnicas del arte*, Madrid: Tursen Hermann Blume Ediciones.
- MCGUFFIN, M. C. H. R. U. (ed.) 1997. *American herbal products association botanical safety handbook*, Boca Raton, FL: CRC press.
- MILLS, J. S. Y. W. R. 1987. *The Organic Chemistry of Museum Objects. National Gallery Technical Bulletin* Butterworths, London.

- MISHRA, A. K. A. D., N.K. 1994. Evaluation of some essential oils for their toxicity against fungi causing deterioration of stored food commodities. *Appl. Environ. Microbiol*, 60, 1001- 1005.
- MORENO, R. 1992. The role of slip additives in tape casting technology, part II - binders and plasticizers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 1647-165.
- MORIA, F. P., R.; MESSINAC, A.; FLIEGERD, M. ET AL. 2006. *Chemical characterization and AMS radiocarbon dating of the binder of a prehistoric rock pictograph at Tadrart Acacus, southern west Libya. Journal of Cultural Heritage*, 7, 344-349.
- NASS, A. 1982. *Method for the manufacture of an adhesive from animal blood*. U.S.A. patent application.
- NUR HANANI, Z. A. J. M. Y. H. R. J. P. K. 2012. Effect of plasticizer content on the functional properties of extruded gelatin-based composite films. *Food Hydrocolloids*, 31, 264-269.
- ODDY, W. A. C., S. (ed.) 1999. *Reversibility - Does it exist?*, London: British Museum.
- OLIVAS, G. I. B.-C., G.V. 2005. Edible coatings for fresh-cut fruits. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45, 657 - 670.
- OU, S. W., Y. ; TANG, S. ; HUANG, C. ; JACKSON, MG. 2005. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *J Food Eng*, 70, 205-210.
- PARANAGAMA, P. A. K. H. T. A. K. A. L. N. 2003. Fungicidal and anti-aflatoxigenic effects of the essential oil of *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf. (lemongrass) against *Aspergillus flavus* Link. isolated from stored rice. *Letters in Applied Microbiology*, 37, 86-90.
- PARRY, E. J. 1935. Shellac: Its Production, Manufacture, Chemistry, Analysis, Commerce and Uses. *Pitman*.
- PASTER, N. M., M.; RAVIDU.; JUVEN, B. 1995. Antifungal activity of oregano and thyme essential oils applied as fumigants against fungi attacking stored grain. *Journal of Food Protection*, 58, 81-85.

- PEDERSE, G. A. J., L.K. ; FANKHAUSER, A.; BIEDERMANN, S. ; PETERSEN, J.H. ; FABECH, B. 2008. Migration of epoxidized soybean oil (ESBO) and phthalates from twist closures into food and enforcement of the overall migration limit. *Food Addit Contam A*, 25, 503-510.
- PEDERSEN, G. A. J., L.K. ; FANKHAUSER, A. ; BIEDERMAN, S.; PETERSE, J.H. ; FABECH, B. 2008. Migration of epoxidized soybean oil (ESBO) and phthalates from twist closures into food and enforcement of the overall migration limit. *Food Addit Contam A*, 25, 503-510.
- PEREIRA, R. S. S., T.C. ; FURLAN, M.R. ; JORGE, A.O.C. ; UENO, M. 2004. Antibacterial activity of essential oils on microorganisms isolated from urinary tract infections. *Revista de Saude Publica* 38, 326-328.
- PETERSON, K. N., P.V. ; BERTELSEN, G. ; LAWOTHER, M ; OLSEN, M.B ; NILLSON, N.H. ; MORTENSEN, G. 1999. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 10, 52 - 68.
- POCIUS, A. V. (ed.) 2002. *Adhesion and adhesives technology: An introduction*, Des Moines, Iowa: Carl Hanser Verlag.
- PRIVALOV, P. L. 1979. Stability of proteins. *Advances in Protein Chemistry*, 33, 167-241.
- PULKER, H. K. P., A.J. 1981. Adhesion. *Surface Technology*, 14, 25-39.
- RAHMAN, M. B., C.S. 2004. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym Sci*, 29.
- RAMPAZZI, L. C., L.; CARIATI, F. 2007. *Prehistoric wall paintings: the case of the domus de janas necropolis(Sardinia, Italy)* *Archaeometry*, 49, 559-569.
- RIVERO, S. M. A. G. A. P. 2010. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 369-375.

- ROSE, P. I. 1977. Gelatin - general properties. In: JAMES, T. H. (ed.) *The Theory of the Photographic Process*, 4 ed. New York: Macmillan publishing Co.
- ROSEN, S. (ed.) 1993. *Fundamental principles of polymeric materials*, New York: Wiley.
- ROSS-MURPHY, S. B. 1992. Structure and rheology of gelatin gels- Recent progress. *Polymer*, 33, 2622-2627. .
- ROSS, P. I. 1987. Gelatin. In: H. F. MARK, N. M. B., C. G. OVERBERGER, G. MENGES, & J. I. KROSCWITZ (ed.) *Encyclopedia of polymer science and engineering*. New York: Wiley-Interscience.
- RUSTGI, R. C. R. 1998. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23, 1273 - 1335. .
- SCHELLMANN, N. C. 2007. Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation. *REVIEWS IN CONSERVATION*, 8, 55-66.
- SEJIDOV;FT.; MANSOORI; Y. GOODARZI, N. P. 2005. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solventless condition. *J Mol Catal A: Chem*, 240, 186-190.
- SICKELS, L.-B. 1981. Organic Additives in Mortars. *Edinburgh architecture research*, 8.
- SIEPMANN, J. P., O.; BODMEIER, R. 1998. Modeling plasticizer uptake in aqueous polymer dispersions. *Int. J. Pharm*, 165, 191-200.
- SOBRAL, P. J. A. H., A. M. Q. B. 2001a. Phase transitions of pigskin gelatin. *Food Hydrocolloids*, 15, 377-382.
- SOBRAL, P. J. A. M., F.C.; HUBINGER, M.D.; ROQUES, M.A. 2001b. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, 15, 423-432.
- SOTHORNVIT, R. K., J.M. 2005. Plasticizers in edible films and coatings. In: HAN, J. H. (ed.) *Innovations in Food Packaging. Food Science and Technology*. International Series. Elsevier Academic Press. .
- SOTHORNVIT, R. R., D. S.; KROCHTA, J.M. 2002. Plasticizer effect on the glass transition temperature of beta-lactoglobulin films. *American Society of Agricultural Engineers*, 45, 1479-1484.

- TAKANO, R. I-S., H. ; HAYASHI, K.; HARA, S.; HIRASE, S. 1998. Concurrence of agaroid and carrageenan chains in funoran from the red seaweed *Gloiopeltis furcata* Post. et Ruprecht (Cryptonemiales, Rhodophyta). *Carbohydrate polymers* 35, 81-87.
- TENNENT, N. H. 1979. Clear and pigmented epoxy resins for stained glass conservation: Light ageing studies. *Studies in Conservation*, 24, 153-164.
- THOMAZINE, M. C., RA.; SOBRAL, PJA. 2005. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. . *J. Food Sci.*, 70, 172-176.
- THORNTON, J. 2005. Adhesives and Adhesion. *PaleoPortal Fossil Preparation*. Buffalo: Buffalo State College.
- TIZIANA BARATTA, M. H. J. D. D. S. G. D. C. A. F. J. B. 1998. Antimicrobial and antioxidant properties of some commercial essential oils. *Flavour Fragr J* 13, 235-244.
- VAN DEN BERG, J. D. J., K. J.VAN DEN BERG, AND J. J.BOON. S. 1999. Chemical changes in curing and ageing oil paint. In: J.BRIDGLAND (ed.) *ICOM Committee for Conservation preprints*. Lyons: London: James and James. .
- VAN OOSTERHOUT, J. T. G., M. 2003. Interactions between PVC and binary or ternary blends of plasticizers. Part I. PVC/plasticizer compatibility. *Polymer*, 44, 8081-8094.
- VERBEKEN, D. D., S.; DEWETTINCK, K. 2003. Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63, 10-21.
- VIZÁROVÁ, K. R., M. ; KIRSCHNEROVÁ, S. ; PELLER, A. ; SIMOÒ, P. ; MIKULÁŠIK, R. 2011. Stability studies of materials applied in the restoration of a baroque oil painting. *J. Cult. Herit*, 12, 190-195.
- VRENTAS, J. V., CM; DUDA, JL. 1993. *Comparison of Free-Volume Theories*. *Polym. J.*, 25, 99-101.
- WEHLTE, K. (ed.) 1975. *The materials and techniques of painting*, NY: Van Nostrand and Reinhold Co.

- WHISTLER, L. R. (ed.) 1973. *Industrial gums polysaccharides and their derivatives*, NY: Academic Press, Inc.
- WILSON, A. S. (ed.) 1995. *Plasticizers: principles and practice*, London Cambridge: Institute of materials
- WILLIAMSON, B. S. 2000. *Direct Testing of Rock Painting Pigments for Traces of Haemoglobin at Rose Cottage Cave, South Africa. Journal of Archaeological Science*, 27, 755-762.
- WORKS, T. A. I. F. C. O. H. A. A. 1994. Adhesives. *PAPER CONSERVATION CATALOG*. American Institute for Conservation.
- WYPYCH, G. (ed.) 2004. *Handbook of plasticizers*, Toronto: ChemTec Publishing.
- YANG, V. W. C. A. C. 2007. Antifungal effect of essential oils on southern yellow pine. *Int. Biodeter. Biodegrad*, 59, 302-306. .
- YOUNG, H. H. 1967. Gelatin. In: MARK, H. F., GAYLORD, N.G., BIKALES, N.M. (ed.) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Rubbers, Fibers*, . New York: Interscience.
- ZHANG, K. Z., B. J. ; FANG, S. Q. 2013. The application history and scientific nature of blood - based materials in traditional Chinese mortar. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 25.

5.4. CARACTERIZACIÓN DEL ADHESIVO/CONSOLIDANTE

Una vez seleccionado el adhesivo/consolidante (sección 5.3) que se considera más idóneo para su uso en el templo Longshan, se va a proceder, en esta sección, a la determinación de sus propiedades físico-químicas más importantes que confirmen y demuestren su eficiencia y estabilidad. A tal fin y, basándose en estudios de similares características reportados en la bibliografía especializada, se proponen una serie de ensayos y estudios analíticos cuya ejecución y resultados se describen en esta sección.

5.4.1. Antecedentes

Los avances en la tecnología de adhesivos ofrecen una variedad de materiales prometedores para el uso en la conservación. Sin embargo, un conservador responsable no utilizará ningún material sin comprobar antes su bondad. Por lo tanto, hay que desarrollar un sistema integral de pruebas y ensayos de laboratorio que permitan al conservador decidir sobre su idoneidad de uso en la conservación de un determinado objeto. Berger (1972) establece dos grupos de parámetros para evaluar la eficiencia de un adhesivo de aplicación en conservación: a) parámetros dirigidos a evaluar los peligros potenciales para los objetos de arte tratados y b) parámetros dirigidos a evaluar la eficacia y la esperanza de vida de la acción de unión del adhesivo. En el primer grupo se incluirían ensayos de corrosión, de determinación de propiedades hídricas, de permeabilidad al vapor de agua o a otros gases (O_2 , CO_2) o de reversibilidad. En el segundo grupo se incluyen ensayos de caracterización estructural y de las propiedades reológicas del adhesivo/consolidante en estado fluido, ensayos de resistencia mecánica del adhesivo y de la junta de unión o ensayos de estabilidad del adhesivo/consolidante a agentes medioambientales (radiación luminosa, contaminantes atmosféricos, etc.). Estos últimos son, cada

vez más, ensayos incluidos en cualquier proyecto de intervención patrimonial [Thomson 1963; Boersma 1998; Oddy y Carroll 1999]. Seguidamente, y en base a esta clasificación genérica se efectúa una revisión bibliográfica específica del caso que nos ocupa: adhesivo/consolidante con base de gelatina plastificada con glicerol modificado con aceite de citronela.

Permeabilidad al vapor de agua y de otros gases:

No se ha encontrado en la bibliografía especializada del ámbito de la conservación ningún estudio que evalúe el comportamiento de permeabilidad al vapor de agua de adhesivos/consolidantes utilizados en la restauración de policromías, pese a su gran interés ya que éste va a condicionar la capacidad de transpiración de la pintura una vez restaurada y, por tanto, su capacidad de evacuación de vapor de agua que pueda proceder tanto del ambiente exterior como del soporte de madera. Por el contrario, este tipo de estudios son muy habituales en otros campos de aplicación tales como la tecnología de alimentos o la medicina donde la determinación precisa de las propiedades hídricas o de permeabilidad al vapor de agua (propiedades barrera) de biopolímeros son esenciales para asegurar su buen comportamiento como receptáculos o envoltorios de alimentos, de fármacos o como adhesivos [Thomazine *et al.* 2005; Cuq *et al.* 1997; Nur Hanani *et al.* 2013; Rocha Plácido Moore *et al.* 2006; Cao *et al.* 2009] u otros gases [Sobral *et al.* 2001; Benbettaïeb *et al.* 2014; Gómez-Guillén *et al.* 2009; Jongjareonrak *et al.* 2006; Habig-McHugh y Krochta 1994; Miller y Krochta 1997; Park y Chinnan 1995; McHugh *et al.* 1966].

Solubilidad y contenido en agua:

De modo similar a los ensayos de permeabilidad al vapor, se ha encontrado un cierto número de estudios, en los ámbitos de la tecnología de alimentos y la medicina, dirigidos a la determinación de la solubilidad en agua de films de gelatina [Cuq *et al.* 1997; Nur Hanani *et al.* 2013; Audic y Chaufer 2005; Galiotta *et al.* 1998; Ramos

et al. 2012; Chiumarelli y Hubinger 2014; Kim y Ustinol 2001] y de su contenido en agua [Cao *et al.* 2009; Zhang y Han 2010].

Caracterización estructural y propiedades reológicas del adhesivo en estado fluido:

Existen numerosos estudios en la bibliografía dedicados a la caracterización de la estructura (primaria a cuaternaria) de las proteínas y, en concreto, de la gelatina. Destacaremos los trabajos llevados a cabo mediante espectroscopía FTIR que permiten el análisis de la estructura secundaria (conformacional) de la proteína, de la cual depende la dinámica estructural y la estabilidad material de la proteína [Kong y Yu 2008; Haris y Severcan 1999; Pelton y McLean 2000]. En particular, el estudio por medio del procesamiento matemático preciso de la banda de amida I, que incluye la deconvolución y el ajuste de curva [Byler y Susi 1986], proporciona una información exhaustiva sobre la estructura secundaria de las proteínas.

También existen numerosos estudios sobre la caracterización de las propiedades físico-químicas de las disoluciones de gelatina. Muyonga *et al.* (2004), Rose (1977) y Rivers *et al.* (2003) han estudiado la influencia en el comportamiento mecánico de la gelatina (grado de rigidez del film) de la distribución de pesos moleculares de las proteínas constituyentes. Hull *et al.* (1952), Rose (1977), Kozlov *et al.* (1983), Haug *et al.* (2004), Joly-Duhamel *et al.* (2002) y Gómez-Guillén *et al.* (2002) han establecido que el tiempo necesario para la renaturalización (gelificación, secado) de la gelatina está influenciado por su composición química (contenido en prolina e hidroxiprolina), longitud de las cadenas proteínicas (PM), concentración en disolución y la temperatura (T_{gel}).

La distribución de PM también afecta a la viscosidad de la disolución de modo que, a mayor valor de PM, mayor es la viscosidad [Alleavitch *et al.* 1989] y para un determinado valor de PM, se observa un aumento de viscosidad con la reducción de la temperatura y con el incremento de la concentración de la disolución

[Haupt *et al.* 1990; Alleavitch *et al.* 1989]. Todos estos son factores importantes en la elección del adhesivo/consolidante, ya que determinarán el grado de penetración del producto adhesivo/consolidante en el sustrato [Pulker y Perry 1981; Pocius 2002]. El pH es otro factor determinante a la hora de elegir un adhesivo/consolidante para aplicaciones en conservación [Down 1984; Rivers *et al.* 2003; Hubbard 1965; Richerta *et al.* 2004; Stevens *et al.* 2011], pues puede afectar algún pigmento o provocar la hidrólisis de algún aglutinante.

En general, las colas de hueso tienden a tener un pH comprendido entre 5-7 mientras que el pH de la gelatina obtenida a partir de las partes cartilagosas de los mamíferos y de los peces oscila en el rango 5-6,5 y 3,5-5,0, respectivamente [Haupt 1990; Schellmann 2007].

El efecto en la estructura secundaria de las moléculas de gelatina debido a la adición de plastificante ha sido también estudiado mediante microscopía electrónica de barrido y análisis térmico [Zhang y Han 2010; Rocha Plácido Moore *et al.* 2006], análisis dinámico termo-mecánico [Galiotta *et al.* 1998] y espectroscopía FTIR [Gueguen *et al.* 1998].

Propiedades mecánicas:

Para la caracterización de las propiedades físico-mecánicas de un adhesivo/consolidante o de las uniones adhesivas generalmente se utilizan los ensayos de la resistencia al cizallamiento, a la tracción y el ensayo de pelado [Sakuno y Schniewind 1990; Wang y Schniewind 1985; Schellmann 2007; Taylor 2011; Berger 1968, 1970, 1972, 1972, 1984; Down 1996], entre otros.

Los adhesivos con base de gelatina poseen unas propiedades mecánicas determinadas, en buena medida, por el tipo y la cantidad de plastificante adicionado. Por este motivo, numerosos investigadores han estudiado la influencia del glicerol como plastificante y el cambio que imprime en el comportamiento físico-

mecánico a los films de gelatina [Lim *et al.* 2006; Cao *et al.* 2009; Pérez-Gago *et al.* 1999; Sobral *et al.* 2001; Parka *et al.* 2008; Bergo y Sobral 2007; Bergo *et al.* 2013; Ramos *et al.* 2012].

Estabilidad del adhesivo/consolidante y/o la unión adhesiva:

Para evaluar la estabilidad y resistencia de un adhesivo/consolidante se han utilizado de forma habitual los ensayos de envejecimiento acelerado que permiten predecir la forma en que un material se alterará o cómo interactuará con el sustrato. El envejecimiento acelerado que más frecuentemente se ensaya es mediante la exposición de probetas del adhesivo/consolidante a la luz UV [Berger 1972; Chiantore 2001; Feller 1994].

Los cambios estructurales que exhibe el material ensayado, esto es, la gelatina, por efecto de la irradiación luminosa intensa pueden ser reconocidos a través de técnicas espectroscópicas tales como la espectrofotometría ultravioleta visible (UV-vis) o la espectroscopía FTIR. Mediante esta primera técnica se ha analizado la alteración estructural de colágeno y el efecto oxidativo de la radiación UV sobre los residuos de aminoácidos en las cadenas de proteínas [Rosenheck y Doty 1961; Kamińska y Sionkowska 1996; Cataldo 2003; Mills y White 1987; Lee 2014].

En un trabajo reciente, Doménech-Carbó *et al.* (2014) han aplicado una metodología multitécnica que combina espectroscopía FTIR, GC-MS y microscopía de fuerza atómica (AFM) para analizar la influencia de la adición de un plastificante modificado (glicerol modificado con aceite de citronela) en la estructura tridimensional de las moléculas de gelatina, el efecto potenciador del plastificante sobre las propiedades físico-químicas del adhesivo con base de gelatina y la estabilidad de este adhesivo con base de gelatina modificado tras ser sometido a envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

5.4.2. Materiales y Métodos

5.4.2.1. Preparación de las probetas

Como resultado de los ensayos preliminares efectuados (ver sección 5.3), se han preparado las cuatro formulaciones de adhesivo/consolidante con adición de plastificante modificado con biocida que se muestran en la Tabla 5.4.1. Estas cuatro formulaciones que, a tenor de los ensayos preliminares, exhiben las mejores propiedades, van a ser sometidas a un conjunto de ensayos y análisis que demuestren inequívocamente su idoneidad como adhesivo/consolidante para las policromías del templo Longshan.

Tabla 5.4.1.- Composición de las cuatro formulaciones de adhesivo/consolidante con adición de plastificante modificado con biocida.

| Referencia | Concentración de gelatina en la dispersión acuosa (%) | Proporción glicerol modificado: gelatina (m/m) | Concentración de citronela en glicerol (%) |
|------------|---|--|--|
| A1 | 10 | 0,3 | 0,5 |
| A2 | 10 | 0,3 | 1 |
| B1 | 25 | 0,5 | 0,5 |
| B2 | 25 | 0,5 | 1 |

Preparación de las películas de adhesivo/consolidante

Se ha seguido el procedimiento de preparación descrito en la sección 5.3. Una vez preparadas las disoluciones de gelatina con el plastificante modificado ya incorporado, éstas se vertieron en moldes de (5x5)cm (Figura 5.4.1). Después de un período de secado de 2-4 días a temperatura ambiente de 22°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) y 55% RH ($\pm 2\%$), las películas obtenidas, que adquirieron un espesor de 0,2mm ($\pm 1\text{mm}$), se equilibraron durante 3 días bajo condiciones de temperatura y humedad relativa constante (23 °C; HR 55%) antes de la realización de los análisis y los ensayos.

En la Tabla 5.4.2 aparece el listado de las muestras de adhesivo/consolidante preparadas para los ensayos que se detallaran, a continuación, en el apartado 5.4.2.2.



Figura 5.4.1.- Imagen de los films de adhesivo/consolidante durante el proceso de secado.

Tabla 5.4.2- Listado de las películas de adhesivo/consolidante preparadas para ser sometidas a ensayos experimentales. La serie I, corresponde a películas sin someter a envejecimiento acelerado mientras que la serie II incluye réplicas de la primera serie sometidas a 100 horas de irradiación.

| | Referencia | Concentración de gelatina en la dispersión acuosa (%) | Proporción glicerol modificado:gelatina (m/m) | Concentración de citronela en glicerol (%) | Irradiación de luz UV 340nm (horas) |
|----------------|-------------------|--|--|---|--|
| Serie I | A | 10 | 0 | 0 | 0 |
| | AG | 10 | 0,3 | 0 | 0 |
| | A1 | 10 | 0,3 | 0,5 | 0 |
| | A2 | 10 | 0,3 | 1 | 0 |
| | B | 25 | 0 | 0 | 0 |
| | BG | 25 | 0,5 | 0 | 0 |
| | B1 | 25 | 0,5 | 0,5 | 0 |
| | B2 | 25 | 0,5 | 1 | 0 |

EXPERIMENTAL
5.4. Caracterización Del Adhesivo/Consolidante

| | | | | | |
|-----------------|--------------|----|-----|-----|-----|
| Serie II | A-UV | 10 | 0 | 0 | 100 |
| | AG-UV | 10 | 0,3 | 0 | 100 |
| | A1-UV | 10 | 0,3 | 0,5 | 100 |
| | A2-UV | 10 | 0,3 | 1 | 100 |
| | B-UV | 25 | 0 | 0 | 100 |
| | BG-UV | 25 | 0,5 | 0 | 100 |
| | B1-UV | 25 | 0,5 | 0,5 | 100 |
| | B2-UV | 25 | 0,5 | 1 | 100 |

5.4.2.2. Instrumentación

Envejecimiento acelerado por exposición a la radiación UV

Fundamento y características de la técnica

Las fuentes de radiación UV emiten luz con valores del máximo de su espectro de emisión entre los 400 nm y los 15 nm [Hockberger 2002]. Según *ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories*, dependiendo de la longitud de onda del máximo de la banda de emisión de la fuente de iluminación, se distinguen varias subclases de radiación UV tal y como se muestra en la Tabla 5.4.3.

Tabla 5.4.3- Clasificación de fuentes de radiación UV.

| Nombre | Abreviatura | λ (nm) |
|--------------------------------------|-------------------|----------------|
| Ultravioleta | UV | 100 – 400 |
| Ultravioleta de vacío | VUV | 10 – 200 |
| Ultravioleta extremo | EUV | 10 – 121 |
| Hidrógeno Lyman-alfa | H Lyman- α | 121 – 122 |
| Ultravioleta Lejano | FUV | 122 – 200 |
| Ultravioleta C (onda corta) | UVC | 100 – 280 |
| Ultravioleta medio (<i>middle</i>) | MUV | 200 – 300 |
| Ultravioleta B (onda media) | UVB | 280 – 315 |
| Ultravioleta cercano (<i>near</i>) | NUV | 300 – 400 |
| Ultravioleta A (onda larga) | UVA | 315 – 400 |

Equipamiento

Las pruebas de exposición a la luz se llevaron a cabo en una cámara de QUV-BASIC modelo Q-Panel con lámpara fluorescente UVA que emiten 25W/m^2 a 300-400nm (115,000 lx). La temperatura media fue de 40°C y la humedad relativa fue de 35 – 40%.

Procedimiento operativo

Se ha seleccionado una fuente de radiación de tipo UVA, cercana al espectro de luz solar para la prueba de foto-envejecimiento en condiciones experimentales de interior [Bunsen y Roscoe 1859].

Las probetas fueron expuestas a dicha fuente de radiación UVA durante 100 h de acuerdo con el estudio de Feller (1994) para la clasificación de materiales según su estabilidad. La dosis de exposición a la que fueron sometidas las muestras se puede equiparar a las dosis de exposición en condiciones de interior para evaluar la estabilidad de un material de "clase A". Según el modelo de Feller, los materiales incluidos en la clase A mantienen adecuadamente sus propiedades por encima de los 100 años. Para establecer el valor de tiempo de exposición de luz en el ensayo de envejecimiento acelerado, la dosis de exposición correspondiente se equipara al valor equivalente de dosis en ambientes interiores, siguiendo el modelo de Bunsen y Roscoe (1859) para el principio de reciprocidad. El valor de la dosis de exposición con el tipo de fuente de iluminación utilizada se ha calculado basándose en los datos proporcionados por Whitmore y Colaluca (1995), quienes utilizan el mismo tipo de fuente de radiación. Según estos autores la dosis de envejecimiento artificial alcanzada después de 100 h de exposición equivale a 100 "años museos" esto es 100 años de envejecimiento natural en condiciones de ambiente interior de un museo.

Espectroscopía FTIR

Ver sección 5.1.2.3

Espectrofotómetro ultravioleta-visible (UVvis)

Fundamentos y características de la técnica

El espectrofotómetro de UV-visible se basa en la absorción de radiación en la región ultravioleta y visible por el analito (longitud de onda comprendida entre 200–700 nm).

La radiación electromagnética está compuesta esencialmente de campos electromagnéticos oscilantes cuya energía se expresa [Wetlaufer1962]:

$$E = hc/\lambda = h\nu \quad (1)$$

Donde:

E: energía.

h: constante Planck.

c: velocidad.

λ : longitud de onda.

ν : frecuencia de la luz.

Cuando una molécula es bombardeada por un fotón de luz UV o visible, experimenta una transición electrónica desde el estado fundamental a un estado excitado. Posteriormente esa energía es cedida nuevamente al entorno en forma de un nuevo fotón de radiación o bien, si la transición electrónica es de menor energía, el exceso es eliminado en forma de calor o radiación (fotón de una energía más baja (fluorescencia o fosforescencia). La probabilidad de absorción de un fotón de energía dada está determinada

principalmente por la configuración energética basal de los orbitales moleculares y la siguiente configuración electrónica energéticamente más alta permitida [Hemyk *et al.* 1995].

Estas transiciones electrónicas se traducen en la aparición de bandas de absorción en el espectro de emisión del material. Como consecuencia de las vibraciones y rotaciones de los enlaces químicos, así como por causa de interacciones energéticas con el entorno de la molécula, la energía de los orbitales puede variar en un cierto rango [Sommer 1949]. Esta diversificación de la distribución resultante de la energía de enlaces es la responsable de la anchura y la forma gaussiana observada en muchas bandas de absorción.

La ley de Lambert-Beer (o simplemente, ley de Beer) es la relación lineal entre la absorbancia y la concentración de una especie química. Viene dada por la ecuación:

$$A = a(\lambda) * b * c \quad (2)$$

Donde A es la absorbancia medida; $a(\lambda)$, es el coeficiente de absorción; b , es la longitud de la trayectoria y c , es concentración del analito.

O bien,

$$A = \varepsilon * b * c \quad (3)$$

Donde ε es el coeficiente de absorción molar.

La magnitud de transmitancia está relacionada con la absorbancia según siguiente ecuación:

$$A = -\log(\%T) \quad (4)$$

La transmitancia está directamente relacionada con las intensidades de radiación que se hace incidir sobre la muestra (I_0) y la intensidad que atraviesa el material (I)

$$A = -\log_{10} (I/I_0) = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad (5)$$

Donde:

A: la absorbancia medida.

I₀: la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda.

I: la intensidad de la luz transmitida.

L: espesor del medio.

c: la concentración de las especies absorbentes.

ε: la constante de absortividad molar o coeficiente de extinción. Se trata de una propiedad molecular específica a una temperatura y presión particular en un disolvente dado.

Mediante estas expresiones es posible determinar la concentración de un determinado compuesto a partir de la comparación con materiales de referencia previa construcción de una curva de calibrado [College of life science, Taiwán National Tsing Hua University].

Equipamiento

Para obtener los espectros de absorción se ha utilizado un espectrofotómetro Hitachi® U2010 de doble haz.

Procedimiento operativo

Las mediciones del incremento de absorbancia experimentado por las películas de gelatina técnica modificada con plastificante y biocida tras ser sometidas a envejecimiento acelerado se realizaron en el rango de longitudes de onda comprendido entre 290-700 nm. Para minimizar los errores sistemáticos asociados a variaciones en el espesor de las películas se utilizó como blanco las películas de igual composición no sometidas a irradiación luminosa.

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Equipamiento

Ver sección 5.1.2.3

Procedimiento para la identificación de citronela

Las condiciones cromatográficas fueron: temperatura inicial de 50°C durante 15 min seguida de aumento a velocidad de 2°C.min⁻¹ hasta 295°C que se mantienen durante otros 10 min.

1 µL de cada muestra de citronela fue inyectado directamente en el GC sin ningún tipo de tratamiento previo.

Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Fundamentos y características de la técnica

En el microscopio de fuerza atómica (AFM), una aguja con punta muy afilada situada en el extremo de un fino brazo flexible recorre la superficie de una muestra manteniendo constante una pequeña fuerza de interacción con el propósito de obtener una gráfica que reproduzca fielmente la topografía de la superficie barrida. El movimiento de barrido es controlado mediante un *escaner* piezo-eléctrico, y la interacción punta/muestra se monitoriza mediante un haz láser que es captado por un detector fotodiodo. El fotodiodo está dividido en 4 segmentos de modo que las diferencias de voltaje entre los distintos segmentos determinan con precisión los cambios en la inclinación o amplitud de oscilación de la punta.

Esta técnica de microscopía admite diversos modos de trabajo de los cuales los más habituales son [SME. U.P.V.]:

- Contacto continuo entre punta y muestra

- Modo contacto. (*Contact mode*): mide la topografía deslizando la punta sobre la superficie de la muestra. Se puede realizar en aire y en medio líquido.
- Medida de fuerzas. (Curva de fuerza, *Force Volume*)
- Contacto intermitente entre punta y muestra
 - Contacto intermitente (*Tapping mode*): mide la topografía tocando intermitentemente la superficie de la muestra con una punta oscilante. Se eliminan las fuerzas laterales y de presión que pueden dañar las muestras blandas y reducir la resolución de la imagen. Se puede realizar en aire y en medio líquido.
 - Contraste de fase (*Phase Contrast mode*): Proporciona imágenes cuyo contraste está causado por diferencias en las propiedades de adhesión y viscoelasticidad de la superficie de la muestra. Se realiza en modo *tapping* y se mide como el retraso en la fase de oscilación de la punta medido en el fotodiodo, con respecto al valor de fase de oscilación proporcionado por el elemento piezo del soporte de la punta.
- No contacto entre punta y muestra (*Non-contact mode*): Microscopia de efecto Túnel: Mide la topografía de superficies conductoras utilizando una corriente de túnel que depende de la separación entre la punta y la superficie de la muestra.
- Medida de fuerzas magnéticas (*Magnetic Force Microscopy*, MFM): Mide el gradiente de distribución de fuerzas magnéticas por encima de la superficie de la muestra. Se lleva a cabo con el *lift mode* para seguir la topografía de la muestra a una distancia fijada.

- Medida de fuerzas eléctricas (*Electric Force Microscopy, EFM*): Electroquímica. Mide los cambios de la superficie y las propiedades de los materiales conductores sumergidos en soluciones electrolito, al establecer gradientes o ciclos de intensidad-voltaje eléctrico.
- Medida de fuerzas químicas (*Chemical Potencial Microscopy*).
- Medida de potencial de superficie (*Surface Potencial Microscopy*)
 - Fuerzas Laterales: Mide fuerzas de fricción entre la punta y la superficie de la muestra. En modo Contacto.
 - Medidas Fuerza-Distancia: Mide fuerzas repulsivas, de atracción y de adhesión entre punta y muestra durante el acercamiento, el contacto y la separación de ambas partes.
 - Fuerza Volumen: Realiza una serie de medidas puntuales de fuerza-distancia sobre una área determinada de la muestra. Con esas curvas de fuerza individuales en cada punto, muestran imágenes de variaciones de fuerza y topografía de la muestra.
- *Lift Mode*: Se trata de una técnica combinada en dos pasos. Por una parte, mide de forma separada, y en modo *tapping*, la topografía de la muestra. Por otra parte, mide otra propiedad seleccionada (fuerzas magnéticas, eléctricas, etc.) utilizando la información topográfica para mantener la punta por encima de la superficie de la muestra a una altura constante.

Equipamiento

El estudio morfológico de la gelatina técnica: Se utilizó un equipo multimodo NanoScope IIIa (Digital Instruments VEECO Methodology Group, USA) equipado con un escáner tipo J (tamaño máximo de escaneo 150x150x6 mm). La topografía de las muestras se estudió en modo *tapping*. Una punta de silicio montado en un brazo (silicio, modelo OTESPA-R3) con una constante elástica del $\sim 26 \text{ N.m}^{-1}$. Las imágenes se obtuvieron usando frecuencias de excitación de 300 kHz. Todas las imágenes se capturan a una velocidad de barrido de 0,5-1 Hz.

Procedimiento operativo

Para el estudio morfológico de las gelatinas técnicas, las muestras fueron preparadas siguiendo el método descrito por Diaz-Calderón *et al.* (2014), diluyendo las disoluciones de gelatina pura y con adición de plastificante/biocida a 10^{-4} g.L^{-1} , las cuales se guardaron a 5°C durante 48 horas. Después, se vertió una pequeña gota de las dispersiones diluidas sobre una placa de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, *highly-ordered pyrolytic graphite*) y se extendió con la ayuda de un portaobjeto de vidrio fino para formar una capa delgada en la superficie. Posteriormente, se secaron con gas Ar. En cada muestra, se tomaron imágenes en diferentes puntos para evaluar la reproducibilidad de las morfologías identificadas.

Ensayo de tracción

Fundamento y características de la técnica

Se utiliza para estudiar las propiedades mecánicas, la resistencia a la tracción (TS), alargamiento a la rotura (EB) y el módulo elástico (E) del consolidante. El grado de la deformación de un material depende de la magnitud de fuerza aplicada [Callister 1997]. La ecuación se expresa en siguiente manera:

$$E = \sigma/\epsilon \quad (6)$$

$$\varepsilon = (L_f - L_0) / L_0 \quad (7)$$

$$\sigma = F/A \quad (8)$$

Donde:

E: Módulos de Young que se expresa en unidad **MPa**.

σ : Es la presión ejercida (**F**) sobre el área de sección transversal del objeto (**A**).

ε : El % de deformación. **L₀** es la longitud inicial de la muestra y **L_f** es la longitud ganada.

Equipamiento

Máquina de ensayos mecánicos Deben-Gatan Microtest®.

Preparación de las muestras

Una serie de probetas de consolidante preparado con diferente concentración de plastificante y biocida en forma de película fina se ha sometido a ensayos de resistencia a la tracción. Antes del análisis, se acondicionaron las muestras a 22°C y al 50±3% HR en un desecador que contiene solución saturada de nitrato de magnesio (Mg (NO₃) 2·6HNO₃) durante al menos 2 días. La separación inicial de las mordazas se fijó en 10 mm. Las probetas fueron preparadas en tiras rectangulares con una longitud de 30 mm, y una anchura de 10 mm, la velocidad de la cruceta se ajustó a 0,4 mm.min⁻¹. La medición se realizó inmediatamente tras la extracción de las muestras de los desecadores. Se efectuaron mediciones sobre tres réplicas para cada formulación de consolidante y se tomaron los valores promedio como resultado de la medida.

Ensayo de permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Fundamento y características de la técnica

WVP de las películas se determinó gravimétricamente en tres replicados de acuerdo con el método ASTM E96-01[ASTM]. Las películas se sellaron con parafina y junta de goma en cubetas de vidrio que eran de 2 cm (diámetro) y 2 cm (profundidad) rellenas con gel de sílice. Se colocaron las cubetas en un desecador que contiene solución saturada de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [Cao *et al.* 2009] en condiciones de temperatura 22°C y HR (52±2)%. El gradiente de HR fue de 50:0 (HR fuera: HR dentro de las células). Las cubetas se pesaron ($\pm 0,0001$ g) a intervalos hasta que el cambio en el peso se hizo constante. El WVP se calculó con la ecuación (9):

$$WVP = (G/t) \cdot \delta / [A\rho_v (HR_1 - HR_2)] \quad (9)$$

Donde δ es el promedio del espesor de película, ρ_v es la presión del vapor de agua pura (22°C, 2,635 kPa), A es el área de permeación, HR_1 es la HR interior de la cámara, HR_2 es la HR interior de la cubeta y el termino G/t (***g water/s***) se calculó por regresión lineal a partir de los datos de la variación de peso en estado de tiempo estacionario [Carvalho y de Grosso, 2004].

Ensayo de determinación del contenido de agua (WC)

Fundamento y características de la técnica

De acuerdo con el estudio de Rhim *et al.* 2002, se pesaron por triplicado las tiras (30x10)mm de cada tipo de adhesivos a base de gelatina (W_1). Seguidamente se secó las muestras a 105°C durante 24 h, y se volvieron a pesar (W_2). El WC se determinó como el porcentaje del peso de la película inicial perdido durante el secado el cual se calcula mediante la ecuación (10):

$$WC(\%) = 100(w_1 - w_2)/w_1 \quad (10)$$

Ensayo de solubilidad en agua (WS)

Fundamento y características de la técnica

Este ensayo se base en el método publicado por Nur-Hanani *et al.* 2013 y Wang *et al.* 2007. Las probetas en forma de films de dimensiones (30x10)mm se secaron a 100°C durante 24 h hasta que el peso se hizo constante (w_1) ($\pm 0,0001$ g). Después de esto, las probetas se sumergieron en agua desionizada durante 24 h seguido de un nuevo secado a 100°C durante 24 h tras lo cual se volvieron a pesar (w_2). La solubilidad en agua se calculó con la ecuación (11):

$$WS(\%) = 100(w_1 - w_2)/w_1 \quad (11)$$

Ensayo de inoculación y cultivo de microorganismos

El protocolo llevado a cabo ha sido realizado con la colaboración de la Dra. Inés Martín y el Dr. Fernando Bolivar en el Dpto. de Microbiología de la Universidad de Granada. Dicho protocolo, desarrollado para ensayar la actividad de hongos en probetas de policromía consolidadas, ha incluido las siguientes operaciones:

1. Preparación de esporas fúngicas.
Se sembraron los hongos en tubos con medio PDA y se incubaron a 28°C durante 6-8 días. Después, se resuspendieron los cultivos en 4 mL de Tween 80 (0,1% en agua destilada) y se agitaron vigorosamente.

A continuación, se filtró el contenido del tubo en condiciones de esterilidad a través de embudos que

contenían lana de vidrio para retener los micelios y se recogieron las esporas mediante centrifugación a 13000 x g. Posteriormente se lavaron con 1 mL de agua destilada (x3) y finalmente se resuspendieron en 1mL de agua destilada ultrapura.

2. Inoculación e incubación de los medios de cultivo.
Se utilizaron las formulaciones adhesivo/consolidante B y B2 como soporte de cultivo. Se inocularon en cada soporte 20µL de las suspensiones de esporas ajustadas a concentración de 10⁵-10⁶ esporas/mL con las siguientes cepas: *Aspergillus niger* (CECT-2088), *Chaetomium globosum* (CECT -2701), *Fusarium oxysporum* (CECT-2154), *Mucor rouxii* (CECT-2655), *Penicillium chrysogenum* (CECT-2655) y *Trichoderma pseudokoningii*. (CECT-2937).

Los medios de cultivo así preparados se incubaron a 28°C y 75% de humedad relativa en oscuridad durante 28 días.

3. Observación del crecimiento de los hongos cultivados.
Se ha utilizado un microscopio Nikon Eclipse TS100 equipado con cámara digital Nikon DS-5M para observar los cambios en las probetas de adhesivos/consolidantes.

Se han efectuado comprobaciones de la germinación de las esporas y la aparición de los correspondientes micelios a: 24 h y 7, 14 y 28 días.

5.4.3. Resultados y Discusión

5.4.3.1 Modificación de propiedades de la gelatina asociada al plastificante

5.4.3.1.1. Espectroscopia FTIR

La Figura 5.4.2 muestra el espectro de absorción IR de las muestras **B** y **B2**, que corresponden a las películas formadas a partir de gelatina pura y gelatina que contiene glicerol modificada con citronela. El resto de espectros IR obtenidos en la serie de probetas estudiada se incluyen en el anexo de esta memoria de tesis. Los espectros IR mostraron bandas de absorción características de la gelatina, las cuales se listan en la Tabla 5.4.4.

En todos los espectros se observa que la banda amida A se ensancha solapando con las bandas de metilos y metilenos. Este ensanchamiento se debe a las asociaciones intermoleculares entre las fracciones de bajo peso molecular de la gelatina extraída a alta temperatura o a reticulación residual del colágeno [Muyonga *et al.* 2004].

En el espectro IR de las muestras **A1**, **A2**, **B1** y **B2** se identifican bandas características de glicerol y citronela a 1034 cm^{-1} (OH flexión) y a 1725 cm^{-1} (C=O tensión), respectivamente. También se ha identificado hombros en la región $3,000\text{-}2,800\text{ cm}^{-1}$ que se atribuyen a bandas características de las cadenas hidrocarbonadas de glicerol y de la mezcla monoterpénica que compone el aceite de citronela (*ver sección GC-MS*).

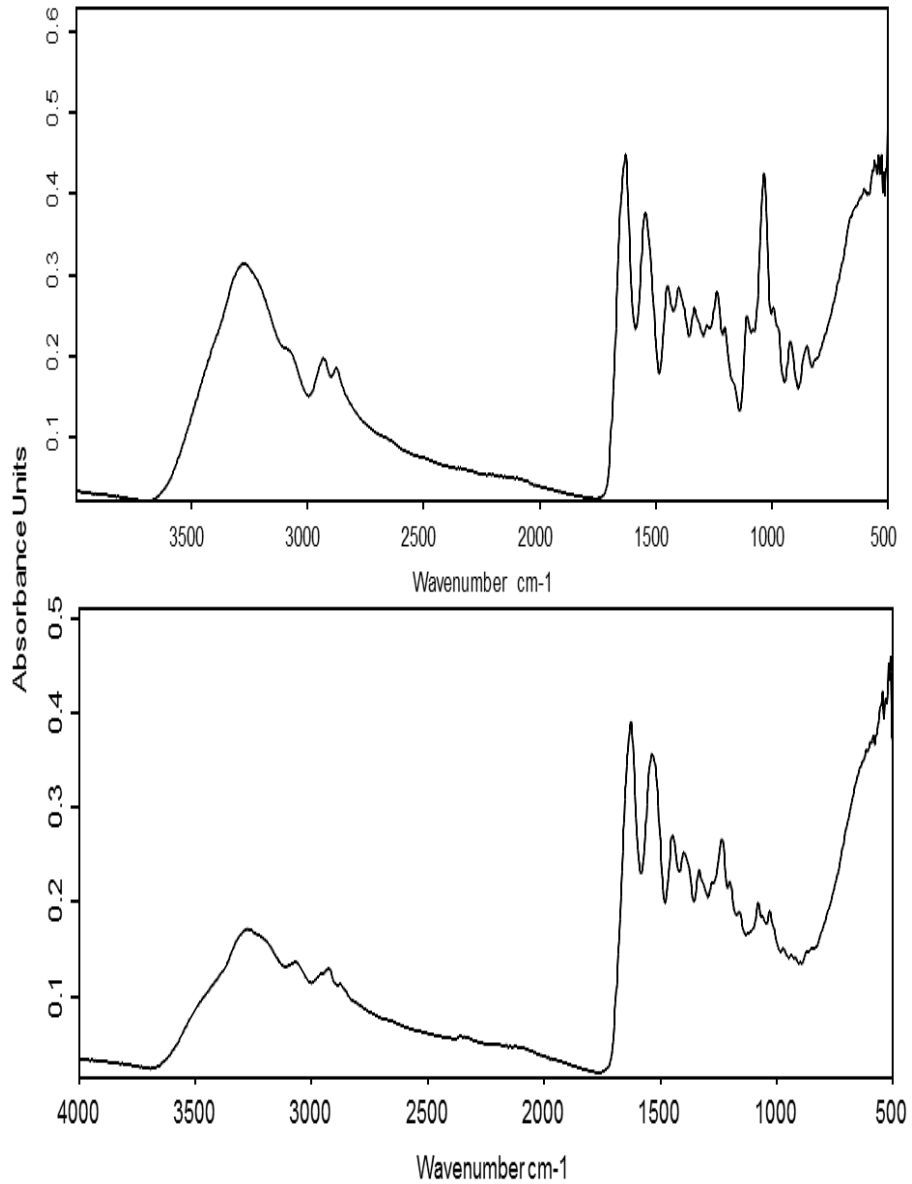


Figura 5.4.2.- Espectros de absorción IR de las muestras *B* (inferior) y *B2* (superior) que corresponden a la película de gelatina y gelatina plastificada con glicerol modificado con 1% de aceite de citronela, respectivamente.

Tabla 5.4.4.- Bandas de absorción IR y asignación correspondiente a las muestras **A** y **B** (gelatina pura), **AG** y **BG** (gelatina plastificada con glicerol), **A1** y **B1** (gelatina plastificada con glicerol modificado con 0,5% citronela) y **A2** y **B2** (gelatina plastificada con glicerol modificado con 0,5% citronela).

| Frecuencia (cm ⁻¹) | | | | Asignación |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| <i>A,B</i> | <i>AG,BG</i> | <i>A1,B1</i> | <i>A2,B2</i> | |
| 3450 | 3450 | 3450 | 3450 | Tension OH agua |
| - | - | 3400 ^{sh} | 3400 ^{sh} | Tensión OH (citronela) |
| - | 3300 ^{sh} | 3300 ^{sh} | 3300 ^{sh} | Tension OH (glicerol) |
| 3274 | 3274 | 3274 | 3274 | Tensión N-H, Amida A, |
| 3070 | 3070 | 3070 | 3070 | Amida B, resonancia Fermi N-H entre sobre tonos de amida II y tensión N-H |
| 2957 | 2957 | 2957 | 2957 | Tensión asimétrica CH ₃ |
| - | 2934 ^{sh} | 2934 ^{sh} | 2934 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₃ (glicerol) |
| - | - | 2925 ^{sh} | 2925 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₂ (citronela) |
| 2923 | 2923 | 2923 | 2923 | Tensión asimétrica CH ₂ |

| | | | | |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| - | - | 2913 ^{sh} | 2913 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₂ (citronela) |
| - | 2880 ^{sh} | 2880 ^{sh} | 2880 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₂ (glicerol) |
| 2875 | 2875 | 2875 | 2875 | Tensión asimétrica CH ₃ |
| - | - | 2872 ^{sh} | 2872 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₃ (citronela) |
| - | - | 2856 ^{sh} | 2856 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₂ (citronela) |
| 2853 | 2853 | 2853 | 2853 | Tensión asimétrica CH ₂ |
| - | - | 1725 | 1725 | Tensión C=O (citronela) |
| 1627 | 1630 | 1630 | 1630 | Amida I, C=O tensión/ puente de hidrógeno acoplado con COO ⁻ |
| 1539 | 1545 | 1545 | 1545 | Amida II, puente de NH acoplado con tensión de CN |
| 1450 | 1450 | 1450 | 1450 | Flexión CH ₂ |
| 1401 | 1401 | 1401 | 1401 | Tensión simétrica del grupo carboxilo C-O |

EXPERIMENTAL
5.4. Caracterización Del Adhesivo/Consolidante

| | | | | |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|
| - | - | 1377 ^{sh} | 1377 ^{sh} | Flexión CH ₃ (citronela) |
| 1334 | 1334 | 1334 | 1334 | Aleteo CH ₂ |
| 1237 | 1237 | 1237 | 1237 | Amida III, tensión C-O |
| - | 1034 | 1034 | 1034 | Flexión OH (glicerol) |
| 1030 | 1030 ^{sh} | 1030 ^{sh} | 1030 ^{sh} | Flexión esqueleto |

La banda amida III muestra una intensidad más baja si se compara con las bandas amida I y II, lo cual está asociado a la pérdida de conformación en triple hélice que sufre la gelatina durante la extracción térmica [Muyonga *et al.* 2004]. Curiosamente, en las muestras plastificadas **AG**, **A1**, **A2**, **BG**, **B1** y **B2** se observó un aumento de la intensidad de la banda amida I junto con un pequeño desplazamiento de su máximo hacia frecuencias más altas.

La banda amida I, que dominan el espectro IR, exhibe un ensanchamiento debido al solapamiento de sus componentes individuales, lo cual es indicativo del gran desorden de la proteína debido a la adopción de múltiples conformaciones estables por parte de sus moléculas tras la deshidratación que tiene lugar durante la formación del film [Prestrelski *et al.* 1993]. También se observa que esta banda presenta una forma asimétrica con máximo de absorción a 1627cm^{-1} en el film de gelatina sin plastificar [Byler y Susi 1986; Muyonga *et al.* 2004; Hashim *et al.* 2010]. La posición de este máximo indica que la conformación en hoja- β es dominante [Prestrelski *et al.* 1993; Muyonga *et al.* 2004; Prystupa y Donald 1996].

Los espectros IR correspondientes a las muestras plastificadas exhibieron un desplazamiento del máximo de la banda amida I a valores de número de onda superiores (1630 cm^{-1}). Este desplazamiento está relacionado con los cambios conformacionales de la proteína debidos a la presencia de glicerol [Bergo y Sobral 2007; Gueguen *et al.* 1998; Nur Hanani *et al.* 2013] y de los monoterpenoides de la citronela.

También se observaron tres hombros prominentes a 1660, 1652 y 1645 cm^{-1} en los espectros de gelatina pura y muestras plastificadas, que se asocian a la conformación helicoidal y de ovillo ("*random coil*") [Hashim *et al.* 2010; Muyonga *et al.* 2004; Prystupa y Donald 1996; Byler y Susi 1986], lo cual sugiere una contribución notable de las conformaciones helicoidales y de ovillo en la estructura de la proteína integrante de las películas de gelatina formadas. La banda atribuida a las vibraciones de flexión del grupo OH que, en glicerol puro, aparece a 1036 cm^{-1} (datos no mostrados),

también presenta un ligero desplazamiento en las muestras plastificadas a valores inferiores de número de ondas, 1034 cm^{-1} (ver Tabla 5.4.4). Este cambio se ha relacionado con las posibles interacciones adicionales que surgen entre las moléculas de glicerol y las moléculas de proteína [Sobral *et al.* 2001; Bergo y Sobral 2007].

Información adicional acerca de los cambios conformacionales asociados al proceso de plastificación pueden ser obtenidos mediante el procesamiento matemático de la banda amida I, que incluye deconvolución y el ajuste de la curva [Byler y Susi 1986], La posición de cada banda individual se establece a partir del valor de la segunda derivada. Las Figuras 5.4.3 y 5.4.4 muestran, como ejemplo, la banda resultante tras la deconvolución y ajuste matemático de la banda amida I original de las muestras **B** y **B2** y las correspondientes bandas individuales. El resto de bandas procesadas en las dos series de probetas estudiadas se incluye en los anexos 3 y 4 de esta memoria de tesis. Cabe señalar el gran número de bandas individuales que compone la banda amida I, en todos los casos, el cual es indicativo del alto grado de complejidad de la estructura secundaria de las moléculas de gelatina.

El rango de frecuencias correspondientes a cada conformación adoptada por la gelatina se ha determinado en base a la abundante bibliografía existente al respecto [Payne y Veis 1988; Dong *et al.* 1995; Muyonga *et al.* 2004; Prystupa y Donald 1996; Dong *et al.* 1990; Kong y Yu 2007; Pelton y McLean 2007; Byler y Susi 1986]. En la Tabla 5.4.5 se resume el porcentaje de área de banda calculado para cada una de las posibles conformaciones en que se presenta las moléculas de gelatina en el film de gelatina pura y en los films de gelatina plastificada. De acuerdo con Dong *et al.* (1995), Prystupa y Donald (1996) y otros investigadores [Clark *et al.* 1981; Byler y Susi 1986; Dong *et al.* 1990; Payne y Veis 1988], las bandas individuales deconvolucionadas comprendidas entre $1611\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ y la banda a $1693\text{-}95\text{ cm}^{-1}$, se asignan a moléculas de proteína agregadas, a moléculas dispuestas en conformación de hoja- β intermolecular, a giros- β , y a enlaces por puentes de hidrógeno de la gelatina con agua o con glicerol. Las bandas en el intervalo $1631\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ se asocian

prevalentemente a las conformaciones intramoleculares en hoja- β [Hu *et al.* 2006].

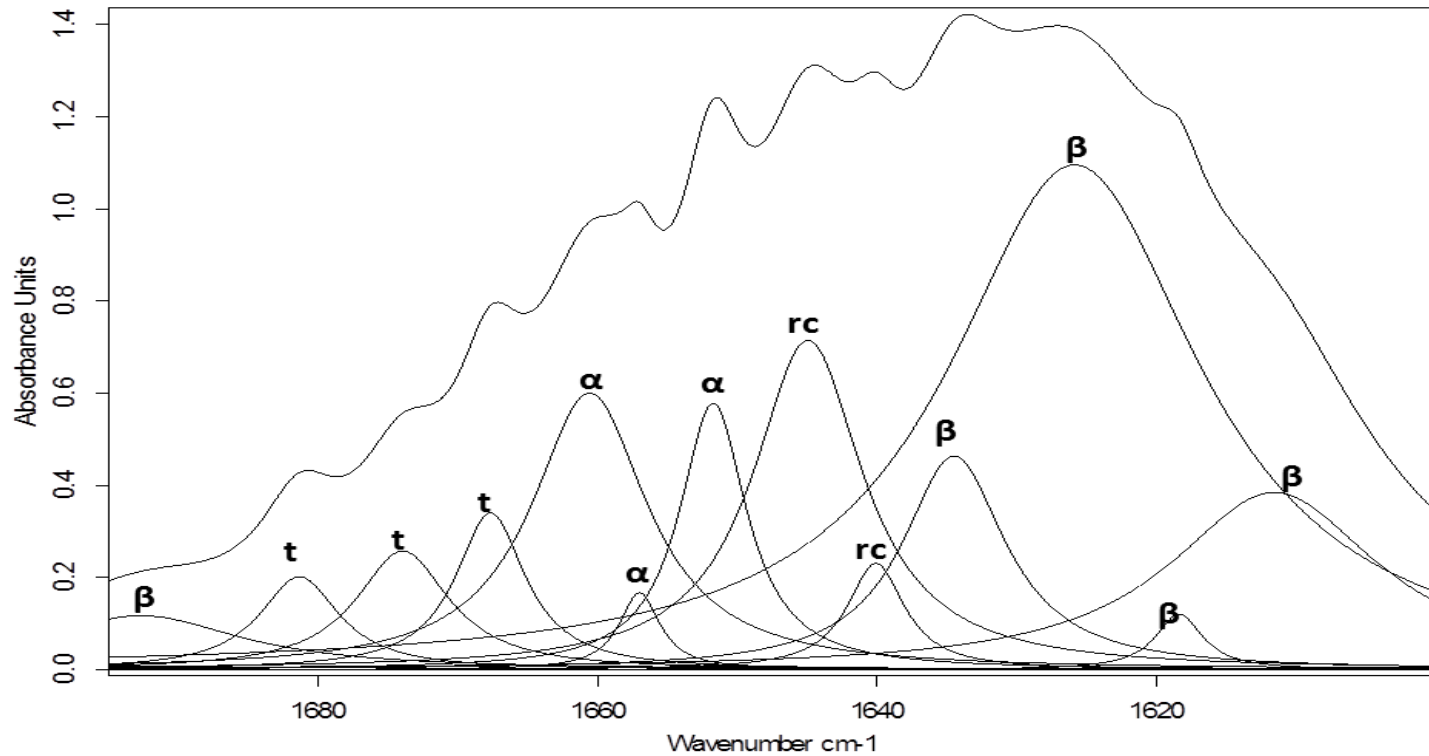


Figura 5.4.3.- La banda resultante tras la deconvolución y ajuste matemático de la banda amida I original de la muestra **B**. Asignación de bandas individuales: (**β**) Hoja plegada-β: 1,612, 1,619, 1,626, 1,634 y 1,695 cm^{-1} . (**rc**) conformaciones en ovillo 1,640 y 1,645 cm^{-1} . (**α**) hélice-α y triple hélice: 1,652, 1,657 y 1,662 cm^{-1} . (**t**) giros β: 1,668, 1,674 y 1,682 cm^{-1} .

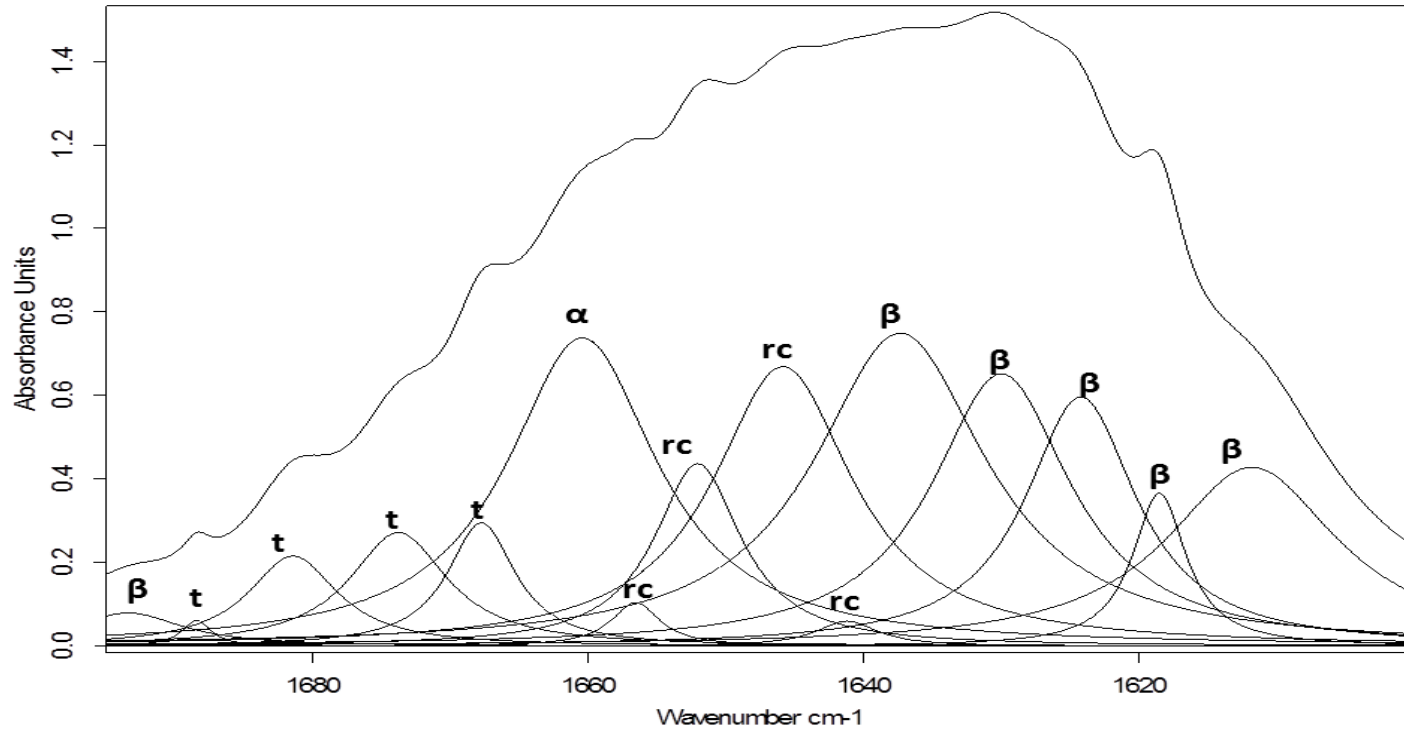


Figura 5.4.4.- Banda resultante tras la deconvolución y ajuste matemático de la banda amida I original de la muestra **B2**. Asignación de bandas individuales: (**β**) Hoja plegada -β: 1,612, 1,619, 1,624, 1,630, 1,637 y 1,693 cm^{-1} . (**rc**) conformaciones en ovillo cm^{-1} . (**α**) hélice-α y triple hélice: 1,641 y 1,646, 1,652, 1,657 y 1,661 cm^{-1} . (**t**) giros β: 1,668, 1,674, 1,681 y 1,688 cm^{-1} .

Tabla 5.4.5.- Comparación de distribuciones conformacionales (% total de área de bandas individuales) de las películas de adhesivo/consolidante con base de gelatina de la serie I y II.

| Conformación predominante | Rango de frecuencia (cm⁻¹) | A | B | AG | BG | A1 | B1 | A2 | B2 |
|----------------------------------|--|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Hoja plegada- β | 1611-1640, 1690 | 54 | 54 | 52 | 48 | 54 | 48 | 52 | 48 |
| Ovillo, hélice- α | 1641-1659 | 16 | 18 | 26 | 26 | 19 | 27 | 24 | 27 |
| Triple hélice | 1660 | 17 | 19 | 13 | 16 | 17 | 13 | 14 | 15 |
| Giros β | 1662-1689 | 13 | 9 | 9 | 10 | 10 | 12 | 10 | 10 |

Las bandas entre 1640-1650 cm^{-1} se asocian a conformaciones en ovillo aleatorio y a enlaces por puente de hidrógeno de la gelatina en disolución. Las bandas situadas entre 1650-1660 cm^{-1} se las atribuyen a conformaciones en ovillo aleatorio, en hélice- α con cierta contribución de giros- β .

La banda a 1660 cm^{-1} se asocia a la conformación en triple hélice. Finalmente, las bandas entre 1661-1689 cm^{-1} se asocian a giros- β . Tal como se muestra en la Tabla 5.4.5, las películas **A y B**, preparadas con gelatina pura y las películas **AG, A1 y A2** preparadas con una baja concentración de plastificante, contiene más de 50% de moléculas de gelatina adoptando la conformación de hoja- β .

El desplazamiento del máximo de la banda amida I (1630 a 1627 cm^{-1}), el marcado hombro a 1620 cm^{-1} y la banda a 1694 cm^{-1} también indican que los enlaces por puente de hidrógeno establecidos en las zonas de lámina- β de las moléculas de proteína son intermoleculares. Ello confirma que, a consecuencia del proceso de plastificación, se producen cambios conformacionales en las moléculas de gelatina que dan lugar a la aparición de enlaces intramoleculares, los cuales se establecerían en paralelo a la asociación intermolecular de la gelatina y a la apertura de la molécula de gelatina que tendría lugar durante el secado de la película [Hu *et al.* 2006; Dong *et al.* 1995]. Estudios realizados muestran que la gelatina puede experimentar autoagregación durante el proceso de secado.

La deshidratación también produce cambios conformacionales asociados a modificación de las uniones por puente de hidrógeno dentro y entre las cadenas de proteína. De este modo se compensa la pérdida de interacciones por puente de hidrógeno que el agua tenía establecida con la gelatina en la dispersión acuosa. Téngase en cuenta que la cantidad de agua que cubre la superficie de la proteína en un estado completamente hidratado es alrededor de 0,3 g/g de proteína, mientras que el contenido de agua en la proteína seca generalmente disminuye en un 10% [Wang *et al.* 2007]. Los cambios conformacionales durante el proceso de secado se justifican también

desde un punto de vista energético. El momento dipolar de las α -hélices (vibración) energéticamente es mayor que el de las hoja- β (flexión), por lo tanto, es más favorable la conformación de hoja- β ya que requiere un menor grado de solvatación [Prestrelski *et al.* 1993; Sassi *et al.* 2011; Wang *et al.* 2007]. Ello hace que la conformación preferida en el estado seco, independientemente del tipo de proteína o de la conformación que originalmente tenía en la disolución, sea la hoja- β .

La adición del plastificante modificado con citronela (biocida) ha tenido un efecto mínimo en los espectros IR, lo que concuerda con los estudios realizados sobre el efecto de los aditivos de tipo polialcohol en films de proteína seca [Prestrelski *et al.* 1993]. Los cambios más relevantes observados en las muestras **AG**, **A1**, **A2**, **BG**, **B1** y **B2**, son un aumento de la intensidad de la banda amida I (1627 a 1630 cm^{-1}) junto con un pequeño desplazamiento de su máximo hacia frecuencias más altas, y una ligera disminución en el porcentaje de contribución de la conformación en hoja- β .

Por el contrario, se incrementa el porcentaje de contribución de la conformación de ovillo y de las conformaciones helicoidales (Tabla 5.4.5). Estos cambios pueden ser indicativos de la desagregación acompañada por la apertura/desplegado parcial de la estructura ordenada dentro de ovillo lo cual aumentaría el espacio intersticial entre las cadenas de proteína. A escala macroscópica esto se traduce en una reducción de la temperatura de transición vítrea con lo que el adhesivo (gelatina) se vuelve más blando. Los resultados obtenidos están de acuerdo con diversos estudios acerca del uso de glicerol como inhibidor de la agregación de proteínas durante su renaturación [Hevehan y De Bernardez-Clark 1997; Rariy y Klibanov 1997], o como potenciador del rendimiento de plegado de las proteínas reducidas [Maeda *et al.* 1996a, b].

Envejecimiento acelerado por exposición a la radiación UV

En la Tabla 5.4.6 se muestra las asignaciones y las bandas IR correspondientes a las muestras de película de gelatina sometidas a irradiación con luz UV (**A-UV, AG -UV, A1-UV, A2-UV, B-UV, BG -UV, B1-UVy B2-UV**). El cambio más notable que se aprecia en los espectros IR de las películas de gelatina, después de someterlas a irradiación con luz UV, es la reducción en la intensidad de las bandas de absorción a 3,300, 3,274, 3,070 y 2,853 cm^{-1} (Figura 5.4.5 y anexos 5 y 6), que se atribuye al bajo contenido en enlaces $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$ y $=\text{CH}_2$ en la estructura primaria de la gelatina. Estos resultados sugieren que la fotodegradación, en buena medida, genera la escisión de estos enlaces reduciendo la longitud de las cadenas principales de la gelatina (Kaminska *et al.* 1996). También se observó una disminución de la banda a 3450 cm^{-1} , que se asocia a la pérdida de agua en el film de gelatina.

Tabla 5.4.6.- Bandas de absorción IR y asignación correspondiente a las muestras de la serie II, 100 horas de exposición a la radiación de UV: A-UV y B-UV (gelatina pura), AG-UV y BG-UV (gelatina plastificada con glicerol), A1-UVy B1-UV(gelatina plastificada con glicerol modificado con 0,5% citronela) y A2-UV y B2-UV (gelatina plastificada con glicerol modificado con 0,5% citronela).

| Frecuencia (cm ⁻¹) | | | | Asignación |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| <i>A,B-UV</i> | <i>AG,BG-UV</i> | <i>A1,B1-UV</i> | <i>A2,B2-UV</i> | |
| 3450 | 3450 | 3450 | 3450 | Tension OH agua |
| - | - | 3400 ^{sh} | 3400 ^{sh} | Tensión OH (citronela) |
| - | 3300 ^{sh} | 3300 ^{sh} | 3300 ^{sh} | Tension OH (glicerol) |
| 3274 | 3274 | 3274 | 3274 | Tensión N-H, Amida A, |
| 3070 | 3070 | 3070 | 3070 | Amida B, resonancia Fermi N-H entre sobre tonos de amida II y tensión N-H |
| 2957 | 2957 | 2957 | 2957 | Tensión asimétrica CH ₃ |
| - | 2934 ^{sh} | 2934 ^{sh} | 2934 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₃ (glicerol) |
| - | - | 2925 ^{sh} | 2925 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₂ (citronela) |
| 2923 | 2923 | 2923 | 2923 | Tensión asimétrica CH ₂ |
| - | - | 2913 ^{sh} | 2913 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₂ (citronela) |
| - | 2880 ^{sh} | 2880 ^{sh} | 2880 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₂ (glicerol) |

| | | | | |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| 2875 | 2875 | 2875 | 2875 | Tensión asimétrica CH ₃ |
| - | - | 2872 ^{sh} | 2872 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₃ (citronela) |
| - | - | 2856 ^{sh} | 2856 ^{sh} | Tensión asimétrica CH ₂ (citronela) |
| 2853 | 2853 | 2853 | 2853 | Tensión asimétrica CH ₂ |
| - | - | 1725 | 1725 | Tensión C=O (citronela) |
| 1627 | 1630 | 1630 | 1630 | Amida I, C=O tensión/ puente de hidrógeno acoplado con COO ⁻ |
| 1539 | 1545 | 1545 | 1545 | Amida II, puente de NH acoplado con tensión de CN |
| 1450 | 1450 | 1450 | 1450 | Flexión CH ₂ |
| 1401 | 1401 | 1401 | 1401 | Tensión simétrica del grupo carboxilo C-O |
| - | - | 1377 ^{sh} | 1377 ^{sh} | Flexión CH ₃ (citronela) |
| 1334 | 1334 | 1334 | 1334 | Aleteo CH ₂ |
| 1237 | 1237 | 1237 | 1237 | Amida III, tensión C-O |
| - | 1034 | 1034 | 1034 | Flexión OH (glicerol) |
| 1030 | 1030 ^{sh} | 1030 ^{sh} | 1030 ^{sh} | Flexión esqueleto |

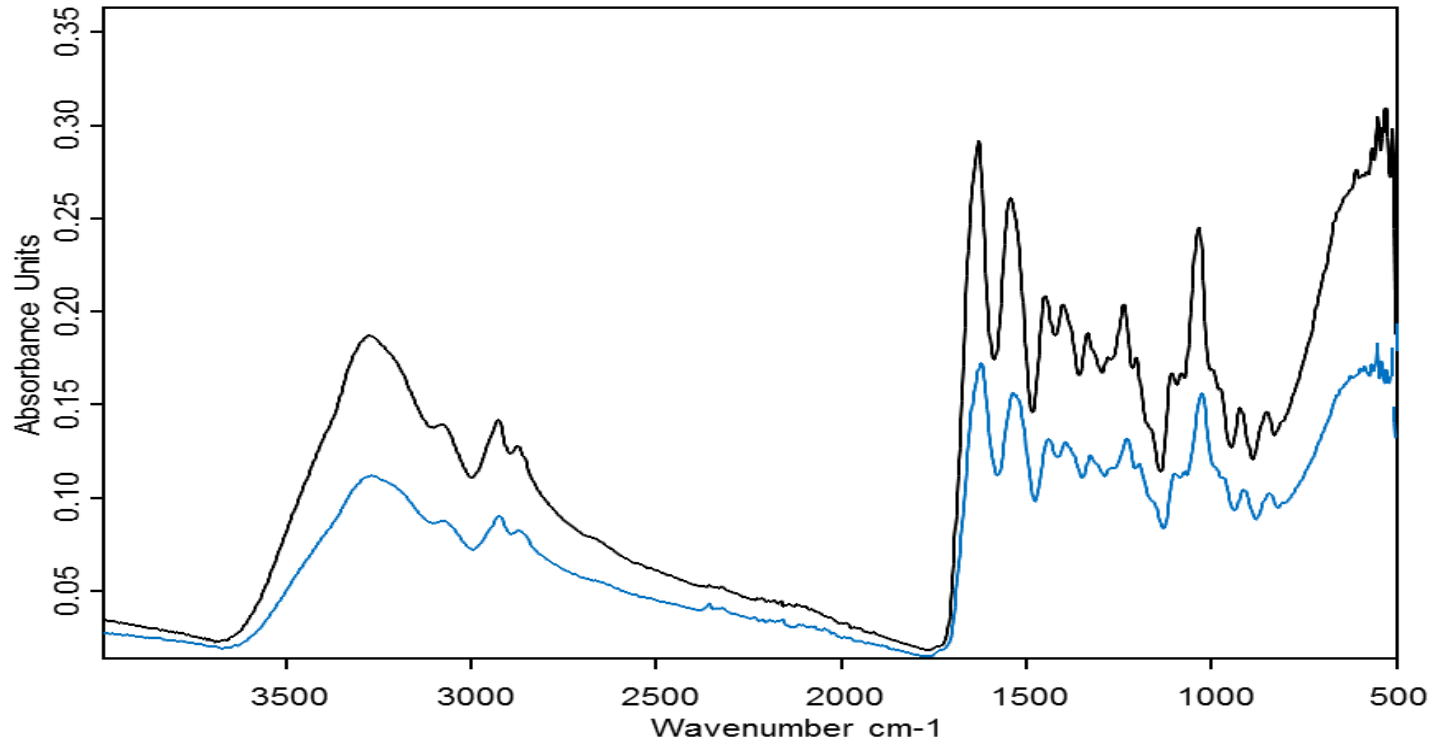


Figura 5.4.5.- Espectro de absorción de IR de la muestra **AG** (negro) y **AG-UV** (azul)

En las Tabla 5.4.7 y 5.4.8 aparecen listados los porcentajes de contribución de las diferentes conformaciones de las dos series de películas de gelatina ensayadas (**A** y **B**) tras ser sometidas a 100 h de irradiación con luz UV. Las películas de gelatina sin plastificar irradiadas (**A-UV** y **B-UV**) muestra valores de porcentaje de contribución de las diferentes conformaciones similares a las no irradiadas. Los cambios son más evidentes en la película más concentrada **B**, la cual exhibe un incremento en el valor de porcentaje de contribución de ovillo, hélices α y giros- β y una disminución en el contenido en hoja- β . Las muestras plastificadas tanto de la serie **A** como de la **B** mostraron estas mismas tendencias. Estos resultados sugieren que, bajo nuestras condiciones experimentales, el envejecimiento por irradiación con luz UV, además de provocar la escisión de las cadenas de proteínas, parece lleva a cabo la conversión parcial de segmento corto de gelatina (hoja- β) en otras conformaciones, de manera similar a lo que ocurre durante el proceso de gelificación [Ross-Murphy, 1992].

Tabla 5.4.7.- Comparación de distribuciones conformacionales (% total de área de bandas individuales) de las películas de adhesivo/consolidante con base de gelatina de tipo *A* antes y después de haber sido sometidas a irradiación luminosa durante 100 h).

| Conformación predominante | Rango de frecuencia (cm ⁻¹) | <i>A</i> | | <i>AG</i> | | <i>A1</i> | | <i>A2</i> | |
|---------------------------|---|----------|----|-----------|----|-----------|----|-----------|----|
| | | control | UV | control | UV | control | UV | control | UV |
| Hoja plegada-β | 1611-1640, 1690 | 54 | 53 | 48 | 46 | 46 | 46 | 46 | 46 |
| Ovillo, hélice-α | 1641-1659 | 16 | 16 | 21 | 23 | 25 | 26 | 24 | 26 |
| Triple hélice | 1660 | 17 | 17 | 21 | 20 | 19 | 19 | 20 | 18 |
| Giros β | 1662-1689 | 13 | 14 | 10 | 11 | 10 | 9 | 10 | 10 |

Tabla 5.4.8.- Comparación de distribuciones conformacionales (% total de área de bandas individuales) de las películas de adhesivo/consolidante con base de gelatina de tipo **B** antes y después de haber sido sometidas a irradiación luminosa durante 100 h.

| Conformación predominante | Rango de frecuencia (cm ⁻¹) | B | | BG | | B1 | | B2 | |
|---------------------------|---|----------|----|-----------|----|-----------|----|-----------|----|
| | | control | UV | control | UV | control | UV | control | UV |
| Hoja plegada-β | 1611-1640, 1690 | 54 | 54 | 48 | 44 | 48 | 47 | 48 | 46 |
| Ovillo, hélice-α | 1641-1659 | 18 | 21 | 26 | 32 | 27 | 28 | 27 | 26 |
| Triple hélice | 1660 | 19 | 13 | 16 | 14 | 13 | 13 | 15 | 15 |
| Giros β | 1662-1689 | 9 | 12 | 10 | 10 | 12 | 12 | 10 | 13 |

5.4.3.1.2. GC-MS

Los aceites esenciales son mezclas complejas integradas por, derivados de compuestos terpenoides formados a través de la ruta del mevalónico de etilo así como hidrocarburos terpenos y sesquiterpenos oxigenados [Tyler *et al.* 1976] y compuestos aromáticos responsables de su aroma característico, formados a través de la ruta del ácido shikímico y el fenilpropanoide que origina el metabolismo secundario del vegetal [Chamorro *et al.* 2012]. De todo este conjunto de componentes los monoterpenoides son las moléculas más representativas constituyendo el 90 % de los aceites esenciales. Estos componentes poseen una gran variedad estructural y funcional. Los más abundantemente presentes son hidrocarburos y, alcoholes acíclicos (por ej. linalol, geraniol, citronelol), alcoholes cíclicos (por ej. mentol, isopulegol, terpeniol), alcoholes bicíclicos (por ej. borneol, verbenol), fenoles y cetonas (por ej. thujone, menthone), aldehídos (citronelal, citral), ácidos y otros compuestos oxigenados [Haagen-Smit 1948].

En el presente estudio, la composición química del aceite de citronela comercial utilizado para preparar el adhesivo/consolidante con base de gelatina se ha caracterizado por GC-MS. Como se muestra en el cromatograma de la Figura 5.4.6 el aceite de citronela se compone principalmente de monoterpenoides, que aparecen en el intervalo 5-13 minutos. Los compuestos identificados aparecen listados en la Tabla 5.4.9. Los componentes mayoritarios son citronelal, β -citronelol, geraniol y acetato de citronelilo. También están presentes, en menor cantidad, acetato de geraniol, dl-limoneno, linalol, eugenol, β -elemeno, α -muurolene, α -cadineno, δ -cadineno, [1S-(1 α ,4 $\alpha\beta$, 8 $\alpha\alpha$)]-1, 2, 4a, 5, 6, 8a-hexahidro-4, 7-dimetil-1-(1-metiletil)-naftaleno, elemol, germacren-D-4-ol, τ -eudesmol, τ -cadinol y α -cadinol. Finalmente se identifican en baja concentración mirceno, α -thujeno, α -pineno, canfeno, β -felandreno, α -felandreno, mirceno, 2- β -pineno, entre otros. Los espectros de masas de estas series de compuestos están dominados por iones de fragmentos con valores de m/z de 41, 55 y 69, que son característicos de la fragmentaciones directas y consecutivas de los enlaces alílicos

presentes en los compuestos que contienen cadenas de alquenos alifáticos, tales como mirceno, linalool, citronelal, citronelol o geraniol [Gross, 2004]. Los resultados obtenidos coinciden con estudios previos correspondientes a otras especies botánicas de aceite de citronela [Millezi *et al.* 2013; Guilhon de Castro *et al.* 2010; Chamorro *et al.* 2012].

Tras el análisis cromatográfico realizado se ha confirmado que el aceite esencial de citronela es una mezcla de hidrocarburos, aldehídos, cetonas y alcoholes, cuya masa molecular se sitúa dentro del rango de 46 a 222. Por otra parte, los plastificantes han sido descritos como compuestos con punto de ebullición alto, incluyendo cadenas de carbono lineales o cíclicas de 14-40 átomos de carbono, cuyo promedio de masa molecular se sitúa en el rango de 300-600. Además, en el caso más específico de biopolímeros, aparte del agua, los plastificantes más ampliamente utilizados son polioles y oligosacáridos [Vieira *et al.* 2011]. Como se ha descrito previamente, la mayoría de los principales compuestos que se ha encontrado en el aceite de citronela son alcoholes (citronelol, geraniol, elemol, linalool, eugenol), por lo tanto, y de manera coherente con los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos y de barrera (ver sección 5.4.3.1.5), es plausible suponer que estas moléculas están contribuyendo, en cierta medida, a la plastificación de las películas de gelatina junto con las moléculas de glicerol [Shen y Kamdem 2015; Cao *et al.* 2009; Vieira *et al.* 2011].

Asimismo, hay que tener en cuenta que los compuestos terpenoides (resinas alifáticas C5, resinas aromáticas C9, y C5/C9 resinas alifáticas/aromáticas, entre otros) se utilizan comúnmente como agentes *tackifier* en las formulaciones de adhesivos de fusión en caliente y de adhesivos sensibles a la presión. [Benedek, 2004]. La adición de agentes *tackifier* reduce la viscosidad de manera similar a los plastificantes ya que las moléculas de *tackifier* se distribuyen entre las cadenas de polímero y forman microdominios compatibles con el polímero. Por lo tanto, el aceite de citronela también puede estar contribuyendo, junto con el glicerol, a la mejora de las propiedades físico-químicas del adhesivo/consolidante.

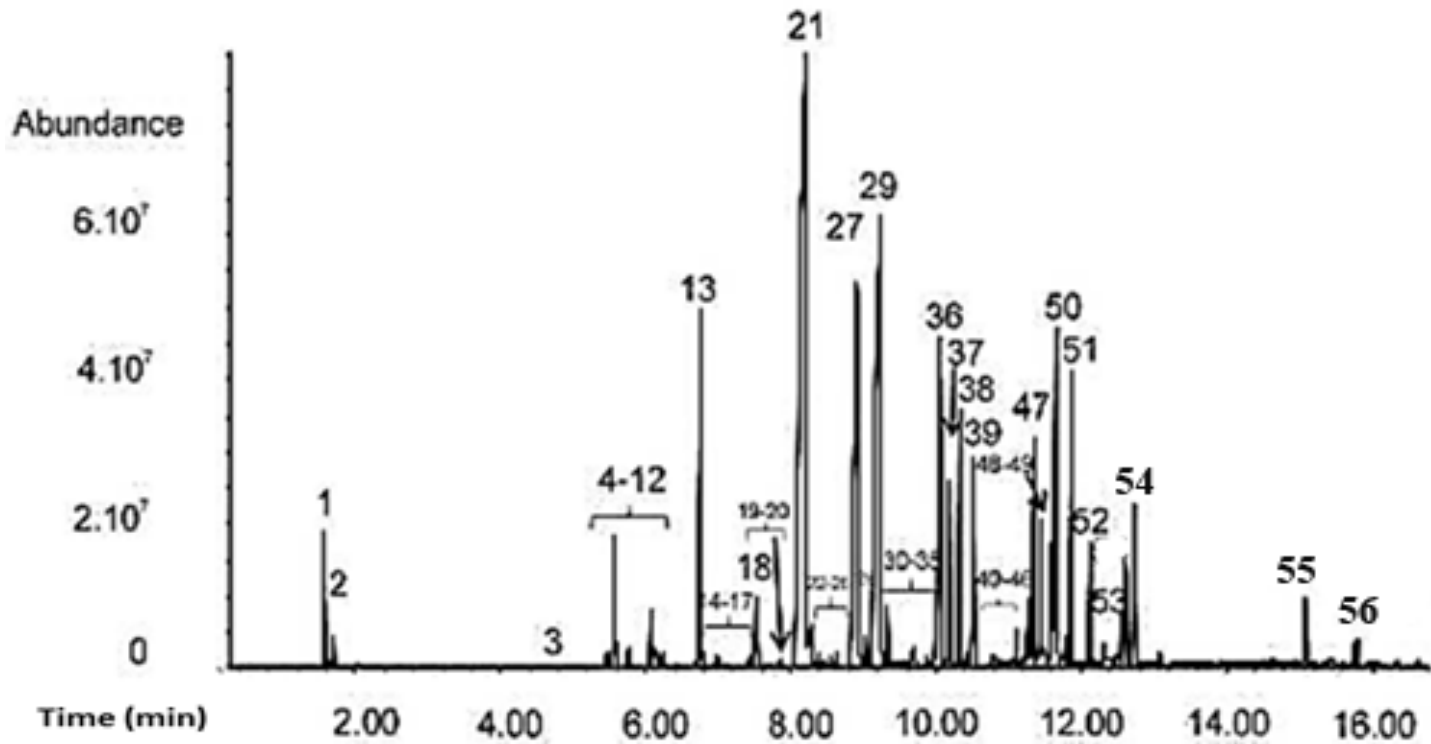


Figura 5.4.6.- Cromatograma del aceite de citronela comercial.

Tabla 5. 4.9. - Principales compuestos identificados por GC-MS en el aceite de citronela comercial junto con su masa molecular, tiempo de retención y principales fragmentos ión identificados en los espectros de masas (pico base subrayado). tiempo de retención y el ion principal fragmento identificados en los espectros de masas (pico base subrayado).

| Referencias de Pico | Componente | Tiempo de retención Rt. (min) | Valores m/z de los principales iones fragmentos | Masa molecular Mw |
|---------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---|-------------------|
| 1 | Etanol | 1,57 | <u>31</u> ,45 | 46 |
| 2 | 2-propanona | 1,64 | 31, <u>43</u> ,58 | 58 |
| 3 | 1-metil-3-(1-metiletil)- ciclopentano | 4,64 | <u>55</u> ,67, <u>83</u> ,111 | 126 |
| 4 | α -thujeno | 5,46 | 77,91, <u>93</u> ,136 | 136 |
| 5 | α -pineno | 5,56 | 77,79,91, <u>93</u> | 136 |
| 6 | canfeno | 5,77 | 79, <u>93</u> ,107,121 | 136 |
| 7 | β -felandreno | 6,06 | 77,91, <u>93</u> ,136 | 136 |
| 8 | 2- β -pineno | 6,11 | 41,69,79, <u>93</u> | 136 |
| 9 | 6-metil-5-hepten-2-ona | 6,18 | <u>43</u> ,55,69,108 | 126 |
| 10 | α -mirceno | 6,23 | 41, <u>69</u> ,93,95 | 136 |
| 11 | α -felandreno | 6,43 | 77, <u>93</u> ,136 | 136 |
| 12 | 1-metil-4- (1-metiletil) -benceno | 6,67 | 77,91, <u>119</u> ,134 | 134 |
| 13 | dl-limoneno | 6,74 | <u>68</u> ,79,93,121 | 136 |
| 14 | eucaliptol | 6,79 | <u>43</u> ,81,108,154 | 154 |
| 15 | 2,6-dimetil-5-heptenal | 6,98 | 41,55,67, <u>82</u> | 140 |

| | | | | |
|----|--|------|----------------------------|-----|
| 16 | 3-careno | 7,08 | 77,93,121,136 | 136 |
| 17 | Terpinoleno | 7,42 | 79,93, <u>121</u> , 136 | 136 |
| 18 | Óxido de β -pineno | 7,63 | 41, <u>67</u> ,82,123 | 152 |
| 19 | Tetrahidro-4-metil-2- (2-metilpropenilo)-2H pirano | 7,65 | 41,69,83, <u>139</u> | 154 |
| 20 | Citronelal | 8,14 | <u>41</u> ,69,95,121 | 154 |
| 21 | Isopulegol | 8,28 | 41, <u>62</u> ,84, 121,136 | 154 |
| 22 | Isopulegol 2 | 8,38 | 41, 69, <u>81</u> ,95,121 | 154 |
| 23 | α -terpineol | 8,55 | <u>59</u> , 93,121,136 | 154 |
| 24 | 2-decen-1-ol | 8,62 | 41, <u>57</u> ,70,82 | 156 |
| 25 | β -citronelol | 8,89 | 41, <u>62</u> ,81,95 | 156 |
| 26 | β -citral | 9,03 | <u>41</u> ,69, 94,109 | 152 |
| 27 | Geraniol | 9,23 | 41, <u>69</u> ,93,123 | 152 |
| 28 | α - citral | 9,32 | 41, <u>69</u> ,84,109 | 152 |
| 29 | Formato de citronelilo | 9,34 | <u>41</u> ,55,69,81,95 | 184 |
| 30 | Formato de geraniol | 9,57 | 41, <u>69</u> ,93,136 | 182 |
| 31 | Ácido citrónico | 9,69 | 41,55, <u>69</u> ,95,110 | 170 |

| | | | | |
|----|--|-------|--------------------------|-----|
| 32 | Pulegona | 9,86 | 41,67, <u>81</u> ,109 | 158 |
| 33 | 2- (2-hidroxi-2-propil) -5-metil-ciclohexanol | 9,98 | 43,59, <u>81</u> ,96 | 172 |
| 34 | Acetato de Citronelilo | 10,04 | <u>43</u> , 69,81,95 | 198 |
| 35 | Eugenol | 10,17 | 103,131,149, <u>164</u> | 164 |
| 36 | Acetato de geraniol | 10,33 | 41, <u>69</u> ,93,121 | 196 |
| 37 | β -Elemeno | 10,51 | 68, <u>81</u> ,93,107 | 204 |
| 38 | β -Cubebeno | 10,79 | 91,105,120, <u>161</u> | 204 |
| 39 | Cariofileno | 10,83 | 41, <u>69</u> ,93,133 | 204 |
| 40 | ν -cadineno | 10,87 | 91,105,119, <u>161</u> | 204 |
| 41 | 1,2,3,4,4a, 5,6,8a-octahidro-7-metil-4-metilen-1- (1-metiletil)- naftaleno / germacreno D- | 11,01 | 81,91, 119, <u>161</u> | 204 |
| 42 | Trans- α -bisaboleno | 11,11 | 80, <u>93</u> ,121,161 | 204 |
| 43 | ν -muuroleno | 11,26 | 105,119, <u>161</u> ,204 | 204 |
| 44 | Germacreno D | 11,34 | 105,119, <u>161</u> ,204 | 204 |
| 45 | α -muuroleno | 11,45 | 91, <u>105</u> ,161,204 | 204 |
| 46 | α -cadineno | 11,59 | 105,119, <u>161</u> ,204 | 204 |
| 47 | δ -cadineno | 11,66 | 119,134, <u>161</u> ,204 | 204 |

| | | | | |
|----|---|-------|--------------------------|-----|
| 48 | [1S- (1 α , 4 $\alpha\beta$, 8 $\alpha\alpha$)] -1,2,4a, 5,6,8a-hexahidro-4,7-dimetil-1- (1-metiletil)-naftaleno | 11,78 | <u>105</u> ,161,189,204 | 204 |
| 49 | Elemol | 11,86 | <u>59</u> , 93, 161,189 | 222 |
| 50 | Germacren-D-4-ol | 12,12 | 43, <u>81</u> ,123,161 | 222 |
| 51 | τ -eudesmol | 12,56 | 43, <u>161</u> ,189,204 | 222 |
| 52 | τ -cadinol | 12,61 | 43, 105, <u>161</u> ,204 | 222 |
| 53 | α -cadinol | 12,73 | <u>43</u> ,95,121,204 | 222 |
| 54 | Dimero | 15,09 | 41,55, <u>69</u> , 109 | 290 |
| 55 | Farnesol isómero β | 15,76 | 41, <u>69</u> ,81,95 | 222 |
| 56 | Farnesol isómero α | 15,79 | 41, <u>69</u> ,81,93 | 222 |

Envejecimiento acelerado por exposición a la radiación UV

La Tabla 5.4.10 resume los principales compuestos identificados en la muestra de aceite de citronela sometida a exposición a la radiación UV durante 100 h. Los resultados obtenidos también se muestran en la Figura 5.4.7 que ilustra el cromatograma del aceite de citronela fotoenvejecido. En este cromatograma, la fracción monoterpénica que se sitúa dentro del rango de 5 a 13 minutos, exhibió características idénticas a las del aceite de citronela no envejecido.

Como resultados más relevantes cabe señalar que, en general, la proporción relativa de los componentes principales no cambia significativamente tras el envejecimiento. No obstante, en el cromatograma de la muestra irradiada de citronela se observó una segunda fracción terpenoide en el rango de 14,5 a 17 minutos. Estos compuestos fueron reconocidos como dímeros que se habrían formado a partir de la combinación de monoterpénicos como resultado de la irradiación con luz UV. En los espectros de masas de los dímeros aparecen, análogamente a la fracción monoterpénica, fragmentos iónicos característicos con valores de m/z de 41, 55 y 69. Estas especies dimeras también fueron reconocidas por sus iones moleculares con valores de m/z de 290, 308 y 310, los cuales son exactamente igual a la suma de las masas moleculares de 136+154, 154+154 y 156+154, de los principales monoterpénicos que componen el aceite de citronela (limoneno, citronela, citronelol, geraniol). Otros compuestos menos volátiles de tipo trímero, oligómero o polímero que probablemente se habrían formado durante el envejecimiento, no se detectaron en el cromatograma debido a su masa molecular más alta. Estos resultados hacen suponer que, a consecuencia de la irradiación luminosa, haya tenido lugar la polimerización parcial de los monoterpénicos del aceite de citronela en las películas de gelatina. Esta hipótesis se establece en base al estudio de Scalarone *et al.* (2003) que demuestra que este tipo de procesos de polimerización a consecuencia de irradiación luminosa se produce frecuentemente en resinas diterpénicas.

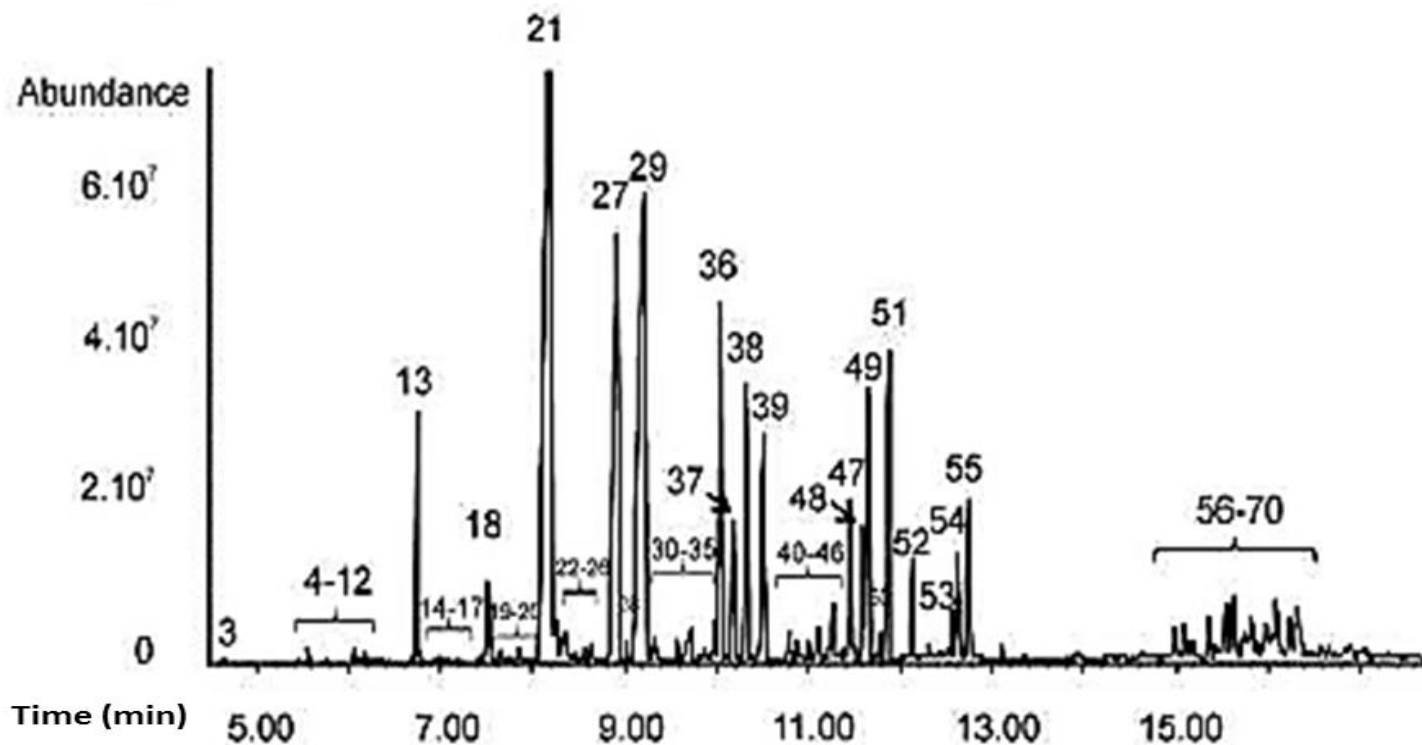


Figura 5.4.7.-Cromatograma del aceite de citronela envejecido por irradiación con luz UV durante 100 horas.

Tabla 5. 4.10.- Principales compuestos identificados por GC-MS en el aceite de citronela sometido a irradiación con luz UV junto con su masa molecular, tiempo de retención y principales fragmentos ión identificados en los espectros de masas (pico base subrayado).

| Referencias de Pico | Componente | Tiempo de retención Rt. (min) | Valores m/z de los principales iones fragmentos | Masa molecular Mw |
|---------------------|--------------------------------------|-------------------------------|---|-------------------|
| 1 | 2-propanona | 1,64 | 31,43,58 | 58 |
| 2 | 1-metil-3-(1-metiletil)- ciclohexano | 4,64 | <u>55,67,83</u> ,111 | 126 |
| 3 | α -thujeno | 5,46 | 77,91, <u>93</u> ,136 | 136 |
| 4 | α -pineno | 5,56 | 77,79,91, <u>93</u> | 136 |
| 5 | canfeno | 5,77 | 79, <u>93</u> ,107,121 | 136 |
| 6 | β -felandreno | 6,06 | 77,91, <u>93</u> ,136 | 136 |
| 7 | 2- β -pineno | 6,11 | 41,69,79, <u>93</u> | 136 |
| 8 | 6-metil-5-hepten-2-ona | 6,18 | <u>43</u> ,55,69,108 | 126 |
| 9 | α -mirceno | 6,23 | 41, <u>69</u> ,93,95 | 136 |
| 10 | α -felandreno | 6,43 | 77, <u>93</u> ,136 | 136 |
| 11 | 1-metil-4- (1-metiletil) -benceno | 6,67 | 77,91, <u>119</u> ,134 | 134 |
| 12 | dl-limoneno | 6,74 | <u>68</u> ,79,93,121 | 136 |
| 13 | eucaliptol | 6,79 | <u>43</u> ,81,108,154 | 154 |

| | | | | |
|----|--|------|----------------------------|-----|
| 14 | 2,6-dimetil-5-heptenal | 6,98 | 41,55,67, <u>82</u> | 140 |
| 15 | 3-careno | 7,08 | 77, <u>93</u> ,121,136 | 136 |
| 16 | Terpinoleno | 7,42 | 79,93, <u>121</u> , 136 | 136 |
| 17 | Linalol | 7,51 | 41,55, <u>71</u> ,93 | 154 |
| 18 | Óxido de β -pineno | 7,63 | 41, <u>67</u> ,82,123 | 152 |
| 19 | Tetrahidro-4-metil-2- (2- metilpropenilo)-2H pirano | 7,65 | 41,69,83, <u>139</u> | 154 |
| 20 | Citronelal | 8,14 | <u>41</u> ,69,95,121 | 154 |
| 21 | Isopulegol | 8,28 | 41, <u>69</u> ,84, 121,136 | 154 |
| 22 | 5-metilciclohexanona | 8,33 | 69, <u>112</u> ,139,154 | 154 |
| 23 | Isopulegol 2 | 8,38 | 41, 69, <u>81</u> ,95,121 | 154 |
| 25 | α -terpineol | 8,55 | <u>59</u> , 93,121,136 | 154 |
| 25 | 2-decen-1-ol | 8,62 | 41, <u>57</u> ,70,82 | 156 |
| 26 | β -citronelol | 8,89 | 41, <u>69</u> ,81,95 | 156 |
| 27 | β -citral | 9,03 | <u>41</u> ,69, 94,109 | 152 |
| 28 | Geraniol | 9,23 | 41, <u>69</u> ,93,123 | 152 |
| 29 | α - citral | 9,32 | 41, <u>69</u> ,84,109 | 152 |

| | | | | |
|----|--|-------|--------------------------|-----|
| 30 | Formato de citronelilo | 9,34 | <u>41,55,69,81,95</u> | 184 |
| 31 | Formato de geraniol | 9,57 | 41, <u>69</u> ,93,136 | 182 |
| 32 | Ácido citronélico | 9,69 | 41,55, <u>69</u> ,95,110 | 170 |
| 33 | Pulegona | 9,86 | 41,67, <u>81</u> ,109 | 158 |
| 34 | 2- (2-hidroxi-2-propil) -5-metil-ciclohexanol | 9,98 | 43,59, <u>81</u> ,96 | 172 |
| 35 | Acetato de citronelilo | 10,04 | <u>43</u> , 69,81,95 | 198 |
| 36 | Eugenol | 10,17 | 103,131,149, <u>164</u> | 164 |
| 37 | Acetato de geraniol | 10,33 | 41, <u>69</u> ,93,121 | 196 |
| 38 | β -Elemeno | 10,51 | 68, <u>81</u> ,93,107 | 204 |
| 39 | β -Cubebeno | 10,79 | 91,105,120, <u>161</u> | 204 |
| 40 | Cariofileno | 10,83 | 41, <u>69</u> ,93,133 | 204 |
| 41 | ν -cadineno | 10,87 | 91,105,119, <u>161</u> | 204 |
| 42 | 1,2,3,4,4a, 5,6,8a-octahidro-7-metil-4-metilen-1- (1-metiletil)-naftaleno /germacreno D- | 11,01 | 81,91, 119, <u>161</u> | 204 |
| 43 | Trans- α -bisaboleno | 11,11 | 80, <u>93</u> ,121,161 | 204 |
| 44 | ν -muuroleno | 11,26 | 105,119, <u>161</u> ,204 | 204 |
| 45 | D-germacreno | 11,34 | 105,119, <u>161</u> ,204 | 204 |

| | | | | |
|----|---|-------|--------------------------|-----|
| 46 | α -muuroleno | 11,45 | 91, <u>105</u> ,161,204 | 204 |
| 47 | α -cadineno | 11,59 | 105,119, <u>161</u> ,204 | 204 |
| 48 | δ -cadineno | 11,66 | 119,134, <u>161</u> ,204 | 204 |
| 49 | [1S- (1 α , 4 $\alpha\beta$, 8 $\alpha\alpha$)] -1,2,4a, 5,6,8a-hexahidro-4,7-dimetil-1- (1-metiletil)-naftaleno | 11,78 | <u>105</u> ,161,189,204 | 204 |
| 50 | Elemol | 11,86 | <u>59</u> , 93, 161,189 | 222 |
| 51 | Germacreno D-4-ol | 12,12 | 43, <u>81</u> ,123,161 | 222 |
| 52 | τ -Eudesmol | 12,56 | 43, <u>161</u> ,189,204 | 222 |
| 53 | τ -cadinol | 12,61 | 43, 105, <u>161</u> ,204 | 222 |
| 54 | α -cadinol | 12,73 | <u>43</u> ,95,121,204 | 222 |
| 55 | Dimero | 14,99 | 41, <u>69</u> ,81,95 | 290 |
| 56 | Dimero | 15,09 | 41,55, <u>69</u> , 109 | 290 |
| 57 | Dimero | 15,14 | <u>41</u> ,55,69,95 | 222 |
| 58 | Dimero | 15,19 | 41, <u>69</u> ,109,121 | 290 |
| 59 | Dimero | 15,36 | 41, <u>69</u> ,95,121 | 288 |
| 60 | Dimero | 15,45 | <u>69</u> ,81,95,137 | 306 |
| 61 | Dimero | 15,62 | 41, <u>69</u> ,81,95 | 308 |

| | | | | |
|----|--------|-------|------------------------|-----|
| 62 | Dimero | 15,71 | 41, <u>69</u> ,81,95 | 306 |
| 63 | Dimero | 15,74 | 41, <u>69</u> ,81,109 | 308 |
| 64 | Dimero | 15,81 | 41, <u>69</u> ,81,95 | 308 |
| 65 | Dimero | 15,87 | 41, <u>69</u> ,81,109 | 308 |
| 66 | Dimero | 15,91 | 41, <u>69</u> ,81,109 | 306 |
| 67 | Dimero | 15,98 | 41, <u>69</u> ,95,109 | 310 |
| 68 | Dimero | 16,08 | 41, <u>69</u> , 95,109 | 310 |
| 69 | Dimero | 16,23 | 41, <u>69</u> ,81,109 | 310 |
| 70 | Dimero | 16,32 | 41, <u>69</u> , 95,109 | 310 |

5.4.3.1.3. Espectrofotometría UV-Vis

La técnica de espectrofotometría UV-Vis ha mostrado los cambios estructurales producidos en las películas de gelatina con/sin adición de plastificantes tras 100 horas de exposición a la radiación de UV. Se han obtenido las curvas de absorbancia a dos dosis de exposición luminosa (6 horas y 100 horas). Ello ha permitido comparar los cambios experimentados en las propiedades intrínsecas de la proteína, y evaluar la influencia del plastificante modificado y sin modificar. Las curvas mostradas se han obtenido utilizando como blanco la película no expuesta a irradiación. Por consiguiente, la curva de absorbancia representada corresponde a la sustracción de la muestra no irradiada.

La Figura 5.4.8 muestra las curvas de absorbancia correspondientes a las películas de gelatina pura **A** sometidas a 6 y 100 h de irradiación. Se observa un incremento de la absorbancia en toda la región visible y UV con el aumento de la dosis de radiación. Similar resultado se obtiene en la película de gelatina pura **B** sometida a 6 y 100 h de irradiación como se muestra en la Figura 5.4.9.

El incremento de la absorbancia en la región UV ha sido previamente descrito en el caso de disoluciones de gelatina sujetas a oxidación intensa por ozonización. Esta oxidación afecta especialmente a los residuos de aminoácidos presentes en las cadenas de proteína [Cataldo 2003]. Similar proceso oxidativo ha sido descrito para el colágeno sometido a una fuente intensa de radiación UV [Kamińska 1996].

Además, se observa un máximo a 407 nm en ambas películas **A** y **B** cuya intensidad también aumenta con la dosis de irradiación. Esta banda, particularmente pronunciada en la película **B**, más concentrada en gelatina, se asocia a compuestos coloreados de tipo huminas derivados de éstos que se habrían formado durante el proceso de calentamiento al que es sometida la gelatina técnica para formar la dispersión formadora del film y explican la tonalidad

ligeramente dorada que exhiben las películas de gelatina [Mills y White 1987]. Cambios composicionales en estos compuestos asociados a la exposición a la radiación explicarían el ligero amarilleamiento que experimentan las películas de gelatina tras ser expuestas a irradiación.

La Figura 5.4.10 muestra el espectro de absorción UV-vis de la película **AG** correspondiente a la gelatina **A** plastificada con glicerol. En este caso, se han producido cambios poco significativos con el aumento de la dosis de irradiación.

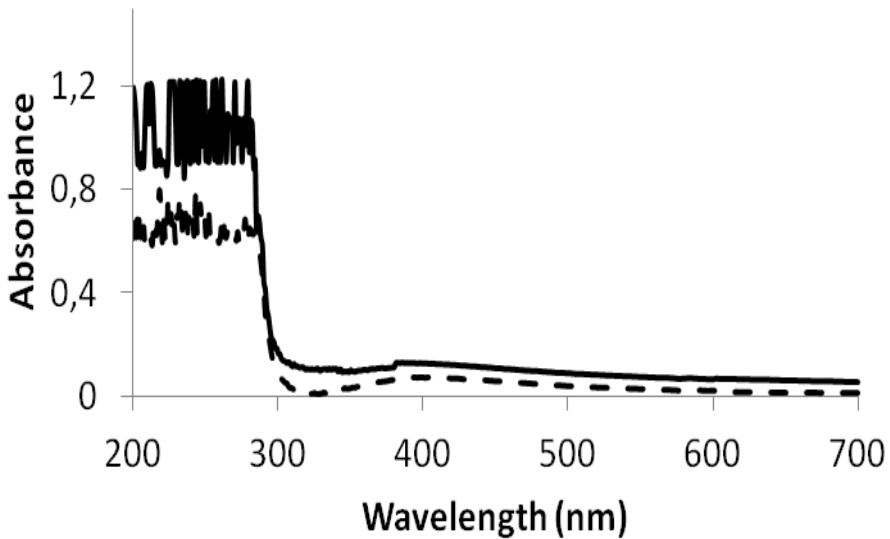


Figura 5.4.8.- Espectro de absorción UV-Vis de la película de gelatina pura (**A**) irradiada con luz UV 6h (línea discontinua) y 100 h (línea continua).

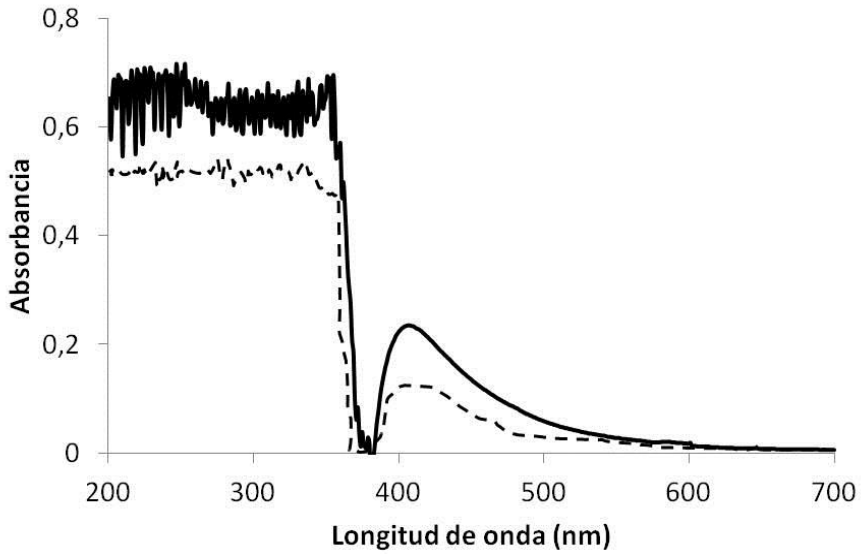


Figura 5.4.9.- Espectro de absorción UV-Vis de la película de gelatina pura (*B*) irradiada con luz UV 6h (línea discontinua) y 100 h (línea continua).

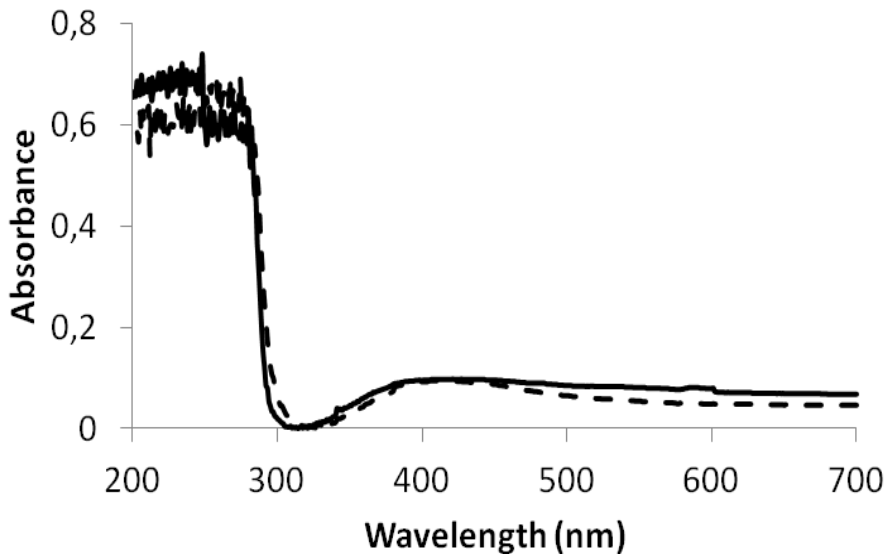


Figura 5.4.10.- Espectro de absorción UV-Vis de la película de gelatina plastificada con glicerol (*AG*) irradiada con luz UV 6h (línea continua) y 100 h (línea discontinua).

En la Figura 5.4.11 se muestra el espectro de absorción UV-vis de la película **BG** correspondiente a la gelatina **B** plastificada con glicerol. El cambio más significativo es la aparición de un máximo de absorbancia a 295 nm en la región UV. Esta banda ha sido asociada a oxidación de ciertos residuos de aminoácidos de tipo aromático (fenilalanina y tirosina) por la acción de la radiación UV o agentes oxidantes (ozono) (Cataldo et al. 2003). El hecho de que no se desarrolle significativamente esta banda se asocia a que estos aminoácidos no están presentes en elevada cantidad en la gelatina.

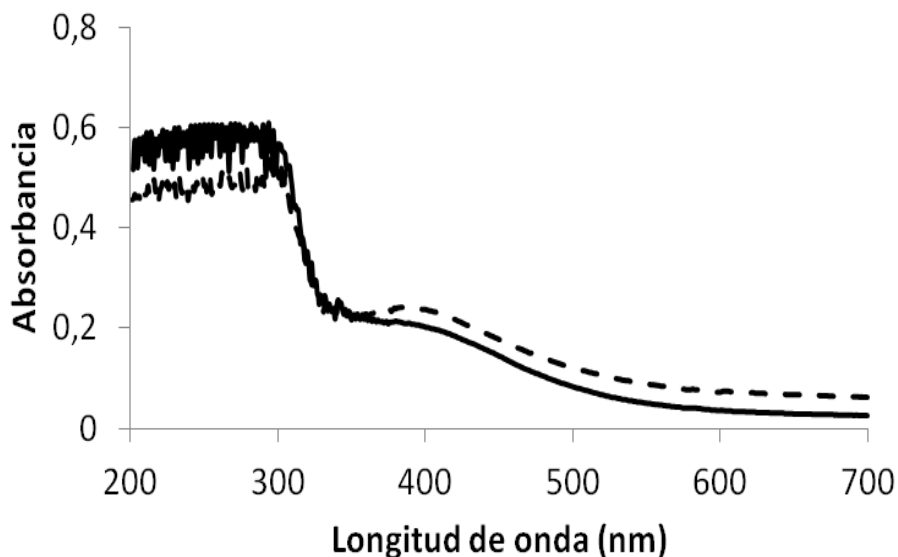


Figura 5.4.11.- Espectro de absorción UV-Vis de la película de gelatina plastificada con glicerol (**BG**) irradiada con luz UV 6h (línea continua) y 100 h (línea discontinua).

Finalmente las Figuras 5.4.12-5.4.15 muestran los espectros UV-vis de las películas de gelatina plastificadas con glicerol modificado. Se observa un mayor aumento de la absorbancia basal, en particular, en la región de 300-400 nm en las dos muestras con mayor contenido en citronela. Ello puede estar asociado a posibles procesos oxidativos sufridos por los monoterpenos componentes de este aceite esencial. En segundo lugar, también se aprecia un mayor desarrollo del máximo a 295 nm en estas muestras plastificadas.

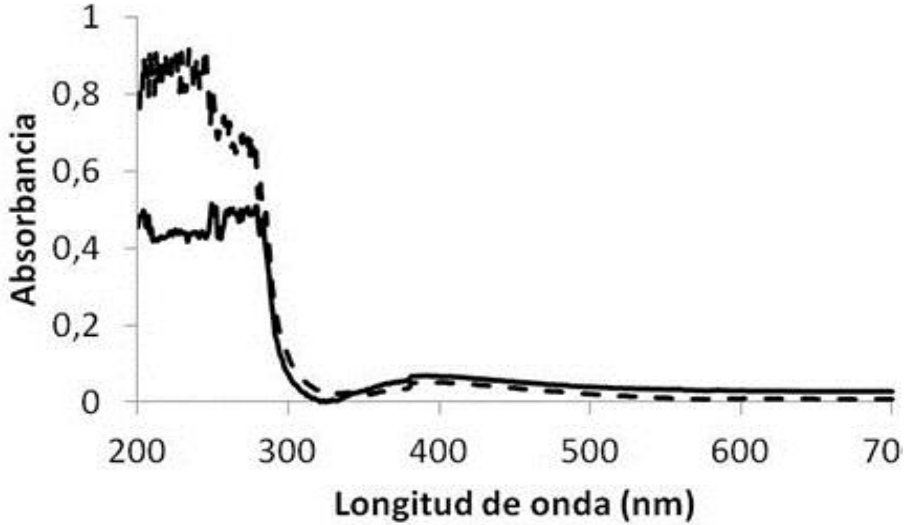


Figura 5.4.12.- Espectros de absorción UV-Vis de las películas de gelatina plastificadas con glicerol modificado: **A1**. Muestra irradiada con luz UV 6h (línea continua) y 100 h (línea discontinua).

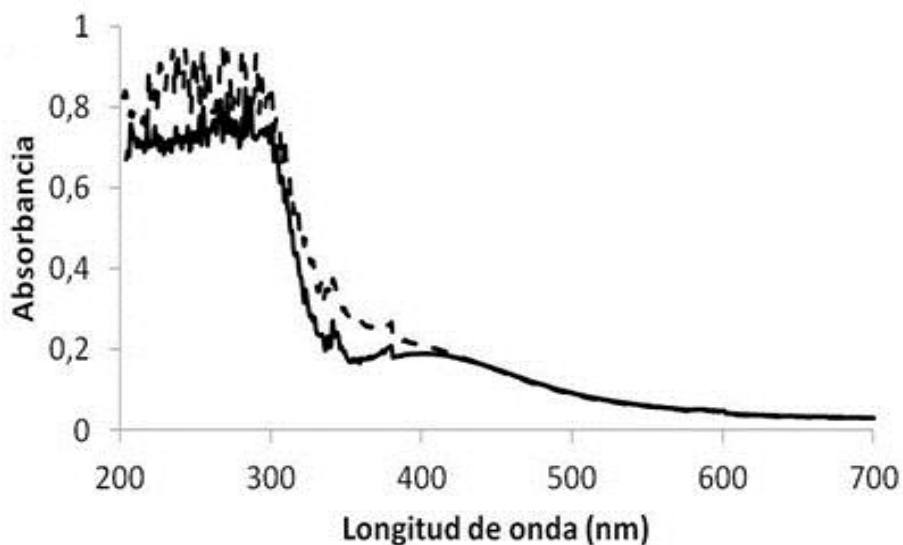


Figura 5.4.13.- Espectros de absorción UV-Vis de las películas de gelatina plastificadas con glicerol modificado: **B1**. Muestra irradiada con luz UV 6h (línea continua) y 100 h (línea discontinua).

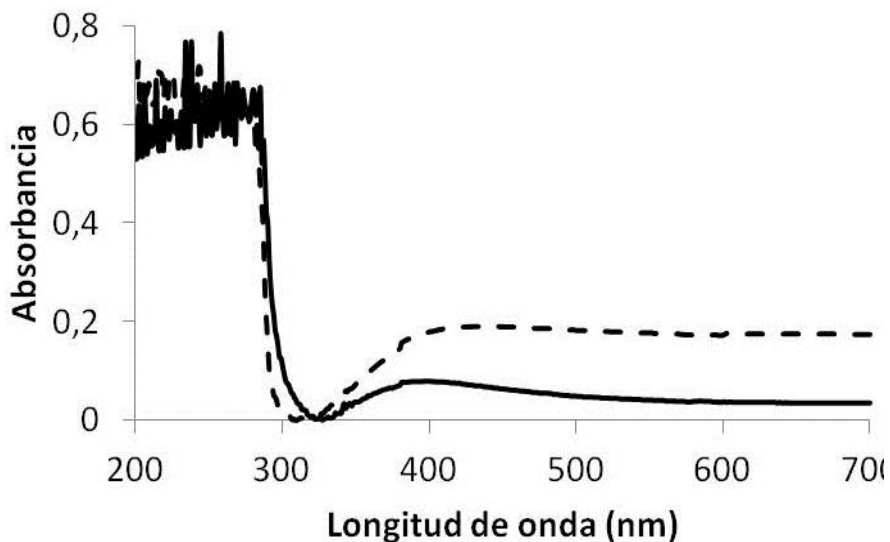


Figura 5.4.14.- Espectros de absorción UV-Vis de las películas de gelatina plastificadas con glicerol modificado: **A2**. Muestra irradiada con luz UV 6h (línea continua) y 100 h (línea discontinua).

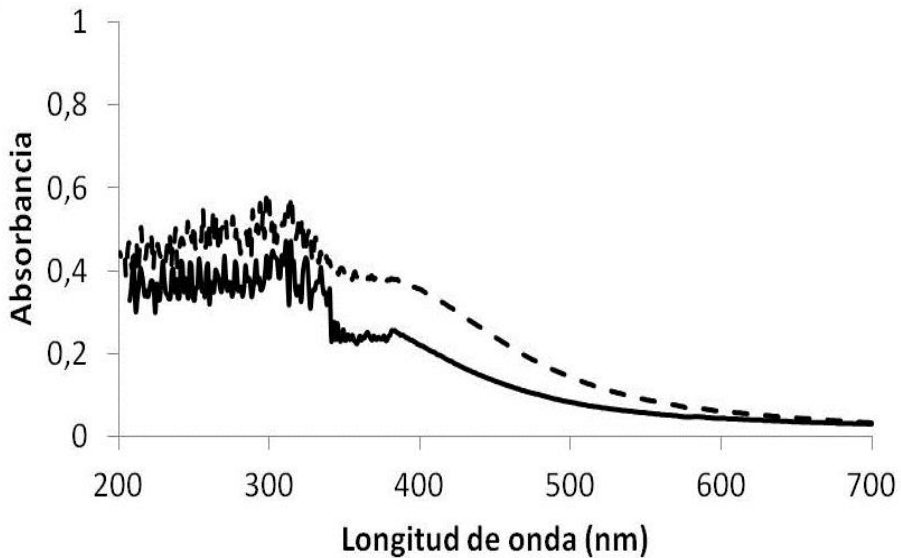


Figura 5.4.15.- Espectros de absorción UV-Vis de las películas de gelatina plastificadas con glicerol modificado: **B2**. Muestra irradiada con luz UV 6h (línea continua) y 100 h (línea discontinua).

5.4.3.1.4. AFM

En la última década se ha investigado intensamente los principios de la formación de redes físicas (como es el caso de las películas pictóricas) a partir de las soluciones de proteínas debido a su complejidad y a la creciente importancia industrial de este biopolímero. Como se ha comprobado en recientes estudios, algunos biopolímeros de base proteica, entre los que se incluye la gelatina, experimentan una transición conformacional específica de ovillo a hélice durante la formación de la red física. La formación de estructuras helicoidales extendidas caracteriza muchas de estas redes. La coexistencia de estructuras ordenadas, que a menudo se describen como haces rígidos y ovillos flexibles, es el punto de partida de los modelos teóricos que explican la elasticidad de estas redes o películas sólidas [Joly-Duhamel *et al.* 2002]. Por otro lado, cuando se enfría una solución de gelatina por debajo de la

temperatura ambiente, las conformaciones en ovillo de las moléculas de proteína comienzan a formar triples hélices, las cuales, progresivamente, forman una red tridimensional [Kozlov, 1983]. Estas triples hélices son una reminiscencia de la estructura natural de colágeno y estos residuos que se forman por regeneración sólo pueden recuperar parcialmente su conformación nativa ya que cierta proporción de moléculas aún permanece en la conformación de ovillo aleatorio, incluso cuando las muestras son recalentadas durante horas o días [Schellmann, 2007]. El gel formado adopta un estado reversible de modo que cuando la temperatura se eleva de nuevo por encima de, aproximadamente, 30 °C, se lleva a cabo la transición inversa, de hélice a ovillo y el gel se convierte en líquido si aún mantiene la suficiente cantidad de agua [Joly-Duhamel *et al.* 2002; Díaz-Calderón *et al.* 2014].

Por otra parte, aunque los efectos que los aditivos tales como plastificantes producen en la formación de un film polimérico han sido estudiados en las últimas décadas, la comprensión fundamental de cómo estos productos afectan a las propiedades del polímero es aún incompleta. Las teorías de volumen libre desarrolladas por Fujita (1991) y Ventras *et al.* (1993) se han postulado en un intento de modelizar la movilidad de moléculas de disolvente entre las macromoléculas de polímero en disoluciones concentradas. Por lo tanto, estos modelos serían aplicables a las etapas iniciales en la formación de la película de gelatina. También se ha observado que la presencia de compuestos miscibles tales como plastificantes, en estas etapas iniciales de formación del film, afecta la nucleación y crecimiento de núcleos cristalinos y el establecimiento de enlaces intermoleculares (enlaces por puente de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y repulsiones electrostáticas) que conectan estos dominios cristalinos [Fowler *et al.* 2010; Xu *et al.* 2012]. En estas etapas iniciales la incompatibilidad entre biopolímero y aditivo puede ser reconocida por la aparición de fenómenos de separación de fases (Blooming) [Gurgel Adeodato Vieira *et al.* 2011] e inversión de fase [Paiva *et al.* 1998]. Los resultados experimentales obtenidos con las formulaciones propuestas de adhesivo/consolidante indican

que las moléculas de glicerol y citronela son miscibles con la gelatina y se distribuyen entre sus macromoléculas formando algún tipo de microdomino compatible.

Las Figuras 5.4.16 y 5.4.18 muestran gráficas topológicas obtenidas en dispersiones acuosas convenientemente diluidas a 10^{-4} g.L⁻¹ a partir de las dispersiones formadoras de las películas **A** (Figuras 5.4.16) y **B** (Figuras 5.4.18)(Díaz-Calderón *et al.* 2014). Para esta serie de experimentos se ha elegido como soporte de las preparaciones de gelatina una placa de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) debido a que es un material hidrófobo que puede promover la liberación de agua más rápidamente durante la fijación de gelatina, de este modo se previenen posibles cambios morfológicos de las macromoléculas de gelatina en su transición desde la dispersión de gelatina al estado de gel rígido fijado en la placa de HOPG. En la Figura 5.4.16 se observa que la gelatina tiende a agregarse en núcleos redondeados o dominios cristalinos formados por la asociación de cadenas fuertemente unidas. Estos núcleos redondeados poseen diámetros equivalentes en el rango 20-40 nm y alturas 2-5 nm (Figura 5.4.17).

En las Figuras 5.4.18 y 5.4.19 se observan que en la dispersión más concentrada de gelatina (**B**) los núcleos de gelatina presentan diámetros equivalentes entre 20 y 200 nm con una altura máxima de 9 nm y tienden a conformar un entramado siguiendo las microfracturas rectilíneas que forman las láminas de grafito. En esta red, los núcleos redondeados están conectados por segmentos de cadenas simples de gelatina. Estos filamentos formados por unas pocas cadenas individuales de gelatinas poseen una longitud que oscila entre 20 y 100 nm. Estos resultados se correlacionan con los estudios de Ramzi *et al.* (2006) y confirman que las cadenas de proteínas se agregan en el estado diluido mediante la formación de estructuras fractales.

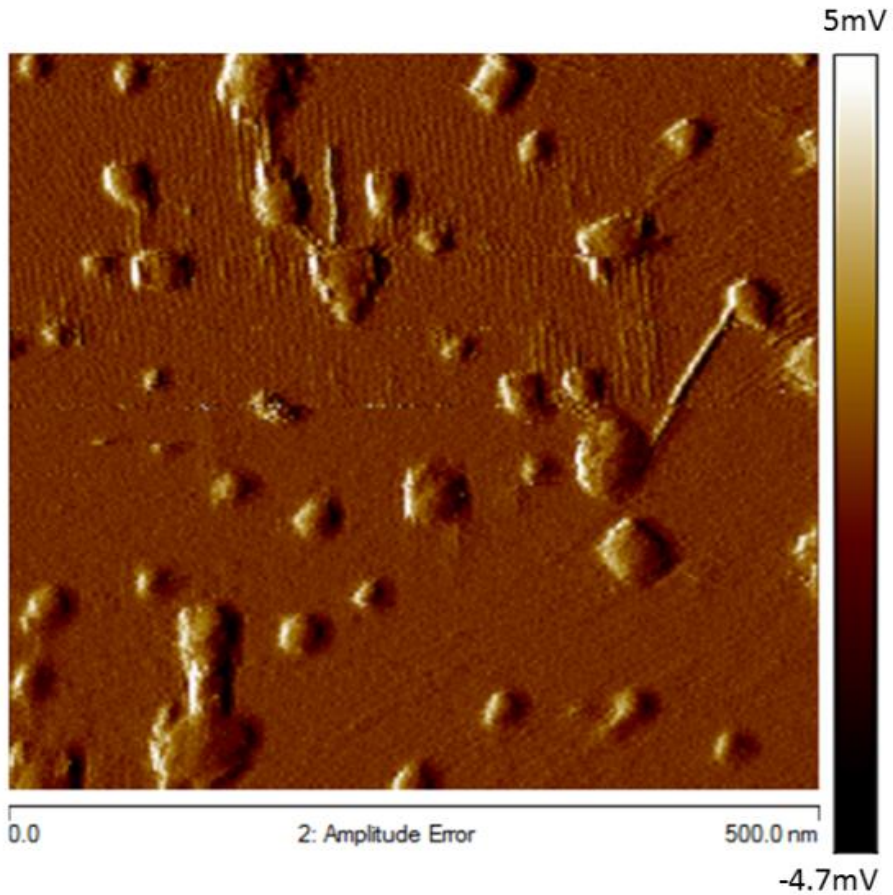


Figura 5.4.16.- Gráficos de error de amplitud. Dispersión de gelatina *A* diluida a 10^{-4} g.L⁻¹ y previamente mantenida durante 48 h a 5°C, y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C.

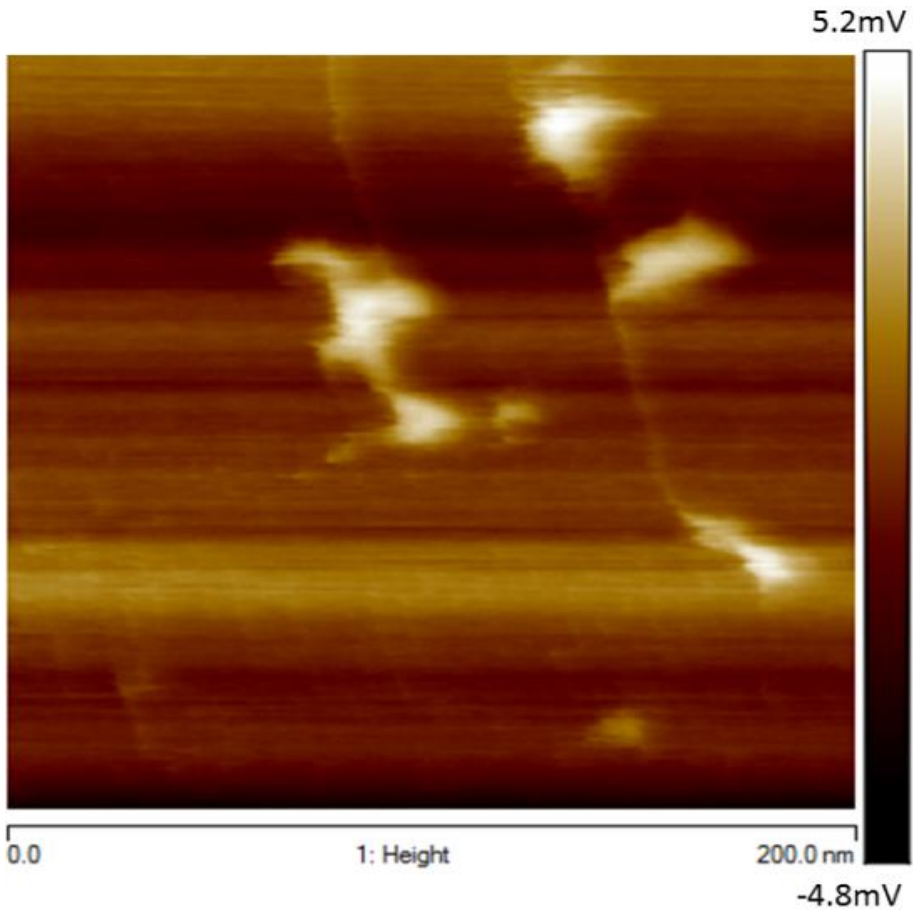


Figura 5.4.17.- Imagen gráfico de altura. Dispersión de gelatina *A* diluida a 10^{-4} g.L $^{-1}$ y previamente mantenida durante 48 h a 5°C, y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C.

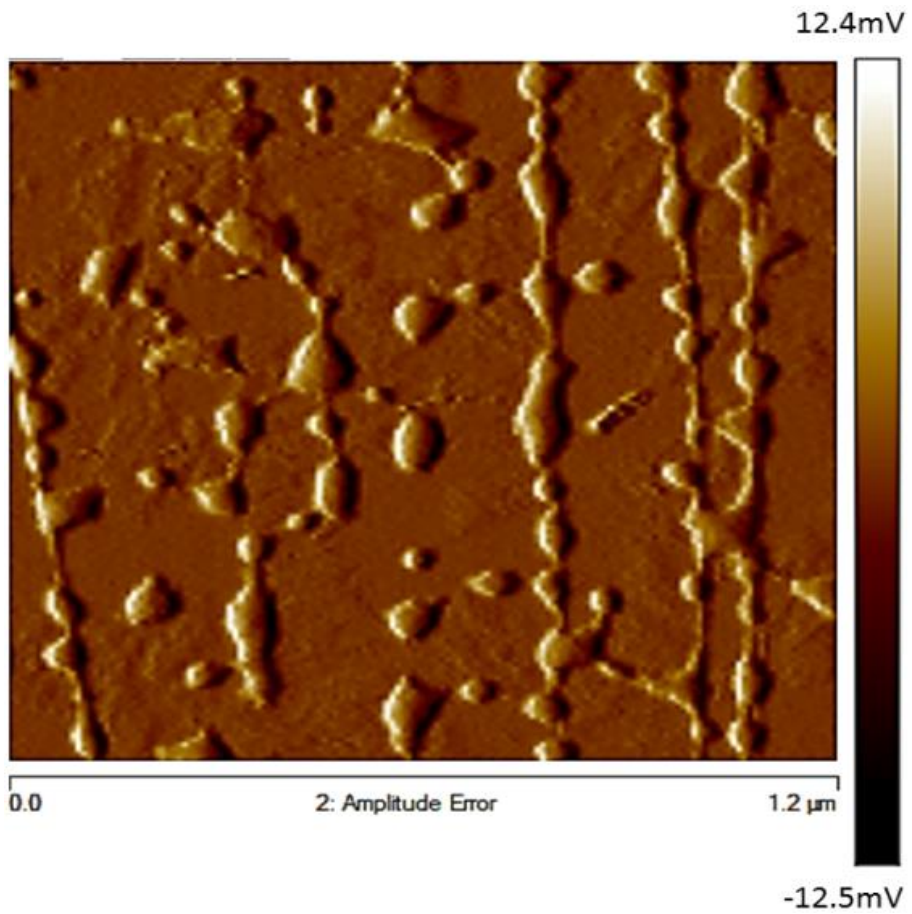


Figura 5.4.18.- Gráficos de error de amplitud. Dispersión de gelatina **B** diluida a 10^{-4} g.L⁻¹ y previamente mantenida durante 48 h a 5°C, y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C.

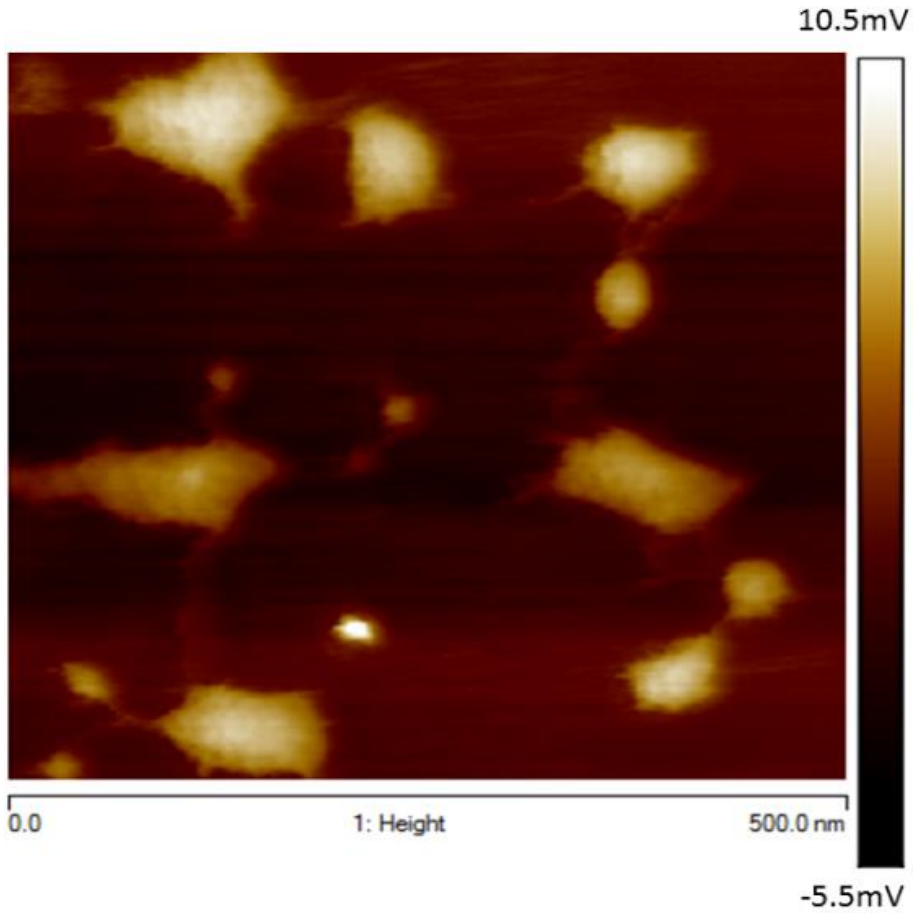


Figura 5.4.19- Imagen gráfico de altura. Dispersión de gelatina **B** diluida a 10^{-4} g.L $^{-1}$ y previamente mantenida durante 48 h a 5°C, y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C.

La adición de glicerol a las dispersiones **A** (**AG**, Figura 5.4.20) y **B** (**BG**, Figura 5.4.22) resultó en la reducción del tamaño de los núcleos de gelatina (20-85 nm) y en un ligero aumento en su altura máxima (11 nm). También se observa un aumento en el espacio libre entre los núcleos formados por los agregados de moléculas de gelatina. Igual que sucedía en las dispersiones de gelatina pura, se observa una mayor tendencia a la conexión internuclear en la dispersión más concentrada **BG**.

Finalmente las Figuras 5.4.24 y 5.4.26 muestran el aspecto de las dispersiones de gelatina aditivadas con glicerol modificado por la adición de citronela al 1% (dispersiones **A2** y **B2**, respectivamente). Se observa un incremento del volumen libre o espacio internuclear y una reducción del tamaño de dichos núcleos (diámetro equivalente 10 a 50 nm y altura máxima de 14 nm) cuya forma es menos redondeada y más irregular. El ligero aumento de la cantidad de núcleos conectados por filamentos individuales en la dispersión de gelatina plastificada con glicerol o glicerol/citronela sugiere que estos aditivos mejoran la textura microscópica de las películas mediante la reducción del tamaño de los agregados macromoleculares de proteína y la promoción de segmentos lineales que incrementan la interconexión entre los núcleos de agregados de gelatina.

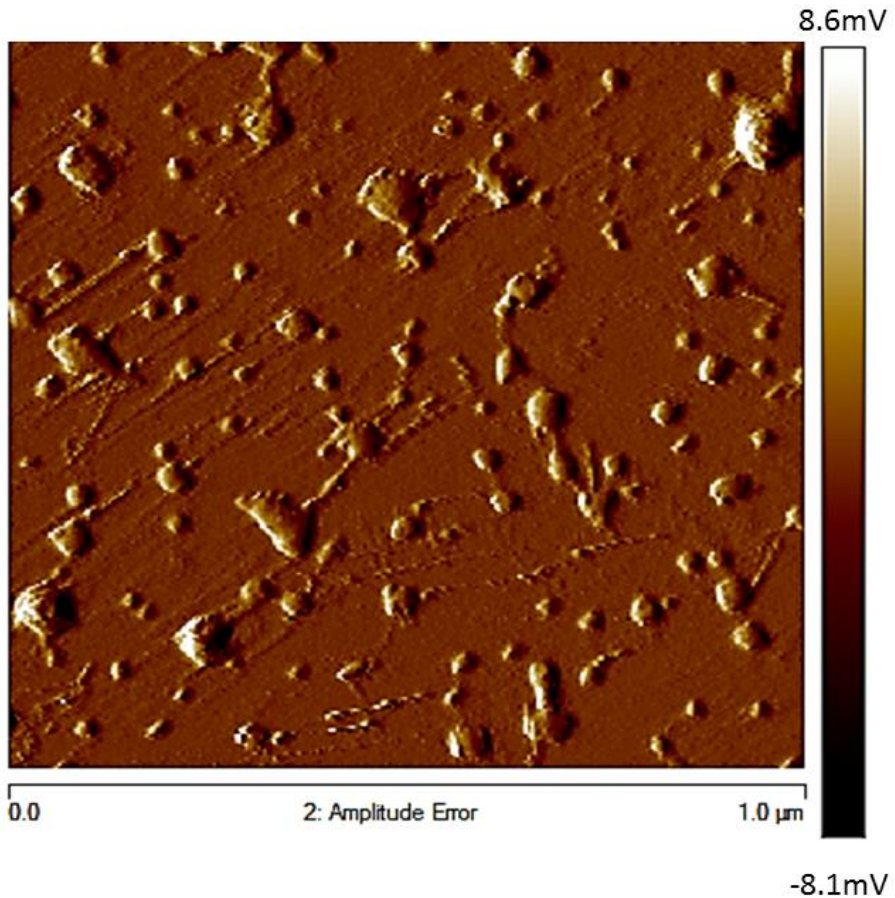


Figura 5.4.20.- Imagen gráficos de canal de error de amplitud. Dispersión de gelatina **AG** diluida a 10^{-4} g.L $^{-1}$ y previamente mantenida durante 48 h a 5°C, y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C.

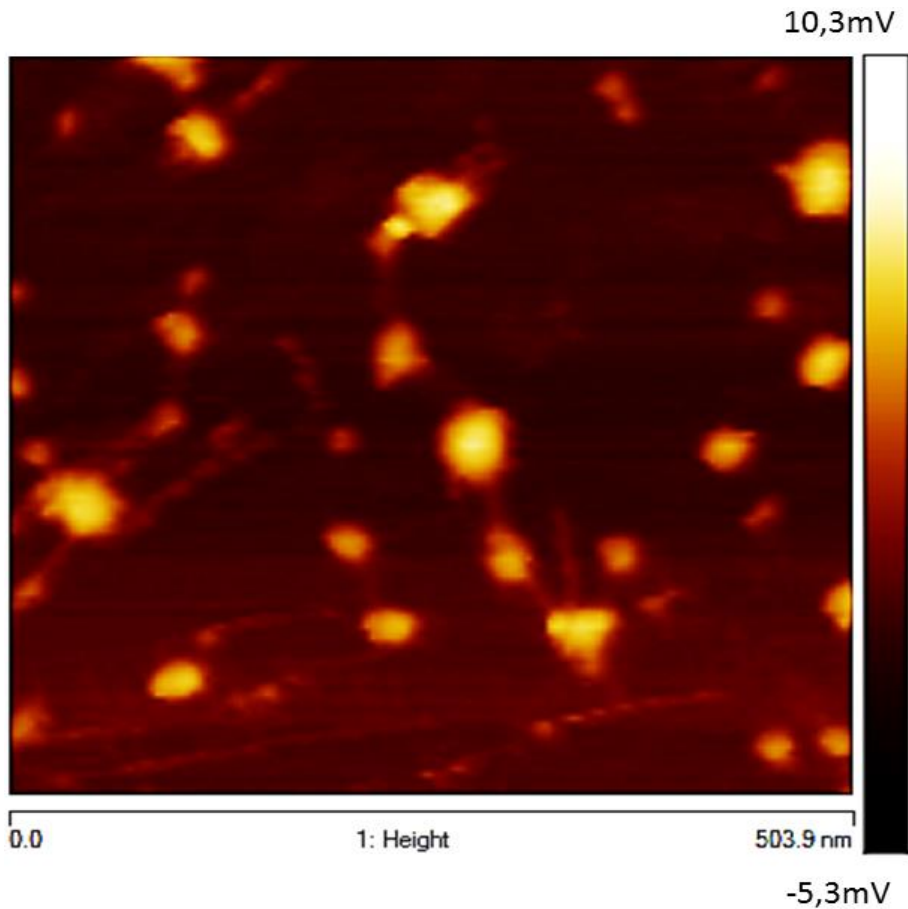


Figura 5.4.21.- Imagen gráfico de altura. Dispersión de gelatina *AG* diluida a 10^{-4} g.L⁻¹ y previamente mantenida durante 48 h a 5°C, y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C.

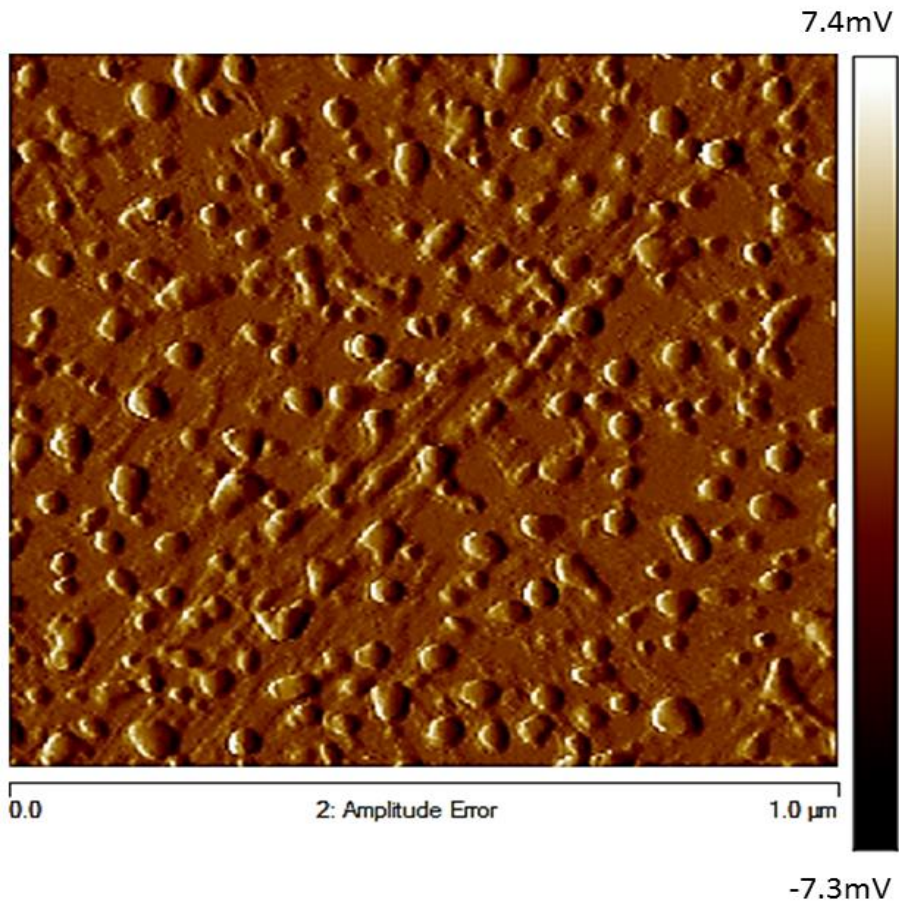


Figura 5.4.22.- Imagen gráficos de canal de error de amplitud. Dispersión de gelatina **BG** diluida a 10^{-4} g.L $^{-1}$ y previamente mantenida durante 48 h a 5°C, y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C.

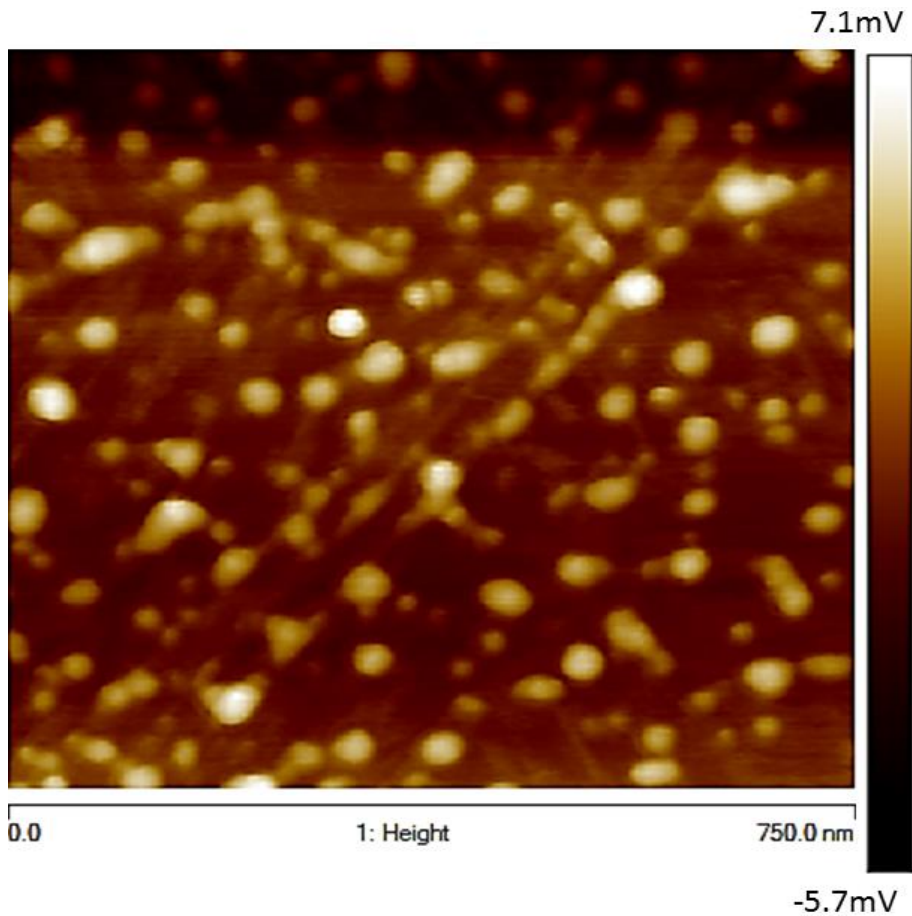


Figura 5.4.23.- Imagen gráfico de altura Dispersión de gelatina *BG* diluida a 10^{-4} g.L $^{-1}$ y previamente mantenida durante 48 h a 5°C, y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C.

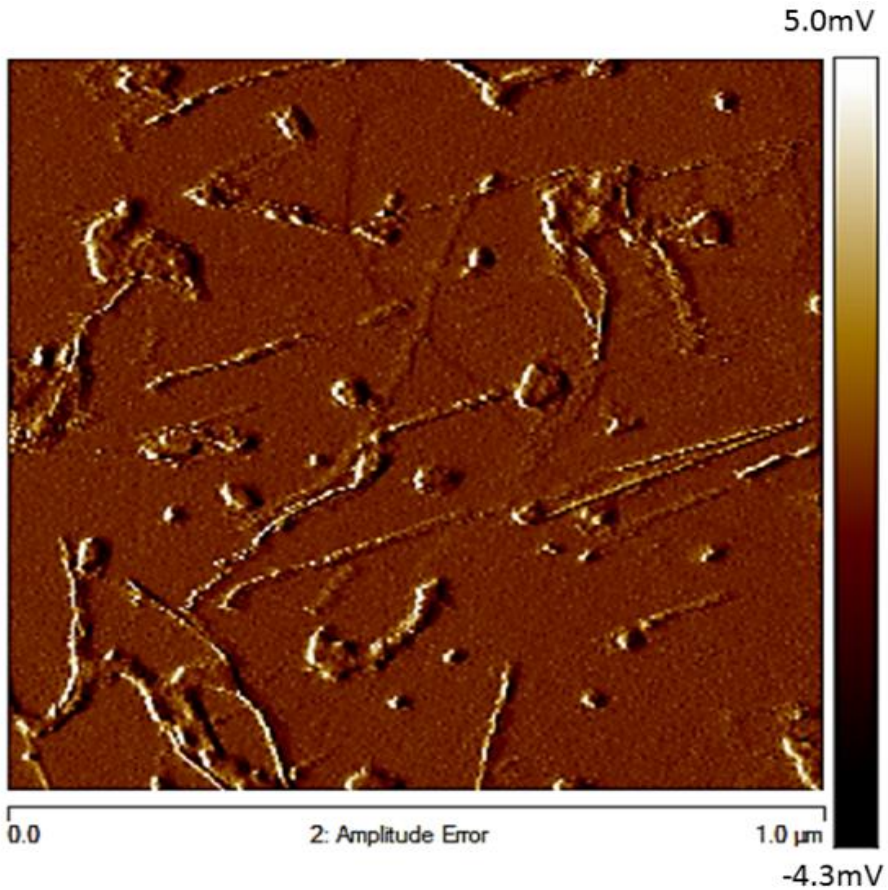


Figura 5.4.24.- Imagen gráficos de canal de error de amplitud. Dispersión de gelatina **A2** diluida a 10^{-4} g.L⁻¹ y previamente mantenida durante 48 h a 5°C, y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C.

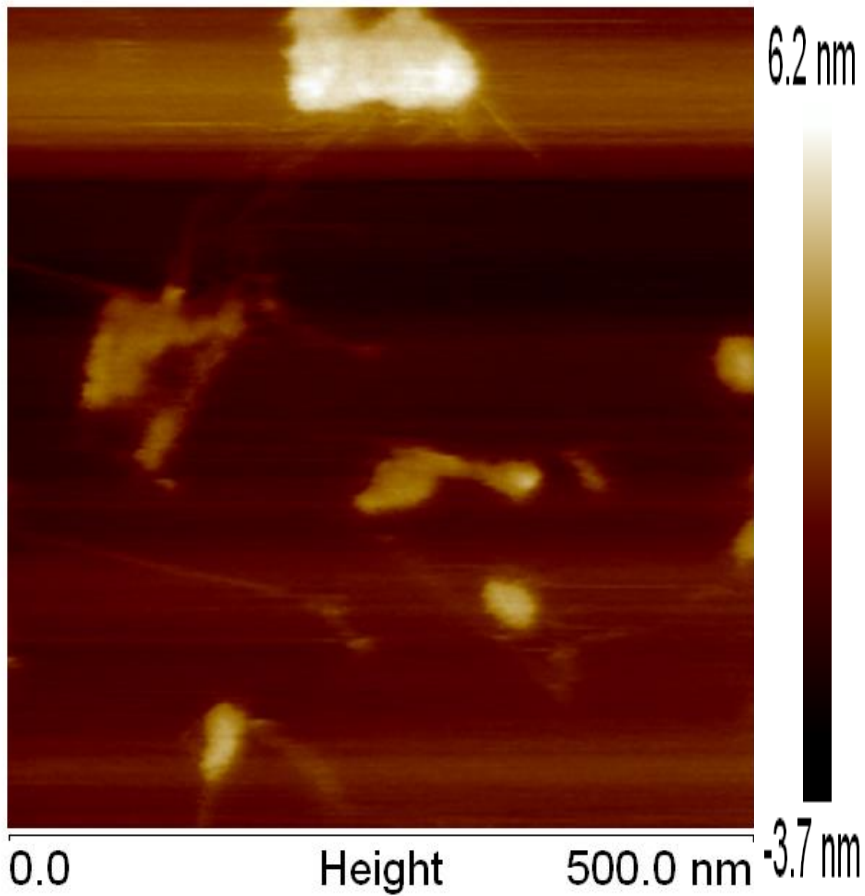


Figura 5.4.25.- Imagen gráfico de altura Dispersión de gelatina **A2** diluida a 10^{-4} g.L $^{-1}$ y previamente mantenida durante 48 h a 5°C, y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C.

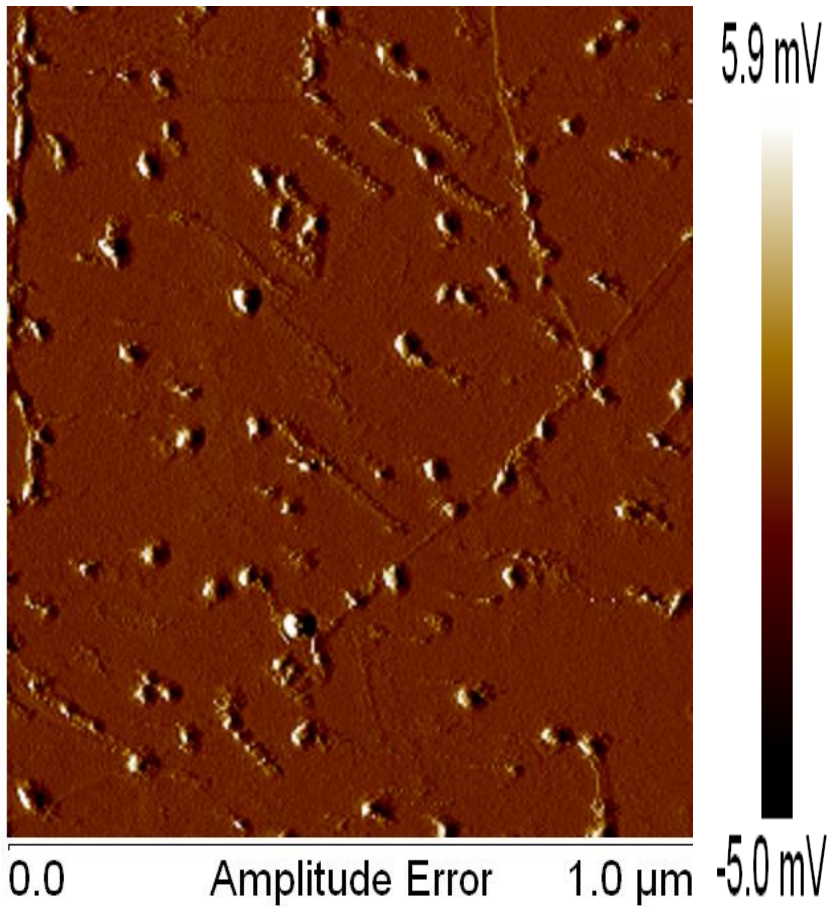


Figura 5.4.26.- Imagen gráficas de canal de error de amplitud. Dispersión de gelatina *B2* diluida a 10^{-4} g.L $^{-1}$ y previamente mantenida durante 48 h a 5°C, y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C.

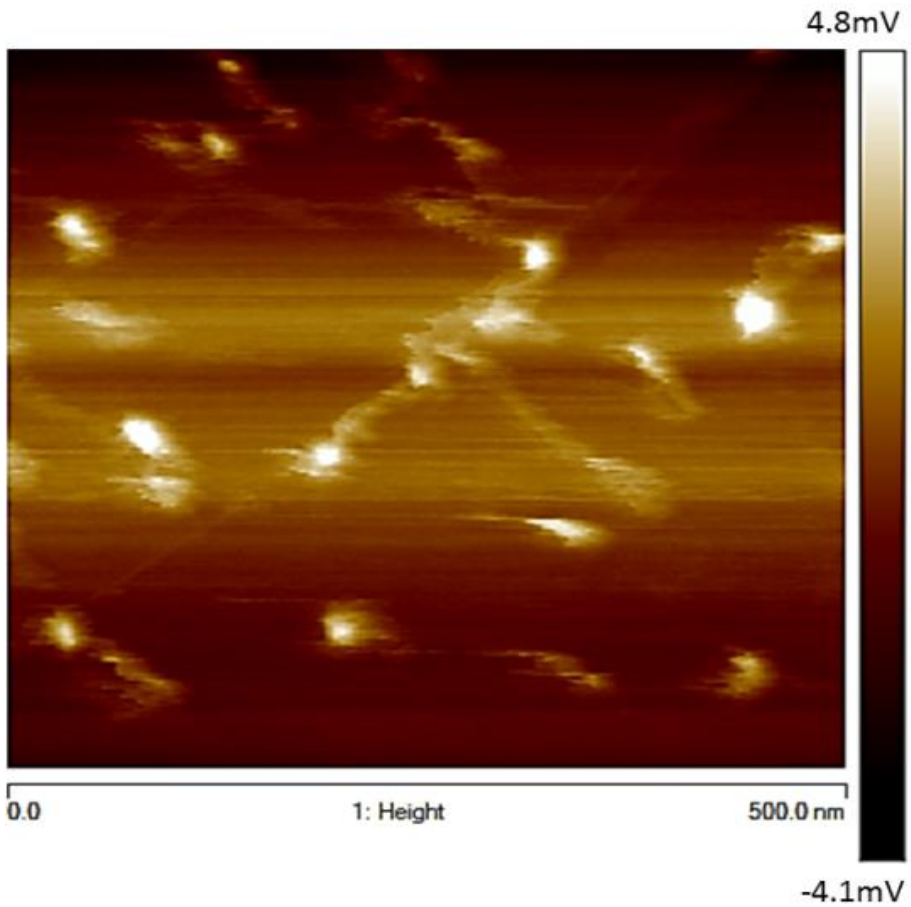


Figura 5.4.27.- Imagen gráfico de altura Dispersión de gelatina **B2** diluida a 10^{-4} g/L y previamente mantenida durante 48 h a 5°C , y posteriormente aplicada sobre un soporte HOPG mantenido a 22°C .

La extrapolación de esta tendencia a una disolución de mayor concentración indica que la presencia de plastificante modificado favorece la aparición de espacios intersticiales más grandes y reduce la tendencia a la formación de agregados supramoleculares de gelatina durante la fase de coalescencia. Este resultado está en buen acuerdo con la tendencia observada mediante espectroscopía FTIR a reducir la cantidad de moléculas con conformación en hoja plegada- β intermolecular, esto es, reduce la agregación de moléculas de proteína. Esto, a escala macroscópica, conlleva una mejora en la flexibilidad de la película de gelatina formada. Las Figuras 5.4.28 y 5.4.29 muestran el aspecto de la dispersión **A** directamente aplicada sobre un soporte de mica (carácter hidrófilo) y HOPG (carácter hidrófobo). En el primer caso (Figura 5.4.28, la dispersión, al secar, forma un film continuo sobre la superficie de mica, mientras que en el segundo caso se observa la presencia de protrusiones formadas por nódulos compactos de moléculas de gelatina agregadas y algún pequeño cráter debido a la hidrofobicidad del grafito que impide la adecuada fijación de las moléculas de gelatina.

Las Figuras 5.4.30 y 5.4.31 muestran sendas imágenes de los films formados sobre mica (Figura 5.4.30 y HOPG Figura 5.4.31) a partir de esa misma dispersión de gelatina plastificada con glicerol modificado con citronela al 1% (**A2**). Resulta interesante comprobar que, en el primer caso, el film formado es uniforme mientras que el carácter hidrófobo del HOPG combinado con el efecto de incremento del espacio intersticial entre cadenas de gelatina que produce el plastificante modificado, promueve la aparición de grandes cráteres o discontinuidades en el film aplicado sobre HOPG.

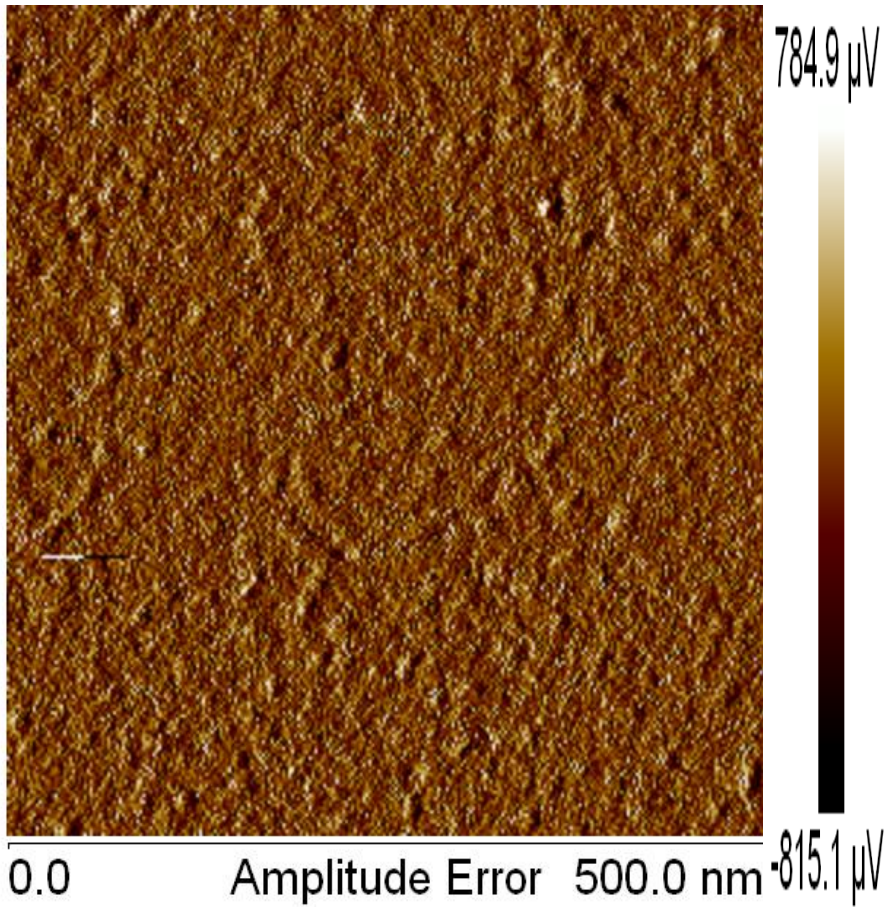


Figura 5.4.28.- Gráficos de canal de error de amplitud. Dispersión de gelatina *A* aplicada sobre un soporte de mica.

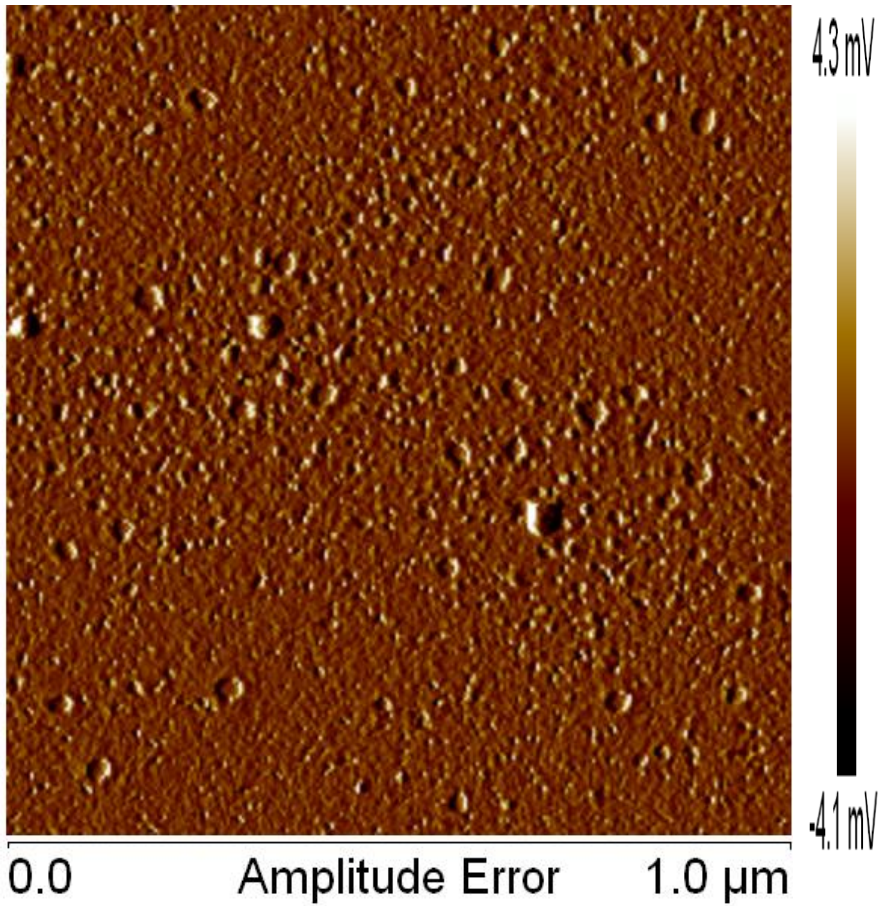


Figura 5.4.29.- Gráficos de canal de error de amplitud. Dispersión de gelatina *A* aplicada sobre un soporte de HOPG.

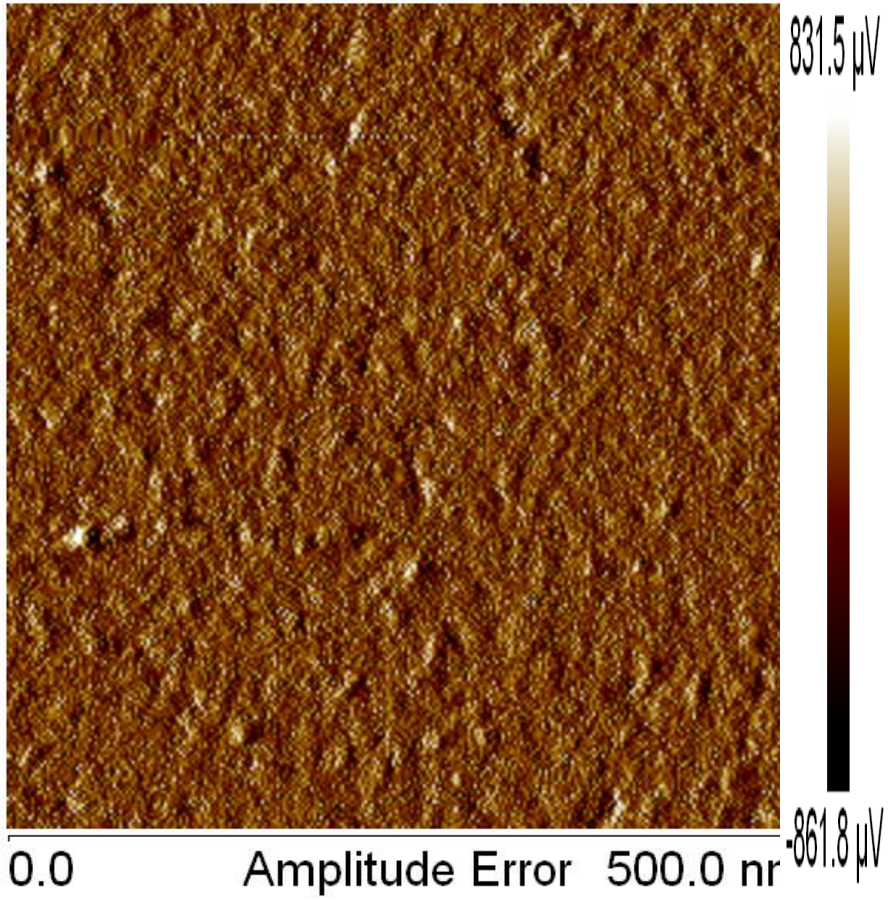


Figura 5.4.30- Gráficos de canal de error de amplitud. Dispersión de gelatina *B* aplicada sobre un soporte de mica.

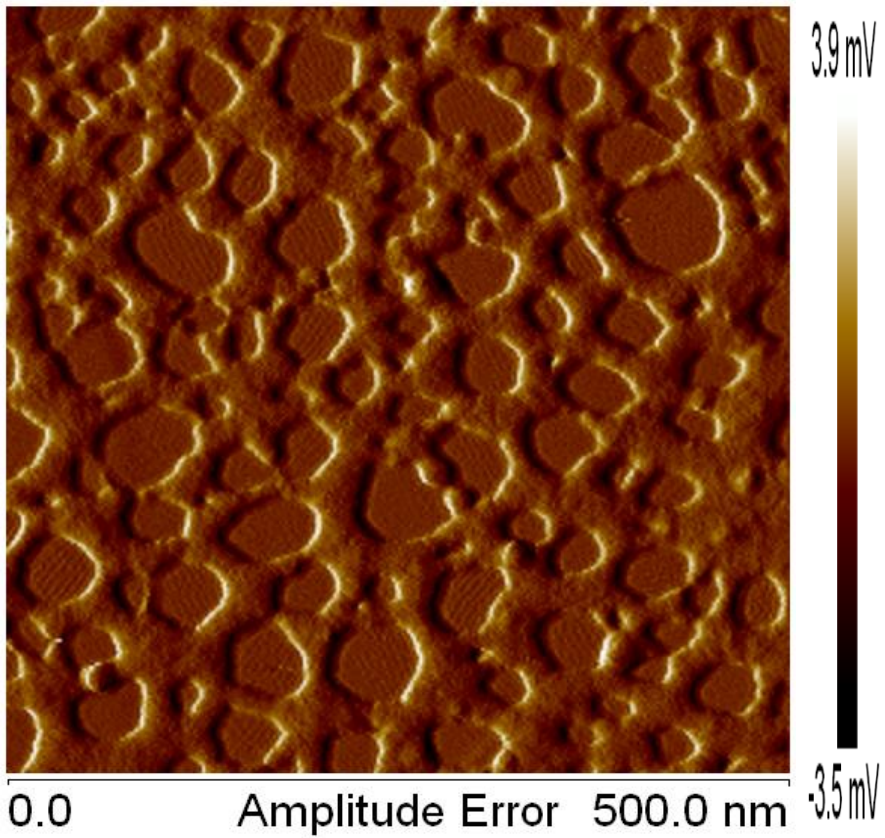


Figura 5.4.31.- Gráficos de canal de error de amplitud. Dispersión de gelatina **B** aplicada sobre un soporte de HOPG.

5.4.3.5. Ensayos mecánicos

Modificación de propiedades de la gelatina asociada al plastificante

En la Tabla 5.4.11 se resumen los valores del módulo de elasticidad (E) obtenidos en las dos series de probetas en estudio. Cabe destacar, en primer lugar, el valor de E , significativamente mayor, obtenido en la película de gelatina pura **B** (1400 ± 300 MPa) comparado con el valor obtenido para la película de gelatina pura **A** preparada a partir de una dispersión de concentración inferior (440 ± 25)MPa.

Este resultado sugiere que la concentración de gelatina en la dispersión precursora del film condiciona notablemente las propiedades mecánicas de la película formada después de su secado. Dichos valores también ponen de manifiesto la rigidez de las películas formadas.

Dicho carácter rígido puede ser también observado en la Figura 5.4.32 en la que se muestran las curvas esfuerzo-deformación obtenidas para una de las tres réplicas de la película **B**. La película **A** (ver Figura 5.4.33), sin embargo, exhibe un módulo elástico inferior lo cual evidencia su menor rigidez y, además, presenta una región de endurecimiento inducido por deformación, lo cual evidencia un comportamiento plástico.

Tabla 5.4.11.-Valores medios y desviación estándar del módulo elástico. Serie I-Películas de gelatina de las series **A** y **B** sin envejecer. Serie II Películas de gelatina de las series **A** y **B** envejecidas mediante la exposición de radiación UV durante 100 H.

| Serie I | A | B | AG | BG | A1 | B1 | A2 | B2 |
|--------------------------------|----------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Módulo elástico E (MPa) | 440±25 | 1400±300 | 27±4 | 65±10 | 23±3 | 20±3 | 19±3 | 16±2 |
| Serie II | A-UV | B-UV | AG-UV | BG-UV | A1-UV | B1-UV | A2-UV | B2-UV |
| Módulo elástico E(MPa) | 1080±55 | 1800±300 | 14±1 | 54±4 | 19±3 | 19±2 | 25±5 | 21±1 |

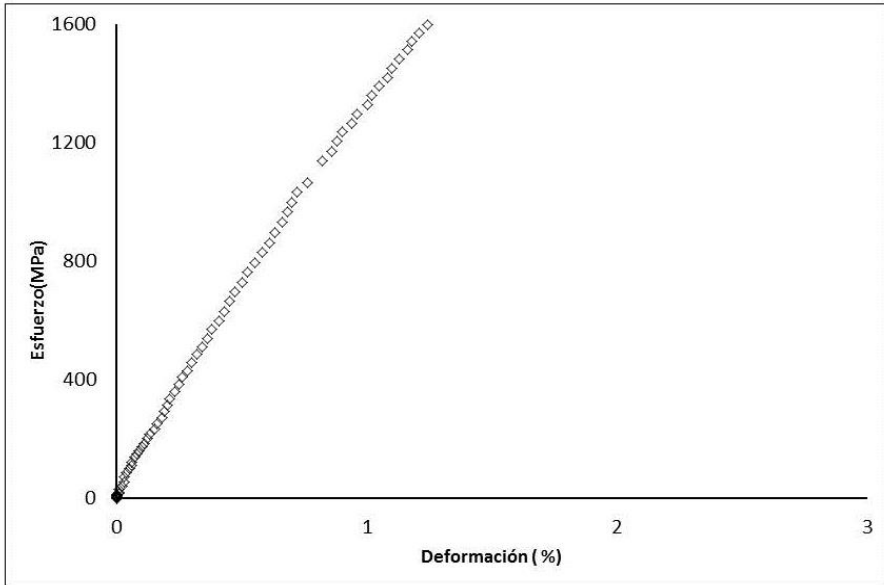


Figura 5.4.32.- Curva esfuerzo-deformación de la película **B**.

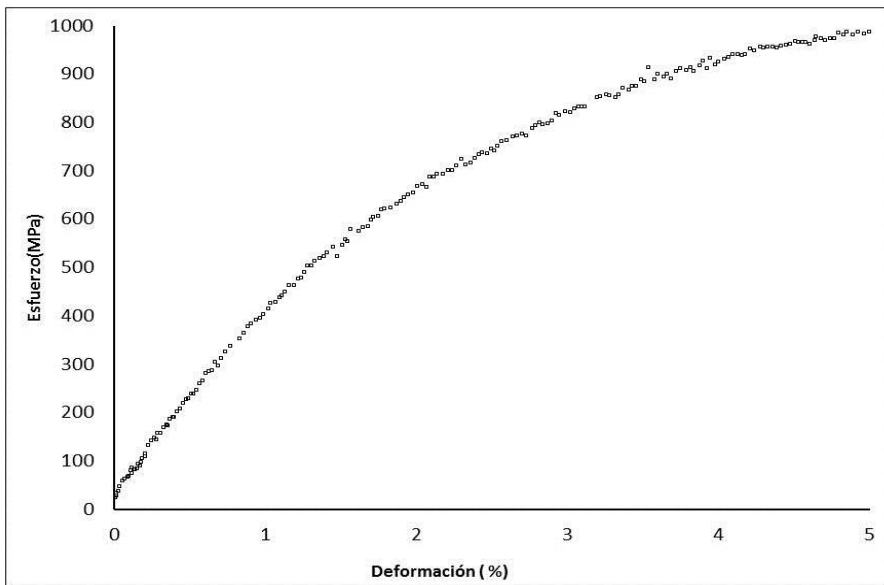


Figura 5.4.33.- Curva esfuerzo-deformación de la película **A**.

La Tabla 5.4.11 también muestra los valores de las probetas o películas de gelatina plastificadas con glicerol. Se observa que el glicerol tiene un fuerte efecto plastificante en las películas de gelatina, a tenor de los valores de E mucho menores que se obtienen para ambas películas **AG** y **BG** comparados con sus homólogos de **A** y **B**. En las Figuras 5.4.34 y 5.4.35 se representa las curvas esfuerzo-deformación correspondientes a las películas **AG** y **BG** plastificadas con glicerol. En ambos casos se observa que el límite elástico se reduce considerablemente con relación a las películas sin plastificar y la región plástica se expande considerablemente y exhibe una región de endurecimiento inducido por deformación. En ningún caso la probeta llega a fracturar. Estos resultados concuerdan con otros estudios del tratamiento de plastificación de películas proteicas mediante glicerol [Cuq *et al.* 1997; Galieta *et al.* 1998; Gueguen *et al.* 1998; Audic y Chaufer 2005; Thomazine *et al.* 2005; Rocha *et al.* 2006; Bergo y Sobral 2007; Nur Hanani *et al.* 2013].

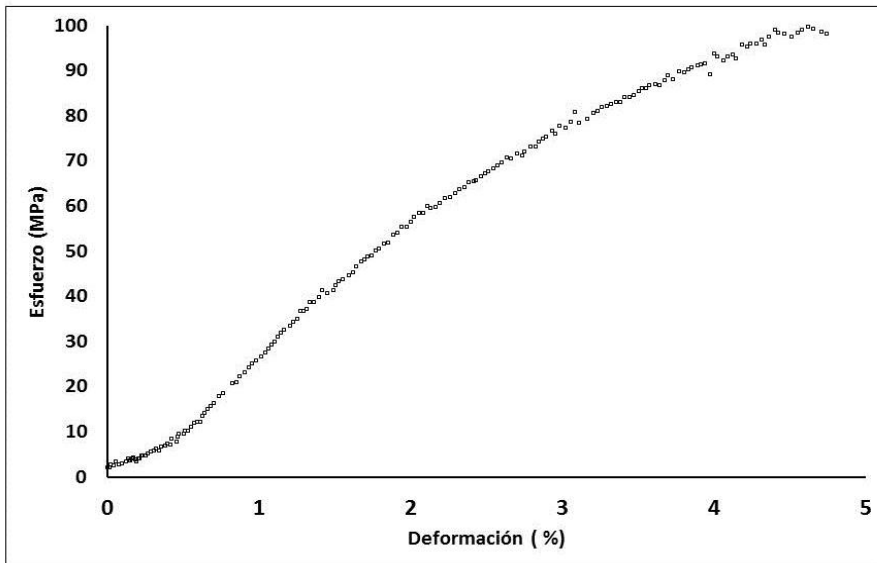


Figura 5.4.34.- Curva esfuerzo-deformación de la película **AG**.

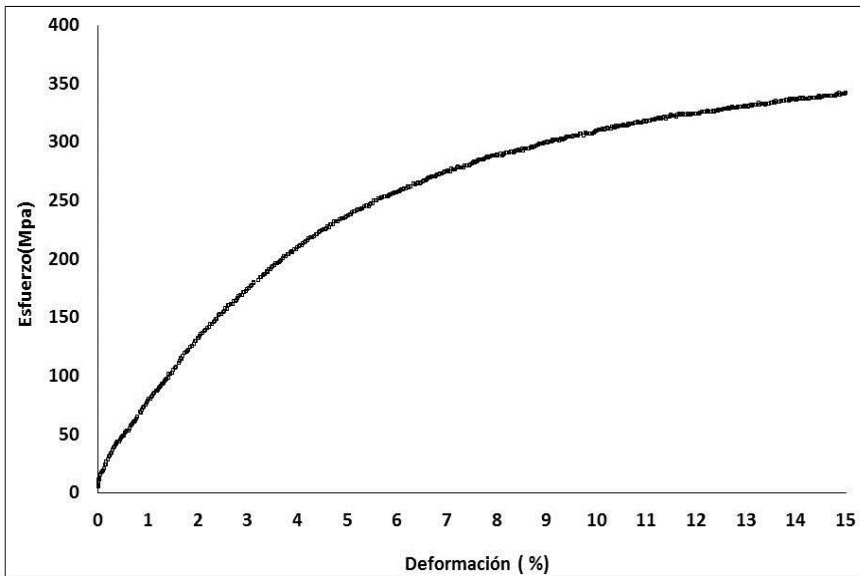


Figura 5.4.35.- Curva esfuerzo-deformación de la película *BG*.

Estos resultados de los ensayos mecánicos concuerdan adecuadamente con los datos obtenidos a partir de la espectroscopia FTIR que mostraban cómo las películas plastificadas exhibían un desplazamiento hacia valores superiores de número de ondas del máximo de la banda amida I junto con una disminución del porcentaje de área de banda de la conformación hoja- β y un aumento en el porcentaje de área de banda de las conformaciones helicoidales y en ovillo. Estos cambios conformacionales suponen una apertura de la molécula de gelatina y una reducción en el nivel de agregación favorecerían la expansión de las cadenas de gelatina y estarían asociados con cambios tridimensionales a mayor escala. Estos cambios se correlacionaban bien con el efecto de las moléculas de glicerol estableciendo nuevos enlaces con las moléculas de gelatina y ocupando los espacios intermoleculares entre las cadenas de gelatina [Wypych 2004].

Finalmente, cabe señalar que las películas de gelatina plastificadas con glicerol modificado con citronela **A1**, **A2** (Figuras 5.4.36 y 5.4.37) y **B1**, **B2** (figuras 5.4.38 y 5.4.39), mostraron también un comportamiento plástico con valores de E ligeramente inferiores a éstos de sus homólogas plastificadas con glicerol puro. Esta pérdida de rigidez, se asocia al efecto sinérgico de los compuestos monoterpenoides que tiene el aceite de citronela que podrían formar enlaces por puente de hidrógeno con los grupos amida, carboxilo e hidroxilo presentes en los residuos de los aminoácidos de la gelatina. Estas nuevas interacciones contribuirían a debilitar las interacciones entre cadenas de proteína resultando en una reducción de la rigidez [Li *et al.* 2014].

Los experimentos de AFM que se realizaron con las dispersiones formadoras de las películas de gelatina y sus soluciones diluidas, también apoyan estos resultados. Como se ha descrito anteriormente, la adición de citronela al glicerol promueve la formación de una red interconectada de núcleos más pequeños de cadenas de proteína que conlleva la formación de una red tridimensional con cadenas proteínicas más largas y reticuladas y promueve la aparición de espacios intersticiales. Todo ello tiene como resultado un aumento de la flexibilidad de la película a escala macroscópica.

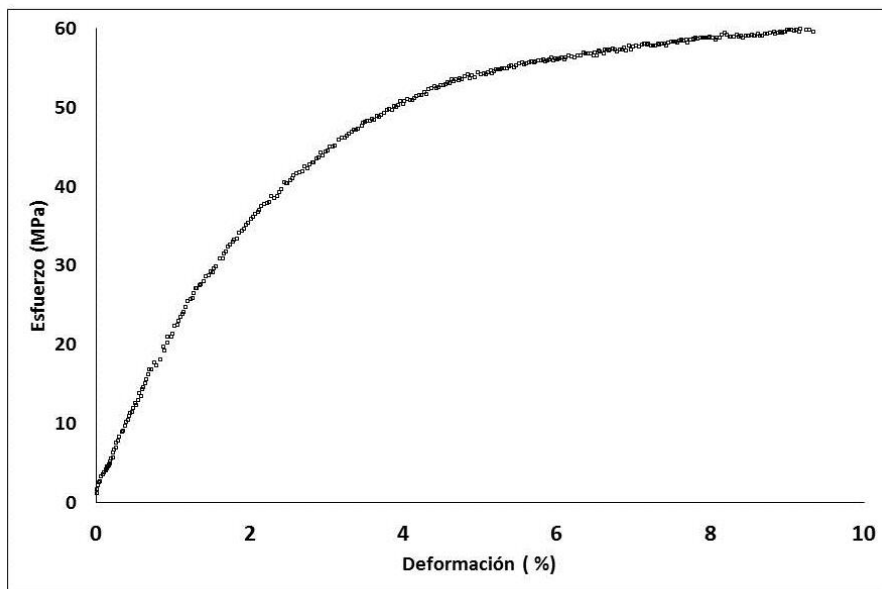


Figura 5.4.36.- Curva esfuerzo-deformación de la película A1.

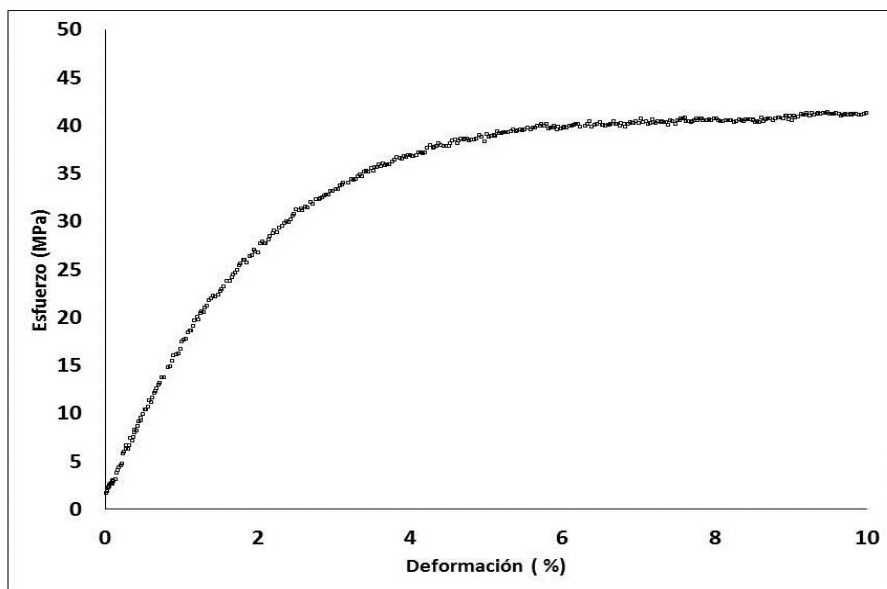


Figura 5.4.37.- Curva esfuerzo-deformación de la película A2.

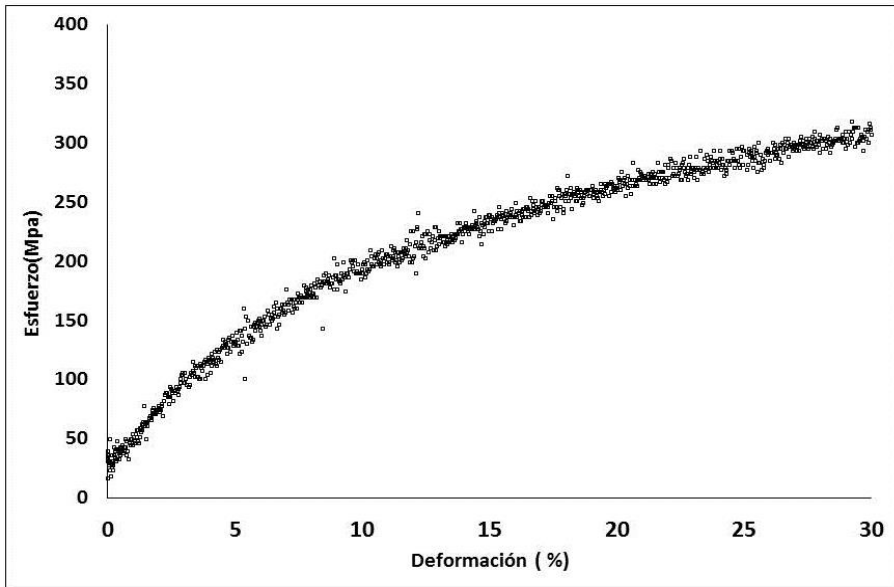


Figura 5.4.38.- Curva esfuerzo-deformación de la película **B1**.

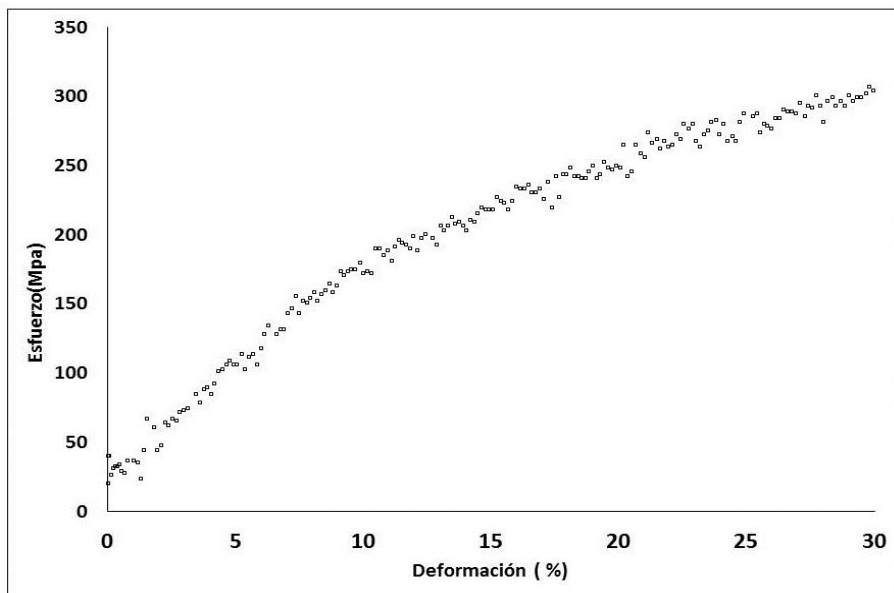


Figura 5.4.39.- Curva esfuerzo-deformación de la película **B2**.

Envejecimiento acelerado por exposición a la radiación UV

Las películas de gelatina pura **A-UV** (Figura 5.4.40) y **B-UV** (Figura 5.4.41) experimentan un aumento considerable en el valor de **E** tanto en la películas **A-UV** como en la **B-UV** (ver Tabla 5.4.11). Este aumento del módulo elástico es debido a la reticulación de la red de moléculas de gelatina como resultado de la irradiación con luz UV. El efecto de la reticulación de películas de colágeno y gelatina causadas por la radiación UV es bien conocido, y ha sido utilizado en aplicaciones médicas y farmacéuticas. Fujimori (1965), Forbes y Sullivan (1966), Tomihata *et al.* (1992), Cheftel *et al.* (1985) Gennadios *et al.* (1994a) han demostrado que los aminoácidos aromáticos como la tirosina y fenilalanina pueden absorber la radiación UV y recombinarse para formar reticulaciones de tipo covalente de las cadenas proteínicas. Vaz *et al.* (2003) sugieren que los residuos o cadenas laterales de aminoácidos de tipo cadena hidrocarbonada (alquilo o fenilo) son los sitios más probables de reticulación de hidrogeles de gelatina. Estas reticulaciones pueden generar estructuras proteicas más densas y, en consecuencia, una película de proteína más rígida y menos extensible (Weadock *et al.*, 1984). Por otra parte, según el estudio de Kamińska y Sionkowska (1996), la irradiación con luz UV también puede producir la escisión de segmentos o péptidos en las cadenas de proteínas, con la consiguiente reducción del promedio de peso molecular de las moléculas de la proteína.

La pérdida de moléculas de agua que se ha puesto en evidencia mediante espectroscopía FTIR durante el envejecimiento por irradiación con luz también resultaría en una reducción del carácter plástico de las películas y del aumento de su rigidez.

En concordancia con estos estudios previos, el aumento observado de la rigidez en las películas de gelatina pura, tras ser irradiadas con luz UV, podría atribuirse principalmente a procesos de reticulación que habrían tenido lugar por acción de la radiación y pérdida de agua acompañados, en menor medida, de escisión de las

cadena de proteína tal y como se observó en los espectros IR de estas películas.

La radiación UV no ha producido cambios de consideración en la serie de películas que incorporan plastificante. Como se observa en las curvas esfuerzo-deformación de las películas **A1-UV** (Figura 5.4.42), **B1-UV** (Figura 5.4.44), **AG-UV** (Figura 5.4.46), y **BG-UV** (Figura 5.4.47) todas estas películas exhiben un comportamiento eminentemente plástico. Tal como se ha reflejado en la Tabla 5.4.11, el efecto de la irradiación es una disminución en el valor del módulo elástico en las probetas con más baja proporción en citronela. Esto resultados parecen confirmar, nuevamente, que la presencia de glicerol favorece la desagregación de moléculas de gelatina y en consecuencia, la pérdida de reticulación en la red de gelatina. En segundo lugar, el glicerol podría tener cierta capacidad absorbente de la radiación UV que minimizaría su efecto sobre el retículo proteínico en las películas envejecidas. Esto concuerda con los datos espectroscópicos que se han descrito previamente y que mostraron una contribución reducida de las estructuras laminares β asociadas con la disminución de despliegue/agregación de las moléculas de proteína en las películas plastificadas.

Sin embargo, en las probetas **A2-UV** (Figura 5.4.43) y **B2-UV** (Figura 5.4.45), con mayor contenido en citronela, se observa la tendencia contraria, que se atribuye al aumento de rigidez ocasionado por la posible polimerización de los terpenoides presentes en la citronela. Los resultados proporcionados por el análisis mediante GC-MS indican que los componentes principales de la citronela han sufrido, en cierta medida, polimerización durante la irradiación con luz UV en paralelo a la evaporación de los componentes más volátiles. La luz UV también podría inducir a las moléculas terpenoides a actuar como iniciadores de los procesos de reticulación de la gelatina mediante la formación de radicales libres. Estas reacciones probablemente han contribuido a la ligera pérdida de propiedades mecánicas observada en la película que contiene la mayor proporción de aceite de citronela.

De modo general, cabe concluir que el ensayo mecánico de tracción demuestra que las películas plastificadas con glicerol modificado (**A1**, **A2**, **B1** y **B2**) no experimentan cambios significativos en sus propiedades mecánicas tras su irradiación con luz UV. Este es un resultado favorable ya que demuestra que este adhesivo/consolidante mantiene su estabilidad (vida útil) a largo plazo.

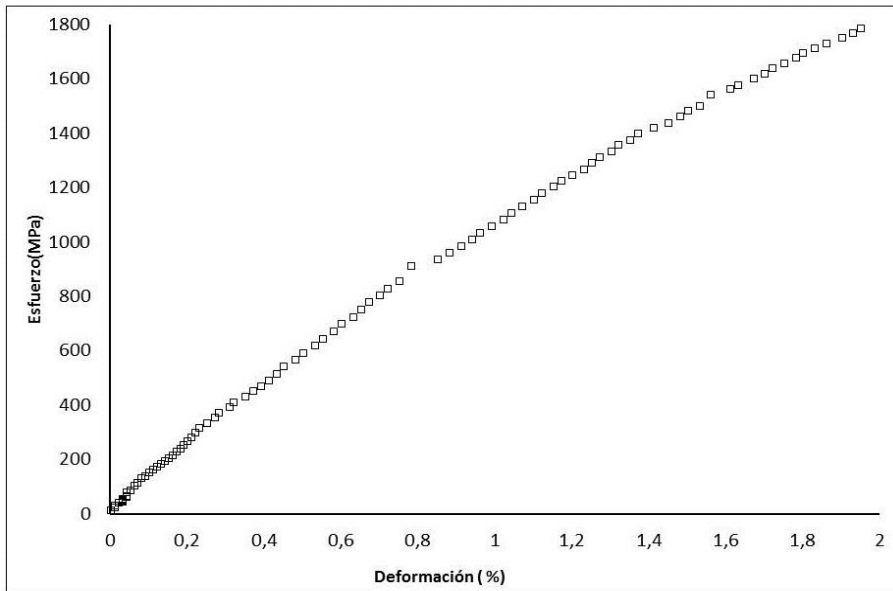


Figura 5.4.40.- Curva esfuerzo-deformación de la película **A-UV**.

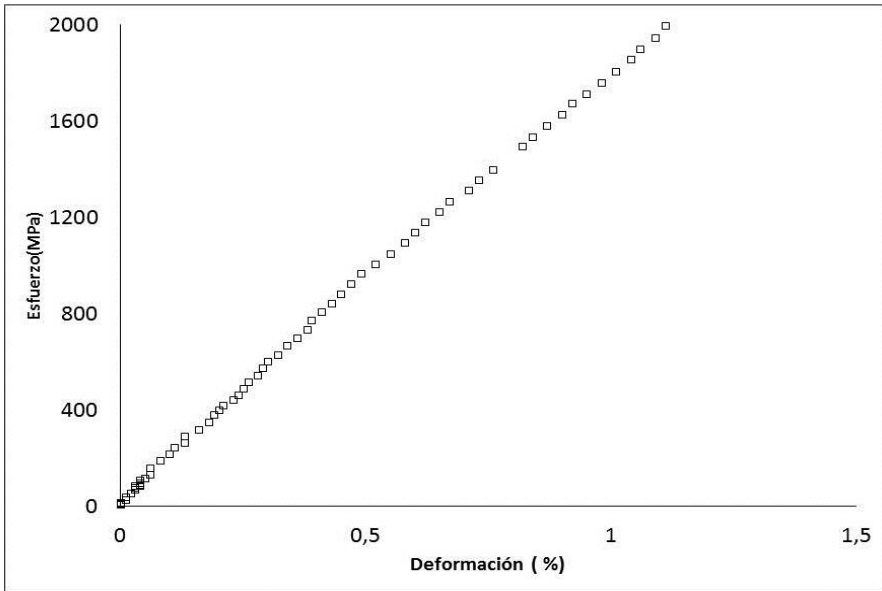


Figura 5.4.41.- Curva esfuerzo-deformación de la película *B-UV*.

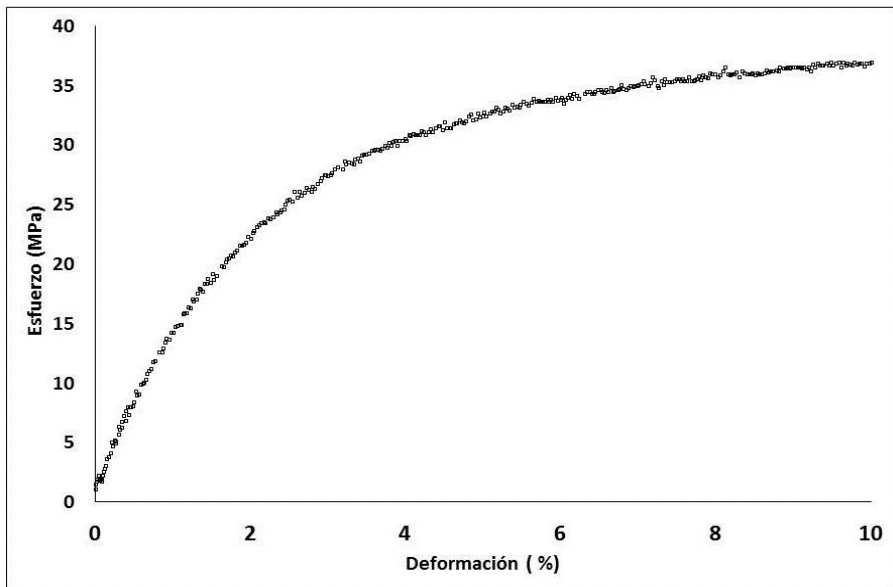


Figura 5.4.42.- Curva esfuerzo-deformación de la película *A1-UV*.

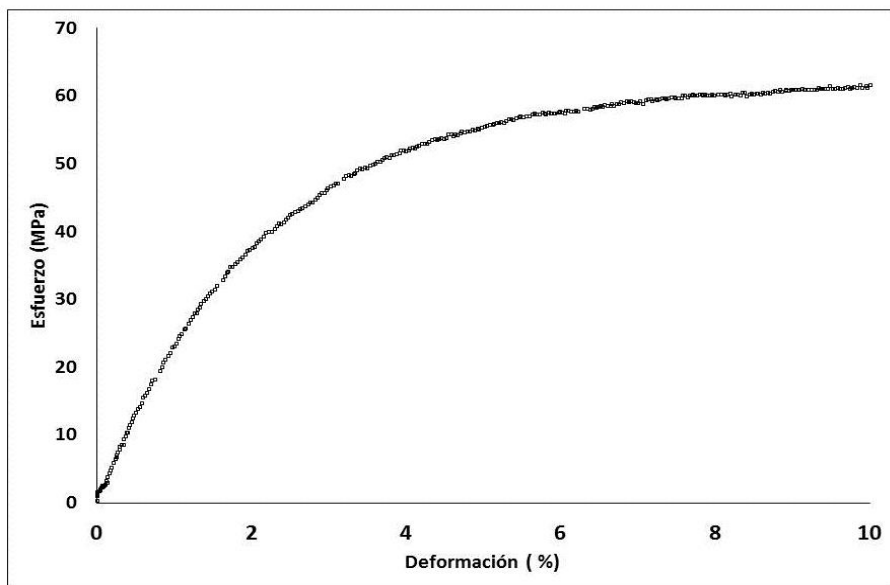


Figura 5.4.43.- Curva esfuerzo-deformación de la película **A2-UV**.

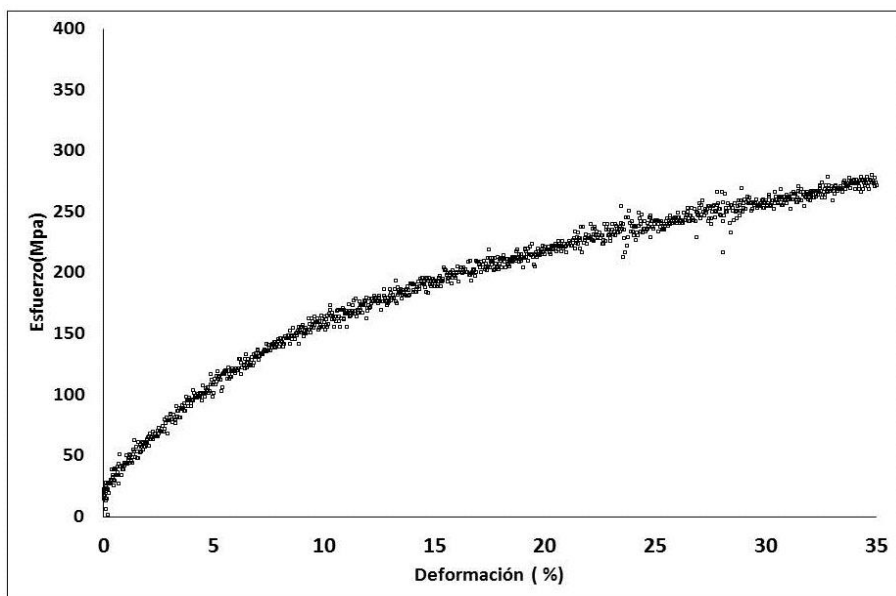


Figura 5.4.44.- Curva esfuerzo-deformación de la película **B1-UV**.

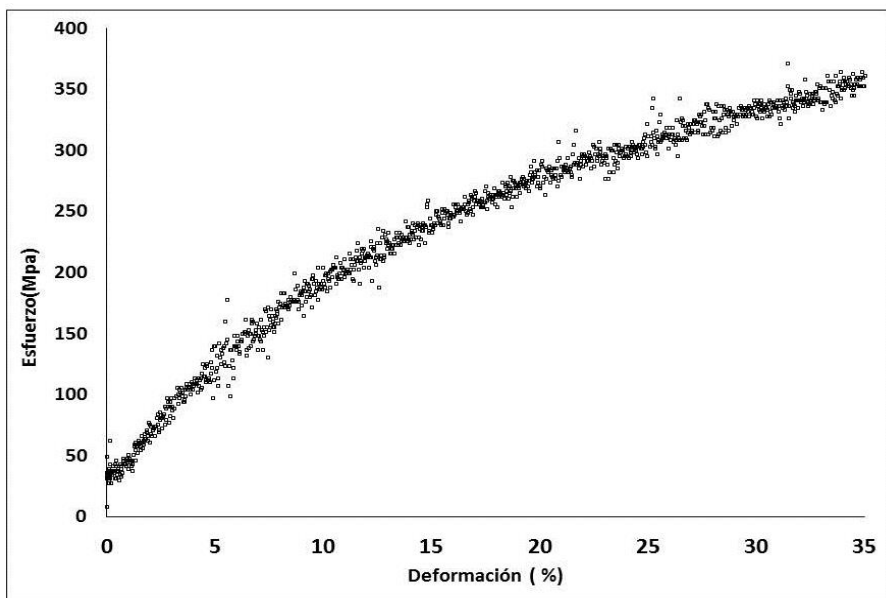


Figura 5.4.45.- Curva esfuerzo-deformación de la película **B2-UV**.

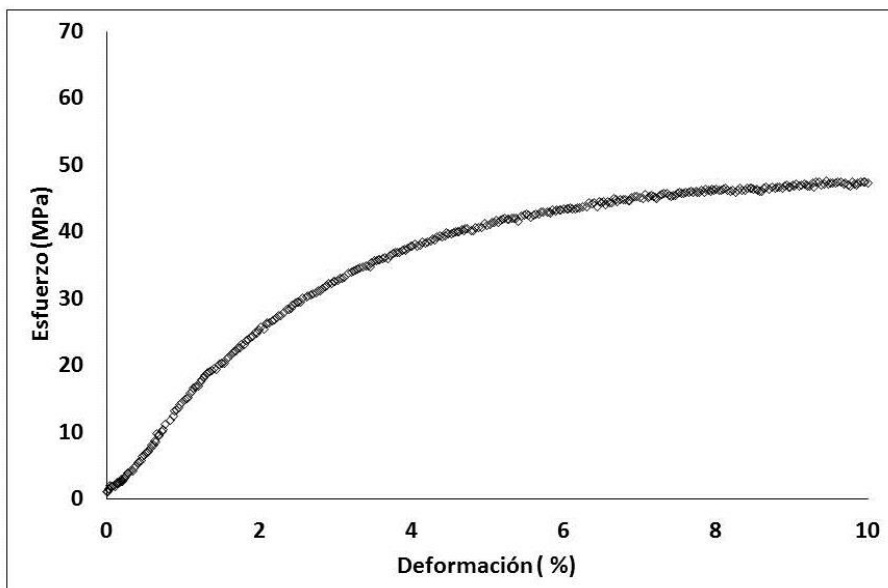


Figura 5.4.46.- Curva esfuerzo-deformación de la película **AG-UV**.

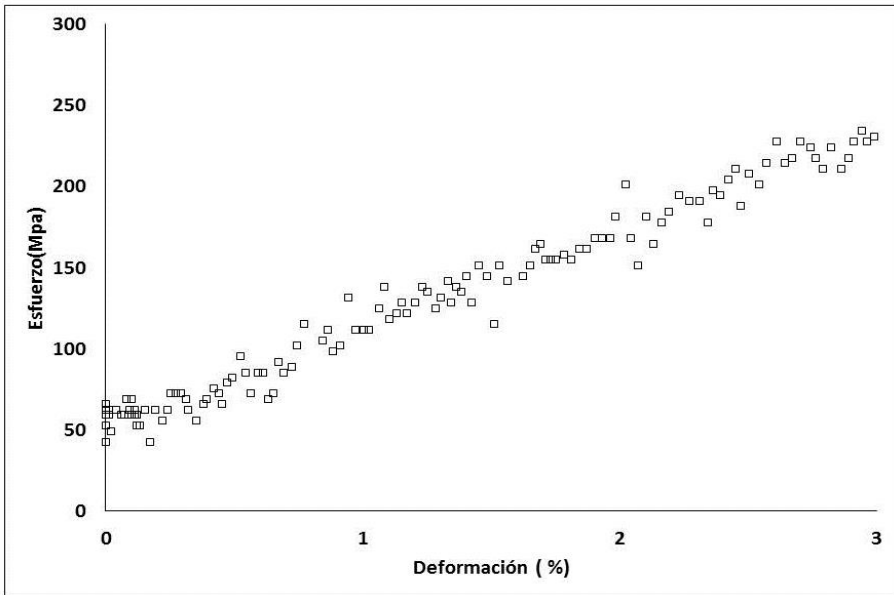


Figura 5.4.47.- Curva esfuerzo-deformación de la película **BG-UV**.

5.4.3.6. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Modificación de propiedades de la gelatina asociada al plastificante

En la Tabla 5.4.12 se muestran los valores de **WVP** obtenidos en las dos series de películas de gelatina **A** y **B**. En general, se ha observado que la adición de glicerol ha generado un ligero aumento en el valor de **WVP** de las películas ensayadas. Los resultados coinciden con los valores aportados en otros estudios dirigidos a investigar la influencia del plastificante en las propiedades de barrera de las películas de gelatina [Thomazine *et al.* 2005; Cao *et al.* 2005; Rocha *et al.* 2006; Nur Hanani *et al.* 2013]. Este aumento del valor de **WVP** es debido, por una parte, a la reorganización del retículo proteico como consecuencia de la presencia de las moléculas de glicerol, que resultaría en una estructura menos densa y en el aumento del espacio intersticial, lo cual favorece la difusión de agua y otras moléculas a través de la película de gelatina [Cuq *et al.* 1997; Sothornvit y Krochta 2000]. La adición de citronela al glicerol (películas **A1**, **A2**, **B1** y **B2**) parece favorecer la apertura del retículo proteico y por tanto resulta en un progresivo aumento del valor de **WVP** a medida que se incrementa su concentración, lo cual generaría un aumento de la velocidad de difusión del vapor de agua dentro de la película [Bertuzzi *et al.* 2007].

Tabla 5.4.12.- Valores medios y desviación estándar de *WVP*.

| | WVP (g.mm/m².kPa.day) | | | | | | | |
|--------------------|---|-------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Serie I | A | B | AG | BG | A1 | B1 | A2 | B2 |
| | 17±3 | 20±4 | 19±3 | 24±5 | 22±4 | 25±7 | 23±5 | 37±4 |
| Serie II-UV | A-UV | B-UV | AG -UV | BG-UV | A1-UV | B1-UV | A2-UV | B2-UV |
| | 9±1 | 17±1 | 21±4 | 23±6 | 19±2 | 27±4 | 16±2 | 32±6 |

Envejecimiento acelerado por exposición a la radiación UV

Los valores de **WVP** obtenidos en las películas de gelatina pura (**A** y **B**) (ver Tabla 5.4.12) sometidas a irradiación con luz UV muestran una ligera disminución con respecto a los obtenidos en las películas no irradiadas. En general, las muestras plastificadas experimentaron cambios muy ligeros que, en la mayoría de los casos, se mantenían dentro del error experimental. La muestra plastificada con glicerol puro (**AG-UV**) exhibió un incremento en el valor correspondiente a WVP. Idéntica tendencia exhibió la película de gelatina plastificada con glicerol modificado con citronela **B1-UV**, mientras que en las películas **BG-UV**, **A1-UV**, **A2-UV** y **B2-UV** se observó la tendencia contraria. Esta reducción en el valor de WVP se puede atribuir, principalmente, a la reticulación que promueve la luz UV en la red tridimensional de gelatina. También contribuiría a ello la posible polimerización de los terpenoides componentes de la citronela. En el caso de la formulación **AG-UV** y **B1-UV**, el aumento en el valor de **WVP** se asocia al predominio sobre los anteriores efectos de la pérdida de agua por evaporación, la cual estaría favorecida por la presencia de plastificante. La presencia de glicerol y citronela, los cuales actuarían como agentes absorbentes de la radiación, también contribuirían a impedir la formación de una estructura proteica más densa que justifica esta disminución en las propiedades de barrera de las películas de gelatina [Galiotta *et al.* 1998; Carvalho y Grosso 2006].

No obstante, los resultados obtenidos indican que las formulaciones de adhesivo/consolidante propuestas no introducen cambios significativos en las propiedades de barrera de las películas de gelatina y, además, éstas se mantienen estables frente a agentes medioambientales como la radiación luminosa.

5.4.3.7. Contenido de agua (WC)

Los valores de **WC** obtenidos en las dos series de películas de gelatina **A** y **B** se resumen en la Tabla 5.4.13. Dichos valores, para las películas de gelatina pura, son bastante próximos, exhibiendo el mayor valor la película **B** más concentrada.

Modificación de propiedades de la gelatina asociada al plastificante

Los valores de **WC** obtenido en las películas de gelatina plastificadas con glicerol (ver Tabla 5.4.13) son más altos que sus homólogos de las películas de gelatina pura.

Este hecho se debe al carácter hidrófilo del glicerol que favorecería la absorción de agua y es coherente con el hecho de que la película **BG**, que contiene una mayor concentración de glicerol (y por extensión toda la serie **B** plastificada), presenta un mayor valor de **WC** que la película **AG**. Análogamente, si comparamos los valores obtenidos en las películas **AG**, **A1** y **A2** y con éstos correspondientes a las películas **BG**, **B1** y **B2** observamos una ligera reducción en los mismos a medida que aumenta la concentración de citronela. Ello puede ser debido a que la presencia de los componentes de la citronela bloquearía los posibles grupos funcionales (tanto en la gelatina como en el glicerol) con capacidad para establecer enlaces por puentes de hidrógeno con las moléculas de agua entrantes y al carácter hidrófobo de ciertos componentes de la citronela que generaría microdominios hidrófobos y, por ende, una reducción en la capacidad de asimilación de moléculas de agua por el film.

Envejecimiento acelerado por exposición a la radiación UV

En general, tras la irradiación con luz UV, se observa que, todo el conjunto de películas ensayadas exhiben una ligera disminución del valor de **WC**. Esta reducción se asocia a la pérdida de agua por evaporación y al incremento en la reticulación de las películas de

gelatina por acción de la luz. En cualquier caso, los valores de **WC** observados en las películas de gelatina plastificadas con glicerol modificado con citronela tras la irradiación son bastante próximos a los correspondientes a las muestras sin irradiar lo que permite afirmar que las formulaciones de adhesivo/consolidante propuestas poseen un buen comportamiento con la exposición a la luz.

Tabla 5.4.13.- Valores medios y desviación estándar de *WC*.

| | WC (% masa) | | | | | | | |
|--------------------|----------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Serie I | A | B | AG | BG | A1 | B1 | A2 | B2 |
| | 11,6±0,1 | 14,1±0,6 | 15,5±0,4 | 23,4±1,5 | 12,5±0,7 | 18,4±0,6 | 12,2±0,8 | 18,2±1,1 |
| Serie II-UV | A-UV | B-UV | AG-UV | BG-UV | A1-UV | B1-UV | A2-UV | B2-UV |
| | 7,5±0,4 | 12,4±0,3 | 12,5±0,3 | 20,8±1,1 | 12,0±1,1 | 15,2±0,9 | 11,4±0,2 | 13,8±0,4 |

5.4.3.8. Solubilidad en agua (WS)

La solubilidad de las películas de compuestos a base de gelatina obtenidos en las dos series de películas de gelatina **A** y **B** se resumen en la Tabla 5.4.14. Dichos valores, para las películas de gelatina pura, son bastante próximos, exhibiendo el mayor valor la película **B** más concentrada.

Modificación de propiedades de la gelatina asociada al plastificante

Los resultados obtenidos han demostrado que la incorporación de glicerol aumenta la solubilidad de las películas de gelatina, comprobándose que este efecto es mayor con la proporción de glicerol. El aumento del volumen libre y la apertura del retículo proteínico promovido por el glicerol facilita la eliminación de moléculas de agua y, por tanto, mejora la solubilidad en agua de estas películas a base de gelatina. Los resultados obtenidos en el presente estudio están en concordancia con los obtenidos en estudios similares por Cuq *et al.* (2002) y Nemet *et al.* (2010).

Los valores de **WS** en las películas plastificadas con glicerol modificado con citronela (**A1**, **A2**, **B1** y **B2**) fueron ligeramente más altos que los de las película de gelatina modificadas con glicerol puro (**AG** y **BG**). Esto nuevamente sugiere que la citronela favorece la apertura del retículo proteínico lo cual facilitaría la eliminación de moléculas de agua.

En el ámbito de la conservación del patrimonio este parámetro es de sumo interés. La reversibilidad de los adhesivos aplicados a una pintura o policromía en un tratamiento de intervención es un requisito importante y, en ocasiones, imprescindible. Por lo tanto, cuanto mayor sea el valor de WS del adhesivo, más reversible será éste.

Envejecimiento acelerado por exposición a la radiación UV

Las películas de gelatina pura irradiadas exhibieron una disminución en el valor de **WS** que se correlaciona con el incremento en la reticulación de las moléculas de gelatina tras la exposición luminosa. Análogo comportamiento se pudo apreciar en las películas de gelatina conteniendo plastificante con una proporción alta de citronela. En este caso, la posible polimerización de la citronela habría contribuido también a la disminución del valor de **WS**. Por el contrario, las películas de gelatina conteniendo plastificante sin modificar o conteniendo una proporción baja de citronela exhibieron un aumento en el valor de **WS** tras la irradiación luminosa. Este incremento en el valor de **WS** se atribuye a la pérdida de plastificante como consecuencia de la irradiación, lo cual generaría espacios intersticiales, favoreciendo la solubilización de la película de gelatina. Boon *et al.* (1996) y van den Brink *et al.* (1999) han demostrado que con el envejecimiento natural de las películas al óleo y al temple tiene lugar la hidrólisis de los triglicéridos que libera sus ácidos grasos y el glicerol constituyentes. Aunque la temperatura de ebullición del glicerol es 290°C dichos autores han reportado la evaporación de este compuesto en cantidades apreciables y en períodos de tiempo relativamente cortos. Es, por tanto, razonable que la exposición a la radiación UV de las películas de gelatina plastificadas pueda promover la evaporación selectiva de una cierta cantidad de moléculas de glicerol.

Los resultados obtenidos nuevamente confirman que las formulaciones de adhesivo/consolidante propuestas poseen unas propiedades hídricas satisfactorias que, además, se mantienen bastante invariables tras la exposición a fuentes intensas de radiación UV.

Tabla 5.4.14.-Valores medios y desviación estándar de *WS*.

| WS (% masa) | | | | | | | | |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Serie I | A | B | AG | BG | A1 | B1 | A2 | B2 |
| | 12,4±1,1 | 20,2±1,1 | 25,9±1,1 | 23,1±1,5 | 25,4±1,3 | 26,8±1,2 | 25,5±1,2 | 26,6±1,5 |
| Serie II-UV | A-UV | B-UV | AG-UV | BG-UV | A1-UV | B1-UV | A2-UV | B2-UV |
| | 5,3±0,5 | 11,1±0,9 | 26,8±0,6 | 26,3±1,5 | 27,8±1,2 | 32,2±1,8 | 22,1±0,9 | 21,5±1,5 |

5.4.3.9. Análisis de cultivos microbiológicos en las probetas de adhesivo/consolidante

Los ensayos de inoculación y cultivo de microorganismos se han efectuado con el propósito de determinar la resistencia frente al biodeterioro de un adhesivo/consolidante a base de gelatina así como evaluar la eficiencia del aceite de citronela como fungicida natural incorporado a este adhesivo/consolidante a base de gelatina según la formulación que se ha desarrollado en esta tesis doctoral.

Película de gelatina pura

Los resultados cualitativos de crecimiento de colonias se resumen en la Tabla 5.4.15. Las Figuras 5.4.48 a 5.4.53 muestran el estado de la superficie de las probetas de adhesivo/consolidante a base de gelatina pura (**B**) inoculadas con la serie de hongos seleccionada en este estudio tras 7 y 28 días de incubación.

Se ha observado que únicamente hay crecimiento de colonias con aparición de manchas características formadas por los micelios en la película de gelatina **B** inoculada con *Aspergillus niger*. La gelatina es un material sensible al ataque de microorganismos en condiciones ambientales convenientes [Pickett *et al.* 1991] y es susceptible a la acción de enzimas (proteasas) que están presentes en los microorganismos tales como los hongos filamentosos (por ej. *Aspergillus niger*) [Abrusci *et al.* 2006; Abrusci *et al.* 2007]. La presencia de esporas y/o células vegetativas de microorganismos sobre la superficie de la gelatina proteica indica la posibilidad de un proceso de biodegradación o biodeterioro que daña la estructura y modifica sus propiedades mecánicas y funcionales [Flemming 1998; Webb *et al.* 2000]. Así mismo, el crecimiento y el metabolismo activo de los microorganismos pueden producir pigmentación [Abrusci *et al.* 2006]. Sin embargo, en la película de gelatina **B** inoculada con *Aspergillus niger*, pese a que se observó la formación de pequeñas colonias de micelios, no se detectó alteración significativa de la composición de la gelatina.

Tabla 5.4.15.- Desarrollo de colonias de microorganismos en las recreaciones de películas de gelatina.

| Microorganismo | Adhesivo/consolidante | |
|-----------------------------------|-----------------------|-----|
| | B | B2 |
| <i>Aspergillus niger</i> | + | --- |
| <i>Chaetomium globosum</i> | --- | --- |
| <i>Fusarium oxysporum</i> | --- | --- |
| <i>Mucor rouxii</i> | --- | --- |
| <i>Penicillium chrysogenum</i> | --- | --- |
| <i>Trichoderma pseudokoningii</i> | --- | --- |

---: sin presencia de colonias; +: escasa presencia de colonias; ++: moderada presencia de colonias; +++: abundante presencia de colonias.



Figura 5.4.48.- Aspecto del crecimiento del hongo *Aspergillus niger* sobre el soporte de gelatina pura (**B**) a los 28 días de incubación. (x25).

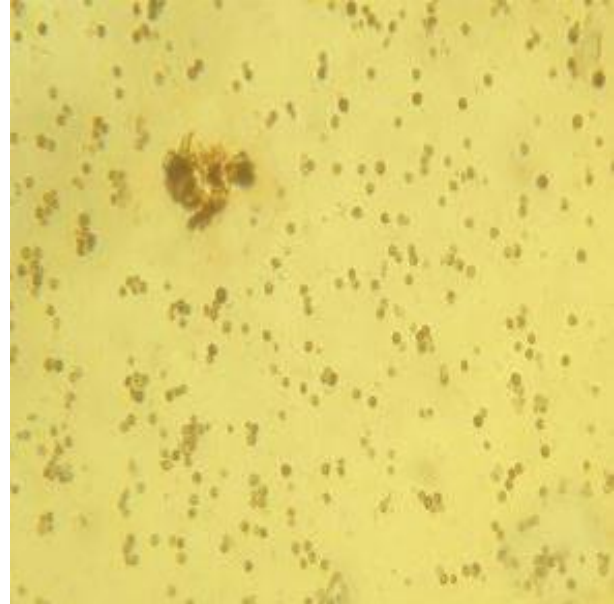
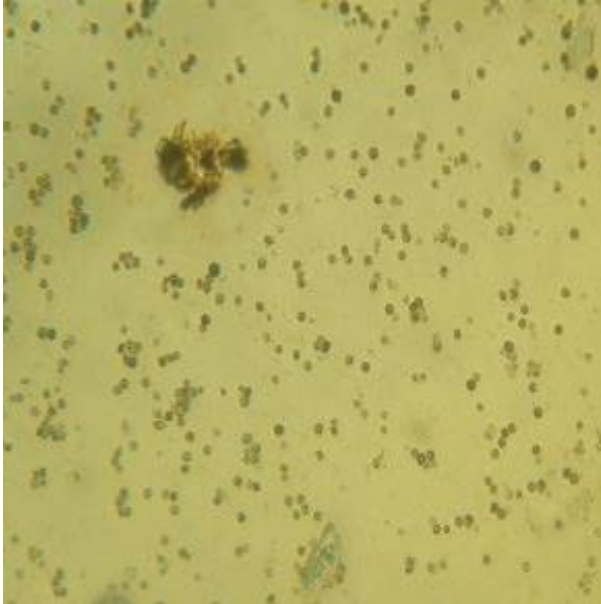


Figura 5.4.49.- Probeta de gelatina pura (**B**) inoculada con esporas de *Chaetomium globosum*. (izq.) 7 días de incubación; (dcha.) 28 días de incubación. (X25)

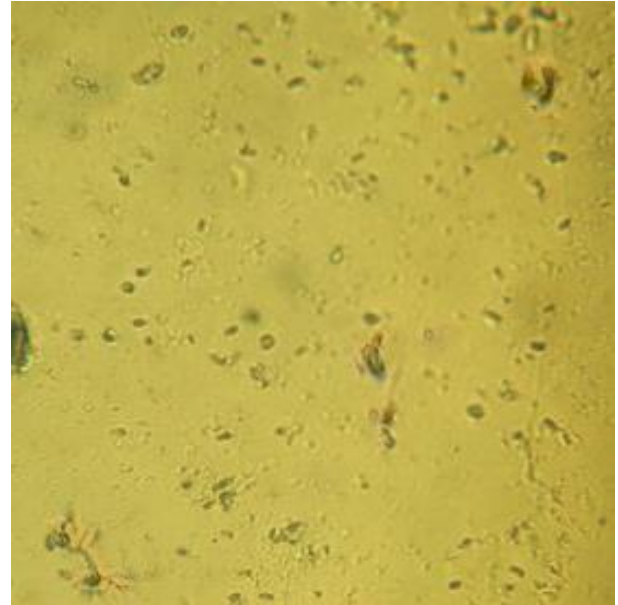
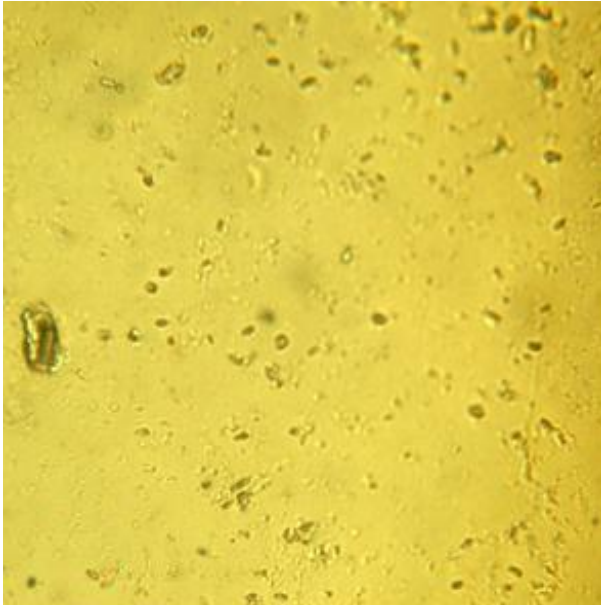


Figura 5.4.50.- Probeta de gelatina pura (**B**) inoculada con esporas de *Fusarium oxysporum*. (izq.) 7 días de incubación; (dcha.) 28 días de incubación. (X25)

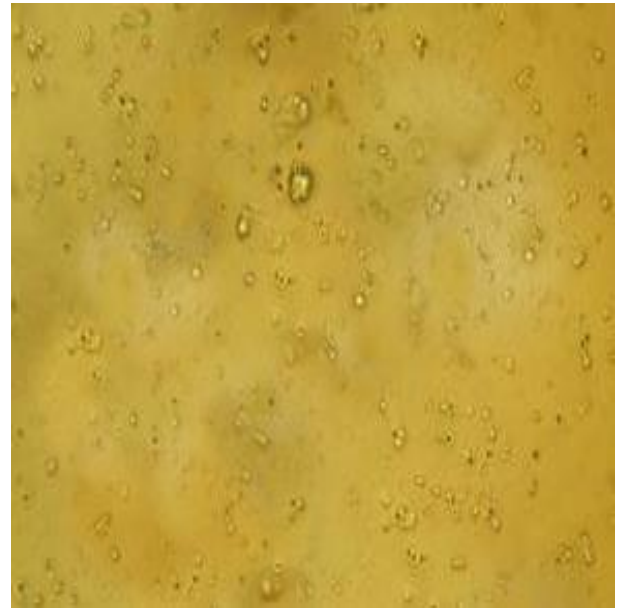
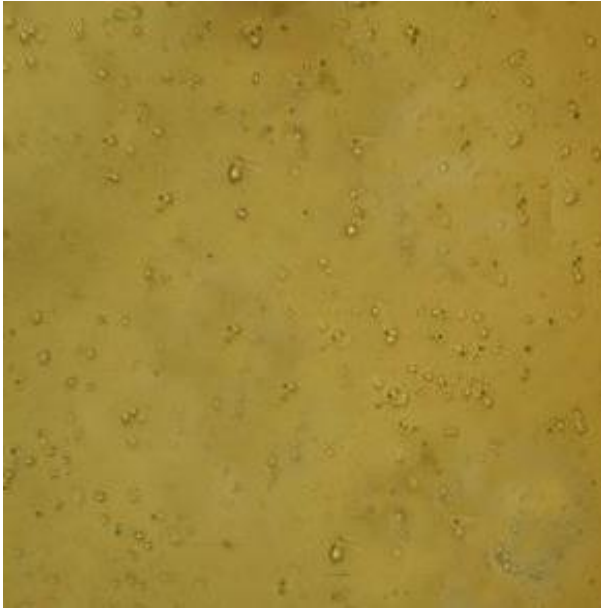


Figura 5.4.51.- Probeta de gelatina pura (**B**) inoculada con esporas de *Mucor rouxii*. (izq.) 7 días de incubación; (dcha.) 28 días de incubación. (X25)

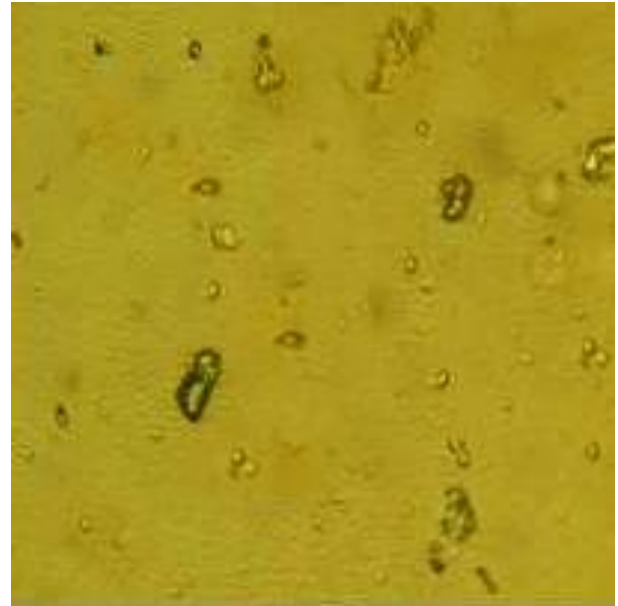
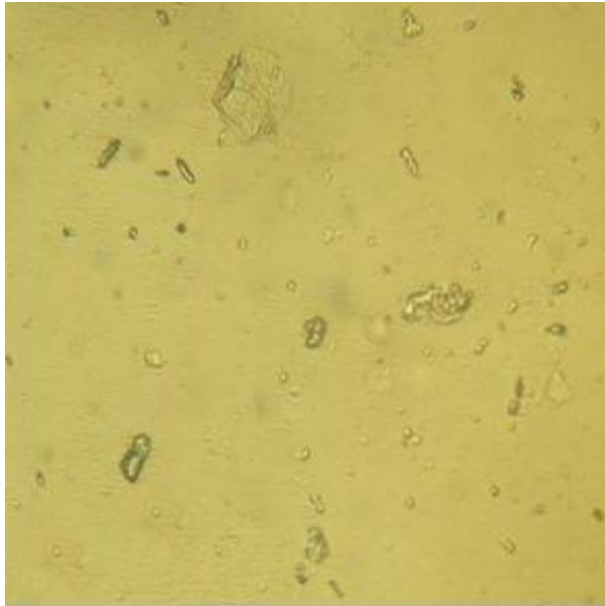


Figura 5.4.52.- Probeta de gelatina pura (**B**) inoculada con esporas de *Penicillium chrysogenum*. (izq.) 7 días de incubación; (dcha.) 28 días de incubación. (X25)

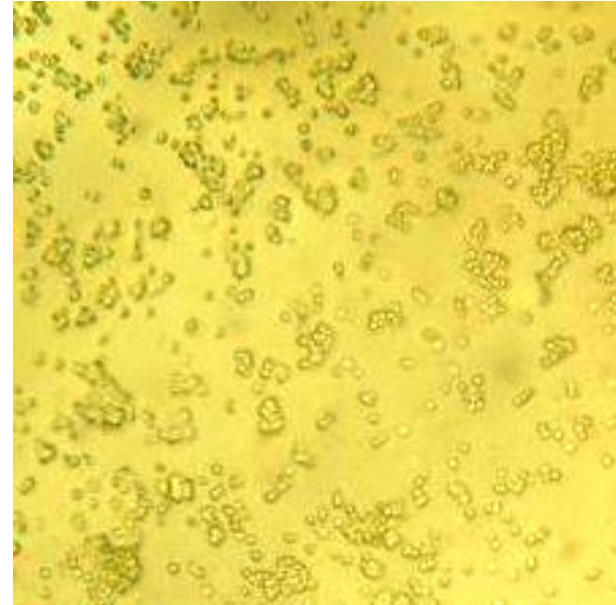
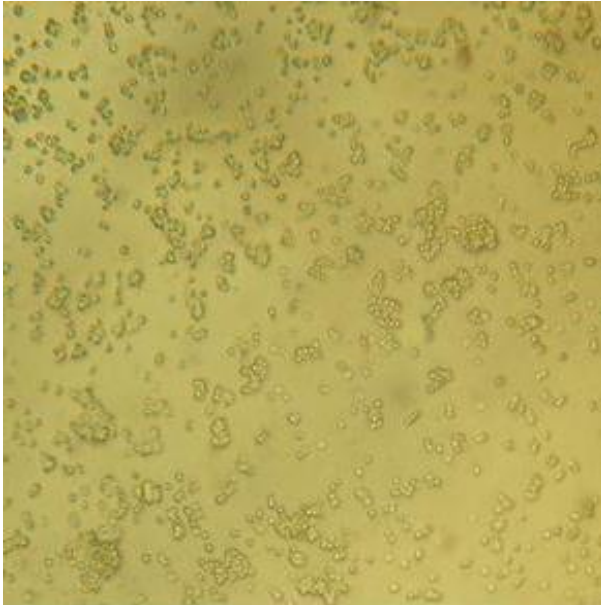


Figura 5.4.53.- Probeta inoculada de gelatina pura (**B**) con esporas de *Trichoderma pseudokoningii*. izq. 7 días de incubación; dcha. 28 días de incubación. (X25)

Película de gelatina plastificada con glicerol modificado con citronela

Como se pone de manifiesto en las Figuras 5.4.54 a 5.4.59, no se ha observado germinación de esporas en la película **B2**, de adhesivo/consolidante plastificada con glicerol modificado con citronela. Estos resultados coinciden con los numerosos estudios relacionados con la acción inhibitoria de aceites esenciales [Lima *et al.* 1993; Burt 2004; Souza *et al.* 2005]. Entre ellos destacaremos los estudios de Mishra y Dubey (1994) que indican que la esencia de citronela es eficaz como inhibidor de la acción de los hongos *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum*, *Fusarium oxysporum* y de otros hongos testados tales como *Mucor sp.*, *Penicillium citrinum*, *Penicillium regulosum* o *Trichoderma viride*. Se ha descrito que los componentes fenólicos en los aceites esenciales son el principal principio activo responsable de las propiedades antibacterianas [Cosentino *et al.* 1999]. Además, también existe alguna evidencia de que ciertos componentes minoritarios de los aceites esenciales desempeñan un papel esencial en la actividad antibacteriana, posiblemente mediante la generación de un efecto sinérgico con los componentes fenólicos [Burt 2004; Ipek *et al.* 2005]. En el caso de la citronela, su efecto fungicida podría deberse a compuestos tales como el *geraniol* cuya función antibacteriana ha sido descrita [Kim *et al.* 1995a] o el α -*pineno* que tiene efecto inhibitorio sobre el *Penicillium digitatum* [Daferera *et al.* 2000]. También cabe mencionar el α -*thujone* [Marino *et al.* 2001] o el *eugenol* que, según los estudios de Thoroski *et al.* (1989) y Wendakoon y Sakaguchi (1993) previene la acción enzimática de ciertas bacterias en las proteínas.

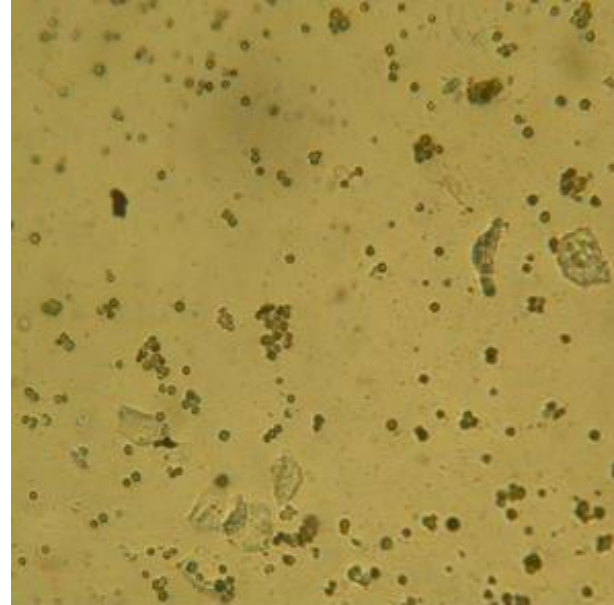
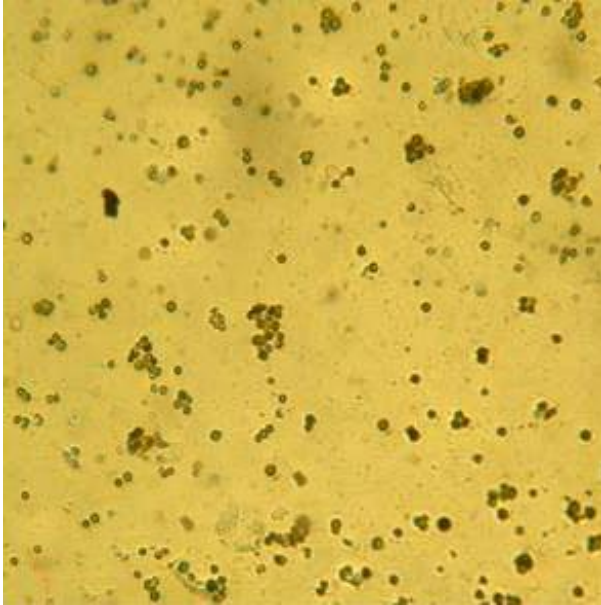


Figura 5.4.54.- Probeta de película (**B2**) inoculada con esporas de *Aspergillus niger* (izq.) 7 días de incubación; (dcha.) 28 días de incubación. (X25)

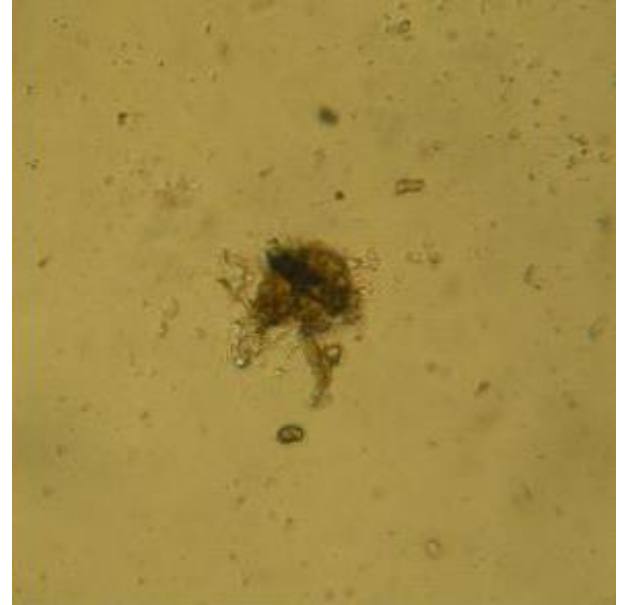


Figura 5.4.55.- Probeta de película (**B2**) inoculada con esporas de *Chaetomium globosum*. (izq.) 7 días de incubación; (dcha.) 28 días de incubación. (X25)

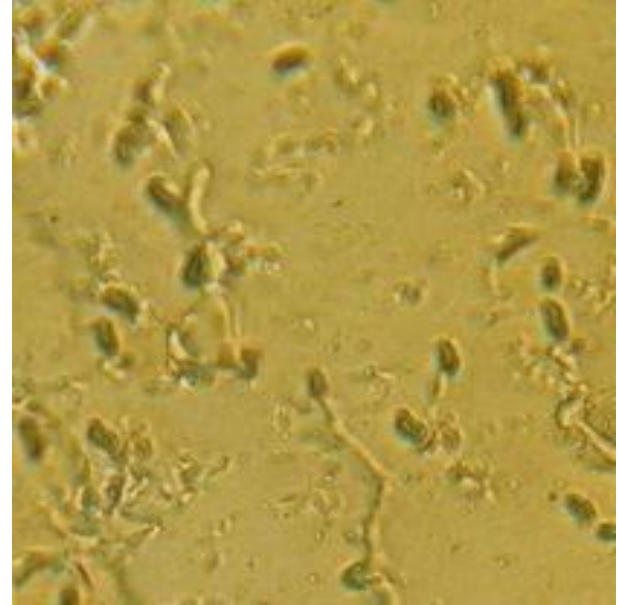
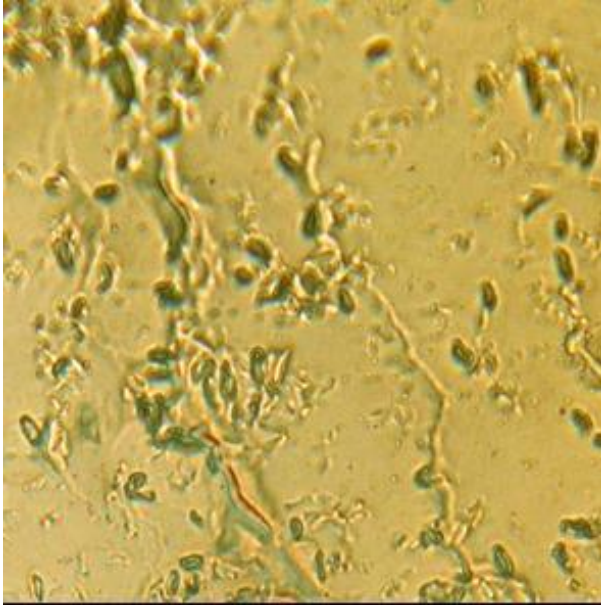


Figura 5.4.56.- Probeta de película (**B2**) inoculada con esporas de *Fusarium oxysporum*. (izq.) 7 días de incubación; (dcha.) 28 días de incubación. (X25)

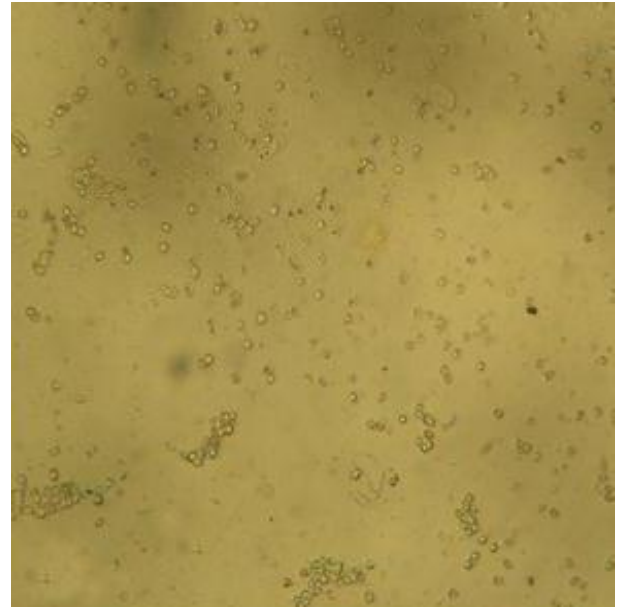
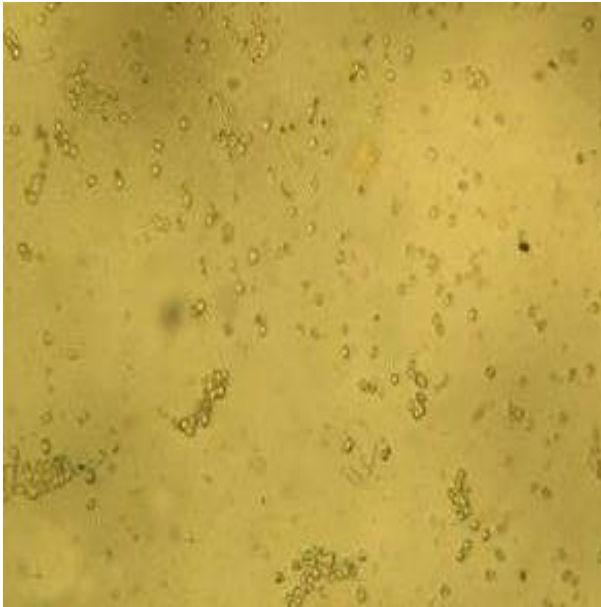


Figura 5.4.57.- Probeta de película (**B2**) inoculada con esporas de *Mucor rouxii*. (izq.) 7 días de incubación; (dcha.) 28 días de incubación. (X25)

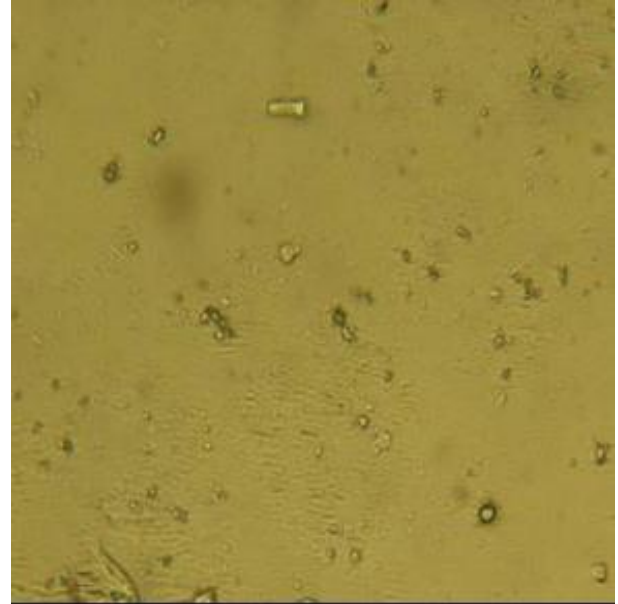
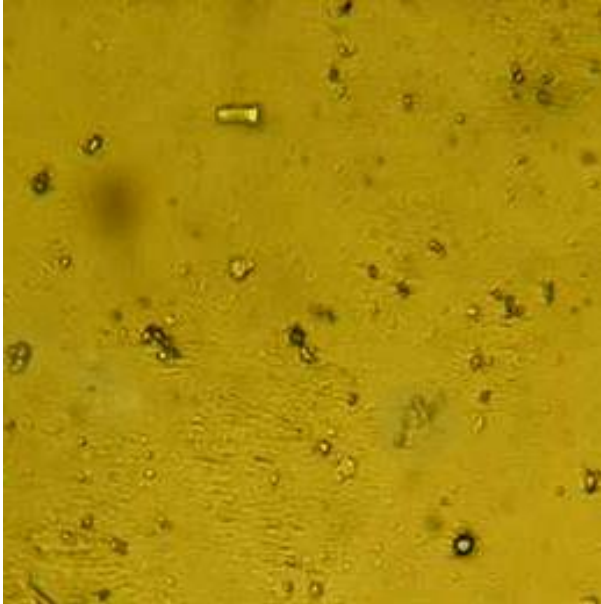


Figura 5.4.58.- Probeta de película (**B2**) inoculada con esporas de *Penicillium chrysogenum*. (izq.) 7 días de incubación; (dcha.) 28 días de incubación. (X25)

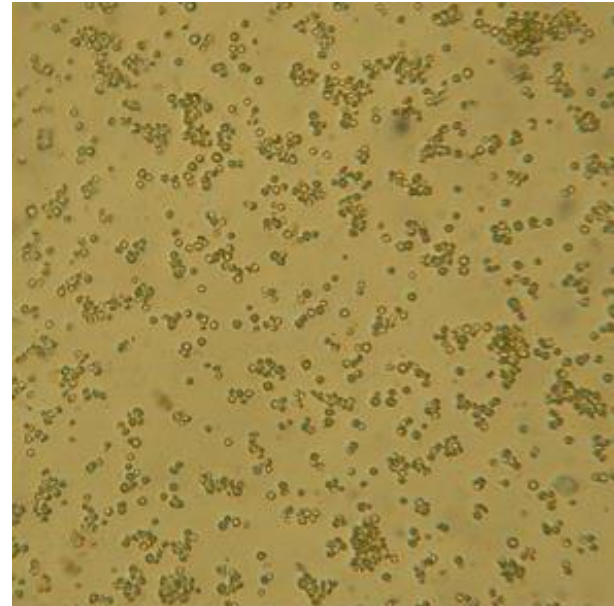
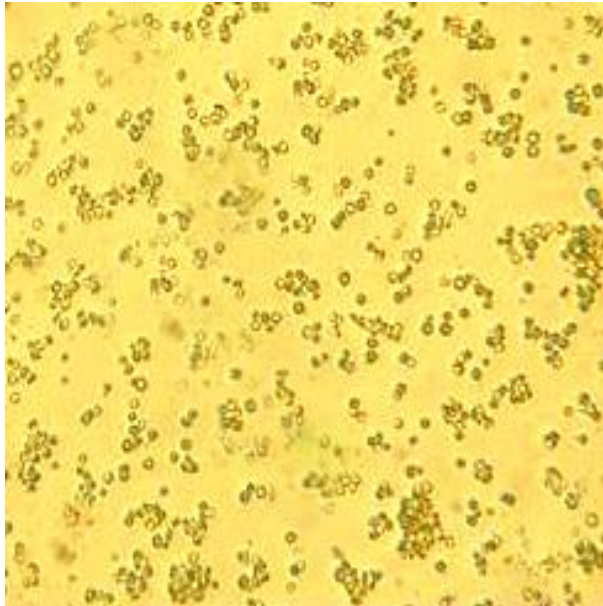


Figura 5.4.59.- Probeta de película (**B2**) inoculada con esporas de *Trichoderma pseudokoningii*. (izq.) 7 días de incubación; (dcha.) 28 días de incubación. (X25)

5.4.4. Bibliografía

- AITKEN, M. J. (ed.) 1990. *Science-Based Dating in Archaeology*, New York: Longman.
- AUDIC, J.-L. C., B. 2005. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. *Eur. Polym. J.*, 41, 1934-1942.
- AZÉMARD, C. 2014. *Photodégradation des résines naturelles: Application au domaine artistique*. Doctorat, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse. .
- BAKKALIA, F. A., S.; AVERBECKA,D.; M. IDAOMARB 2007. Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 446-475.
- BARANAUSKIENĖ, R. V., P. R.; DEWETTINCK, K.; VERHÉ, R. 2005. Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and marjoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices. *Food Research International*, 39, 413-425.
- BENBETTAÏEB, N. K., M.; BORNAZ, S.; DEBEAUFORT, F. 2014. Barrier, structural and mechanical properties of bovine gelatin–chitosan blend films related to biopolymer interactions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94, 2409–2419.
- BENETI, S. C. R., E.; CORAZZA, M. L.; FRIZZO, C. D.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J. V. 2010. Fractionation of citronella (*Cymbopogon winterianus*) essential oil and concentrated orange oil phase by batch vacuum distillation. *Journal of Food Engineering*, 102.
- BERGO, P. M., I.C.F.; SOBRAL, P.J.A. 2013. Effects of plasticizer concentration and type on moisture content in gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 32, 412-415.
- BERGO, P. S., PJA. 2007. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 21, 1285-1289.

- BERTUZZI, M. A. C. V., E. F.; ARMADA, M., & GOTTIFREDI, J. C. 2007. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, 80, 972-978.
- BHAT, R. K., AA. 2009. Ultraviolet irradiation improves gel strength of fish gelatin. *Food Chem Commun (Camb)*, 113, 1160-1164.
- BHAT, R.; KARIM, A. A. 2009. Impact of Radiation Processing on Starch. *Food Science and Food Safety*, 8, 44-58.
- BLÄNSDORF, C. E., E.; PETZET, M. 2001. The Terracota army of the first Chinese emperor Qin Shihuang. *ICOMOS*, Pp. 30-143.
- BONADUCE, I. B., C.; DIETEMANN, P.; COLOMBINI, M. P. 2008. The binding media of the polychromy of Qin Shihuang's Terracotta Army. *Journal of Cultural Heritage* 9, 103-108.
- BOON J.J., S. PEULVÉ, O.F. VAN DEN BRINK, M.C. DUURSMA, AND D. RAINFORD 1997. Molecular aspects of mobile and stationary phases in ageing tempera and oil paint films. In: *Early Italian Paintings: Techniques and Analysis* (Eds. T. Bakkenist, R. Hoppenbrouwers and H. Dubois). Limburg Conservation Institute (SRAL), Maastricht, p. 35-56
- BRAVIN, B. P., D.; SENSIDONI, A. 2004. Influence of Emulsifier Type and Content on Functional Properties of Polysaccharide Lipid-Based Edible Films. *J. Agric. Food Chem*, 52, 6448-6455.
- BURT, S. 2004. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International Journal of Food Microbiology*, 94, 223-253.
- BYLER, D., SUSI H. 1986. Examination of the Secondary Structure of Proteins by Deconvolved FTIR Spectra. *Biopolymers.* , 25, 469-487.
- CAO, N. Y., X.; FU, Y. 2009. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. 2009; . *Food Hydrocolloids.*, 23, 729-735.
- CARIATI, F. R., L; TONIOLO, L; POZZI, A 2000. Calcium Oxalate Films on Stone Surfaces: Experimental Assessment of the Chemical Formation. *Studies in Conservation*, 45, 180-188.

- CARVALHO, R. A. G., C. R. F. 2006. PROPERTIES OF CHEMICALLY MODIFIED GELATIN FILMS *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23, 45-53.
- CATALDO, F. 2003. On the action of ozone on proteins. *Polymer Degradation and Stability*, 82, 105-114.
- CAZALENS, G. V., M 1987. Additives for blood-based adjuvants for mortar and concrete-contg. organic base and methyl gP.. e. g. methyl-isothiazolinone. [P] *Frace*, 11-27.
- CIANNAMEA, E. M. S., P.M.; RUSECKAITE, R.A. 2014. Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films. *Food Hydrocolloids*, 38, 193-204.
- COATES, J. 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: MEYERS, R. A. (ed.) *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- CUQ, B. G., N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. 1997. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affect by hydrophilic plasticizer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 622-626.
- CURRAN, S. F., AMMORUSO, M. A., GOLDSTEIN, B. D., & BERG, R. A., & 176, E. 1984. Degradation of soluble collagen by ozone or hydroxyl radicals. . *Federation of European Biochemical Societies Letters*, 176, 155-160.
- CHAMORRO, E. R. Z., S. N.; MORALES, W. G.; SEQUEIRA, A. F.; VELASCO, G. A. 2012. Study of the Chemical Composition of Essential Oils by Gas Chromatography In: SALIH, B. (ed.) *Gas Chromatography in Plant Science, Wine Technology, Toxicology and Some Specific Applications*. INTECH.
- CHANG, J. J. 2010. *Raman studies of the pigments in ancient wall paintings and dye*. Doctor, Changchun Jilin University.
- CHEFTEL, J. C. C., J-L., AND LORIENT, D. 1985a. Amino acids, peptides, and proteins. In: FENNEMA, O. R. (ed.) *Food Chemistry*. 2 ed. New York.: Marcel Dekker, Inc., .

- CHEFTEL, J. C. C., J-L.; LORIENT, D. 1985. 1985b. Amino acids, peptides, and proteins. In: FENNEMA, O. R. (ed.) *Food Chemistry*. 2 ed. New York: Marcel Dekker, Inc.
- CHEN, H. 2004a. *The study on the nature of traditional ash used on brick building*. Master, National Yunlin University of Science and Technology.
- CHEN, J. 2004b. *The study on the relationship between monuments mortar of proportion and strength*. Master, National Cheng Kung University.
- CHEN, S. H. (ed.) 2004c. *Long Shan T'ing Pai-Lukang Long Shan Shí, Lukang (Taiwan)*: Taller de Historia Lushuei, Lukang.
- CHENG, G. L., Z.; MAO, X. 2004. Determination of proteins in the wall painting pigments of Dunhuang with eriochrome black T as a probe of resonance light scattering. *Chin J Speetr Lab* 21, 240-243.
- CHIUMARELLI, M. H., M. D. 2014. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glicerol, carnauba wax and stearic acid. *Food Hydrocolloids*, 38, 20-27.
- DERRICK, M. R. S., D.; LANDRY, J. M. (ed.) 1999. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- DÍAZ-CALDERÓN, P., CABALLERO, L.; MELO, F.; ENRIONE, J. 2014. Molecular configuration of gelatinewater suspensions at low concentration. *Food Hydrocolloids*, 39, 171-179.
- DIGENIS, G. A. G., T.B., AND SHAH, V.P 1994. Cross-linking of gelatin capsules and its relevance to their in vitro-in vivo performance. *J. Pharm. Sci.*, 83, 915-921.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A. Métodos Electroquímicos Aplicados al Análisis Medioambiental. Valencia: Departament de Química Analítica.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A. 2010. Electrochemistry for Conservation Science J. Solid State. *Electrochem*, 14.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A. D.-C., M. T.; COSTA, V 2009. Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration. In:

SCHOLZ, F. (ed.) *Monographs in Electrochemistry series*. Berlin-Heidelberg: Springer.

DOMENECH-CARBO, M. C.-C., MJ; DOMENECH-CARBO, A; MATEO-CASTRO, R; GIMENO-ADELANTADO, JV; BOSCH-REIG, F 2001. Analytical study of canvas painting collection from the Basilica de la Virgen de los Desamparados using SEM/EDX, FT-IR, GC and electrochemical techniques. *FRESEN J AN*, 369, 571-575.

DOMÉNECH-CARBÓ, A. D. C., M. T.; CAPELO, S.; PASÍES, T.; MARTÍNEZ-LÁZARO, I. 2014. Dating Archaeological Copper/Bronze Artifacts by Using the Voltammetry of Microparticles. *Angewandte Chemie International Edition*

DOMÉNECH-CARBÓ, A. D. C., M. T.; LEE, Y.; OSETE-CORTINA, L. 2012. Potential Application of Voltammetry of Microparticles for Dating Porcine Blood-based Binding Media used in Taiwanese Architectural Polychromies. *Chemistry. An Asian Journal*, 7, 2268-2273.

FANG, S. Z., H.; ZHANG, B.; LI, G. 2013. A study of Tung-oil-lime putty—A traditional lime based mortar. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 48, 224-230.

FORBES, W. F. S., P.D. 1966. The effect of radiation on collagen. I. Electron-spin resonance spectra of 2537-Å-irradiated collagen. *Biochim. Biophys. Acta*, 120, 222-228.

FOWLER, J. C., BR; GREEN, DL. 2010. Impact of plasticizers and tackifiers on the crystallization of isotactic poly(1-butene). *Eur. Polym. J.*, 46, 568-577.

FRIEDMAN, I. S., R. L. 1960. A new dating method using obsidian. *Am. Antiquity*, 25, 476-493.

FUJIMORI, E. 1965. Ultraviolet light-induced change in collagen macromolecules. *Biopolymers*, 3, 115-119.

FUJITA, H. 1991. Notes on Free Volume Theories. *Polymer Journal*, 23, 1499-1506.

GALIETA, G. D. G., L.; GUILBERT, S.; CUQ, BJ. 1998. Mechanical and Thermomechanical Properties of Films Based on Whey Proteins

as Affected by Plasticizer and Crosslinking Agents. *Dairy Sci.*, 81, 3123-3130.

- GENNADIOS, A. M., T.H.; WELLER, C.L.; KROCHTA, J.M. 1994a. Edible coatings and films based on proteins. In: J.M. KROCHTA, E. A. B., AND M. NISPEROS-CARRIEDO (ed.) *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Lancaster, PA.: Technomic Publishing Company, Inc.
- GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. T., J.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, M.D.; ULMO, N.; LIZARBE, M. A.; MONTERO, P. 2002. Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study. *Food Hydrocolloids*, 16 25-34.
- GÓMEZ, M. L. (ed.) 2002. *La Restauración Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Madrid: Cuadernos Arte Cátedra. Instituto del Patrimonio Histórico Español
- GOORMAGHTIGH, E. G., R.; BÉNARD, A.; GOLDSZTEIN, A.; RAUSSENS, V. 2009. Protein secondary structure content in solution, films and tissues: Redundancy and complementarity of the information content in circular dichroism transmission and ATR FTIR spectra. *Biochim Biophys Acta* 1794, 1332-1343.
- GROSS, J. (ed.) 2004. *Mass Spectrometry - A Textbook*, Berlin: Springer.
- GRYGAR, T. M., F.; SCHRÖDER, U.; SCHOLZ, F. COLLECT. CZECH. 2002. Electrochemical analysis of solids-review. *Chem. Commun*, 67.
- GUEGUEN, J. V., G.; NOIREAUX, P.; SUBIRADE, M. 1998. Influence of plasticizers and treatments on the properties of films from pea proteins. *Ind. Crops Prod.*, 7, 149-157.
- GUILHON DE CASTRO, H. B. D. M. P., V.; RODRIGUES DOS SANTOS, G.; CASTRO, T.; BARROS-LEAL, A. 2010. Evaluation of content and composition of the essential oil of *Cymbopogon nardus* (L.) in different harvest times. *Revista Ciência Agronômica*, 41, 308-314.
- GURGEL ADEODATO VIEIRA, M. A. D. S., M.; OLIVEIRA DOS SANTOS, L.; MASUMI BEPPU, M. 2011. Nautal-based plasticizers and biopolymer films: A review. . *Eur. Polym. J.*, 47, 254-263.
- GUTIÉRREZ, M. C. D., M 2002. Identificación de compuestos volátiles por CG-MS. *BOLETÍN INTEXTER U.P.C.*

- HABIG-MCHUGH, T. K., J. M. 1994. Sorbitol-VS Glicerol-Plasticized whey protein Edible Films: Integrated oxygen Permeability and tensile property evaluation. *[[J. Agricultural & Food chemistry, 42(4), 841-845.*
- HE, S. M. C., H. D.; RONG, P.; ZHOU, T.; ZHANG, H. ; ZHANG, B. J. 2014. An exploratory study on the traditional craftsmanship of polychrome Terracotta Warriors and their flaking process" Sciences of conservation and archaeology. *Sciences of conservation and archaeology, 26, 51-53.*
- HERMES, M. S., F. 2009. In Solid State Electrochemistry I. In: KHARTON, V. V. (ed.). Weinheim: Wiley- VCH.
- HUANG, Y.-W. T., R. 1982. 1982. Effect of high doses of high and low intensity UV irradiation on surface microbiological counts and storage-life of fish. *J. Food Sci., 47, 1667-1669.*
- JOLY-DUHAMEL, C. H., D.; DJABOUROV, M. 2002. All Gelatin Networks: 1. Biodiversity and Physical Chemistry. *Langmuir, 18, 7208-7217.*
- JONGJAREONRAK, A. B., S.; VISESSANGUAN, W.; TANAKA, M. 2006. Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper. *European Food Research and Technology, 222 (3-4), 229-235.*
- KAMIŃSKA, A. S., A. 1996. Effect of UV radiation on the infrared spectra of collagen. *Polym. Degrad. Stab., 51, 19-26.*
- KIM, S.-J. U., Z. 2001. Solubility and moisture sorption isotherms of whey protein based edible films as influenced by lipid and plasticizer type. *J. Agr. Food Chem. Commun, 49, 4388-4391.*
- KOZLOV, P. V. 1983. The structure and properties of solid gelatin and the principles of their modification. *Polymer, 24, 651-666.*
- KROCHTA, J. M. B., E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. (ed.) 1994. *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, Lancaster, PA, USA: Technomic Publ. Co.
- KUIJPERS, A. J., ENGBERS, G. H., KRIJGSVELD, J., ZAAT, S. A., DANKERT, J. & FEIJEN, J. 2000. Cross-linking and characterisation of gelatin

- matrices for biomedical applications. *J Biomater Sci Polym Ed*, 11, 225-43.
- LI, J. H. M., J.; WU, J.,L.; CHEN, S. F.; ZHANG, Q. Q. 2014. Preparation and characterization of active gelatin-based films incorporated with natural antioxidants. *Food Hydrocolloids*, 37, 166-173.
- LIM, L. T. M., Y.; TUNG M. A. 2006. Barrier and Tensile Properties of Transglutaminase Cross-linked Gelatin Films as Affected by Relative Humidity, Temperature, and Glycerol Content. *Food Science*, 64, 616-622.
- LIMPAN, N. P., T.; BENJAKUL, S.; PRASARPRAN, S. 2010. Properties of biodegradable blend films based on fish myofibrillar protein and polyvinyl alcohol as influenced by blend composition and pH level. *Journal of Food Engineering*, 100, 85-92.
- MATSUDA, S., SE, N., IWATA, H. & IKADA, Y. 2002. Evaluation of the antiadhesion potential of UV cross-linked gelatin films in a rat abdominal model. *Biomaterials*, 23, 2901-8.
- MCLAREN, A. D. S., D. (ed.) 1964. *Photochemistry of proteins and nucleic acids*.: Oxford: Pergamon Press.
- MILLER, K. S. K., J.M. 1997. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science & Technology* 8, 228-237.
- MILLEZI, A. F. C., M.G.; ALVES, E.; HILSDORF PICCOLI, R. 2013. Reduction of *Aeromonas hydrophyla* biofilm on stainless steel surface by essential oils. *Braz. J. Microbiol.*, 44, 73-80.
- NEMET, N. T. Š., V. M.; LAZIĆ, V. L. 2010. Effect of glycerol content and pH value of film-forming solution on the functional properties of protein-based edible films. *Acta Periodica Technologica*, 41, 1-203.
- NUR HANANI, Z. M., J.; ROOS, YH.; KERRY, JP. 2013. Effect of plasticizer content on the functional properties of extruded gelatin-based composite films. *Food Hydrocolloids*, 31, 264-269.
- PAIVA, A. F., MD.; VON MEERWALL, ED. 1998. Mobility of a tackifying resin in a

- pressure-sensitive adhesive. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys*, 36, 373-381.
- PANYAM, D. K., A. 1996. Enhancing the functionality of food proteins by enzymatic modification. *Trends Food Sci. Technol.*, 7, 120-125.
- PARK, H. J. A. C., M.S. 1995. Gas and water vapor barrier properties of edible coatings for fruits and vegetables. *J. Food Eng.*, 25, 497-507.
- PARK, S. R., CO; BAE, DH; HETTIARACHCHY, NS; 2001. Mechanical properties and water-vapor permeability of soy-protein films affected by calcium salts and glucono-delta-lactone *JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY* 49, 2308-2313.
- PARKA, J. W. W., W. S.; CHO, S. Y. 2008. Mechanical and water vapor barrier properties of extruded and heat-pressed gelatin films. *LWT. Swiss Society of Food Science and Technology*, 41, 692-700.
- PÉREZ-GAGO, M. B. N., P.; KROCHTA, J.M. 1999. Water Vapor Permeability, Solubility, and Tensile Properties of Heat-denatured versus Native Whey Protein Films. *JOURNAL OF FOOD SCIENCE*, 64, 1034-1037.
- RAMOS, Ó. L. R., I.; SILVA, S. I. ET AL. 2012. Effect of whey protein purity and glicerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. *Food Hydrocolloids*, 30, 110-122.
- RAMZI, A. S., M.; HENNINK, WE.; JISKOOT, W. 2006. Static light scattering and smallangle neutron scattering study on aggregated recombinant gelatin in aqueous solution. *J. Pharm. Sci.*, 95, 1703-1711.
- REICH, S. L., G.; SHALEV, S 2003. Measurement of Corrosion Content of Archaeological Lead Artifacts by Their Meissner Response in the Superconducting State; A New Dating Method. *New J. Phys*, 5, 1-9.
- ROBINSON, H. E. & URBAIN, W. M. 1960. Radiation preservation of foods. *JAMA*, 174, 1310-1.
- ROCHA PLÁCIDO MOORE G., M., SM.; GANDOLFO, C.; DO AMARAL SOBRAL, PJ.; BORGES LAURINDO, J. 2006. Influence of the glicerol concentration on some physical properties of feather keratin films. *Food Hydrocolloids*, 20, 975-982.

- SCALARONE, D. L., M.; CHIANTORE, O. . J. 2003. Ageing behaviour and analytical pyrolysis characterisation of diterpenic resins used in art materials: Manila copal and sandarac. *Anal. Appl. Pyrolysis*, 68-69, 115-136.
- SCOPES, R. K. 1974. Measurement of Protein by Spectrophotometry at 205 nm. *ANALYTICAL BIOCHEMISTRY*, 59, 277-282.
- SHELLMANN, N. C. 2007. Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation. *REVIEWS IN CONSERVATION*, 8, 55-66.
- SCHMID, F. X. 2001. Biological Macromolecules: UV-visible Spectrophotometry. *ENCYCLOPEDIA OF LIFE SCIENCES*. Macmillan Publishers Ltd, Nature Publishing Group.
- SERVICIO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA, U. P. V. Available: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/759485normalc.html> [Accessed 25-05 2015].
- SINHA, S. B., D.; MUKHERJEE, A. 2011. Antigenotoxic and antioxidant activities of palmarosa and citronella essential oils. *Journal of Ethnopharmacology*, 137, 1511-1527.
- SOBRAL, P. J. A. M., F.C.; HUBINGER, M.D.; ROQUES, M.A. 2001. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, 15, 423-432.
- SOTHORNVIT, R., & KROCHTA, J. M. 2000. Water vapor permeability and solubility of films from hydrolyzed whey protein. *Journal of Food Science*, 65, 700-703.
- STYRER, L. (ed.) 1995. *Biochemistry*, New York: W.H. Freeman & C.
- THOMAZINE, M. C., RA.; SOBRAL, PJA. 2005. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glicerol and sorbitol. . *J. Food Sci.*, 70, 172-176.
- TOMIHATA, K. B., K.; SHIRAKI, K.; IKADA, Y. 1992. Crosslinking and biodegradation of native and denatured collagen. *Polymer Preprints*, 33, 534-535.
- TONGNUANCHAN, P. B., S.; PRODPRAN, T. 2013. Physico-chemical properties, morphology and antioxidant activity of film from fish

- skin gelatin incorporated with root essential oils. *Journal of Food Engineering*, 117, 350-360.
- TYLER, V. E. B., L. R.; ROBBERS, J. E. (ed.) 1976. *Pharmacognosy*, Philadelphia, USA; Lea & Febiger.
- UCHIDA, K., KATO, Y., & KAWASAKI, S. 1990. Metal-catalyzed oxidative degradation of collagen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 9-12.
- URBAIN, W. M. 1977. Radiation chemistry of proteins. In: COHEN, P. S. E. A. A. J. (ed.) *Radiation Chemistry of Major Food Components*, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company.
- URBAIN, W. M. 1978. Food irradiation. *Adv Food Res*, 24, 155-227.
- VAN DEN BRINK, J. V. D. B., KL.; BOON, JJ 1999. Chemical changes in curing and ageing oil paints. In: BRIDGLAND, J. (ed.) *Preprints of the 12th Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation*. Lyon: James & Jamens (Science Publishers) Ltd, London.
- VAZ, C. M. D. G., LA.; REIS, RL; CUNHA, AM. . J. MAT. 2003. Effect of crosslinking, thermal treatment and UV irradiation on the mechanical properties and in vitro degradation behavior of several natural proteins aimed to be used in the biomedical field. *Sci.: Materials in Medicine*, 14, 789-796.
- VRENTAS, J. V., CM.; DUDA, JL. 1993. Comparison of Free-Volume Theories. *Polym.J.*, 25, 99-101.
- WALLNER-PENDLETON, E. A., SUMNER, S. S., FRONING, G. W. & STETSON, L. E. 1994. The use of ultraviolet radiation to reduce Salmonella and psychrotrophic bacterial contamination on poultry carcasses. *Poult Sci*, 73, 1327-33.
- WEADOCK, K. O., R.M.; SILVER, F.H. 1984. Evaluation of collagen crosslinking techniques. *Biomat. Med. Dev. Art. Org.*, 11, 293-381.
- WYPYCH, G. (ed.) 2004. *Handbook of plasticizers*, Toronto: Chem.Tec. Publishing.
- XU, J. L., T-D; TANG, X-L; QIAO, C-D; JIANG, Q-W. 2012. Effect of aggregation behavior of gelatin in aqueous solution on the

grafting density of gelatin modified with glycidol. *Colloid Surf. B: Biointerfaces*, 95, 201-207.

YANARI, S. B., F. A. 1960. Interpretation of the Ultraviolet Spectral Changes of Proteins *J. Biol. Chem.*, 235, 2818-2826.

ZHANG, Y. H., J.H. 2010. Crystallization of High-Amylose Starch by the Addition of Plasticizers at Low and Intermediate Concentrations. *Journal of Food Science*, 75, N8-N16.

5.5. EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL TRATAMIENTO DE CONSOLIDACIÓN

5.5.1. Antecedentes

Como se ha explicado en los capítulos anteriores, en Taiwán no ha existido la práctica de la conservación de los templos ni de sus decoraciones policromas deterioradas. Por esta razón, son escasos los estudios científicos dedicados a evaluar la eficiencia de tratamientos de consolidación de policromías. No obstante, se pueden encontrar algunos trabajos en los que se compara el comportamiento y estabilidad de diferentes adhesivos/consolidantes en pintura mural y policromías pertenecientes a objetos y monumentos del sudeste asiático.

Mencionaremos, en primer lugar, el trabajo de Lu *et al.* (2003) quienes han utilizado el polietilenglicol en etanol y la resina acrílica Paraloid B72 en acetona para consolidar las lacas de objetos etnográficos. Otro trabajo muy interesante es el de Zhao (2007), quien analizó la estabilidad frente a la iluminación y los cambios térmicos de once tipos de materiales poliméricos utilizados en la conservación de policromías asiáticas. De todos ellos el acetato de polivinilo (PVAc), poliuretano aromático y los barnices acrílicos presentan los cambios más importantes en la estructura molecular. Por el contrario, Primal AC33, Paraloid B72, siliconas y UV326 (Paraloid B72 modificado) son los más estables. También se observó que en los productos de tipo epoxi y PVAc hay un gran cambio de color mientras que PVAc, poliuretano aromático, PU látex, laca acrílica, y PEG600 tienen propiedades adhesivas inferiores. Liang (2011) estudia la influencia sobre los pigmentos y el comportamiento de diferentes consolidantes envejecidos. Fan *et al.* (2002) analizan la influencia de materiales consolidantes tales como organosiloxanos, resina epoxi soluble en agua, Primal AC33, y Primal AC3444, emulsión de PVAc, Paraloid B72 y silicato de litio sobre las pinturas murales en las Grutas de Mogao (China). El estudio demuestra que, en las condiciones ambientales de sequedad de Mogao, las

emulsiones del acetato de polivinilo y el ácido poliacrílico tienen mejor comportamiento. Estos resultados coinciden con los obtenidos en el estudio de Su y Li (1996).

En lo que se refiere al estudio de biopolímeros utilizados como adhesivos/consolidantes, cabe destacar el trabajo de Du (2010), quien compara dos tipos de agentes consolidantes, la gelatina y el alcohol polivinílico (PVOH) en concentraciones de 0,5%, 1%, 1,5% y 2%. La gelatina ha tenido un resultado muy favorable y, a pesar de que hay brillo en ciertas áreas, se disuelve fácilmente, tiene una buena penetración, y es reversible. Además, el color del pigmento no se ve afectado. Por el contrario, PVOH incrementa la rigidez de la película pictórica y afecta su color, el cual se intensifica con el aumento de la concentración excepto en las zonas amarillas, las cuales se decoloran visiblemente.

5.5.2. Materiales y Métodos

Una vez caracterizado el producto propuesto como adhesivo/consolidante (sección 5.4) mediante la determinación de sus principales propiedades físico-químicas y de estabilidad, se va a proceder, en esta sección, a la determinación de sus aptitudes como adhesivo/consolidante de películas pictóricas sobre probetas de laboratorio que simulan las policromías del templo Longshan. A tal fin y, basándose en estudios de similares características reportados en la bibliografía especializada, se proponen una serie de ensayos y estudios analíticos cuya ejecución y resultados se describen seguidamente.

5.5.2.1. Preparación de las probetas

Se han preparado tres series de probetas que simulan las películas pictóricas y las capas de preparación de las policromías del

templo Longshan. La Tabla 5.5.1 resume su composición básica y los ensayos y análisis en los que se ha empleado cada tipología.

Carbonato de calcio, azul ultramar, ocre amarillo y bermellón (Kremer), aceite de tung (*Aleurites forail*) preparado por Jin iõn sèin Paint Co., Ltd. (Changhua, Taiwán). White Spirit (Winsor & Newton). La procedencia del resto de materiales puede consultarse en la sección 5.4.2.

Tabla 5.5.1.- Tipos de probetas preparados para evaluar la eficiencia del adhesivo/consolidante de base gelatina propuesto.

| Tipo de probeta | Composición | Recreación | Ensayos en los que se ha utilizado |
|------------------------|--|---------------------|---|
| I | Pigmento aglutinado con aceite de tung | Capa pictórica | Ensayos mecánicos Permeabilidad al vapor de agua |
| II | Carbonato de calcio aglutinado con sangre porcina y aceite de tung | Capa de preparación | Ensayo de adherencia |
| III-1 | Carbonato de calcio aglutinado con sangre porcina y aceite de tung Soporte: madera | Capa de preparación | Ensayo de actividad fúngica |
| III-2 | Capa 1: Litopón aglutinado con aceite de tung Capa 2: Carbonato de calcio aglutinado con sangre porcina y aceite de tung Soporte: madera | Policromía | Ensayo de actividad fúngica |

Preparación de probetas tipo I: recreación de películas pictóricas

Se han seleccionado tres pigmentos que se han identificado en el estudio analítico llevado a cabo en las policromías del templo Longshan (Tabla 5.5.2). El proceso de preparación de las películas pictóricas se ha resumido en el siguiente esquema:

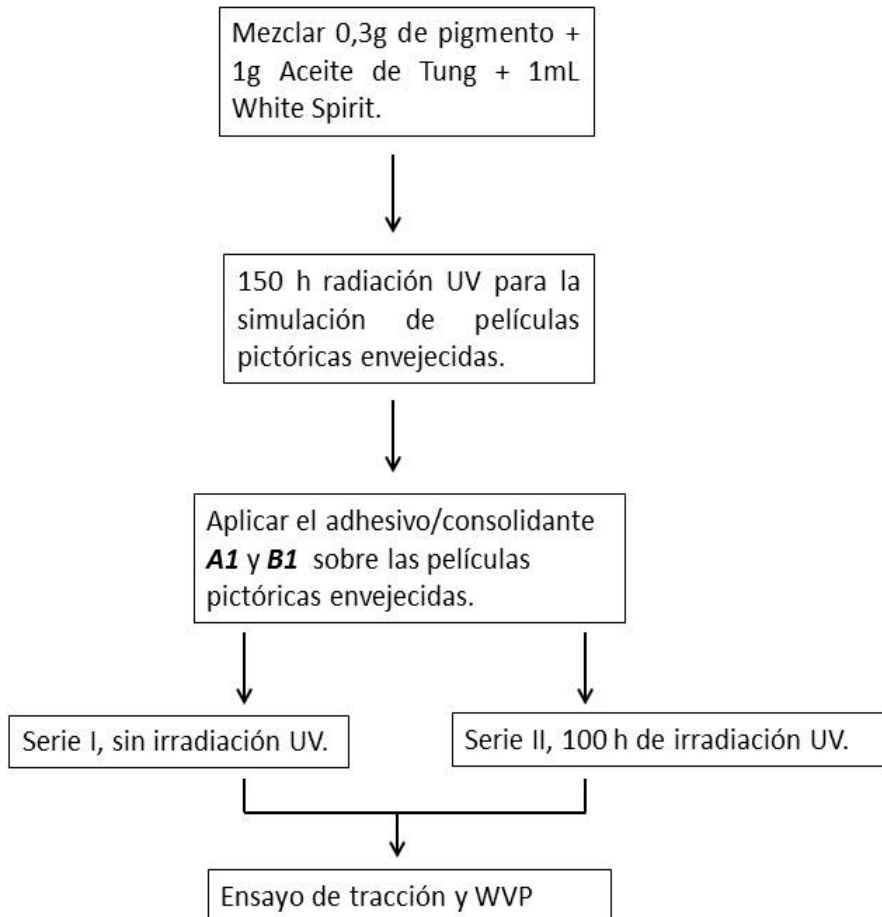


Figura 5.5.1.- Secuencia preparativa de las recreaciones de películas pictóricas.

Tabla 5.5.2.- Pigmentos seleccionados para la realización de las probetas que recrean las policromías.

| Referencia | Pigmento | Fórmula |
|------------|----------------|---|
| BL | Azul ultramar | $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ o $\text{NaAl}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$ |
| RB | Rojo bermellón | HgS |
| Y | Ocre amarillo | $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |

Dichos pigmentos se han aglutinado con aceite de tung cocido disuelto en white spirit. Una vez mezclado el pigmento con el aglutinante, la pintura así obtenida se extendió sobre una lámina de Mylar® en forma de tiras rectangulares de 5 cm de ancho. Las películas así obtenidas se sometieron a secado durante un periodo de 30 días a temperatura y HR ambiente (22 ± 1)°C y (55 ± 2)%, respectivamente. Después, se las sometió a envejecimiento acelerado mediante la exposición a la radiación UV durante 150 horas para la simulación de películas pictóricas envejecidas. Seguidamente se aplicó el adhesivo/consolidante **A1** y **B1** sobre la superficie de estas películas envejecidas mediante un pincel, y se dejó secar por espacio de 1 mes. Las probetas así preparadas se muestran en la Figura 5.5.2.

En la tabla 5.5.3 se muestra el listado completo de probetas (recreaciones de películas pictóricas) preparadas para ser sometidas a ensayo.

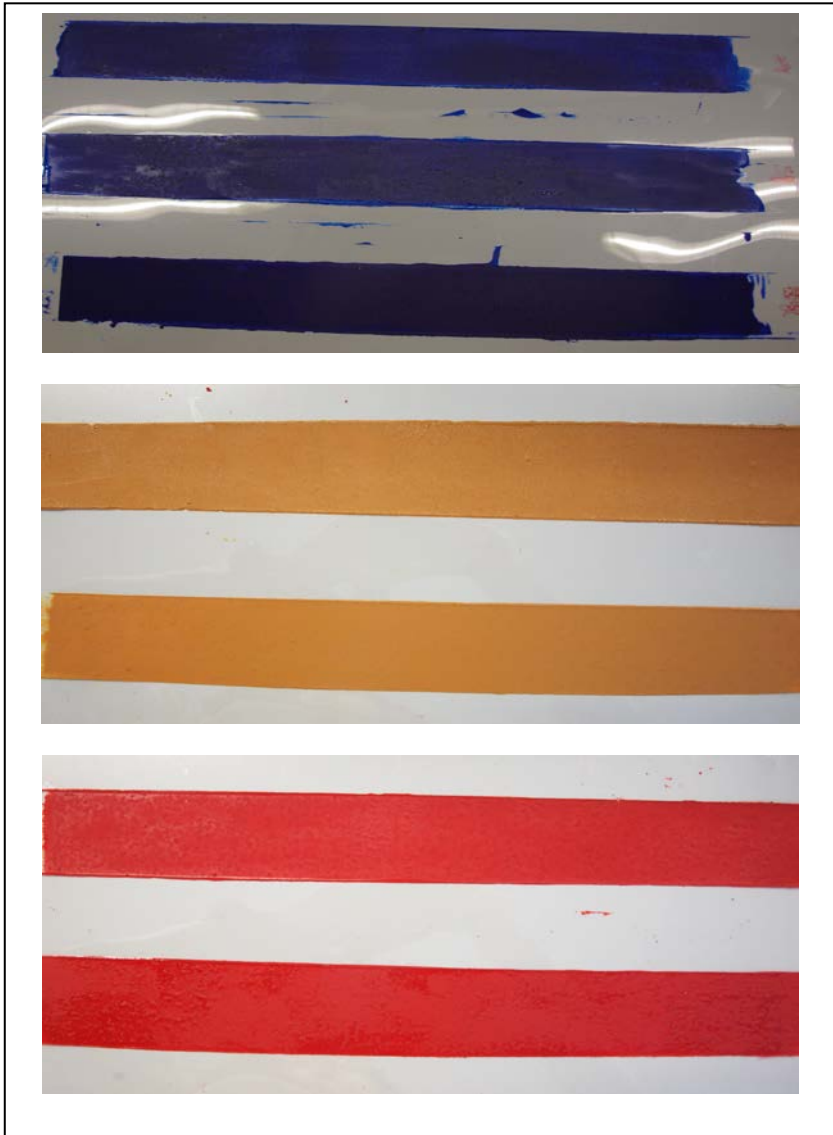


Figura 5.5.2.- Películas pictóricas preparadas.

Tabla 5.5.3.- Listado de recreaciones de películas pictóricas preparadas.

| | Referencia | Color | Adhesivo/consolidante aplicado | Irradiación de luz UV 340nm (horas) |
|-----------------|-------------------|----------------|---|--|
| Serie I | BL | Azul Ultramar | - | 0 |
| | BL-A1 | Azul Ultramar | A1 | 0 |
| | BL-B1 | Azul Ultramar | B1 | 0 |
| | RB | Rojo Bermellón | - | 0 |
| | RB-A1 | Rojo Bermellón | A1 | 0 |
| | RB-B1 | Rojo Bermellón | B1 | 0 |
| | Y | Ocre Amarillo | - | 0 |
| | Y-A1 | Ocre Amarillo | A1 | 0 |
| | Y-B1 | Ocre Amarillo | B1 | 0 |
| Serie II | BL-UV | Azul Ultramar | - | 100 |
| | BL-A1-UV | Azul Ultramar | A1 | 100 |
| | BL-B1-UV | Azul Ultramar | B1 | 100 |
| | RB-UV | Rojo Bermellón | - | 100 |
| | RB-A1-UV | Rojo Bermellón | A1 | 100 |
| | RB-B1-UV | Rojo Bermellón | B1 | 100 |
| | Y-UV | Ocre Amarillo | - | 100 |
| | Y-A1-UV | Ocre Amarillo | A1 | 100 |
| | Y-B1-UV | Ocre Amarillo | B1 | 100 |

El procedimiento de preparación de probetas de tipo II y III se resume en el siguiente esquema:

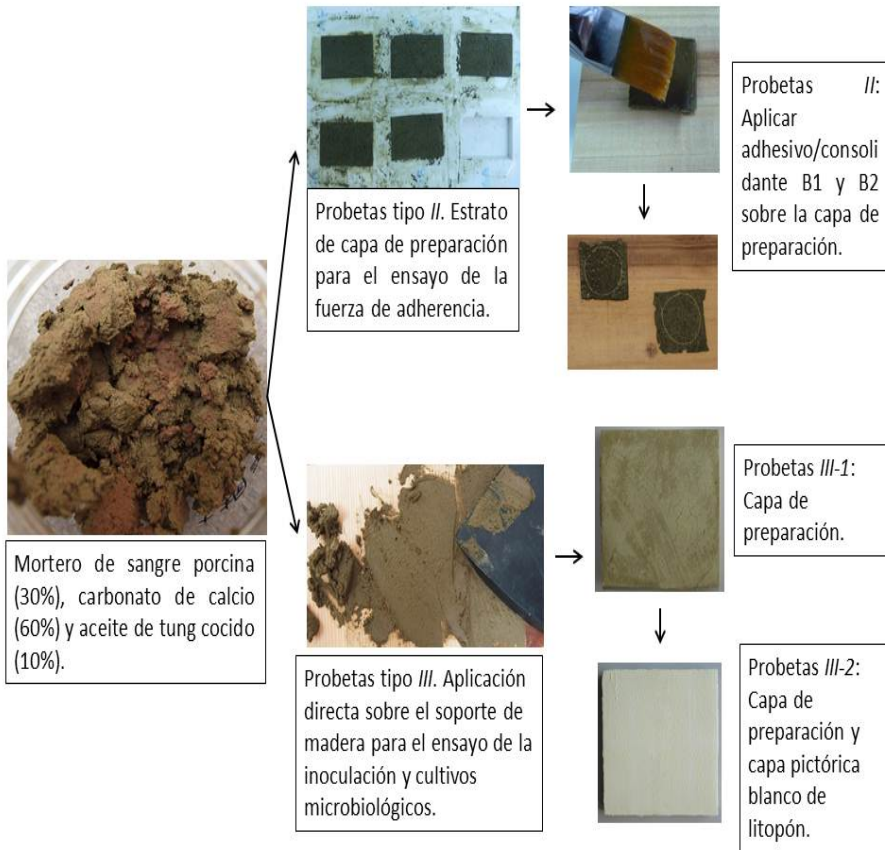


Figura 5.5.3.- Secuencia preparativa de las recreaciones de capas de preparación

Preparación de probetas tipo II: recreaciones de capa de preparación

Se ha seguido el proceso de preparación del mortero de sangre y creta descrito en la sección 4.3.2.1 siguiendo la tradición oral de los talleres de policromía taiwaneses. Dicho método consiste en mezclar el carbonato de calcio (60%) con la sangre porcina (30%) y el aceite de tung cocido (10%).

Una vez mezclados los componentes del mortero, éste se vertió en un molde de (2,5X5X1,5) cm con la ayuda de una espátula para obtener un estrato de capa de preparación de las mismas dimensiones que el original. Estas probetas, finalmente, se sometieron a secado durante un periodo de 30 días a temperatura y HR ambiente (22 ± 1 °C y $(55\pm 2)\%$).

Preparación de probetas tipo III: recreaciones de capa de preparación sobre soporte de madera

El mortero de las probetas *III-1* se ha preparado del mismo modo que el de las probetas de tipo II. Seguidamente, el mortero se aplica sobre soportes de maderas (Abeto chino, Taiwania. *Cunninghamia lanceolata*) de (10x10x1) cm con la ayuda de una espátula y se deja secar durante un periodo de 30 días a temperatura y HR ambiente (22 ± 1 °C) y ($55\%\pm 2\%$).

Las probetas de tipo *III-2* se prepararon de modo idéntico a las de tipo *III-1*. Una vez secas se les aplica una capa pictórica de pigmento litopón aglutinado con aceite de tung y white spirit y se deja secar durante un periodo de 20 días a temperatura y HR ambiente (22 ± 1 °C) y ($55\%\pm 2\%$).

El proceso de preparación se completa con la aplicación del adhesivo/consolidante. En una de las mitades de cada probeta de las series *III-1* (Figura 5.5.4) y *III-2* (Figura 5.5.5) se aplica la mezcla adhesivo/consolidante **B** (gelatina pura) mediante un pincel, y en la

otra mitad se aplica la mezcla **B2** (gelatina plastificada con glicerol modificado con aceite de citronela como fungicida).

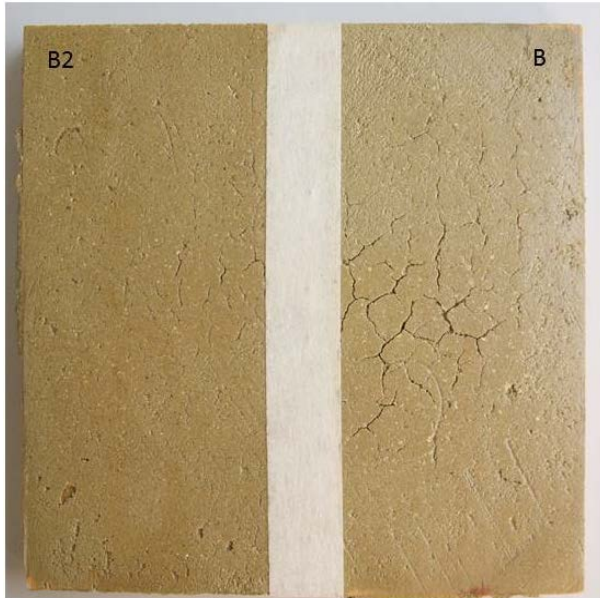


Figura 5.5.4.- Probeta III-1. Capa de preparación sobre soporte de madera. La parte derecha consolidada con gelatina pura (**B**) y la parte izquierda con gelatina plastificada con glicerol modificado (**B2**).

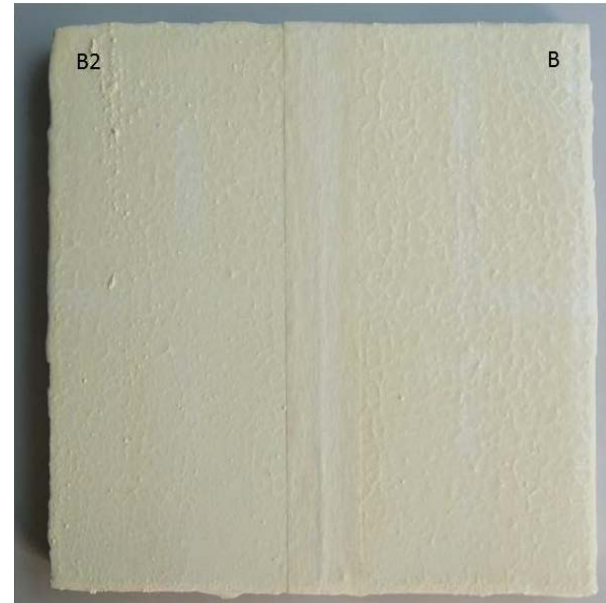


Figura 5.5.5.- Probeta III-2. Capa de preparación imprimada y aplicada sobre soporte de madera. La parte derecha consolidada con gelatina pura (**B**) y la parte izquierda con gelatina plastificada con glicerol modificado (**B2**).

5.5.2.2. Instrumentación

Ensayo de adherencia

Fundamento y características de la técnica

La fuerza de adherencia (o la resistencia a la tracción) del adhesivo aplicado para unir la policromía (la capa de preparación) al soporte de madera se determina por un ensayo de pelado directo perpendicular a la superficie de la madera. El parámetro medido es la resistencia a la tracción (RT) definida como la cantidad de fuerza aplicada para arrancar la policromía por unidad de superficie y se expresa en (N.mm⁻²) o en MPa.

Equipamiento

Para los ensayos de adherencia se empleó un *Medidor KN-10* de Neurtek S.A.

Preparación de las muestras

Se unen las probetas de tipo **II** a un soporte de madera (Abeto chino, *Taiwania*, *Cunninghamia lanceolata*) mediante la disolución adhesiva **A2**, **B1** y **B2**. Se deja secar el conjunto durante una semana. Seguidamente, se adhiere la sufriera o cabezal de tracción a la probeta con resina epoxi, y se deja secar este adhesivo durante 24 horas. A continuación, se coloca el aparato medidor y se aplica una fuerza directa de arranque hasta conseguir que se desprege la probeta. El ensayo se llevó a cabo sobre tres réplicas para cada formulación adhesiva tomando el valor promedio como resultado de la medida.

Ensayo de tracción

Ver descripción del procedimiento en la sección 5.4.2.

Ensayo de inoculación y cultivo de microorganismos

El protocolo llevado a cabo ha sido el mismo que el ya descrito en la sección 5.4.2.

1. Inoculación e incubación de los medios de cultivo.
Se utilizaron las probetas III-1 y III-2 como soporte de cultivo. Se inocularon en cada soporte 20 μL de las suspensiones de esporas ajustadas a concentración de 10^5 - 10^6 esporas. mL^{-1} con las siguientes cepas: *Aspergillus niger* (CECT-2088), *Chaetomium globosum* (CECT -2701), *Fusarium oxysporum* (CECT-2154), *Mucor rouxii* (CECT-2655), *Penicillium chrysogenum* (CECT-2655) y *Trichoderma pseudokoningii*. (CECT-2937).

Los medios de cultivo así preparados se incubaron a 28°C y 75% de humedad relativa en oscuridad durante 28 días.

2. Observación del crecimiento de los hongos cultivados.
Se ha utilizado un microscopio estereoscópico Wild Heerbrugg equipada con cámara digital Nikon DS-5M.

Se han efectuado comprobaciones de germinación de las esporas y aparición de los correspondientes micelios a: 24 h y 7, 14 y 28 días.

5.5.3. Resultados y Discusión

5.5.3.1. Ensayo de tracción

Efecto de la aplicación de consolidante en las recreaciones de películas pictóricas

En la Tabla 5.5.4 se resumen los valores del módulo elástico (*E*) obtenidos en las recreaciones de películas pictóricas sometidas a

consolidación. Se han ensayado las formulaciones **A1** y **B1** por considerar que son las más idóneas para actuar como consolidante de películas pictóricas, mientras que las formulaciones **A2**, **B1** y **B2** se consideran más aptas para ser usadas como adhesivos en tratamientos de fijación de la policromía desprendida del soporte de madera (ver más adelante la sección dedicada a los ensayos de adherencia).

Las curvas esfuerzo-deformación obtenidas en las recreaciones de películas pictóricas no consolidadas (Figuras 5.5.6, 5.5.7 y 5.5.8) presentan la forma típica de películas pictóricas al óleo, con una región elástica que se extiende hasta alcanzarse el límite de proporcionalidad tras lo cual se produce la fractura de la probeta [Tumosa y Mecklenburg 2013].

Los valores de E obtenidos se encuentran en el rango de 4,7 (bermellón) a 12,0 MPa (ocre amarillo) lo cual está en acuerdo con los valores reportados en la bibliografía para películas de pintura al óleo jóvenes realizadas con estos pigmentos [Tumosa y Mecklenburg 2013]. La aplicación de consolidante, en general, no modifica el perfil de las curvas esfuerzo-deformación (ver Figuras 5.5.9, 5.5.10 y 5.5.11).

Sin embargo, se advierte una reducción del valor de E tanto mayor cuanto mayor es la concentración de plastificante en el consolidante. Esto es, las películas consolidadas con la formulación **B1** producen un mayor efecto de plastificación. El cambio más significativo se produce en la película de azul ultramar consolidada con la formulación **B1**.

Por el contrario, la película de ocre amarillo consolidada con la formulación **A1**, exhibe un típico incremento de E que puede ser debido a la mayor heterogeneidad que mostró esta película durante su preparación.

Tabla 5.5.4.-Valores medios y desviación estándar del módulo elástico. Serie I, recreaciones de película pictórica no sometidas a envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV. Serie II, recreaciones de película pictórica sometidas a envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV durante 100 h.

| Módulo elástico E | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|-----------------|-------------|----------------|----------------|
| (MPa) | | | | | | | | |
| Serie I | | | | | | | | |
| BL | BL-A1 | BL-B1 | RB | RB-A1 | RB-B1 | Y | Y-A1 | Y-B1 |
| 7,8±0,2 | 5,9±0,1 | 4,5±0,2 | 4,7±0,2 | 4,0±0,1 | 3,9±0,1 | 12,0±0,8 | 14,8±0,9 | 12,1±0,7 |
| Serie II | | | | | | | | |
| BL-UV | BL-A1-UV | BL-B1-UV | RB-UV | RB-A1-UV | RB-B1-UV | Y-UV | Y-A1-UV | Y-B1-UV |
| --- | 9,51±0,3 | 20,5±0,8 | --- | 6,1±0,2 | 16,0±0,7 | --- | 19,1±0,9 | 16,2±0,7 |

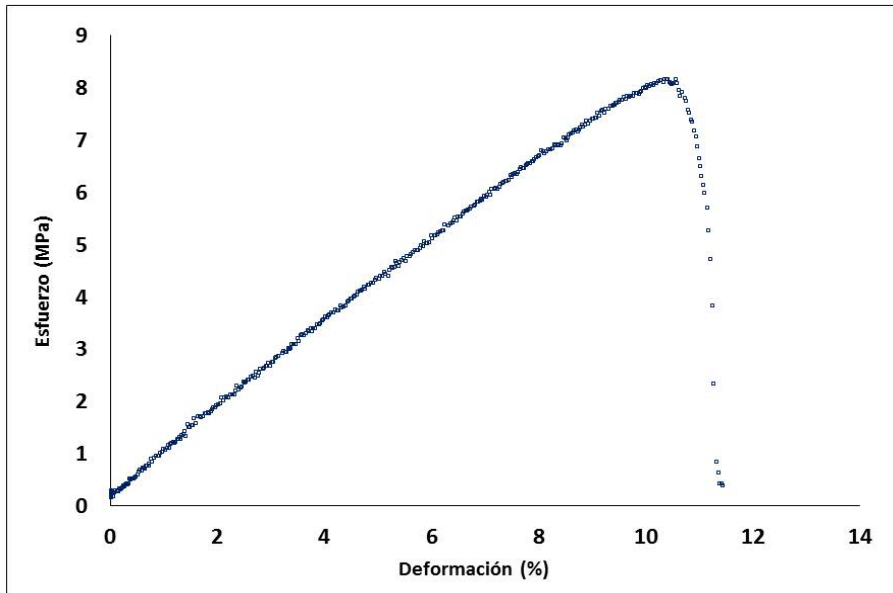


Figura 5.5.6.- Curva esfuerzo-deformación de la película **BL**.

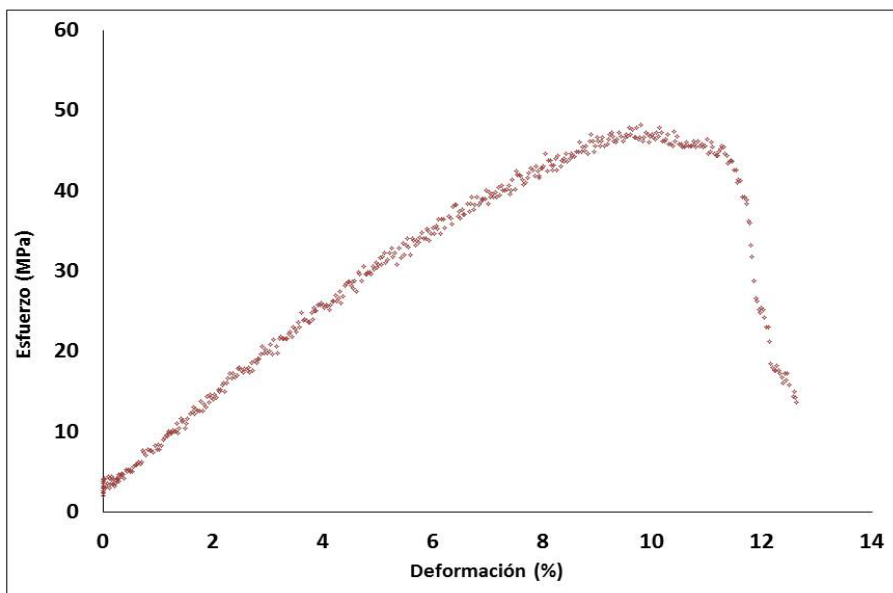


Figura 5.5.7.- Curva esfuerzo-deformación de la película **RB**.

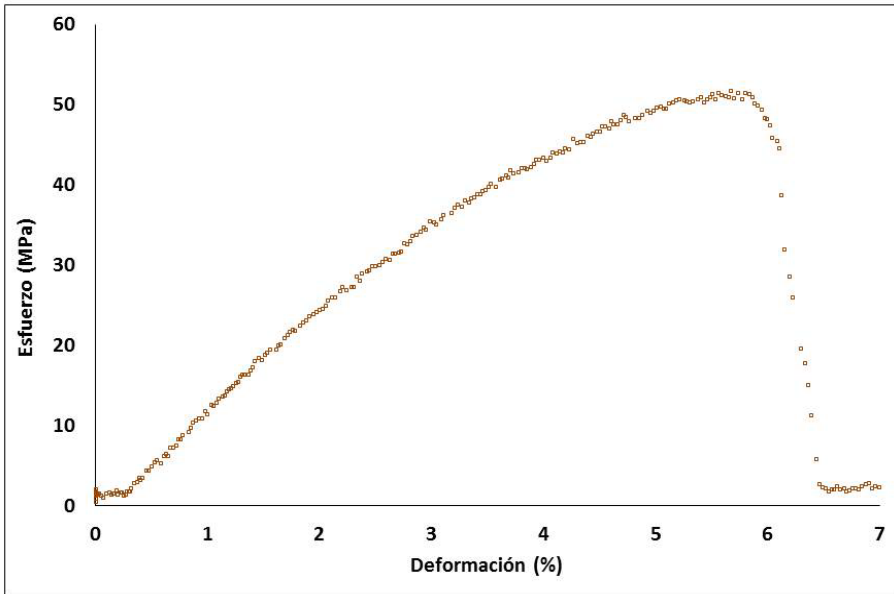


Figura 5.5.8.- Curva esfuerzo-deformación de la película **Y**.

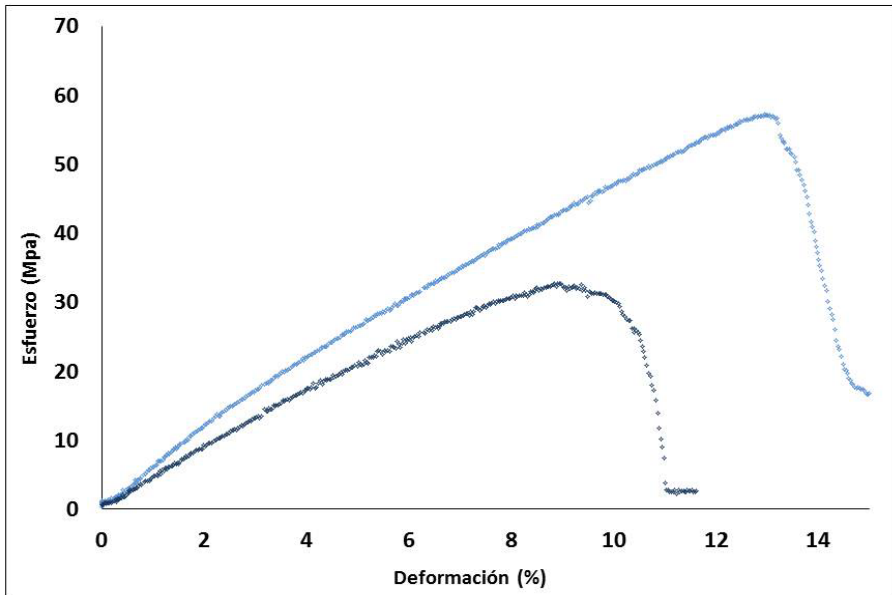


Figura 5.5.9.- □ Curva esfuerzo-deformación de la película **BL** consolidada con la formulación **A1**. □ Curva esfuerzo-deformación de la película **BL** consolidada con la formulación **B1**.

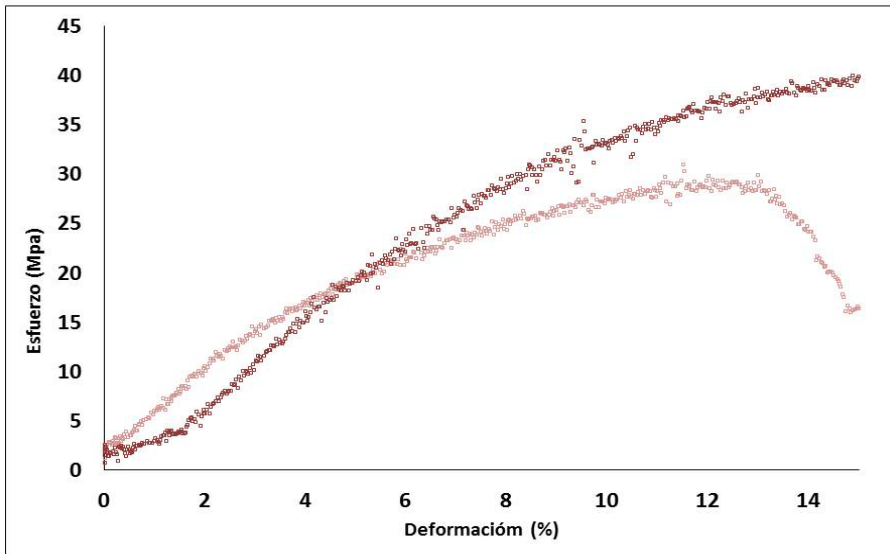


Figura 5.5.10.-□ Curva esfuerzo-deformación de la película **RB** consolidada con la formulación **A1**. □ Curva esfuerzo-deformación de la película **RB** consolidada con la formulación **B1**.

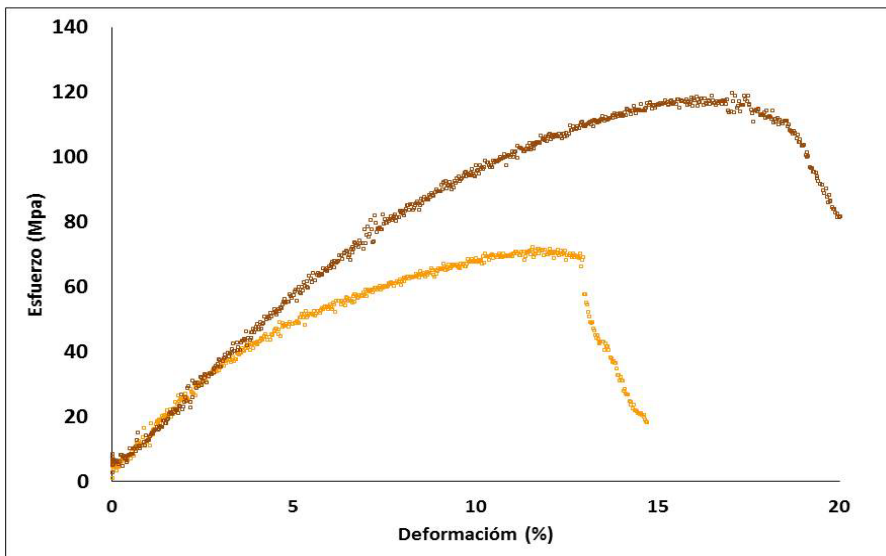


Figura 5.5.11.-□ Curva esfuerzo-deformación de la película **Y** consolidada con la formulación **A1**. □ Curva esfuerzo-deformación de la película **Y** consolidada con la formulación **B1**.

Efecto de la radiación UV sobre las recreaciones de películas pictóricas consolidadas

Cabe destacar, en primer lugar, que ha sido imposible medir los valores **E** en las películas pictóricas sin consolidar (**BL-UV**, **RB-UV** y **Y-UV**) tras la exposición a la radiación UV, ya que incrementaron significativamente su rigidez a la vez que se volvían muy quebradizas. Nuevamente esto está en buen acuerdo con los resultados previamente reportados en la bibliografía especializada [Mecklenburg *et al.* 2013].

Las películas consolidadas, en general, han experimentado un ligero incremento en el valor de **E** (Figura 5.5.12-5.5.20). Esto probablemente es debido, en primer lugar, a que en el experimento llevado a cabo, una porción significativa del consolidante queda en la superficie de la película siendo mayor el efecto de la radiación sobre él. El efecto de los pigmentos como agentes absorbentes de la radiación UV también debe ser tenido en cuenta para justificar los resultados obtenidos. Éstos, sobre todo, habrían actuado limitando la reticulación del aceite de tung [Wexler 1964; Muizebelt *et al.* 1996; Mallegol *et al.* 1999] y, en menor medida, de la gelatina [Kamińska y Sionkowska 1996]. La aparición de radicales libres a partir de las moléculas de triglicéridos [Karpowicz 1981] muy probablemente, produzca como reacción secundaria la reticulación y/o escisión parcial de las moléculas de gelatina contribuyendo al aumento de la rigidez y la pérdida de plasticidad en las películas pictóricas.

Por otra parte, el efecto de la radiación UV parece estar también asociado al contenido de plastificante en el consolidante a tenor del mayor aumento del valor de **E** observado en las recreaciones consolidadas con la formulación adhesiva **B1** con mayor contenido en glicerol. La mayor apertura del retículo de gelatina que promueve el plastificante en esta formulación favorecería la pérdida de moléculas de agua con la correspondiente generación de huecos intersticiales y apertura del retículo polimérico lo que conllevaría una pérdida de cohesión. Además, cabría señalar la posible pérdida de plastificante asociada a la irradiación [Boon *et al.* 1996; van den

Brink *et al.* 1999]. La reducción en el contenido de plastificante, obviamente, sería mayor en la formulación con mayor proporción del mismo. Esta pérdida de plastificante llevaría aparejada una pérdida de efectividad del consolidante para conferir elasticidad a la película pictórica. La pérdida de sesquiterpenos constituyentes del aceite de citronela y, sobre todo, los posibles efectos de reticulación de compuestos terpenoides que también son promovidos por la radiación UV serían fenómenos que también estarían contribuyendo a la pérdida de elasticidad de las recreaciones de películas pictóricas.

El conjunto de fenómenos descrito justificaría la disminución del valor de E en la serie consolidada y que la formulación **B1** (mayor contenido en plastificante) haya dado incrementos mayores de E .

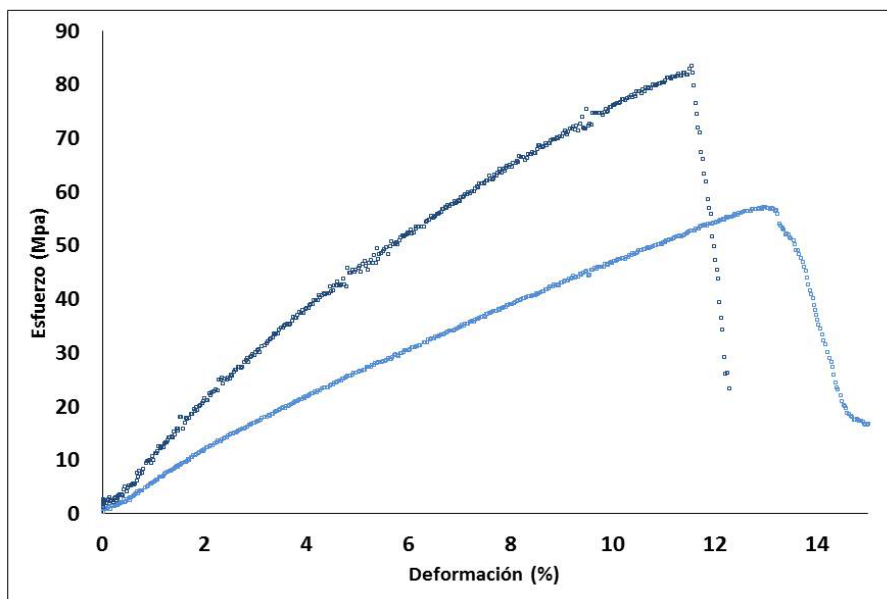


Figura 5.5.12.- □ Curva esfuerzo-deformación de la película **BL-A1**.
○ Curva esfuerzo-deformación de la película **BL-A1-UV**.

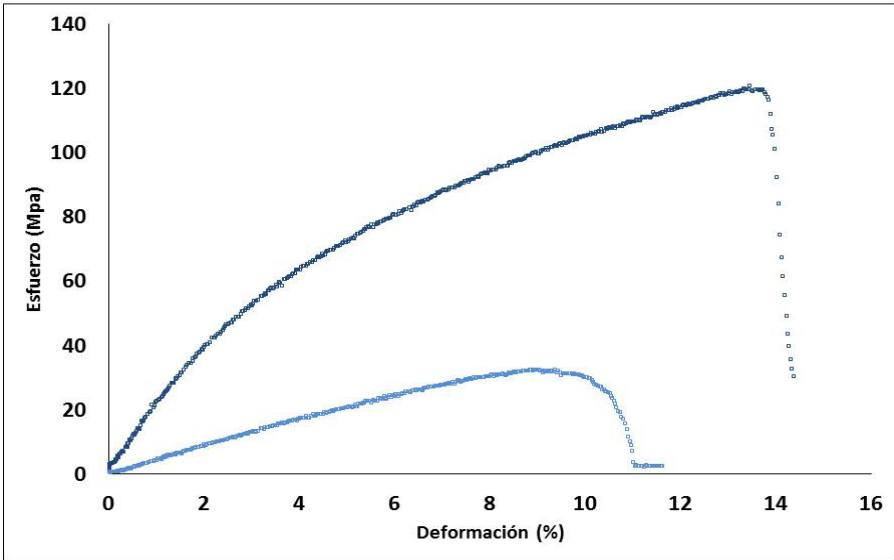


Figura 5.5.13.- □ Curva esfuerzo-deformación de la película **BL-B1**.
□ Curva esfuerzo-deformación de la película **BL-B1-UV**.

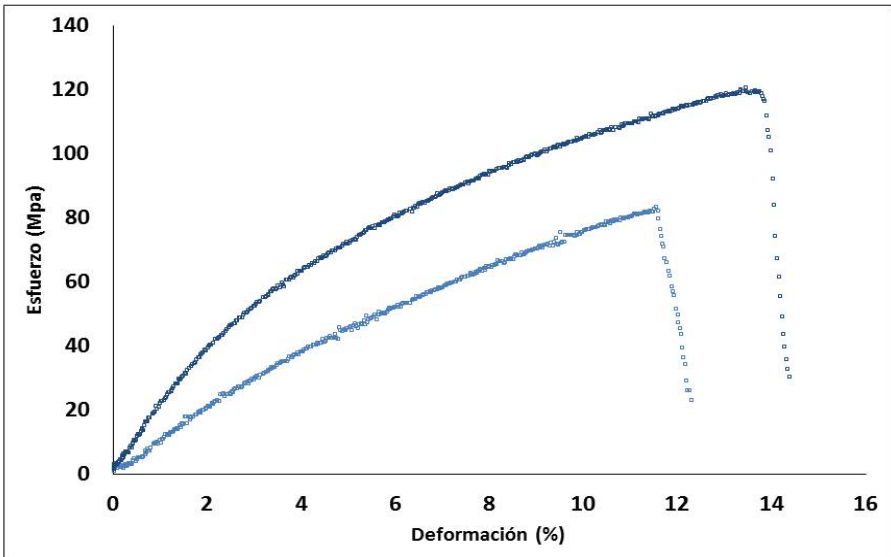


Figura 5.5.14.- □ Curva esfuerzo-deformación de la película **BL-A1-UV**.
□ Curva esfuerzo-deformación de la película **BL-B1-UV**.

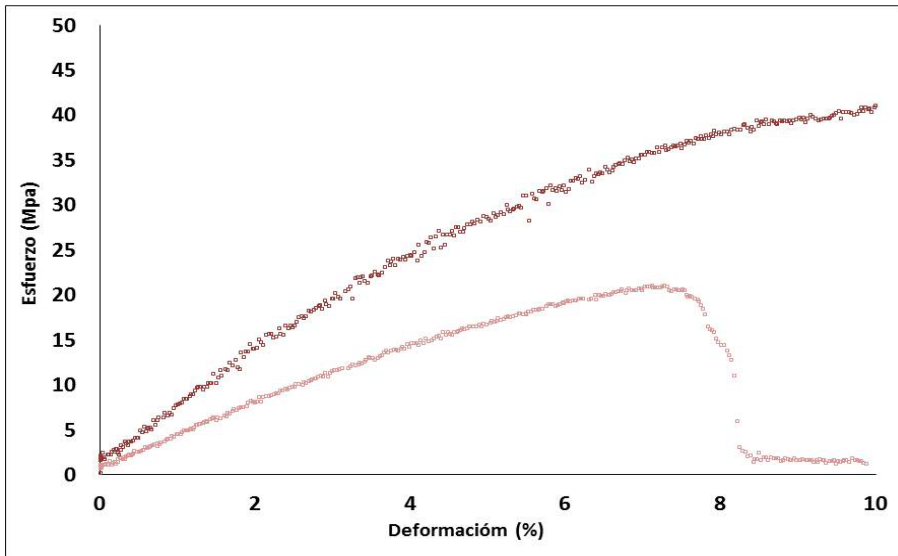


Figura 5.5.15.- □ Curva esfuerzo-deformación de la película **RB-A1**.
□ Curva esfuerzo-deformación de la película **RB-A1-UV**.

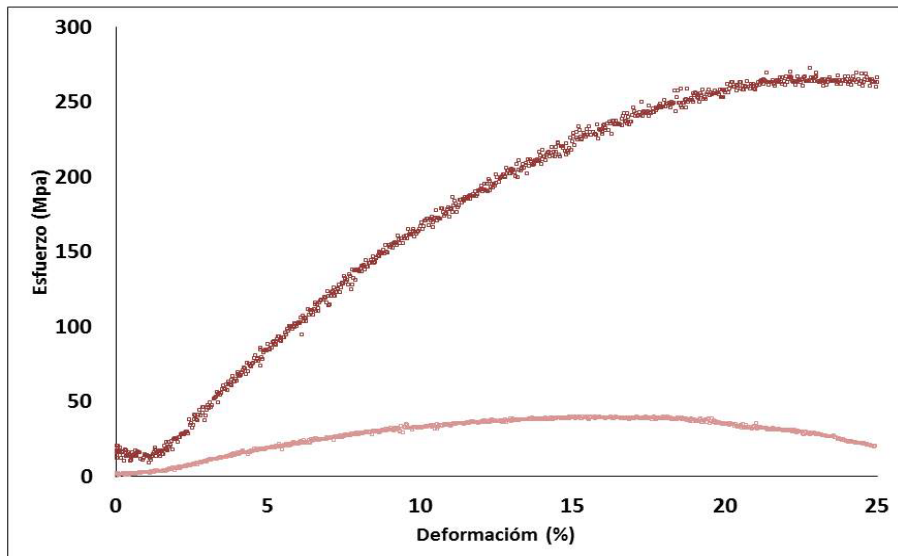


Figura 5.5.16.- □ Curva esfuerzo-deformación de la película **RB-B1**.
□ Curva esfuerzo-deformación de la película **RB-B1-UV**.

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

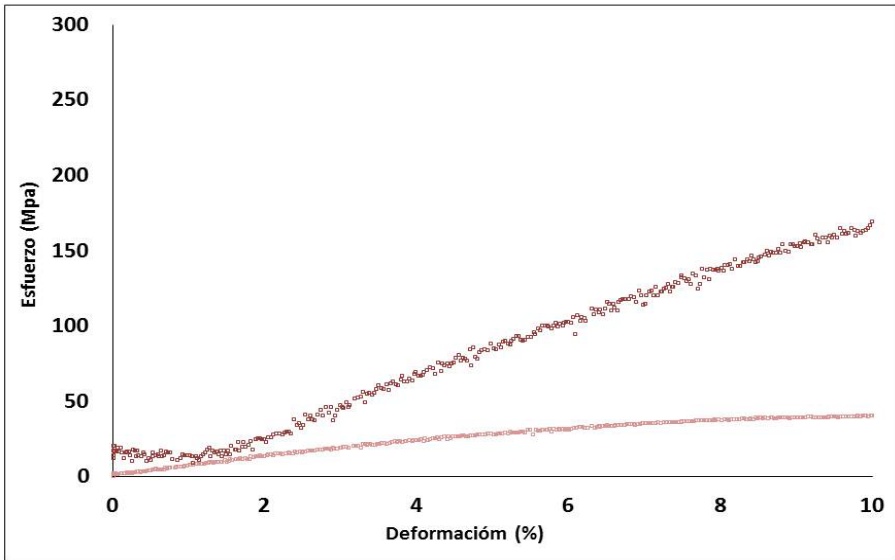


Figura 5.5.17.- □ Curva esfuerzo-deformación de la película **RB-A1-UV**.
□ Curva esfuerzo-deformación de la película **RB-B1-UV**.

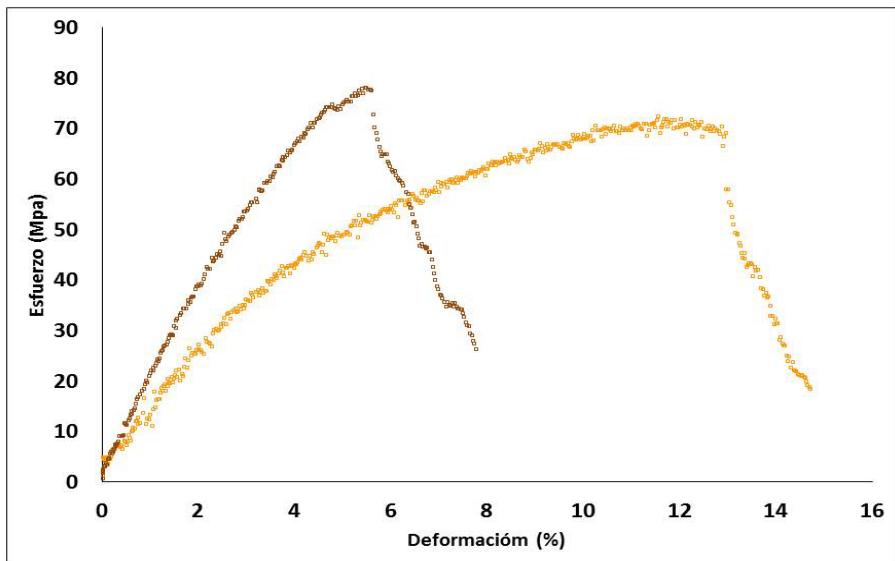


Figura 5.5.18.- □ Curva esfuerzo-deformación de la película **Y-A1**.
□ Curva esfuerzo-deformación de la película **Y-A1-UV**.

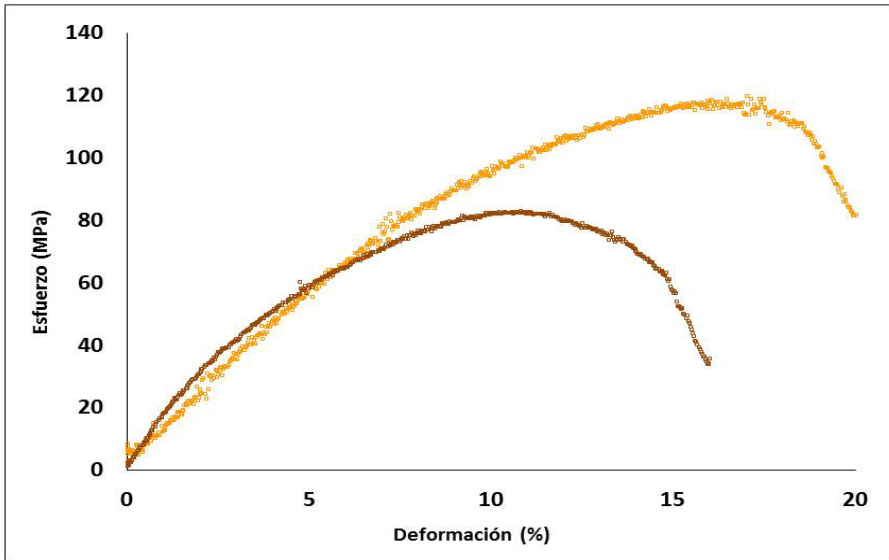


Figura 5.5.19.- □ Curva esfuerzo-deformación de la película *Y-B1*.
□ Curva esfuerzo-deformación de la película *Y-B1-UV*.

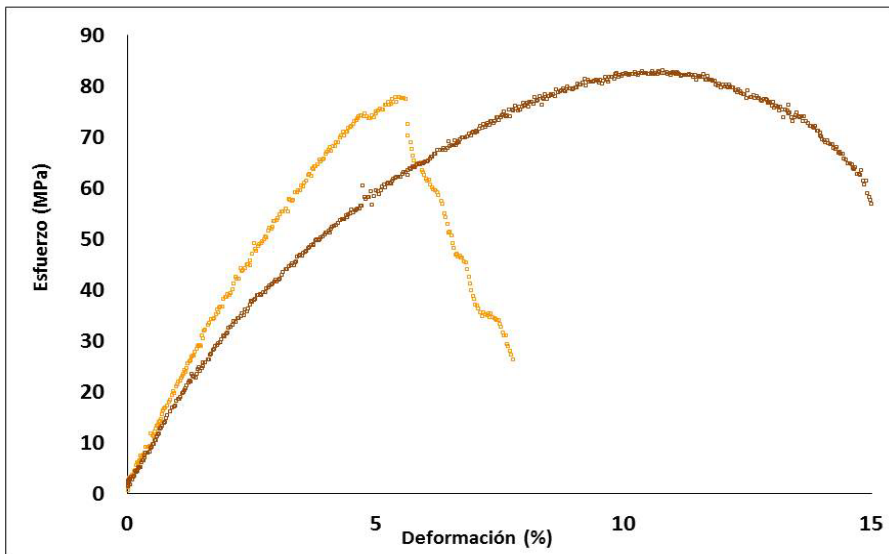


Figura 5.5.20.- □ Curva esfuerzo-deformación de la película *Y-A1-UV*.
□ Curva esfuerzo-deformación de la película *Y-B1-UV*.

5.5.3.2. Ensayo de fuerza de adherencia de la capa de preparación

Como ya se describió en la sección 5.2 las policromías del templo Longshan sufren dos alteraciones de forma notablemente extendida: a) descohesión de la película pictórica y b) separación o delaminación del conjunto de capas de policromía respecto del soporte de madera. Mientras que para paliar el primer problema es necesaria la aplicación de una formulación eminentemente consolidante, para resolver la segunda de las alteraciones se hace necesario aplicar un producto que actúe como adhesivo que vuelva a fijar al soporte de madera las capas de policromía desprendidas. Para evaluar la eficiencia de los productos propuestos como adhesivos se han llevado a cabo ensayos de adherencia sobre probetas simulando la distribución de estratos de capa de preparación de las policromías originales. De las cuatro formulaciones que se han desarrollado en este proyecto de tesis se ha considerado que, por sus características de comportamiento mecánico, las más idóneas para ser aplicadas como adhesivo de unión de la policromía y el soporte son **B1**, **B2** y **A2**. Por consiguiente, éstas han sido las formulaciones sobre las que se ha llevado a cabo el ensayo de adherencia.

Los valores de adherencia obtenidos con las formulaciones adhesivas **B1**, **B2** y **A2** aparecen listados en la Tabla 5.5.5.

Tabla 5.5.5.-Valores obtenidos en el ensayo de adherencia del conjunto preparación-soporte.

| Probeta | Adherencia (MPa) | Alcance de la rotura (%) | Tipo de rotura |
|-----------|------------------|--------------------------|-----------------|
| A2 | 0,3± 0,2 | 85 | adhesiva |
| B1 | 0,5 ± 0,2 | 85 | adhesiva |
| B2 | 1,4 ± 0,4 | 90 | adhesiva |

Se aprecia que la fuerza adherente aumenta al incrementarse el contenido en aceite de citronela en glicerol. Las Figuras 5.5.21 - 5.5.23 muestran el aspecto de las probetas tras la realización del ensayo y, en particular, el tipo de rotura y el alcance de ésta (porcentaje de superficie desprendida) en la junta de unión. Correspondientemente con los valores de adherencia, la probeta **B2** exhibe un 90%-95% de rotura adhesiva entre la capa de preparación y el soporte de madera mientras que las probetas adheridas con las formulaciones **A2** y **B1** muestran un 80-85%.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto, por un lado, el elevado nivel de cohesión de la capa de preparación dado que la rotura es de tipo adhesivo. Por otra parte se comprueba que la formulación **B2** posee una mejor eficiencia adhesiva ejerciendo un mayor poder consolidante sobre la preparación y proporcionando una rotura adhesiva que permite desprender íntegramente del soporte la policromía con una pérdida mínima de capa de preparación, lo cual lo convierte en un adhesivo con un elevado grado de reversibilidad.

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación



Figura 5.5.21.- Estado de las tres réplicas de probetas adheridas con formulación **A2** tras el ensayo de adherencia. La imagen muestra un 80–85% de rotura adhesiva entre la capa de preparación y el soporte de madera.



Figura 5.5.22.- Estado de las tres réplicas de probetas adheridas con formulación **B1** tras el ensayo de adherencia. La imagen muestra un 80-85% de rotura adhesiva entre la capa de preparación y el soporte de madera.

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

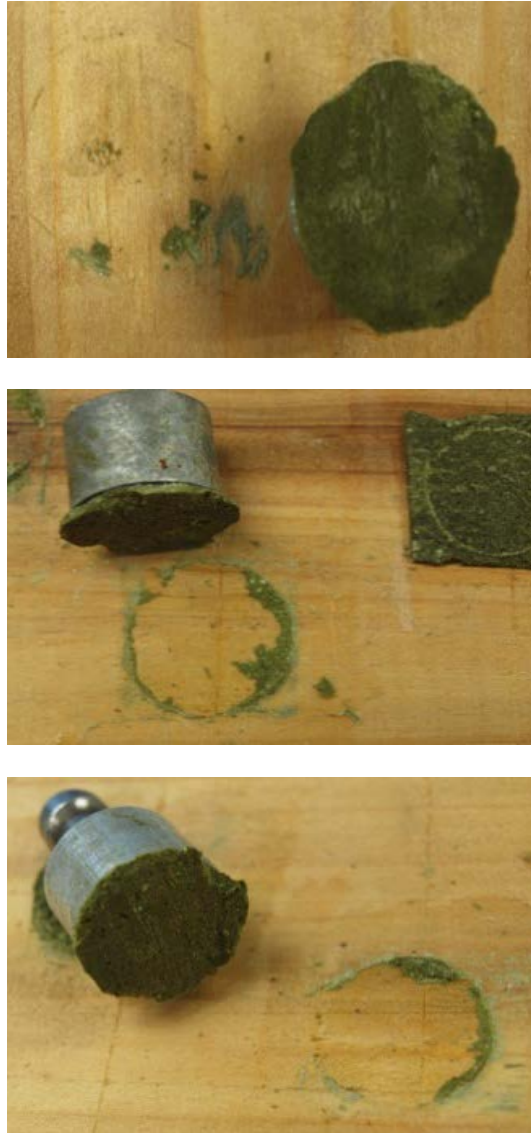


Figura 5.5.23.- Estado de las tres réplicas de probetas adheridas con formulación **B2** tras el ensayo de adherencia. La imagen muestra un 90%-95% de rotura adhesiva entre la capa de preparación y el soporte de madera.

5.5.3.3. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Efecto de la aplicación de consolidante

En la Tabla 5.5.6 se resumen los valores de la permeabilidad al vapor de agua (**WVP**) obtenidos en las recreaciones de películas pictóricas no consolidadas y consolidadas con las formulaciones **A1** y **B1** de consolidante a base de gelatina.

Tabla 5.5.6. - Valores medios y desviación estándar de WVP.

| WVP (g.mm/m².kPa.day) | | | |
|---|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| Serie I | | Serie II-100h UVA340nm | |
| BL | 0,247±0,012 | BL-UV | 0,132±0,009 |
| BL-A1 | 0,084±0,005 | BL-A1-UV | 0,182±0,006 |
| BL-B1 | 0,118±0,005 | BL-B1-UV | 0,202±0,007 |
| RB | 0,176±0,007 | RB-UV | 0,165±0,006 |
| RB-A1 | 0,089±0,003 | RB-A1-UV | 0,185±0,005 |
| RB-B1 | 0,118±0,005 | RB-B1-UV | 0,209±0,005 |
| Y | 0,757±0,009 | Y-UV | 0,132±0,005 |
| Y-A1 | 0,145±0,004 | Y-A1-UV | 0,221±0,006 |
| Y-B1 | 0,145±0,004 | Y-B1-UV | 0,207±0,007 |

Las diferencias observadas en los valores **WVP** en las recreaciones de películas pictóricas sin consolidar **BL**, **RB** y **Y**, están probablemente asociadas a diferencias en la morfología y distribución del tamaño de partícula de los pigmentos, las cuales determinan un empaquetado más o menos compacto de las partículas de pigmento en la película a micro y nanoescala y, por consiguiente, influyen en la difusión de gases a través de la película pictórica. En este sentido, se observa que el ocre amarillo es el pigmento que parece crear películas pictóricas más impermeables. Por otra parte, las recreaciones de película pictórica sin consolidar exhiben valores de **WVP** mucho más bajos que los que exhibían los films de adhesivo/consolidante con base de gelatina ensayados en la sección 5.4.3. Ello se asocia, por una parte, a la presencia del pigmento y por otra, al carácter marcadamente hidrófobo que poseen estas películas aglutinadas con aceite de tung. Este resultado está en acuerdo con estudios previos de propiedades barrera relacionados con biopelículas comestibles (Bertan *et al.* 2004) en las que la adición de sustancias lipídicas hidrófobas resulta eficiente en la reducción de la **WVP** del biopolímero. Estas sustancias de naturaleza lipídica presentan una superficie altamente hidrófoba, lo que impide la humectación, y disminuye así la permeabilidad del vapor de agua a través de las películas poliméricas [Lazari y Chiantore 1999]. Otros estudios también han mostrado que la incorporación de ácidos grasos insaturados a biopolímeros produce una reducción en el valor de **WVP** [Ayranci y Tunc 2001; Koelsch y Lambuza 1992; Yang y Paulson 2000].

Si se compara los valores obtenidos entre las muestras consolidadas y sin consolidar se observa que la aplicación del consolidante provoca una reducción del valor de **WVP**. Este resultado se justifica debido al incremento del efecto barrera asociado a la incorporación del producto consolidante que reduce la porosidad del film pictórico y, por tanto, la capacidad de difusión del vapor de agua.

Finalmente, la comparación de valore **WVP** entre las películas consolidadas con diferentes formulaciones de adhesivo/consolidante, pone de manifiesto que la formulación **A1** (con menor concentración

de gelatina en la dispersión formadora del consolidante y menor contenido en glicerol (plastificante)) produce un mayor efecto de reducción del valor de **WVP** que la **B1**. Este resultado se justifica asumiendo que el efecto del plastificante es aumentar el volumen libre entre las cadenas de gelatina y, por tanto, generar un retículo más abierto y permeable al vapor de agua. Por tanto, el resultado obtenido sugiere que la mayor o menor reducción en el valor de **WVP** asociada a la presencia del consolidante está relacionada principalmente con el contenido mayor o menor de plastificante en el consolidante.

Envejecimiento acelerado por exposición a la radiación UV

Los valores de **WVP** obtenidos en las recreaciones de películas pictóricas no consolidadas y sometidas a tratamiento de consolidación tras la irradiación con luz UV se muestran también en la Tabla 5.5.6.

En general, la exposición a la radiación UV produce una reducción en el valor de **WVP** en las recreaciones no consolidadas que llega a ser notable en el caso del ocre amarillo. Este resultado, como ya se señaló en la sección de ensayos mecánicos (ver sección 5.4.3), se asocia a un aumento de la reticulación tanto del aceite de tung como de la gelatina causado por la radiación UV que limitaría el flujo de gases a su través.

También se observa que las recreaciones de películas pictóricas consolidadas exhiben un mayor valor de **WVP** que sus homólogas sin consolidar (ver Tabla 5.5.6. y diagramas de barras en Figuras 5.5.24.-5.5.26.). Este efecto, en términos relativos, es mayor en la serie **A1** (menor concentración de gelatina en la disolución formadora del adhesivo y menor contenido en plastificante). Este resultado podría justificarse por un efecto de pérdida de moléculas de agua asociadas al consolidante. Como ya se puso de manifiesto en la sección 5.4.3., las formulaciones de gelatina poseen cierto contenido en agua, que estaría fijada física y químicamente al retículo

proteico, la cual, por acción de la radiación, podría perderse parcialmente. Como ya se mencionó en la sección de ensayos mecánicos de las recreaciones de pintura, es plausible que la exposición a la radiación UV de las recreaciones consolidadas también pueda promover la evaporación selectiva de una cierta cantidad de moléculas de glicerol (plastificante) presente en el consolidante. Las moléculas de glicerol, al abandonar la película pictórica, dejarían huecos a nivel molecular o intersticios entre cadenas de gelatina por los que el vapor de agua difundiría más fácilmente. Finalmente, la evaporación de componentes sesquiterpénicos también contribuiría a este aumento en la WPV creando huecos intersticiales en el retículo polimérico del film. Todos estos fenómenos, en mayor o menor medida, pueden haber contribuido a este atípico aumento del valor de **WVP** en las recreaciones de película pictórica consolidadas tras la irradiación con luz UV.

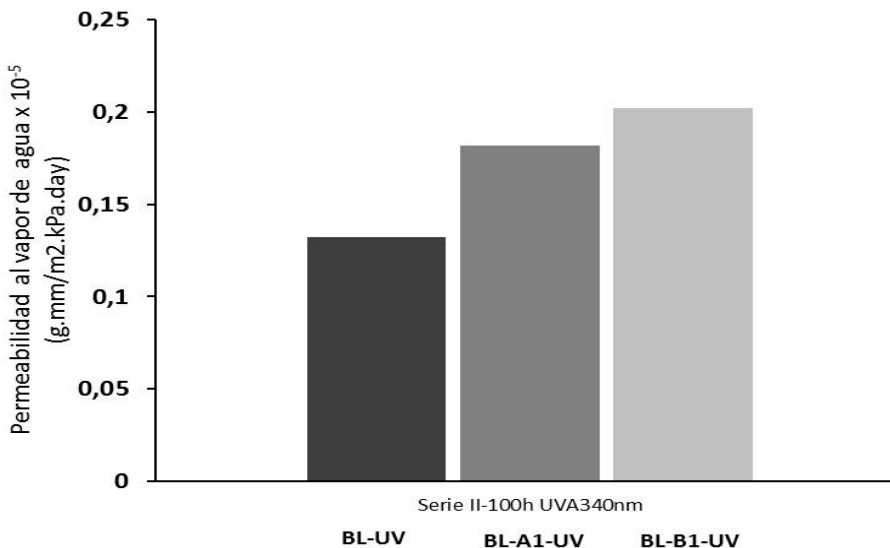


Figura 5.5.24.- Diagrama de barras mostrando el valor **WVP** de las películas pictóricas de la serie **BL** tras 100h de irradiación UV.

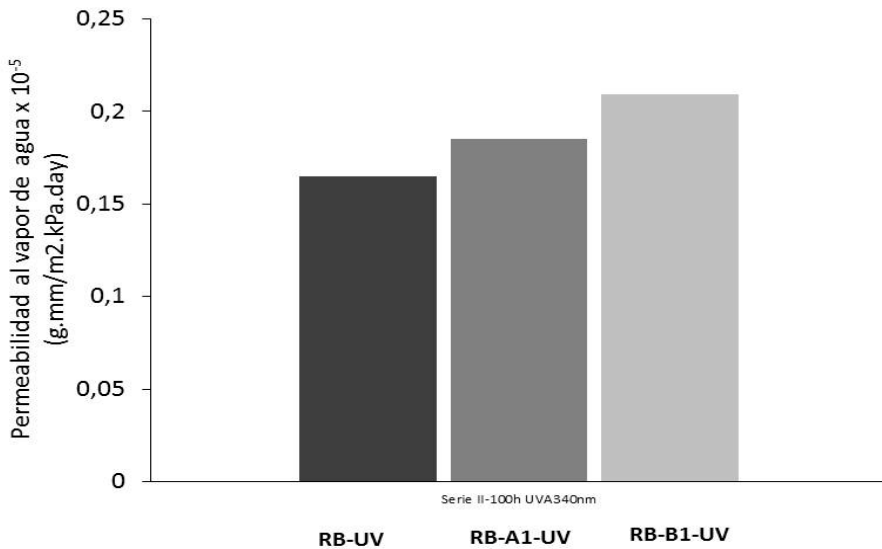


Figura 5.525.- Diagrama de barras mostrando el valor *WVP* de las películas pictóricas de la serie **RB** tras 100h de irradiación UV.

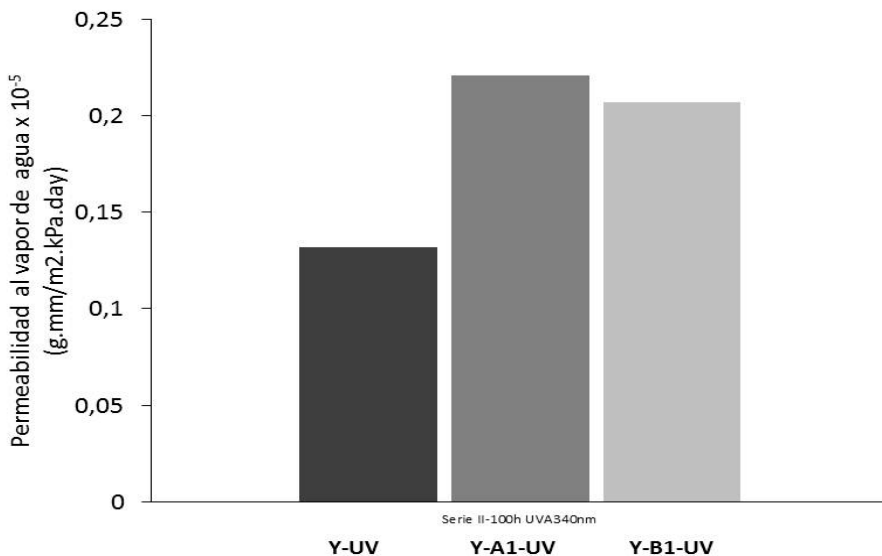


Figura 5.526.- Diagrama de barras mostrando el valor *WVP* de las películas pictóricas de la serie **Y** tras 100h de irradiación UV.

5.5.3.4 Espectroscopía FTIR

Las Figuras 5.5.27-5.5.29 y 5.5.30-5.5.32 muestran los espectros IR de las recreaciones de películas pictóricas azul ultramar, rojo bermellón y ocre amarillo, respectivamente, consolidadas con las formulaciones **A1** (Figuras 5.5.27-5.5.29) y **B1** (Figuras 5.5.30-5.5.32) antes y después de ser expuestas 100 horas a la radiación UV. El perfil del espectro IR es característico de gelatina con las bandas más prominentes de glicerol (vibración de deformación a 1030 cm^{-1}). Ello es debido a que el consolidante se aplicó a pincel, y por tanto, penetró en la película pictórica en buena proporción pero otra parte permaneció en la superficie de la película pictórica formando una fina película. Por este motivo, la contribución de los pigmentos y el aceite de tung al perfil del espectro IR no es relevante y dichos espectros nos permiten estudiar los cambios sufridos por el consolidante durante el proceso de envejecimiento acelerado. Al comparar los espectros IR de una determinada recreación antes y después de la irradiación con luz UV se observa que éste no se ha modificado sustancialmente y solo se aprecia una disminución en el valor de la absorbancia en todo el espectro, la cual está asociada a cambios morfológicos en la superficie de la película que producen una ligera dispersión de la radiación IR y, consecuentemente, un descenso de la señal.

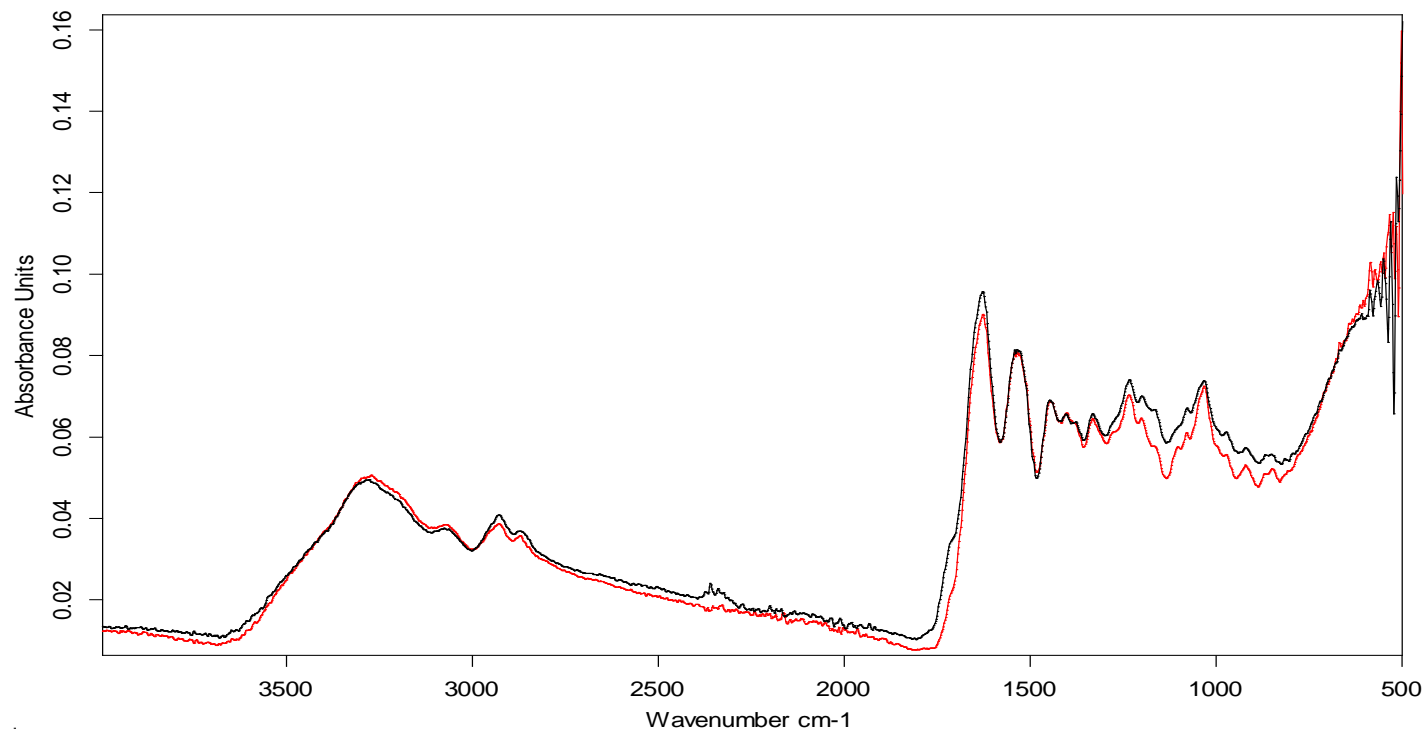


Figura 5.5.27.- Espectro IR de la recreación de película pictórica azul ultramar consolidada con la formulación **A1**: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

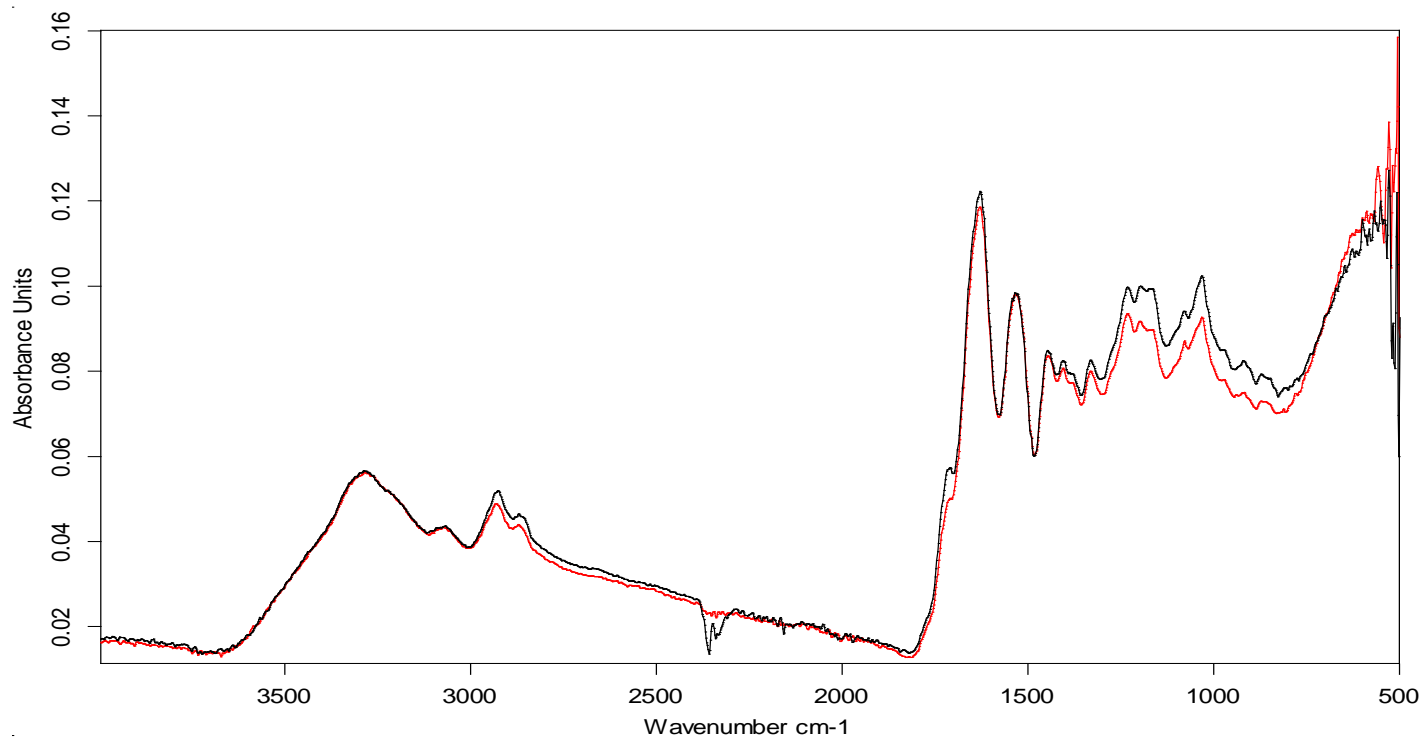


Figura 5.5.28.- Espectro IR de la recreación de película pictórica rojo bermellón consolidada con la formulación **A1**: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

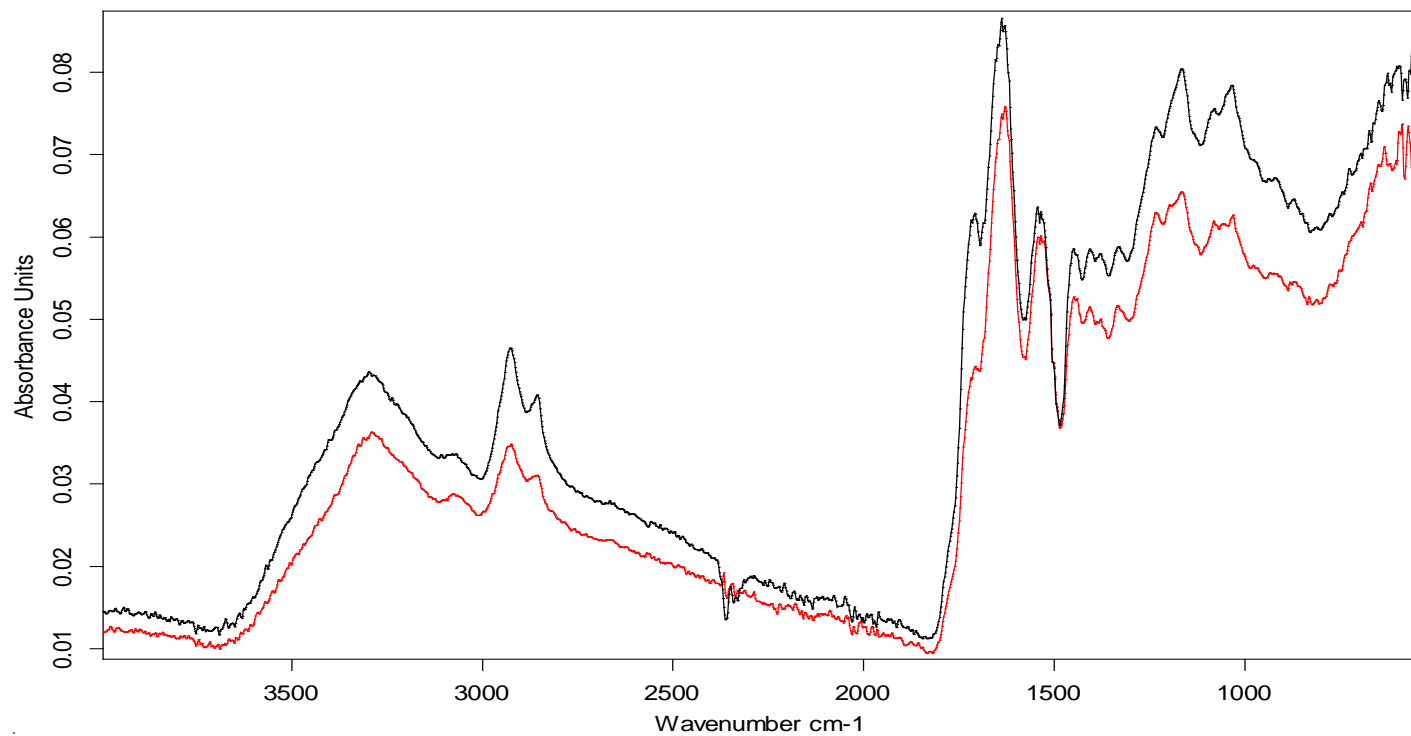


Figura 5.5.29.- Espectro IR de la recreación de película pictórica ocre amarillo consolidada con la formulación **A1**: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

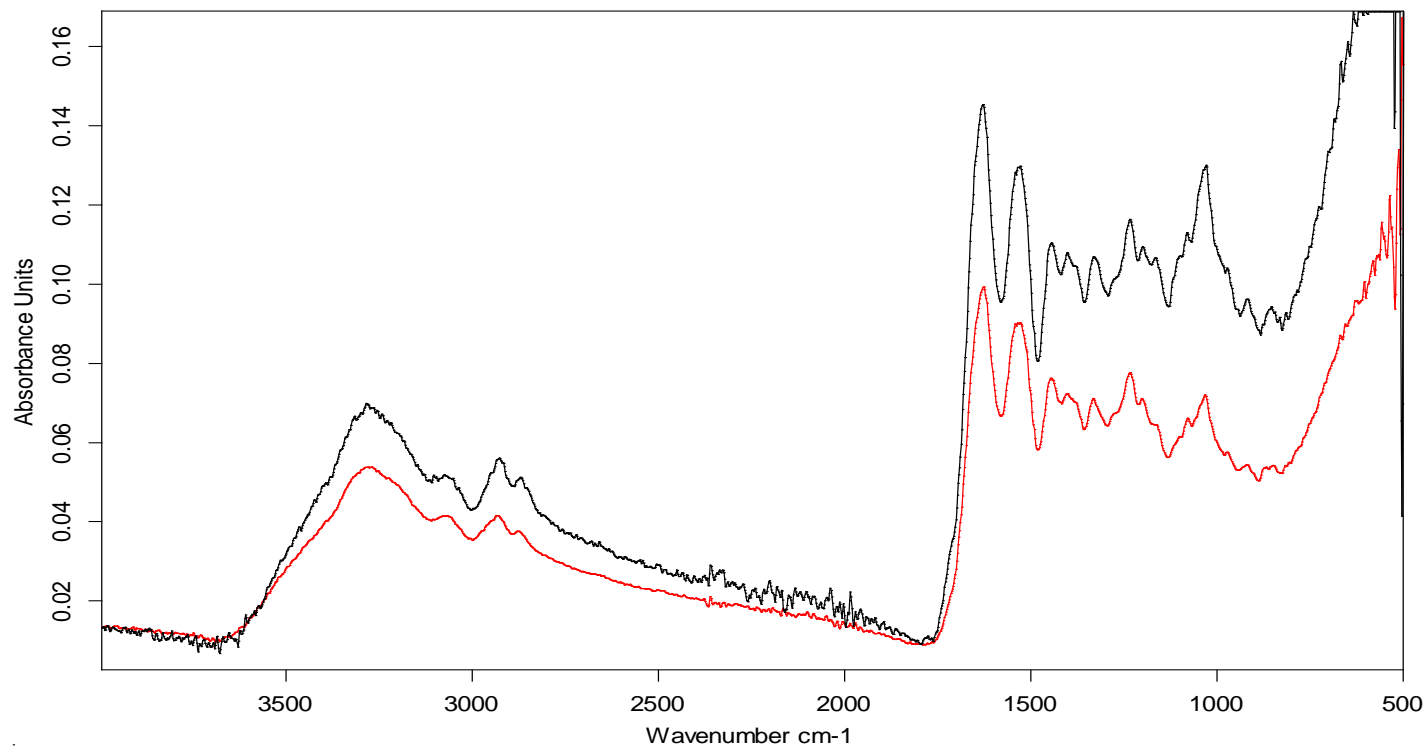


Figura 5.5.30.- Espectro IR de la recreación de película pictórica azul ultramar consolidada con la formulación **B1**: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

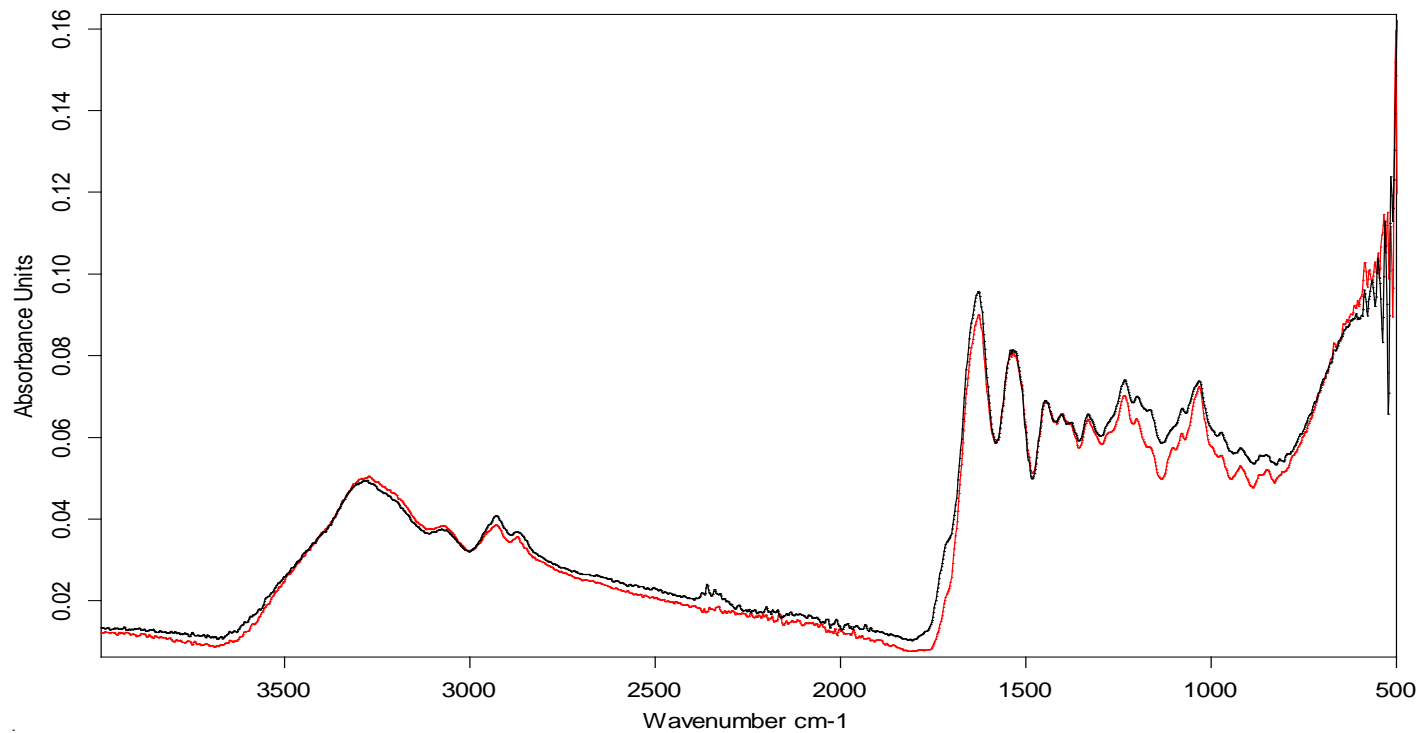


Figura 5.5.31.- Espectro IR de la recreación de película pictórica rojo bermellón consolidada con la formulación **B1**: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

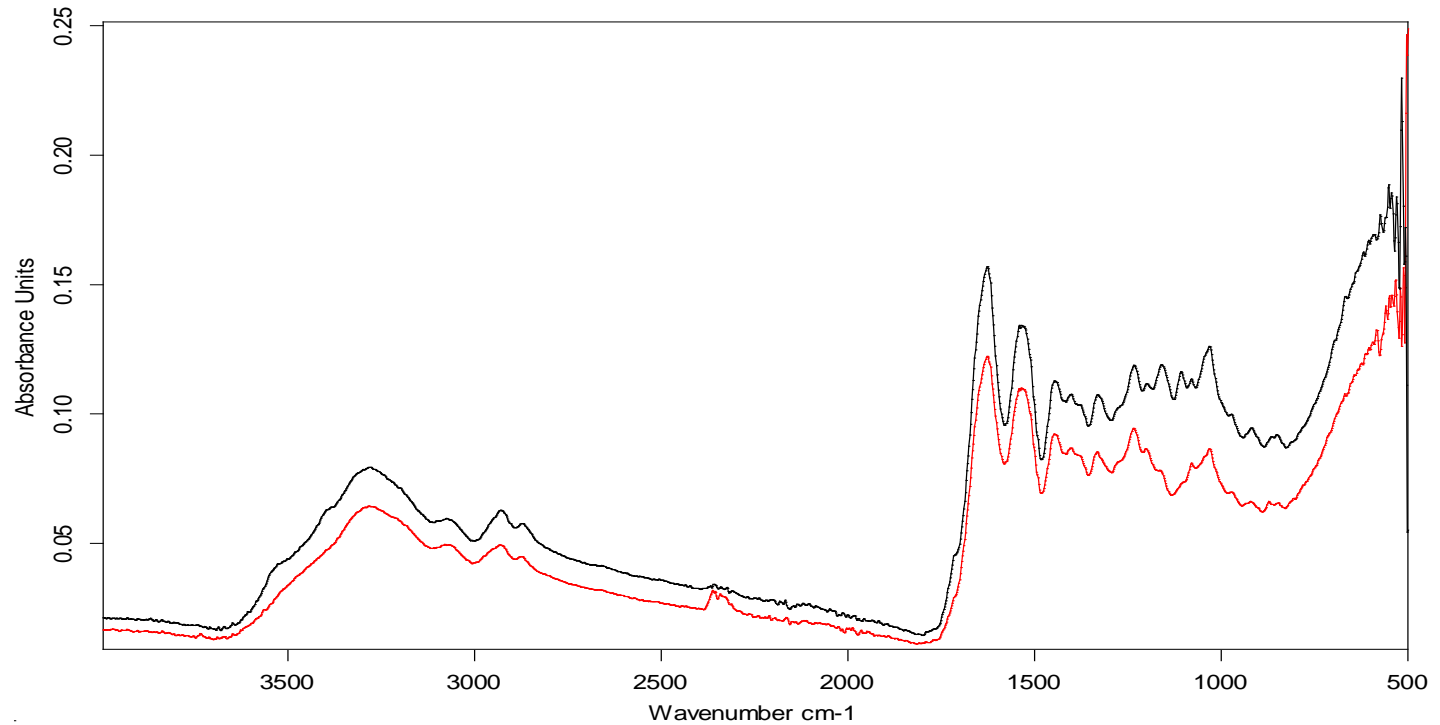


Figura 5.5.32.- Espectro IR de la recreación de película pictórica ocre amarillo consolidada con la formulación **B1**: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

Las Figuras 5.5.33-5.5.35 muestran en detalle la región de las bandas amida I y II y deformación del grupo OH del glicerol en los espectros IR de las recreaciones de las películas pictóricas consolidada con la formulación **A1** antes y después de la irradiación. Se observa que el área de las bandas cambia, lo cual sugiere que puede haber habido cambios en la proporción relativa de plastificante y gelatina, los cuales podrían ser evaluados semicuantitativamente calculando las relaciones de área de bandas características de glicerol y gelatina.

La Tabla 5.5.7 resume las razones de área de banda del glicerol (vibración de deformación de grupos OH a 1030 cm^{-1}) respecto a las bandas amida I y amida II calculadas para cada una de las recreaciones de películas pictóricas consolidadas con la formulación **A1** antes y después de ser sometidas a irradiación con luz UV. Se observa que, en todos los casos, se produce una disminución del área de la banda correspondiente al glicerol tras el proceso de envejecimiento acelerado, lo cual es indicativo de que ha habido una pérdida de plastificante (glicerol), muy probablemente por evaporación. Este resultado sería coherente con los valores más elevados de módulo elástico y de **WVP** reportados para las recreaciones consolidadas tras la irradiación.

Tabla 5.5.7.- Razones de área de banda de la recreación de películas pictóricas consolidadas con la formulación A1.

| Relación de área de banda | Recreaciones de película pictórica | | | | | |
|---------------------------|------------------------------------|-------------------|----------------|-------------------|---------------|-------------------|
| | Azul Ultramar | | Rojo bermellón | | Ocre amarillo | |
| | No irradiada | 100 h irradiación | No irradiada | 100 h irradiación | No irradiada | 100 h irradiación |
| Gly/Al | 0,08 | 0,05 | 0,07 | 0,06 | 0,03 | 0,02 |
| Gly/AlI | 0,23 | 0,16 | 0,21 | 0,17 | 0,18 | 0,10 |

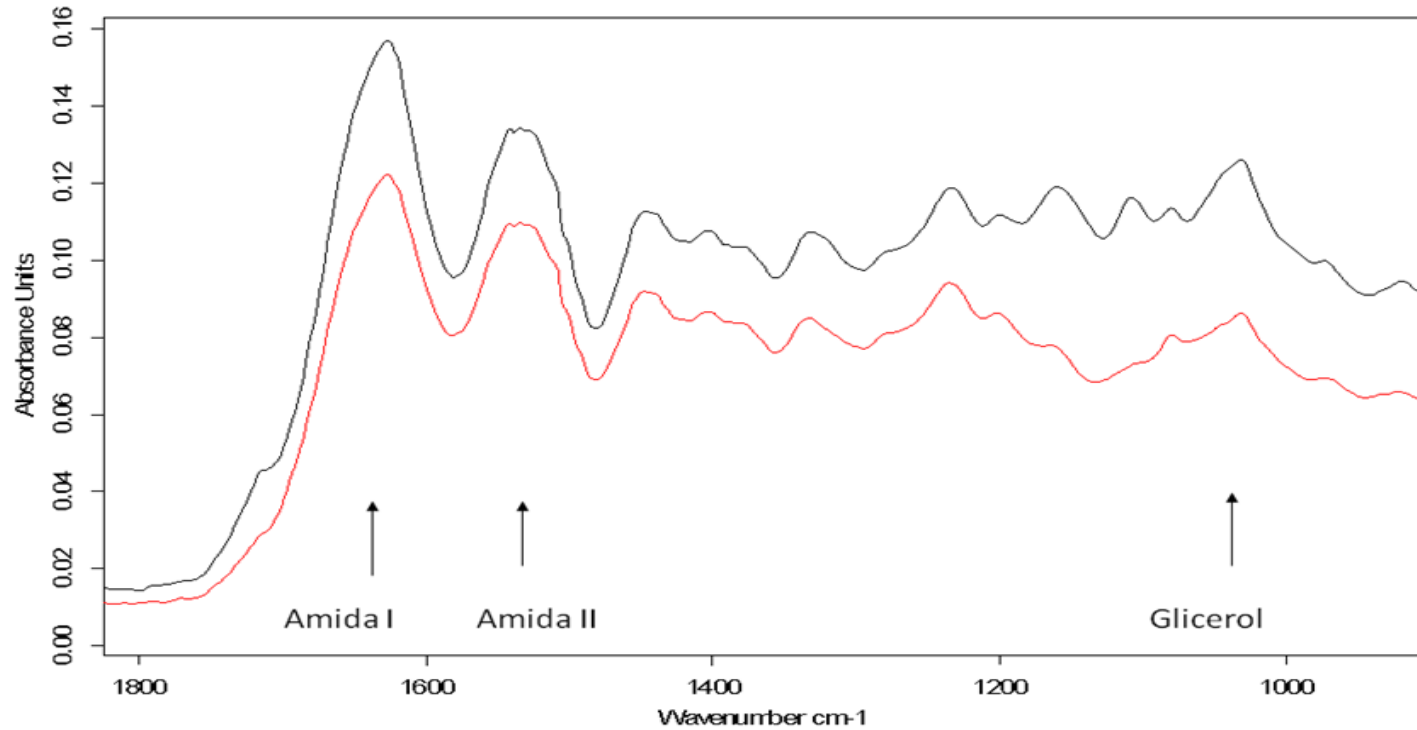


Figura 5.5.33.- Detalle de los espectros IR de la recreación de la película pictórica azul ultramar consolidada con la formulación A1 en la región de las bandas amida I y II y deformación del grupo OH del glicerol: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

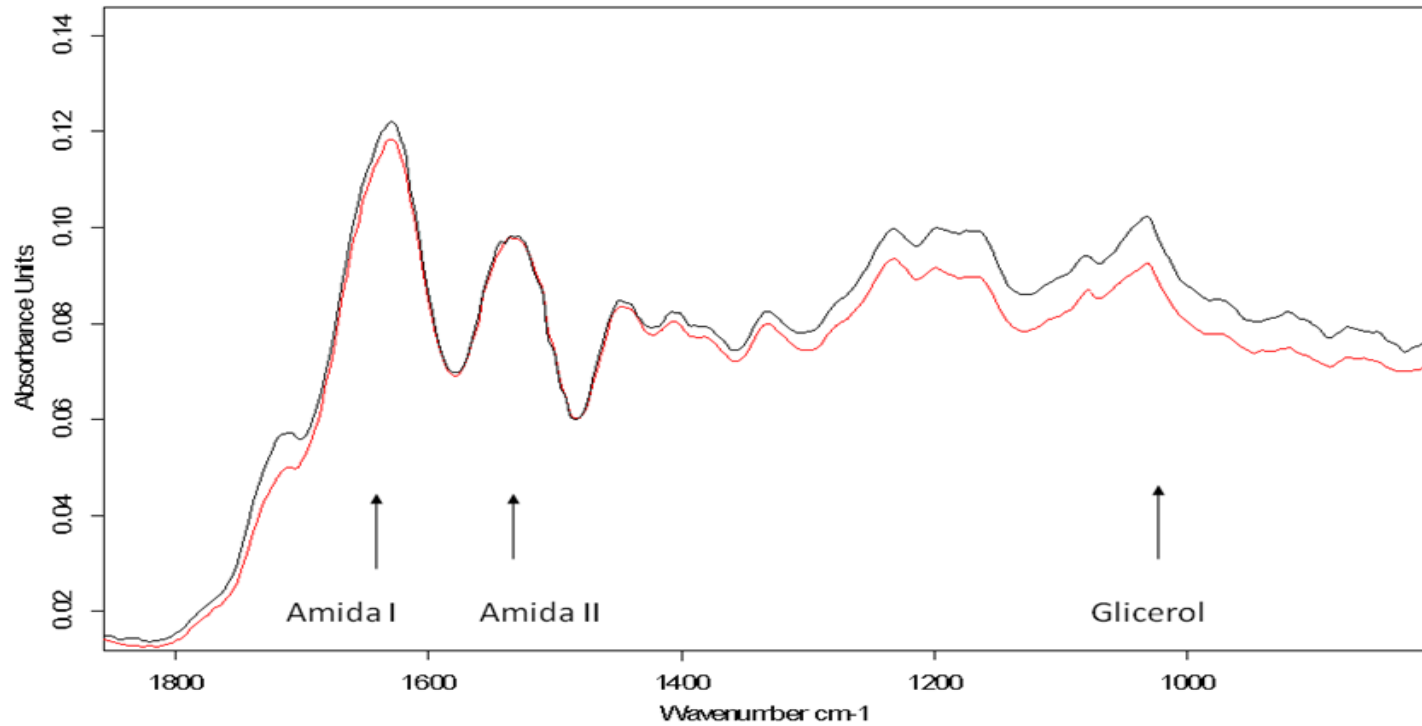


Figura 5.5.34.- Detalle de los espectros IR de la recreación de la película rojo bermellón ultramar consolidada con la formulación A1 en la región de las bandas amida I y II y deformación del grupo OH del glicerol: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

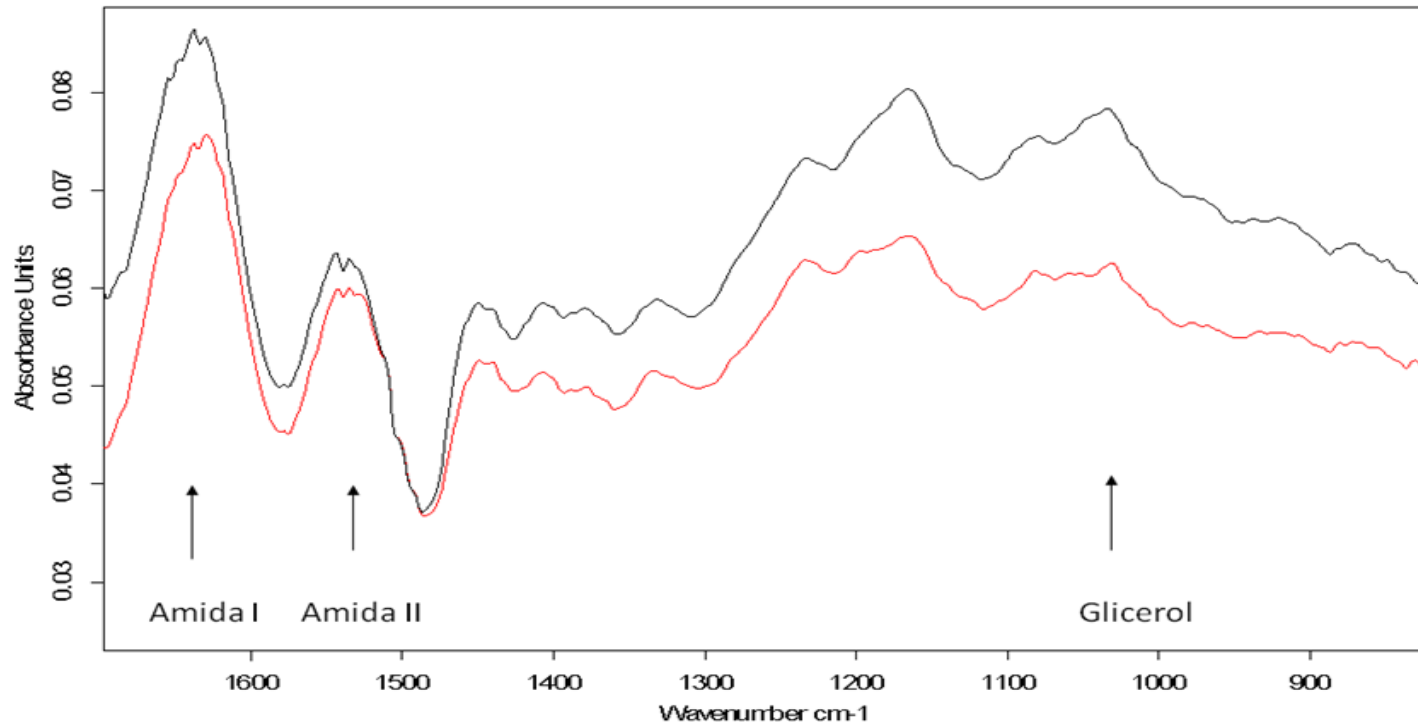


Figura 5.5.35.- Detalle de los espectros IR de la recreación de la película pictórica ocre amarillo consolidada con la formulación A1 en la región de las bandas amida I y II y deformación del grupo OH del glicerol: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

Análogamente, las Figuras 5.5.36-5.5.38 muestran en detalle la región de las bandas amida I y II y deformación del grupo OH del glicerol en los espectros IR de las recreaciones de las películas pictóricas consolidada con la formulación **B1** antes y después de la irradiación. También en este caso se confirma que se han producido cambios en la proporción relativa de plastificante y gelatina. La Tabla 5.5.8 resume las razones de área de banda del glicerol (vibración de deformación de grupos OH a 1030 cm^{-1}) respecto a las bandas amida I y amida II calculadas para cada una de las recreaciones de películas pictóricas consolidadas con la formulación **B1** antes y después de ser sometidas a irradiación con luz UV. Se observa que, también en todos los casos, se produce una disminución del área de la banda correspondiente al glicerol tras el proceso de envejecimiento acelerado, lo cual, nuevamente, es indicativo de que ha habido una pérdida de plastificante. Este resultado justifica los valores más elevados de módulo elástico y de **WVP** reportados para estas recreaciones consolidadas tras la irradiación.

Tabla 5.5.8.- Razones de área de banda de la recreación de películas pictóricas consolidadas con la formulación B1.

| Relación de área de banda | Recreaciones de película pictórica | | | | | |
|---------------------------|------------------------------------|-------------------|----------------|-------------------|---------------|-------------------|
| | Azul Ultramar | | Rojo bermellón | | Ocre amarillo | |
| | No irradiada | 100 h irradiación | No irradiada | 100 h irradiación | No irradiada | 100 h irradiación |
| Gly/AI | 0,17 | 0,12 | 0,18 | 0,09 | 0,12 | 0,09 |
| Gly/AII | 0,30 | 0,19 | 0,31 | 0,22 | 0,24 | 0,15 |

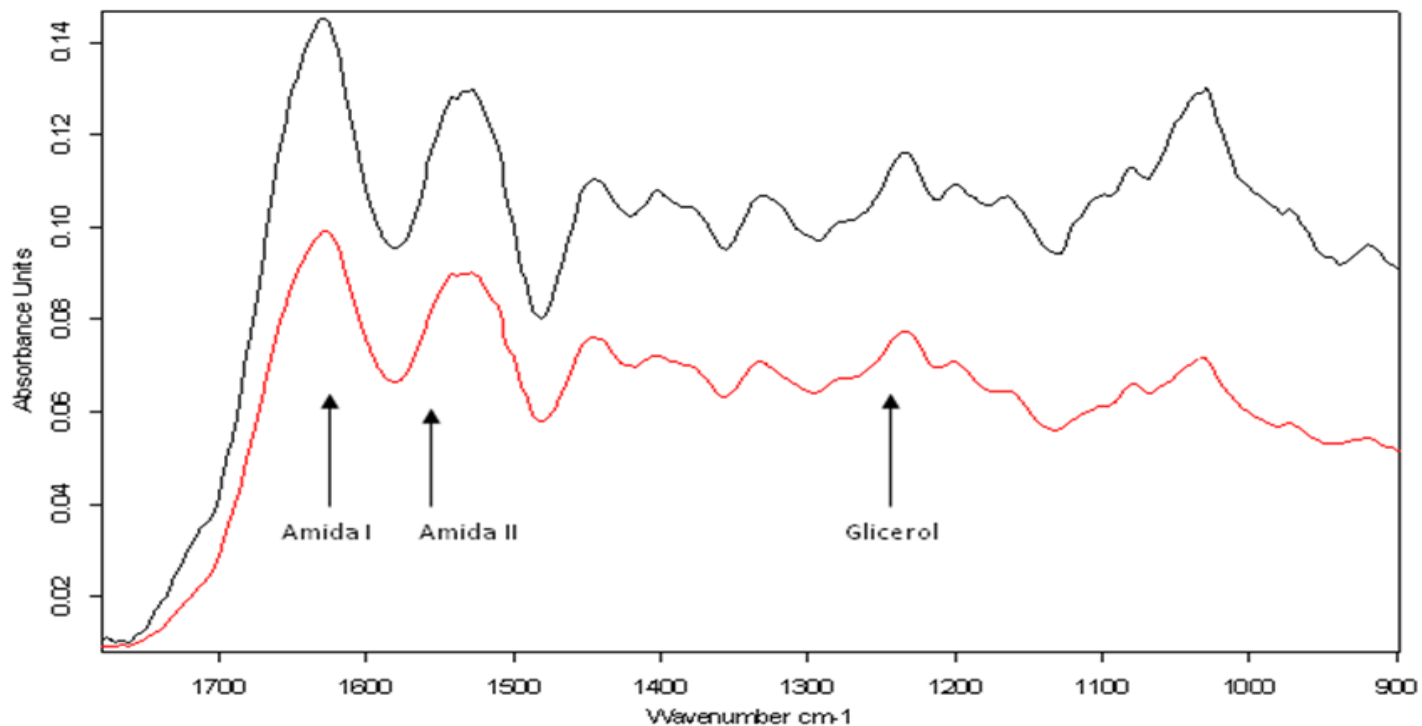


Figura 5.5.36.- Detalle de los espectros IR de la recreación de la película pictórica azul ultramar consolidada con la formulación B1 en la región de las bandas amida I y II y deformación del grupo OH del glicerol: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

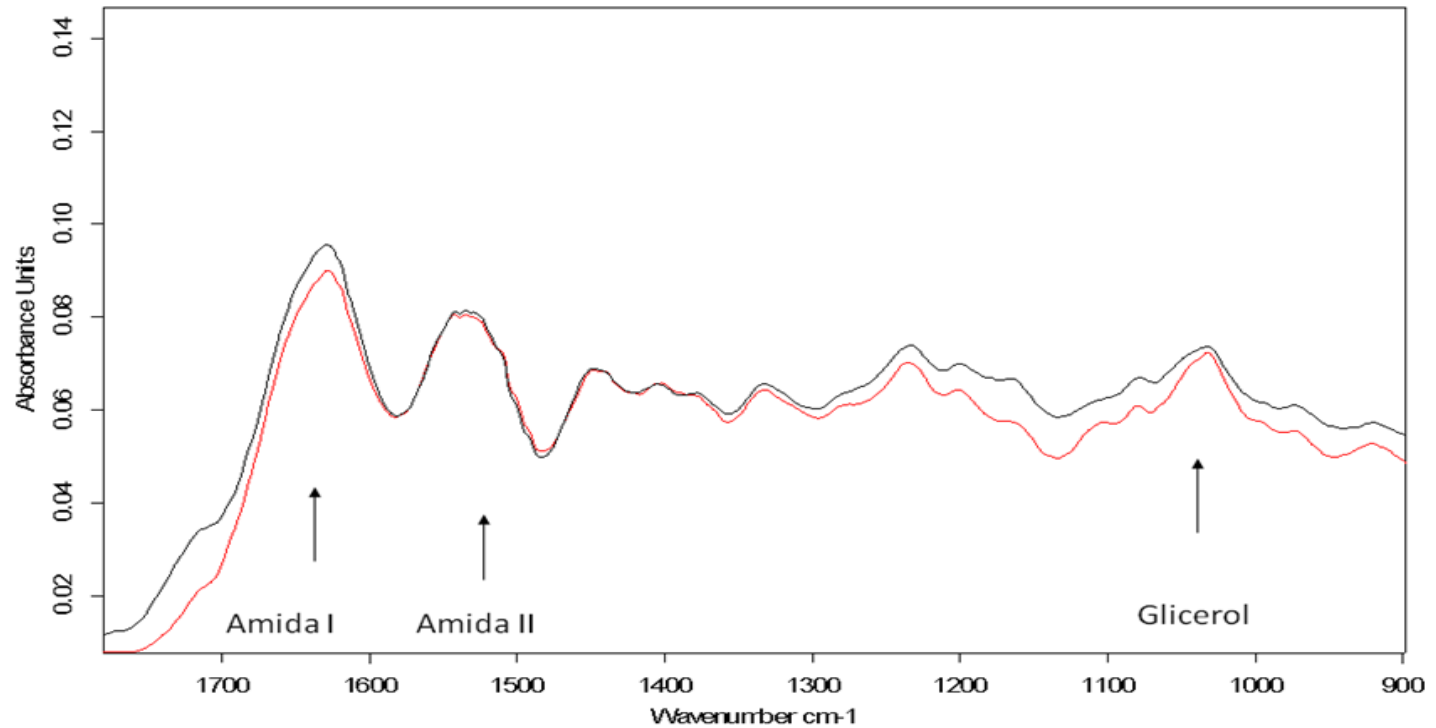


Figura 5.5.37.- Detalle de los espectros IR de la recreación de la película pictórica rojo bermellón consolidada con la formulación B1 en la región de las bandas amida I y II y deformación del grupo OH del glicerol: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

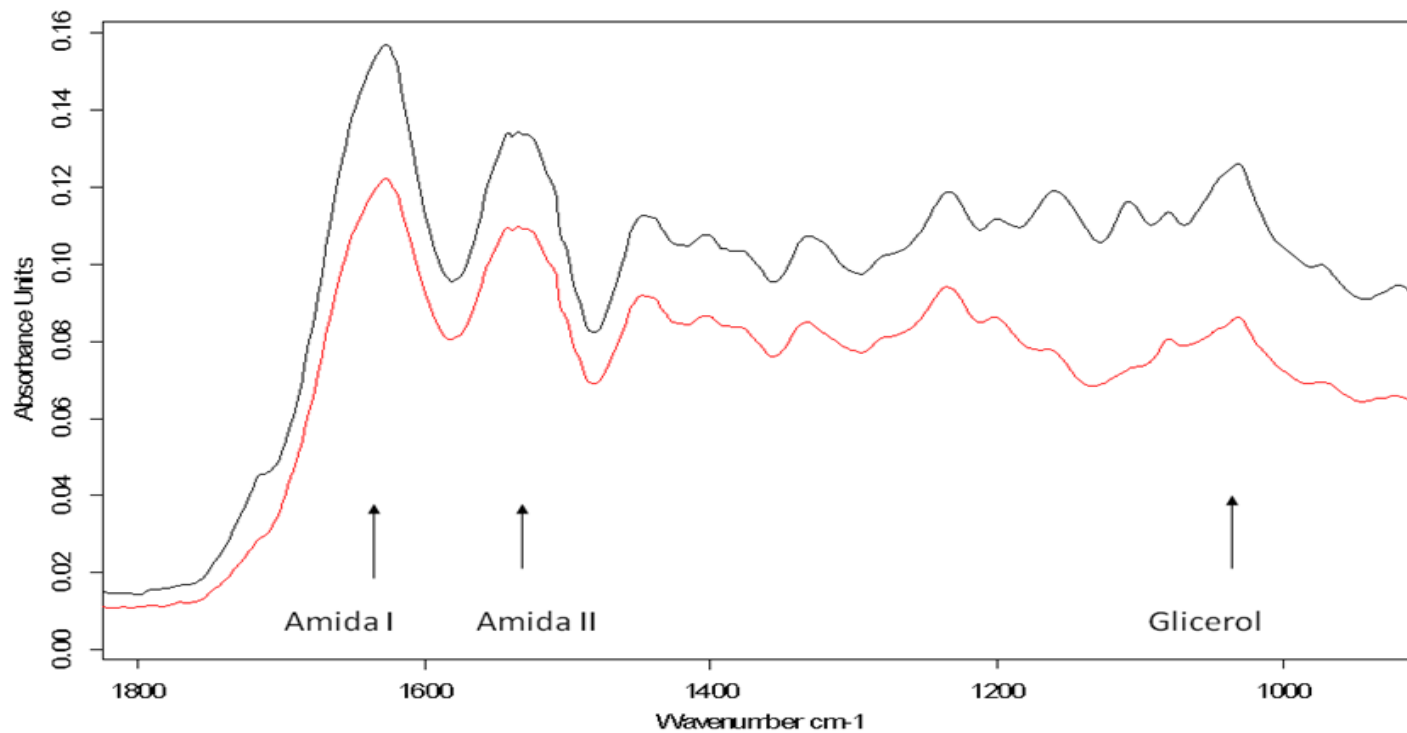


Figura 5.5.38.- Detalle de los espectros IR de la recreación de la película pictórica ocre amarillo consolidada con la formulación B1 en la región de las bandas amida I y II y deformación del grupo OH del glicerol: sin exposición a la radiación UV (negro), tras 100 h de exposición a la radiación UV (rojo).

5.5.3.5. Ensayo de inoculación y cultivo de microorganismos

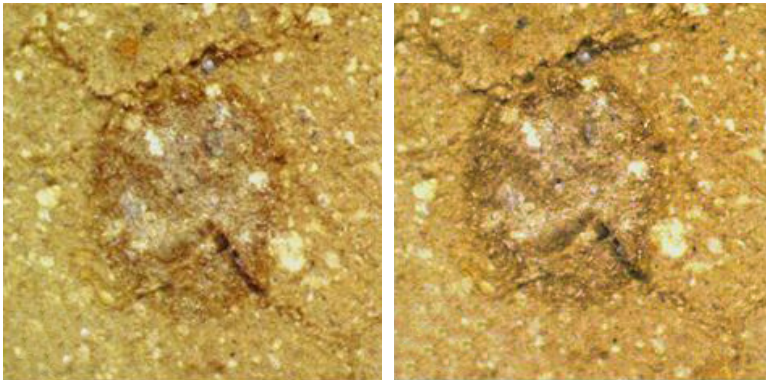
Serie III-1: recreaciones de estratos preparatorios sobre soporte

Los resultados obtenidos en los ensayos de inoculación de las probetas preparadas como recreaciones de estratos preparatorios se resumen en la Tabla 5.5.9 Como se indica en la misma, no se ha observado germinación de esporas ni han aparecido micelios para ninguno de los microorganismos inoculados en ninguna de las recreaciones, ni en las consolidadas con el adhesivo/consolidante **B** a base de gelatina (Figura 5.5.39-5.5.44) ni en las consolidadas con la formulación **B2** (Figura 5.5.45-5.5.50), preparada con gelatina plastificada con glicerol modificado con citronela. Este resultado se asocia, además de al efecto inhibitorio de la citronela, que se demostró, en particular, efectiva contra *Aspergillus niger* en la serie de probetas de adhesivo/consolidante puro (ver sección 5.4.3.9), al posible efecto sinérgico del aceite de tung, que es un potencial inhibidor del crecimiento de microorganismos [Humar y Lesar 2013; Aranguren *et al.* 2012]. Este efecto fungicida del aceite de tung puede estar asociado al aporte de hidrofobicidad y la reducción de la porosidad del mortero [Fang *et al.* 2013; Fang *et al.* 2012] que crea un entorno mucho menos propicio para la germinación de esporas fúngicas.

Tabla 5.5.9.- Desarrollo de colonias de microorganismos en las recreaciones de capas preparatorias.

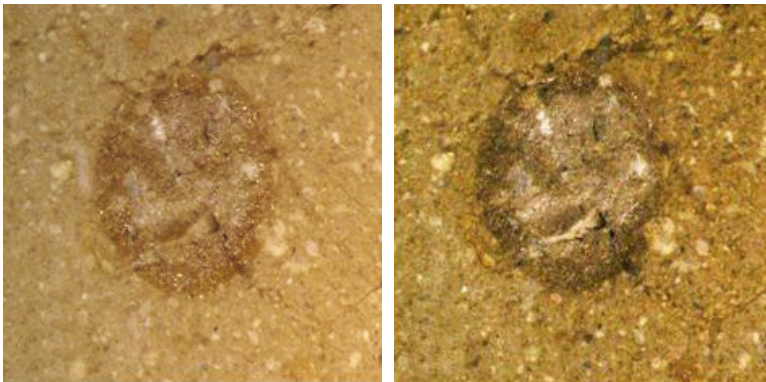
| Microorganismos | Recreación de capas de preparación | |
|-----------------------------------|------------------------------------|----------|
| | III-1-B | III-1-B2 |
| <i>Aspergillus niger</i> | --- | --- |
| <i>Chaetomium globosum</i> | --- | --- |
| <i>Fusarium oxysporum</i> | --- | --- |
| <i>Mucor rouxii</i> | --- | --- |
| <i>Penicillium chrysogenum</i> | --- | --- |
| <i>Trichoderma pseudokoningii</i> | --- | --- |

---: sin presencia de colonias+; escasa presencia de colonias; ++: moderada presencia de colonias; +++: abundante presencia de colonias.



A)

B)



C)

D)

Figura 5.5.39.- Probeta III-1-B inoculada con esporas de *Aspergillus niger*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

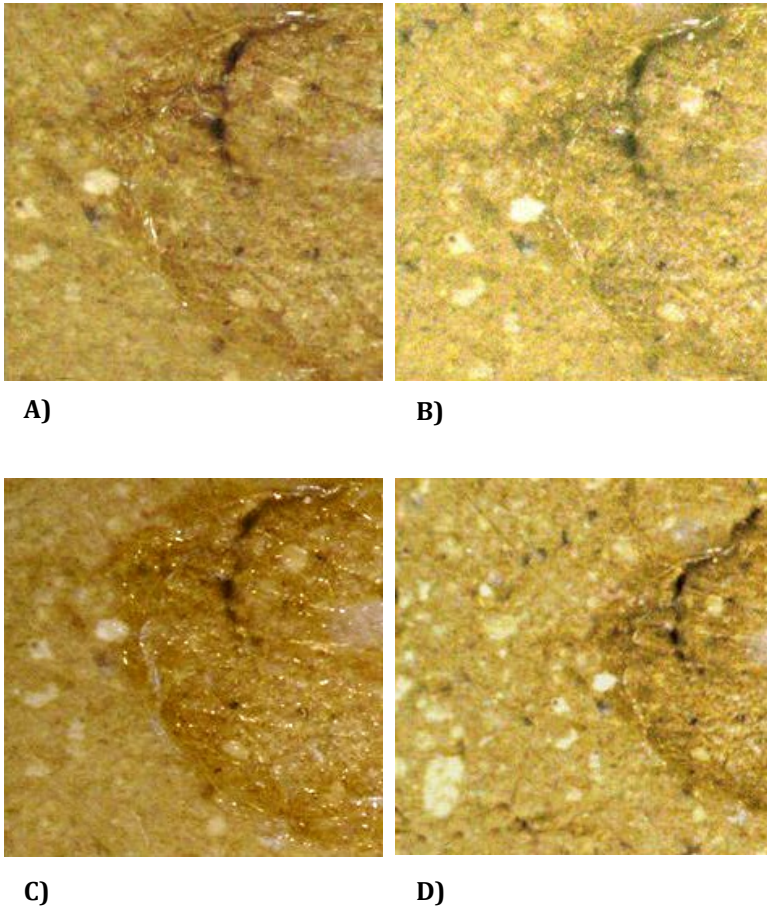


Figura 5.5.40.- Tableta *III-1-B*. Inoculada con esporas de *Chaetomium globosum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

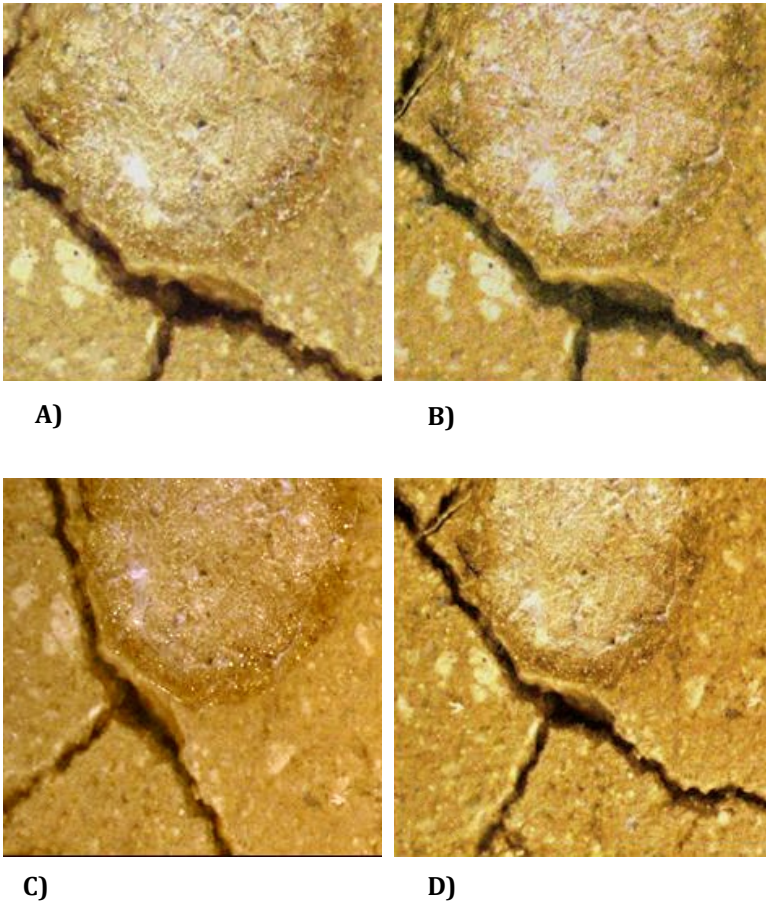


Figura 5.5.41.- Tableta *III-1-B*. Inoculada con esporas de *Fusarium oxysporum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

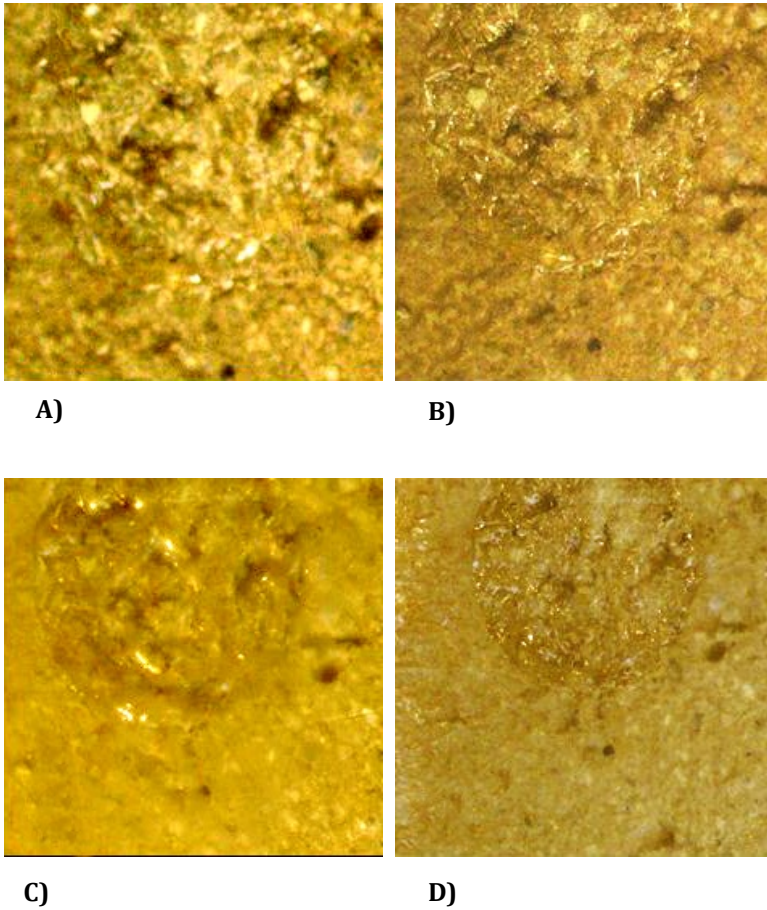


Figura 5.5.42.- Tableta *III-1-B*. Inoculada con esporas de *Mucor rouxii*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

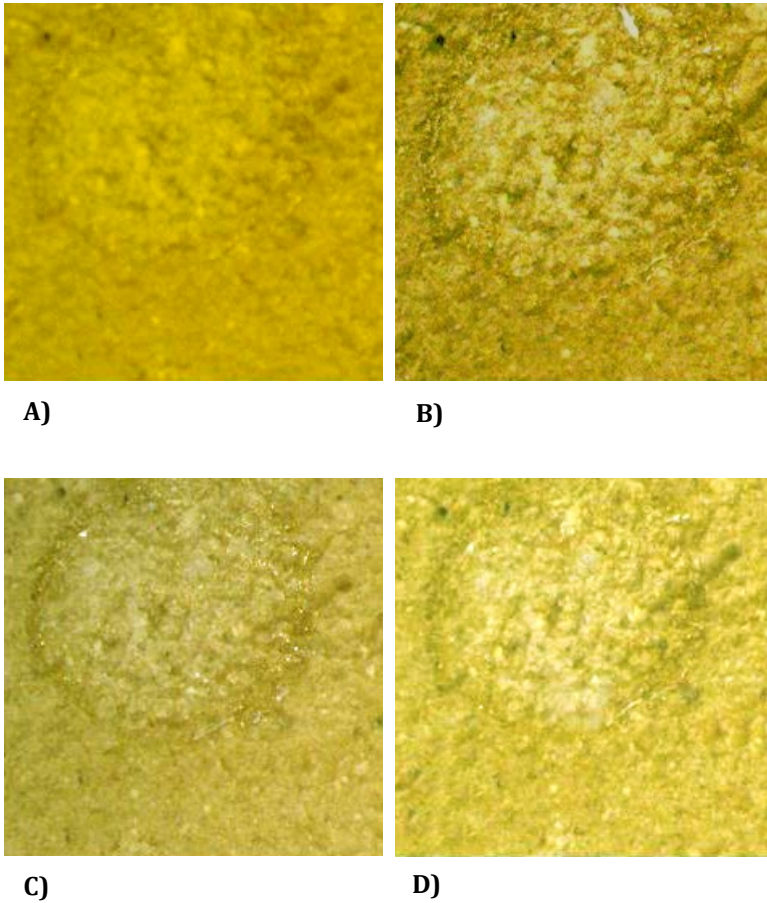


Figura 5.5.43.- Tableta *III-1-B*. Inoculada con esporas de *Penicillium chrysogenum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

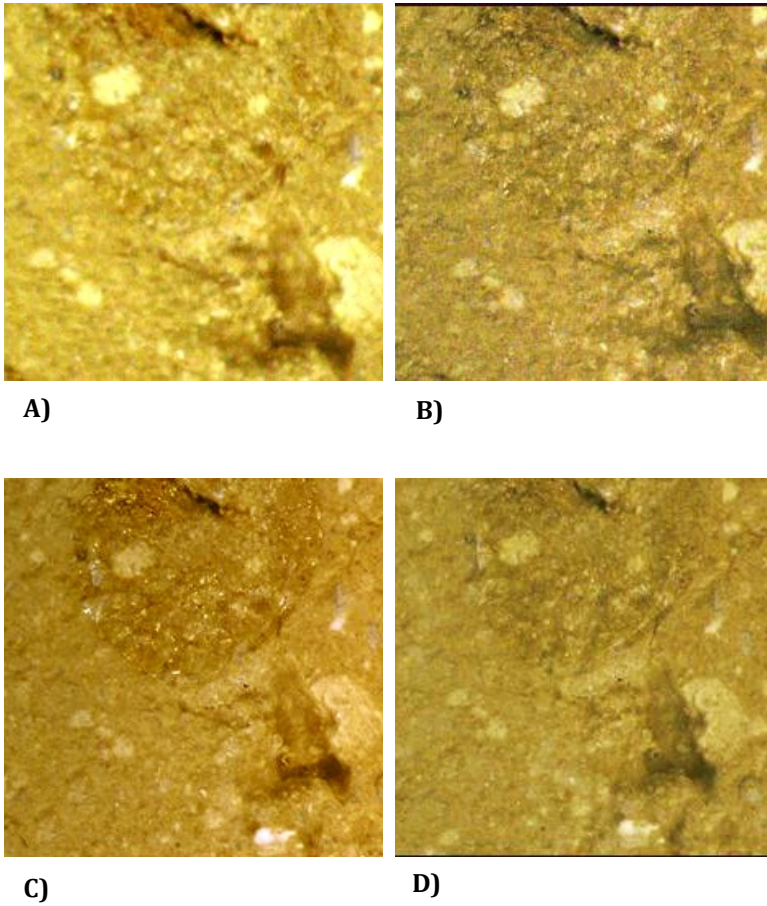


Figura 5.5.44.- Tableta *III-1-B*. Inoculada con esporas de *Trichoderma pseudokoningii*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

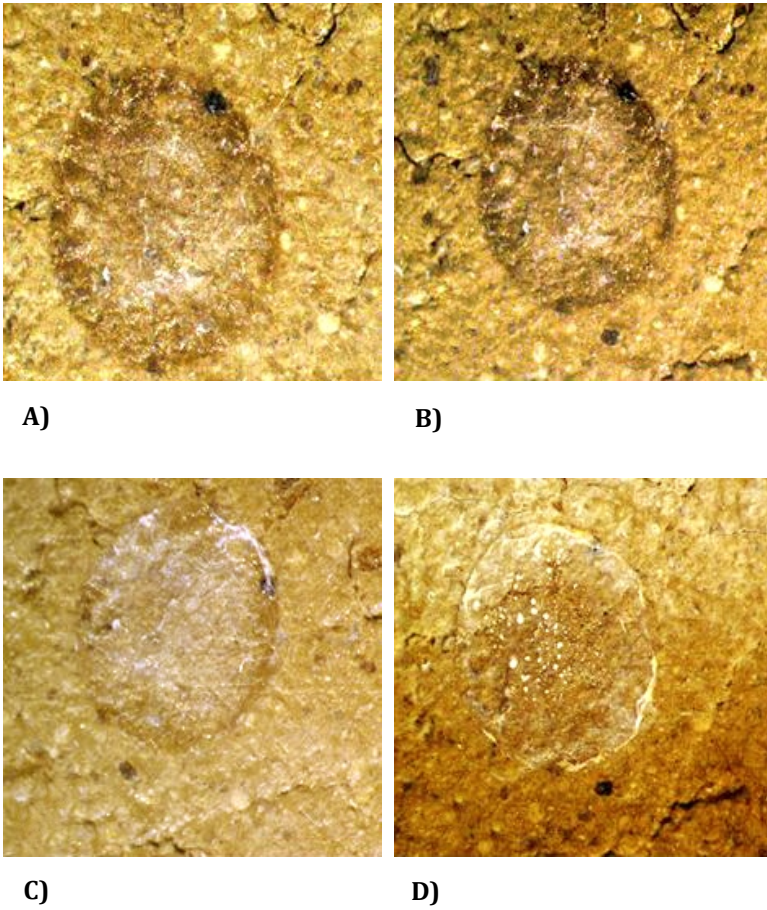


Figura 5.5.45.- Tableta *III-1-B2*. Inoculada con esporas de *Aspergillus niger*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

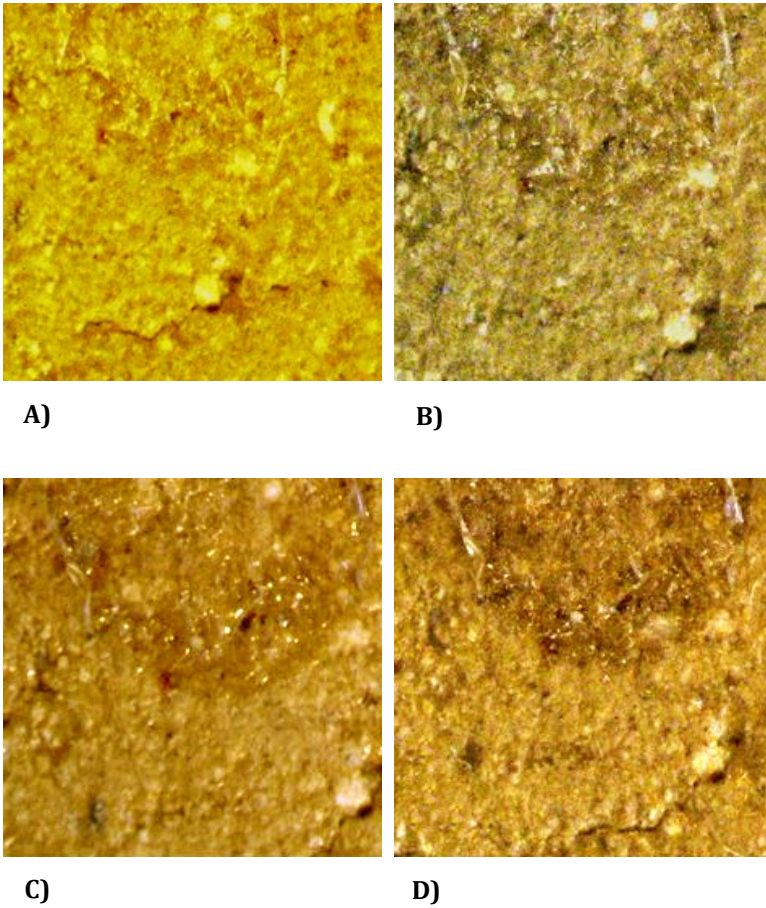


Figura 5.5.46.- Tableta *III-1-B2*. Inoculada con esporas de *Chaetomium globosum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

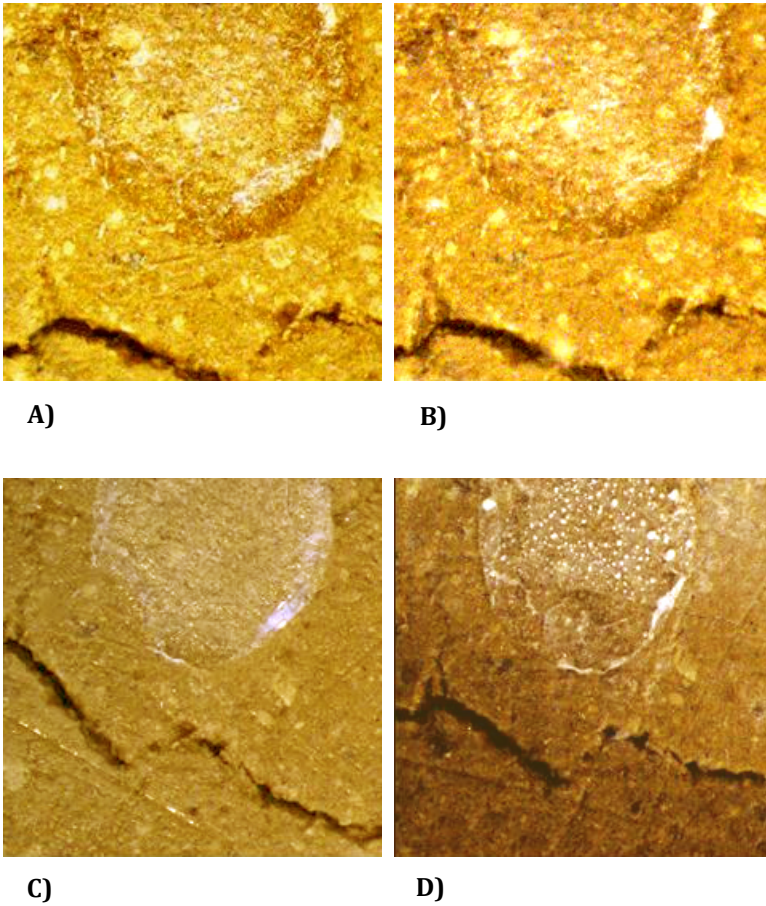


Figura 5.5.47.- Tableta *III-1-B2*. Inoculada con esporas de *Fusarium oxysporum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

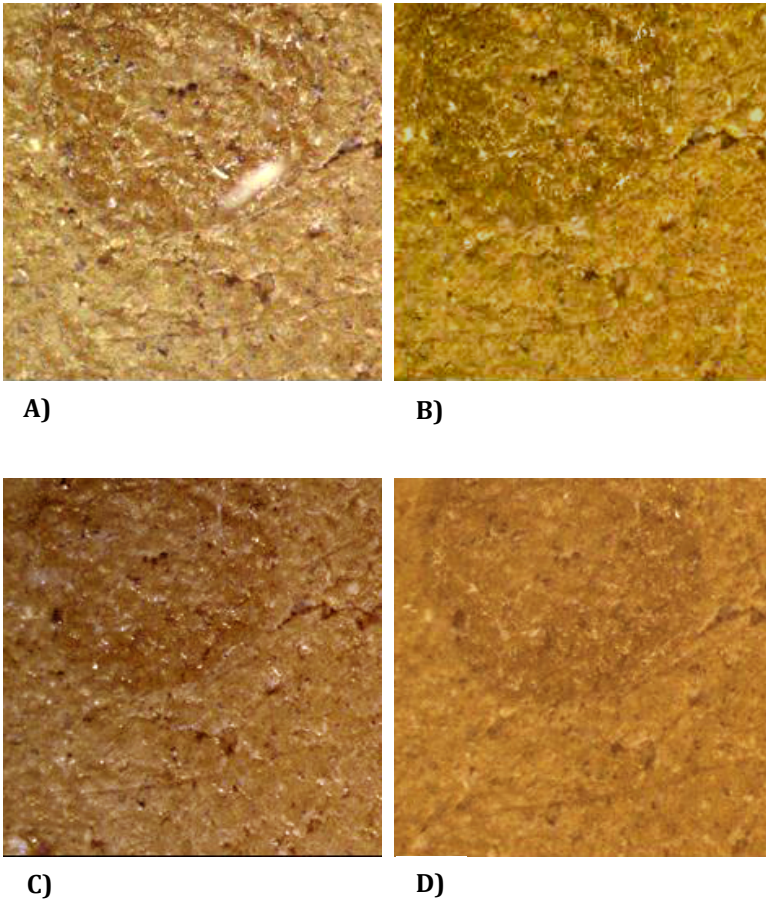


Figura 5.5.48.- Tableta *III-1-B2*. Inoculada con esporas de *Mucor rouxii*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

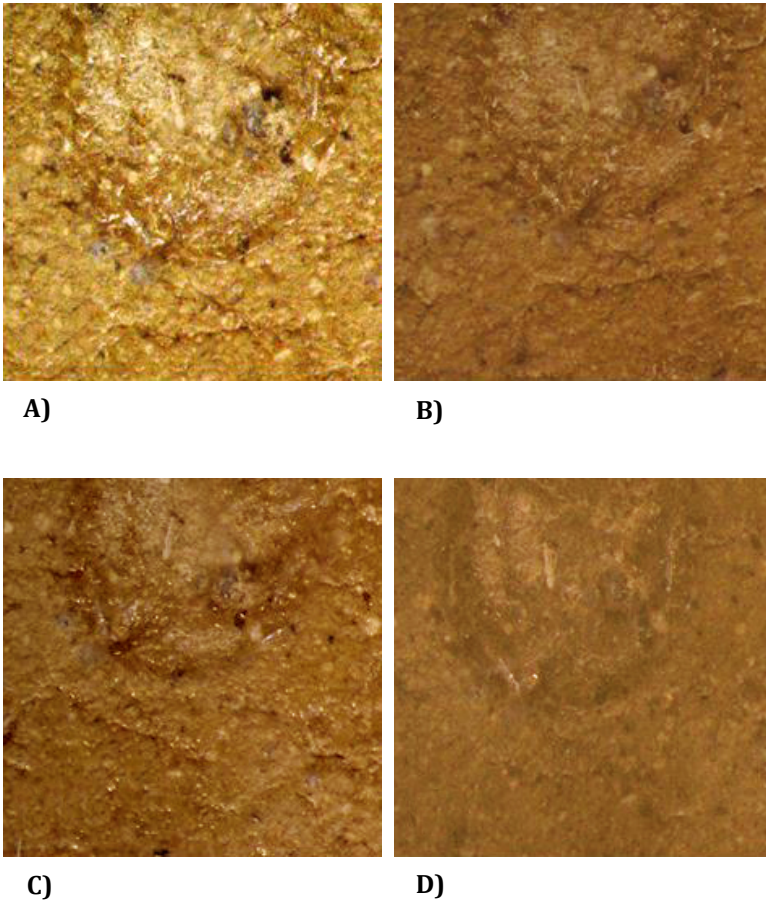


Figura 5.5.49.- Tableta *III-1-B2*. Inoculada con esporas de *Penicillium chrysogenum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

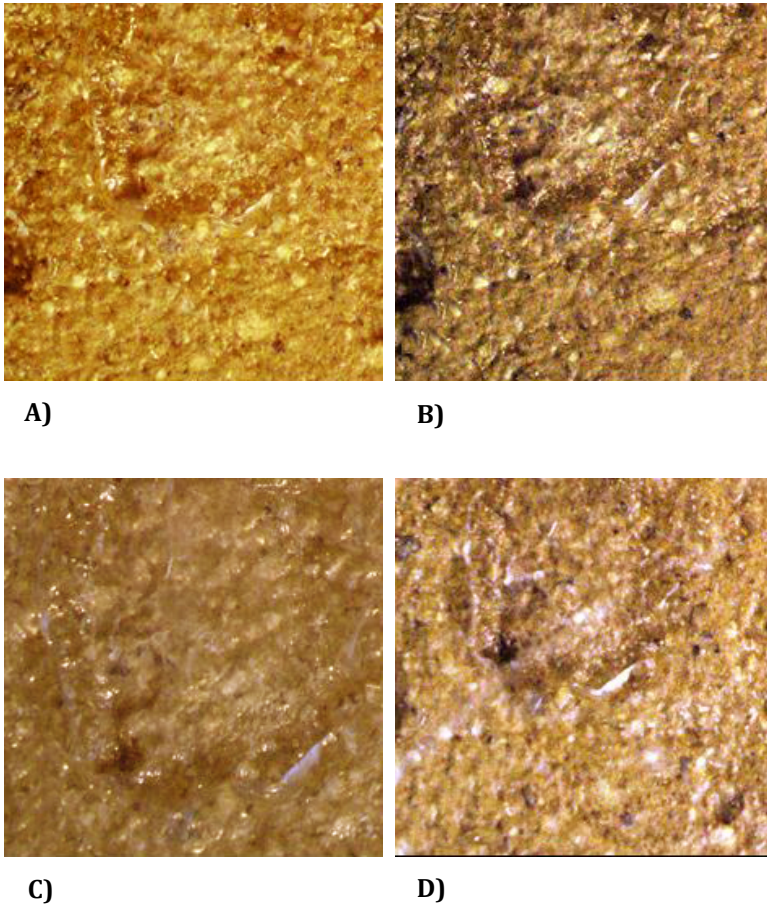


Figura 5.5.50.- Tableta *III-1-B2*. Inoculada con esporas de *Trichoderma pseudokoningii*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

Serie III-2: recreaciones de estratos de imprimación y preparatorios sobre soporte

Los resultados obtenidos en las probetas preparadas como recreaciones de estratos de imprimación y preparatorios se resumen en la Tabla 5. 5.10. Como se indica en la tabla, tampoco en este caso se ha observado germinación de esporas ni han aparecido micelios para ninguno de los microorganismos inoculados en ninguna de las recreaciones, ni en las consolidadas con el adhesivo/consolidante **B** a base de gelatina (Figura 5.5.51-5.5.56) ni en las consolidadas con la formulación **B2** (Figura 5.5.57-5.5.62), preparada con gelatina plastificada con glicerol modificado con citronela. Este resultado de nuevo puede ser atribuido a la presencia de aceite de tung tanto en la capa de imprimación como en la capa de preparación.

Tabla 5. 5.10.- Desarrollo de colonias de microorganismos en las recreaciones de capas preparatorias y de imprimación.

| Esporas de cepas inoculadas | Soporte: Policromía. adhesivo/consolidante | |
|-----------------------------------|--|----------|
| | III-2-B | III-2-B2 |
| <i>Aspergillus niger</i> | --- | --- |
| <i>Chaetomium globosum</i> | --- | --- |
| <i>Fusarium oxysporum</i> | --- | --- |
| <i>Mucor rouxii</i> | --- | --- |
| <i>Penicillium chrysogenum</i> | --- | --- |
| <i>Trichoderma pseudokoningii</i> | --- | --- |

---: sin presencia de colonias+ : escasa presencia de colonias; ++: moderada presencia de colonias; +++: abundante presencia de colonias.

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

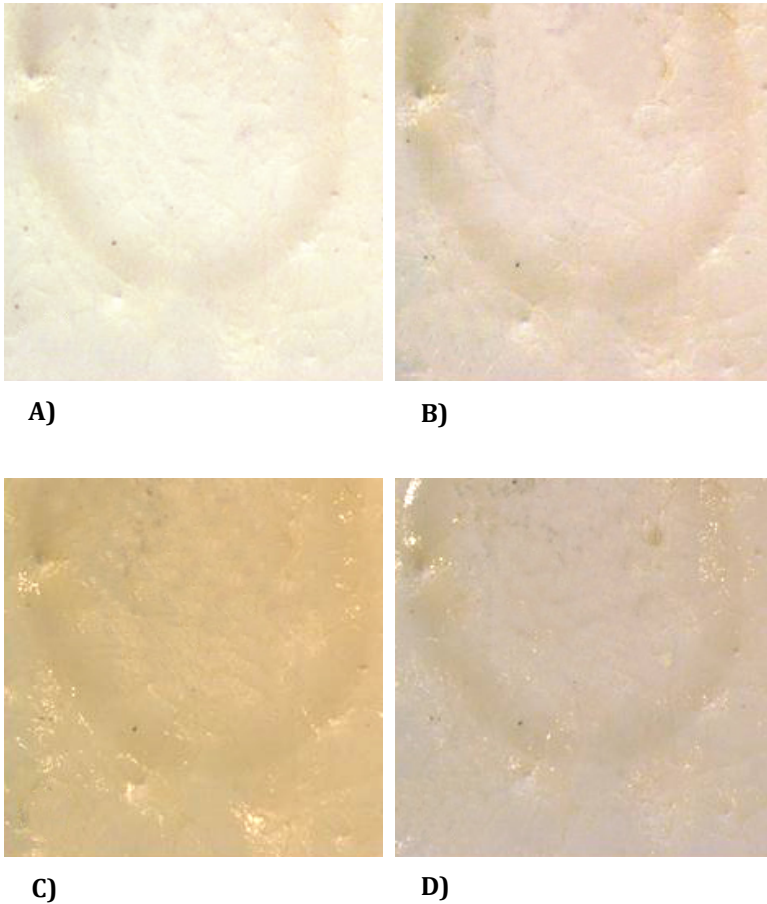


Figura 5.5.51.- Tableta **III-2-B**. Inoculada con esporas de *Aspergillus niger*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

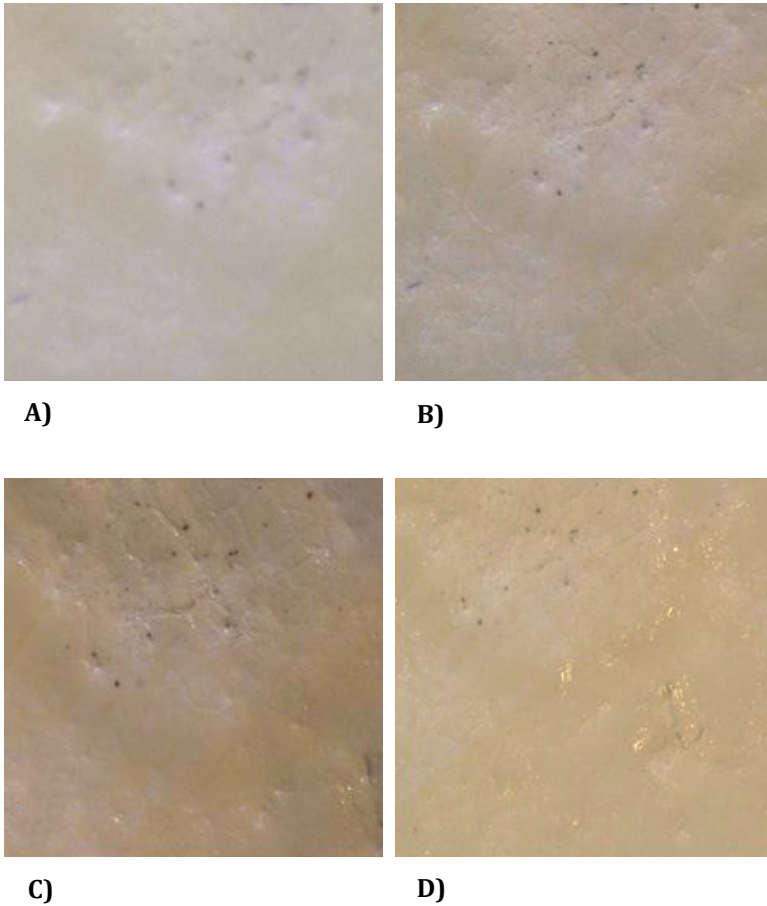


Figura 5.5.52.- Tableta *III-2-B*. Inoculada con esporas de *Chaetomium globosum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

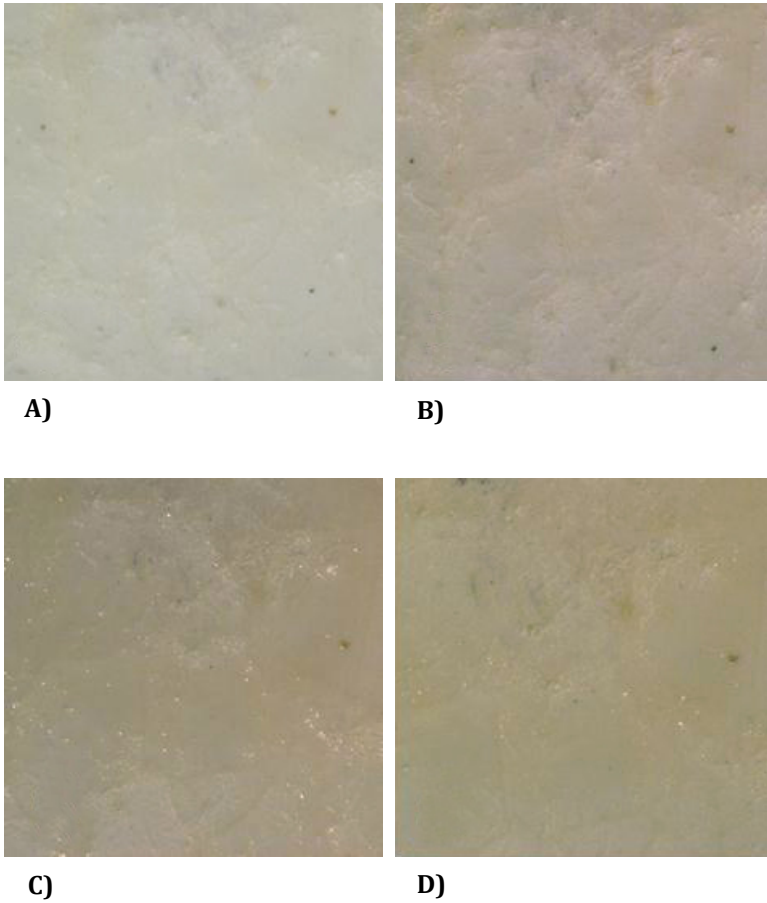


Figura 5.5.53.- Tableta *III-2-B*. Inoculada con esporas de *Fusarium oxysporum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

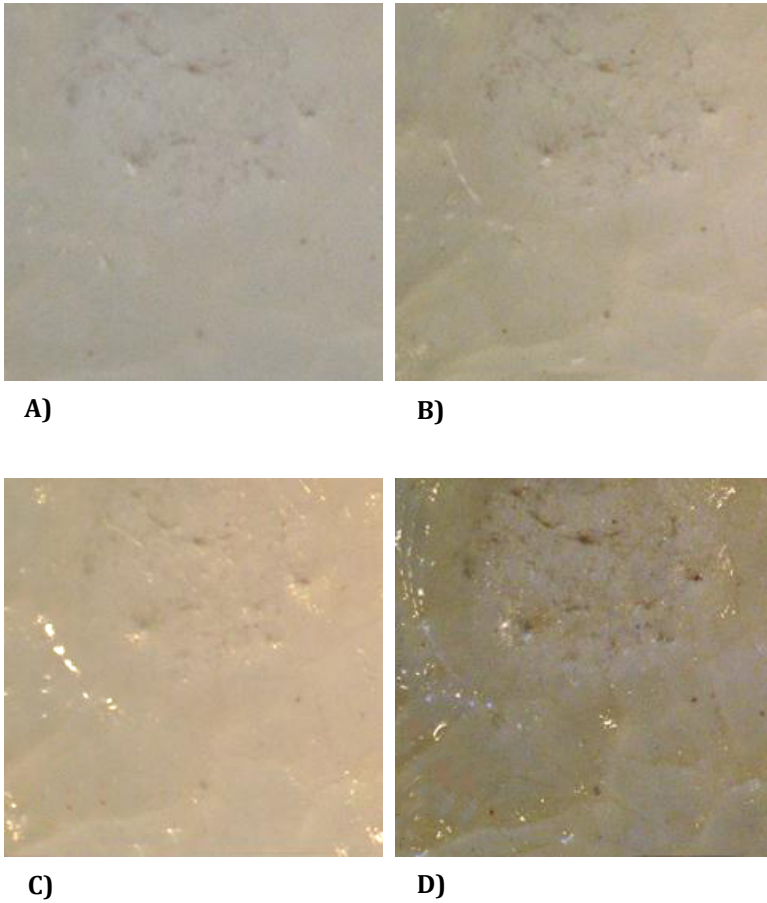


Figura 5.5.54.- Tableta *III-2-B*. Inoculada con esporas de *Mucor rouxii*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

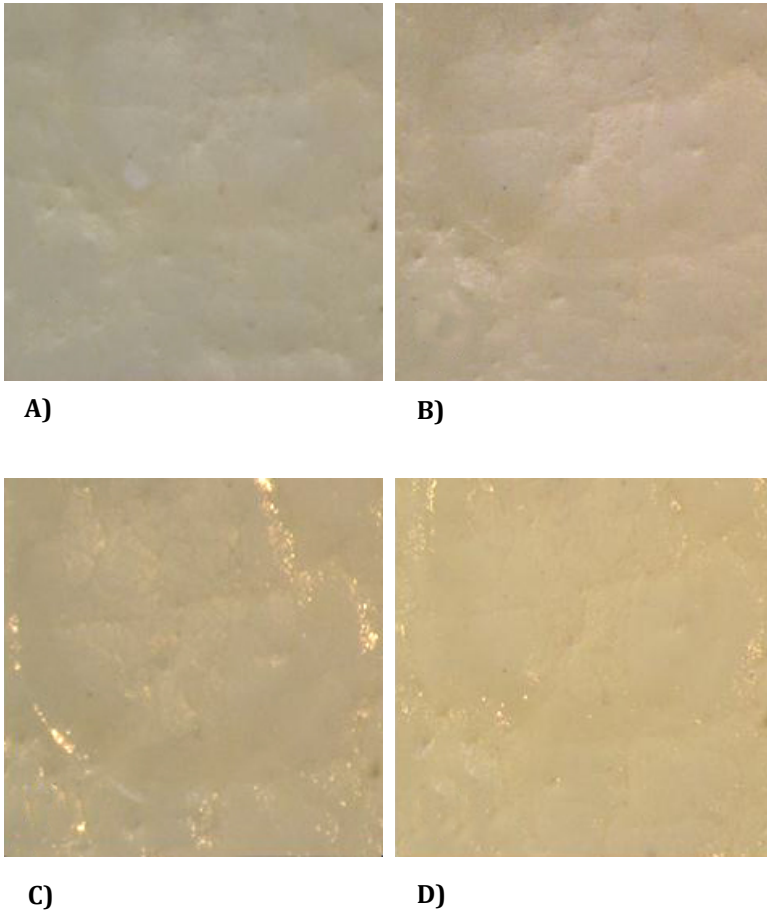


Figura 5.5.55.- Tableta *III-2-B*. Inoculada con esporas de *Penicillium chrysogenum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

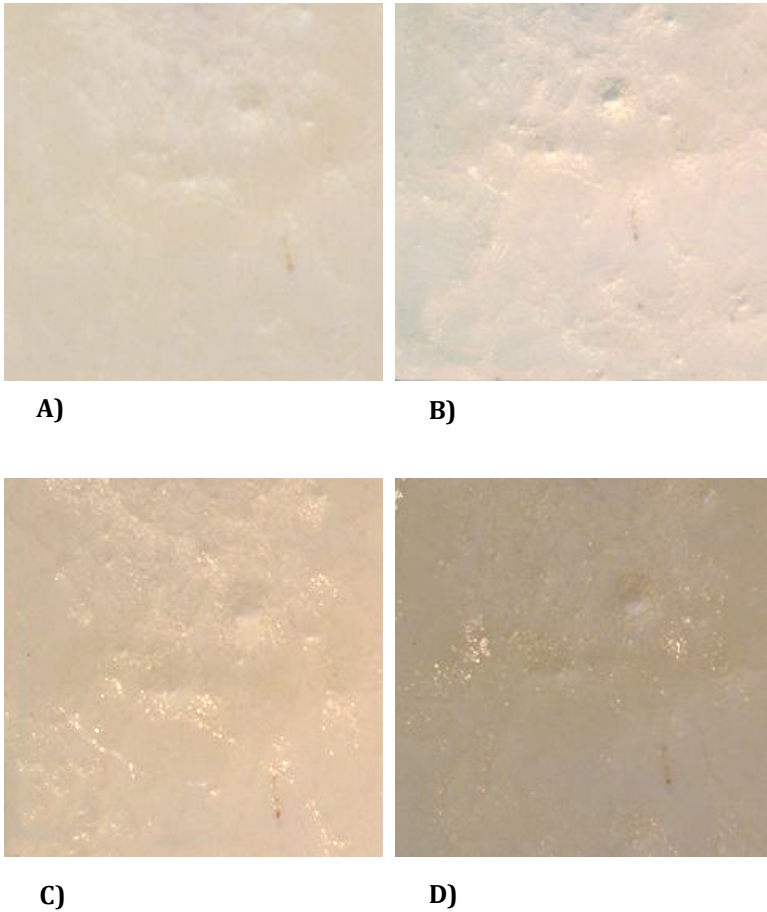


Figura 5.5.56.- Tableta *III-2-B*. Inoculada con esporas de *Trichoderma pseudokoningii*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

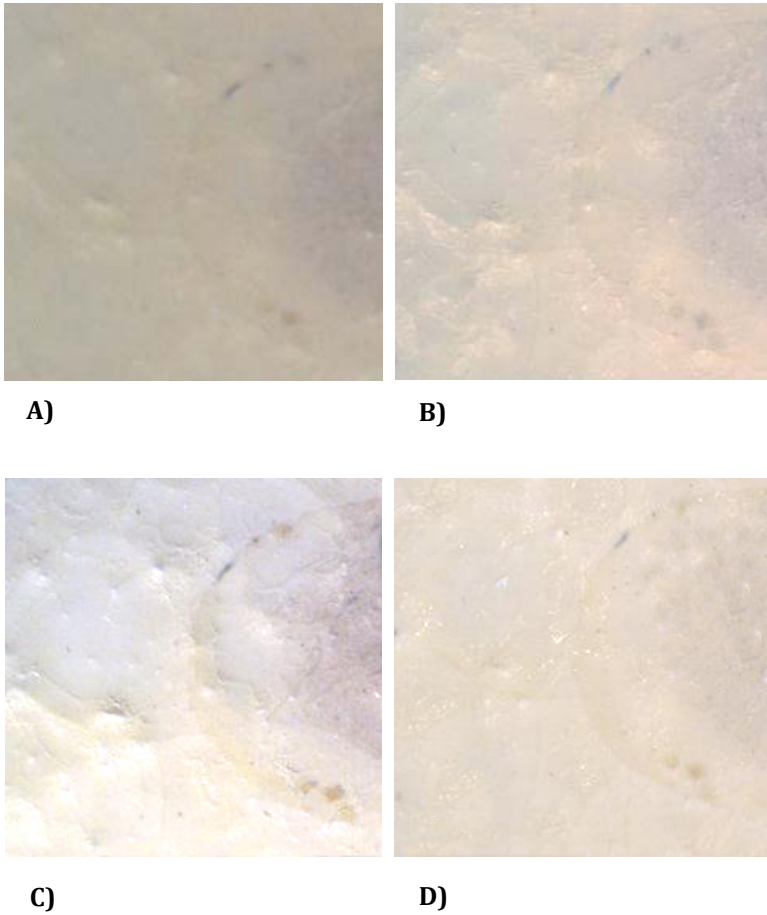


Figura 5.5.57.- Tableta *III-2-B2*. Inoculada con esporas de *Aspergillus niger*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

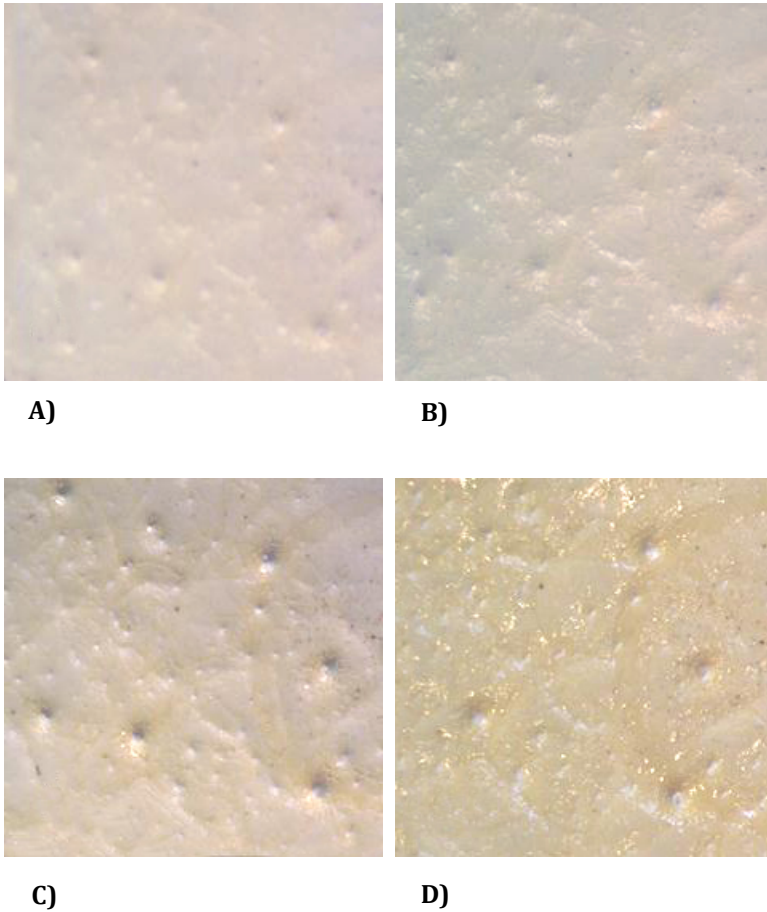


Figura 5.5.58.- Tableta *III-2-B2*. Inoculada con esporas de *Chaetomium globosum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

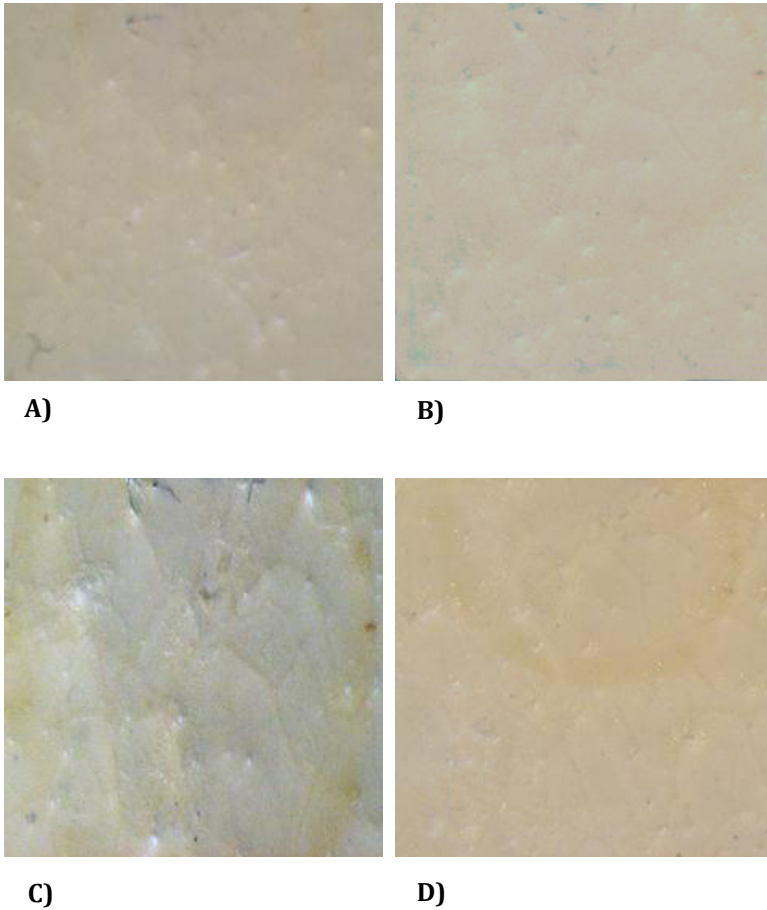


Figura 5.5.59.- Tableta *III-2-B2*. Inoculada con esporas de *Fusarium oxysporum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

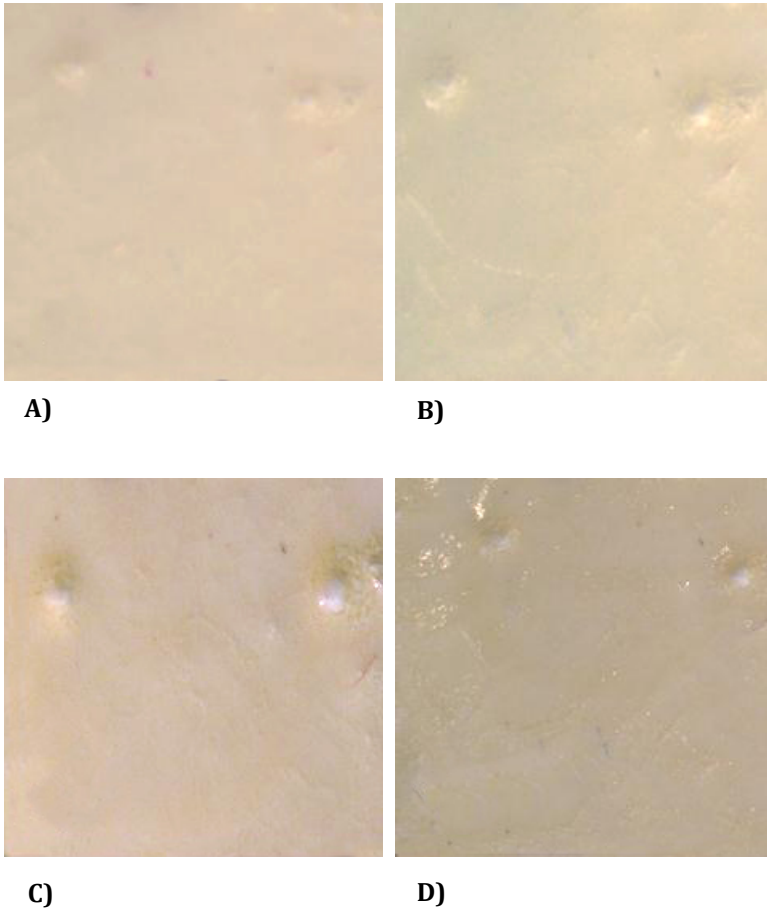


Figura 5.5.60.- Tableta *III-2-B2*. Inoculada con esporas de *Mucor rouxii*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

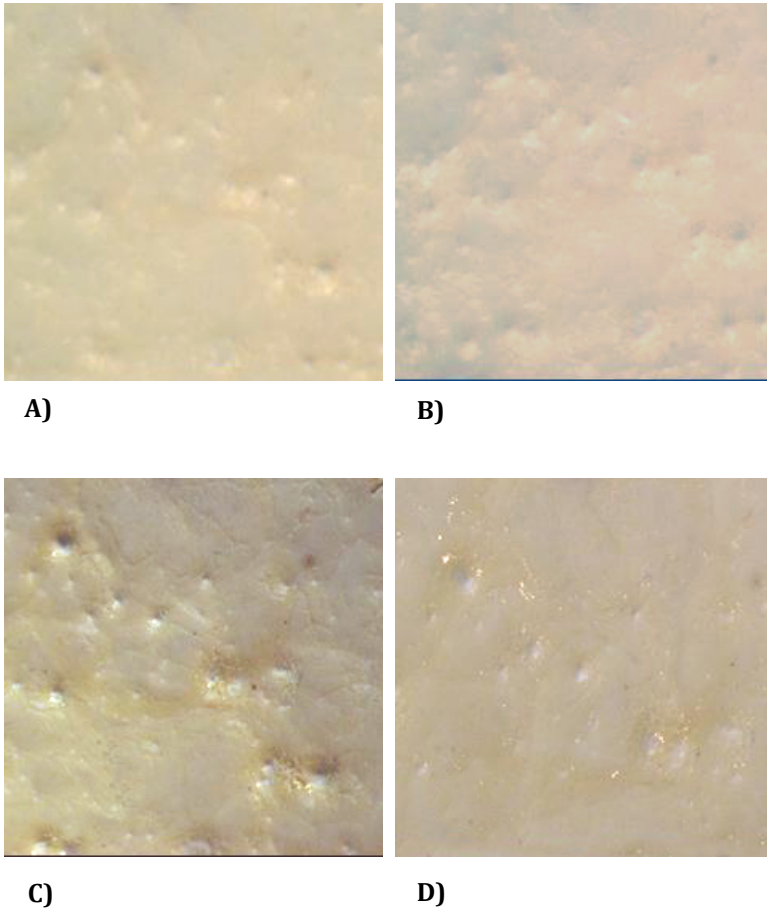


Figura 5.5.61.- Tableta III-2-B2. Inoculada con esporas de *Penicillium chrysogenum*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5. Evaluación De La Eficiencia del Tratamiento De Consolidación

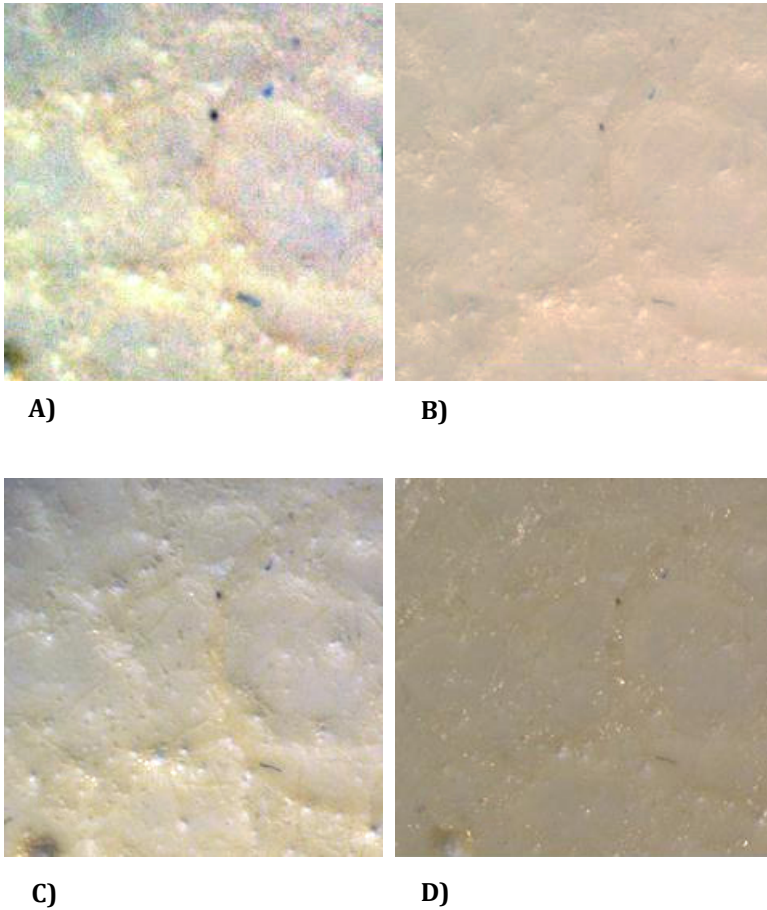


Figura 5.5.62.- Tableta *III-2-B2*. Inoculada con esporas de *Trichoderma pseudokoningii*. Observación a distintos tiempos de incubación: A) 7 días; B) 14 días; C) 21 días; D) 28 días. (X9)

5.5.4. Bibliografía

- ABRUSCI, C. M., D.; DEL AMO, A.; CORRALES, T.; CATALINA, F. 2006a. Fungi present in cinematographic films stored in Spanish archives. Biodegradation of photographic gelatine. *Recent Res. Devel. Microbiology*, 10, 77-95.
- ABRUSCI, C. M., D.; DEL AMO, A.; CORRALES, T.; CATALINA, F. 2006b. A viscometric study of the biodegradation of photographic gelatin by fungi isolated from cinematographic films. *Int Biodeterior Biodegradation*, 58, 142-149.
- ABRUSCI, C. M., D.; DEL AMO, A.; CORRALES, T.; CATALINA, F. 2007. A chemiluminescence study on degradation of gelatin. Biodegradation by bacteria and fungi isolated from cinematographic films. *Photochem Photobiol A*, 185, 188-197.
- ARANGUREN, M. I. G., J.F.; MOSIEWICKI, M.A. 2012. Biodegradation of a vegetable oil based polyurethane and wood flour composites. *Polymer Testing*, 31, 7-15.
- AYRANCI, E., & TUNC, S. 2001. The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films. *Food Chemistry*, 72, 231-236.
- BAKKALI, F. A., S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. 2008. Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 446-475.
- BILLERBECK, V. G. R., C. G.; BESSIÈRE, J.-M.; FONVIEILLE, J.-L. AND DARGENT, R. 2001. Effects of *Cymbopogon nardus* (L.) W. Watson essential oil on the growth and morphogenesis of *Aspergillus niger*. *Can. J. Microbiol.*, 47, 9-17.
- BOON J.J., S. PEULVÉ, O.F. VAN DEN BRINK, M.C. DUURSMA, AND D. RAINFORD 1997. Molecular aspects of mobile and stationary phases in ageing tempera and oil paint films. In: *Early Italian Paintings: Techniques and Analysis* (Eds. T.Bakkenist, R. Hoppenbrouwers and H. Dubois). Limburg Conservation Institute (SRAL), Maastricht, p. 35-56

- BURT, S. 2004. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International Journal of Food Microbiology* 94, 223-253.
- COSENTINO, S. T., C.I.G.; PISANO, B.; SATTA, M.; MASCIA, V.; ARZEDI, E.; PALMAS, F. 1999. In vitro antimicrobial activity and chemical composition of Sardinian Thymus essential oils. *Letters in Applied Microbiology*, 29, 130-135.
- CUQ, B. G., N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. 1997. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affect by hydrophilic plasticizer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 622-626.
- DAFERERA, D. J. Z., B.N.; POLISSIOU, M.G. 2000. GC-MS analysis of essential oils from some Greek aromatic plants and their fungitoxicity on *Penicillium digitatum*. . *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 2576-2581.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. L., Y.; OSETE-CORTINA, L.; MARTÍN-REY, S. 2014. Influence of plasticizer and biocide on the functional properties of gelatin-based adhesives used in painting consolidation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1-22.
- FANG, S. Z., H.; ZHANG, B.; LI, G. 2013. A study of Tung-oil-lime putty—A traditional lime based mortar. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 48, 224-230.
- FANG, S. Z., H.; ZHANG, B.; WEIA, G.; LI, G.; ZHOU, Y. 2012. A study of the Chinese organic-inorganic hybrid sealing material used in “Huaguang No.1” ancient wooden ship. *Thermochimica Acta*, 551, 20-26.
- FLEMMING, H.-C. 1998. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. *Polym Degrad Stabil*, 59, 309-315.
- HUMAR, M. Y. L., B. 2013. Efficacy of linseed- and tung-oil-treated wood against wood-decay fungus and water uptake. *Int. Biodeter. Biodegrad*, 85, 223-227.
- IPEK, E. Z., H.; OKAY, S.; TUYLU, B.A.; KURKCUOGLU, M.; HUSNU CAN BASER, K. 2005. Genotoxicity and antigenotoxicity of *Origanum*

oil and carvacrol evaluated by Ames Salmonella/microsomal test. *Food Chem*, 93, 551-556.

KALEMBA, D. A. K., A. 2003. Antibacterial and Antifungal Properties of Essential Oils *Current Medicinal Chemistry*, 10, 813-829.

KAMIŃSKA, A. S., A. 1996. Effect of UV radiation on the infrared spectra of collagen. *Polym. Degrad. Stab.*, 51, 19-26.

KARPOWICZ, A. 1981. Ageing and deterioration of proteinaceous media. *Stud Conserv.*, 26, 153-160.

KIM, J. M., M.R.; WEI, C.I. 1995a. Antibacterial activity of some essential oil components against five foodborne pathogens. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 2839- 2845.

KOELSCH, C. M., & LAMBUZA, T. P. 1992. Functional, physical and morphological properties of methyl cellulose and fatty acid-based edible barriers. *Lebensmittel-Wissenschaft and Technologies*, 25, 404-411.

LAZARI, M. C., O. 1999. Drying and oxidative degradation of linseed oil. . *Polym. Degrad. Stab.*, 65, 303-313.

LIMA, E. O. G., O.F.; GIESBRECHT, A.M.; PAULO, M.Q. 1993. In vitro antifungal activity of essential oils obtained from plants against dermatophytes. *Mycoses*, 36, 333-336.

MALLEGOL, J. G., J.L.; LEMAIRE, J. 1999. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints" I. Spectroscopic analysis of curing drying oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76, 967-976.

MARINO, M. B., C.; COMI, G. 2001. Impedance measurements to study the antimicrobial activity of essential oils from Lamiacea and Compositae. *International Journal of Food Microbiology*, 67, 187-195.

MECKLENBURG, M. F. T., C. S.; VICENZI, E. P. 2013. The Influence of Pigments and Ion Migration on the Durability of Drying Oil and Alkyd Paints. In: MECKLENBURG, M. F. C., A. E.; KOESTLER, R. J. (ed.) *New Insights into the Cleaning of Paintings-Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference Universidad Politécnic de Valencia and Museum Conservation Institute*. Washington D.C.: Smithsonian Institution Scholarly Press.

- MISHRA, A. K. A. D., N.K. 1994. Evaluation of some essential oils for their toxicity against fungi causing deterioration of stored food commodities. *Appl. Environ. Microbiol*, 60, 1001- 1005.
- MUIZEBELT, W. J. D., J.J.; NIELEN, M.W.F.; HUSSEM, J.B.; BIEMOND, M.E.F.; KLAASEN, R.P.; ZABEL, K.H. 1996. Oxidative cross-linking of unsaturated fatty acids studied with mass spectrometry. *J. Mass Spectrom*, 31, 545-554.
- PICKETT, M. J. G., J.R.; HARVEY, S.M. 1991. Test for detecting degradation of gelatine: comparison of five methods. *Journal of Clinical Microbiology* 29, 2322-2325.
- SOTHORNVIT, R., & KROCHTA, J. M. 2000. Water vapor permeability and solubility of films from hydrolyzed whey protein. *Journal of Food Science*, 65, 700-703.
- SOUZA, E. L. L., E. O.; LUNA FREIRE, K. R. AND SOUSA, C. P. 2005. Inhibitory Action of Some Essential Oils and Phytochemicals on the Growth of Various Moulds Isolated From Foods. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48, 245-250.
- THOROSKI, J. B., G.; BILIADERIS, C. 1989. Eugenol induced inhibition of extracellular enzyme production by *Bacillus cereus*. *Journal of Food Protection*, 52, 399- 403.
- TUMOSA, C. S. M., M. F. 2013. Oil Paints: The Chemistry of Drying Oils and the Potential for Solvent Disruption. *Smithsonian Contribution to Museum Conservation*. Smithsonian Institution Scholarly Press.
- VAN DEN BRINK, J. V. D. B., KL.; BOON, JJ 1999. Chemical changes in curing and ageing oil paints. In: BRIDGLAND, J. (ed.) *Preprints of the 12th Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation*. Lyon: James & Jamens (Science Publishers) Ltd, London.
- WEBB, J. S. N., M.; EASTWOOD, I. M.; GREENHALGH, M.; ROBSON, G. D.; HANDLEY, P. S. 2000. Fungal Colonization and Biodeterioration of Plasticized Polyvinyl Chloride. *Appl Environ Microbiol*, 66, 3194-3200.
- WEXLER, H. 1964. Polymerization of drying oils. *Chem. Rew*, 64, 591-611.

YANG, L., & PAULSON, A. T. 2000. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. *International Food Research Journal*, 33, 571-578.

5.6. ENSAYO DE CONSOLIDACIÓN *IN SITU*

5.6.1. Introducción

Después de haber evaluado las propiedades físico-mecánicas y la estabilidad de las formulaciones de adhesivo/consolidante que se han desarrollado en el presente proyecto de tesis doctoral y tras la realización de ensayos de consolidación, adherencia y de eficiencia biocida en recreaciones simulando películas pictóricas y preparaciones, y con el propósito de valorar la eficiencia del adhesivo/consolidante desarrollado de forma más fiable, se han efectuado una serie de ensayos *in situ* en las policromías originales del templo Longshan de Lukang. Las formulaciones ensayadas han sido aquellas que han proporcionado los mejores resultados en todo el conjunto de ensayos de laboratorio realizados previamente, esto es, la formulación **A1** como consolidante de estratos de policromía y la formulación **B1** como consolidante de zonas con grave pérdida de cohesión y como adhesivo para fijar las policromías desprendidas del soporte o las capas pictóricas separadas de la preparación.

Para efectuar esta serie de ensayos se ha escogido la puerta de la Entrada Principal (*Wu Men*) situada en el extremo izquierdo del templo y una de las columnas del Palacio Principal por tratarse de las zonas que presentaban mayores daños de desprendimiento de capas pictóricas (ver sección 5.2).

En esta zona se han realizado consolidaciones con las formulaciones desarrolladas (ver Figuras 5.6.1 y 5.6.2) las cuales se han dejado secar durante un año. En este momento se procedieron a la extracción de micromuestras para su examen mediante diferentes técnicas de microscopía cuyos resultados se exponen seguidamente. No obstante, está previsto efectuar una segunda serie de ensayos de control al cabo de dos años. Esta segunda serie de resultados completará el programa analítico planificado.

5.6.2. Materiales y Métodos

5.6.1.1. Instrumentación

Microscopia óptica

Las micro-muestras extraídas de las zonas de policromía han sido examinadas mediante un microscopio óptico de la marca Leica modelo DMR2500 con sistema de iluminación incidente/transmitida y un sistema de polarización de luz.

Microscopía de fuerza atómica-Nanoindentación (AFM)

El estudio del comportamiento mecánico de las policromías originales tras la aplicación de los adhesivo/consolidante se realizó con el equipamiento descrito en la sección 5.3.2.2: el módulo de Young (E) de las muestras se obtuvo en modo de contacto (*contact mode*). La topografía se determina deslizando la punta sobre la superficie en un disco Safire y midiendo el pico de fuerza con una punta Scan Asyst ® ($k=3\text{N/m}$) en el rango de $5 < 500$ MPa, montada en un brazo (Bruker® *tapping mode etched silicon probes, Veeco Methodology group*). La experiencia se lleva a cabo a una temperatura constante de 23°C . El radio de la punta se calculó mediante un método indirecto utilizando la muestra de poliestireno. El calibrado del módulo de Young (E) proporciona un valor de $2,7$ GPa. Las imágenes poseen tamaños de digitalización de $(1 \times 1) \mu\text{m}$ o $(5 \times 5) \mu\text{m}$, constan de 256 líneas de píxeles, y se obtiene a una velocidad de barrido de $0,3$ Hz. Además de recoger datos de la topografía, también se recogieron los datos de las propiedades superficiales tales como la adhesión y el módulo de Young. Los valores del módulo de Young son recogidos automáticamente por el instrumento para cada píxel de la imagen de acuerdo con el método de Oliver-Pharr.

Procedimiento operativo

Las formulaciones **A1** y **B1** de adhesivo/consolidante, seleccionadas como más idóneas a partir del conjunto de ensayos

efectuados en el laboratorio, fueron aplicadas sobre las policromías originales, con la ayuda de un pincel, en la zona de la puerta extrema izquierda de la entrada principal (*Wu Men*) (Figura 5.6.1) y de una de las columnas del Palacio Principal (Figura 5.6.2). Ambas formulaciones **A1** y **B1** se aplicaron en las áreas de las policromías donde la capa pictórica azul ha sido parcialmente separada de la capa de preparación. Se ha seleccionado la zona pintada con azul ultramar para llevar a cabo este ensayo de consolidación *in situ* por ser la más dañada. También se han practicado consolidaciones de los estratos de preparación.

El tratamiento llevado a cabo se dejó actuar durante un año transcurrido el cual se tomaron micromuestras para provocar el mínimo daño al monumento. Estas muestras fueron examinadas mediante microscopio óptico y de fuerza atómica para el estudio de su comportamiento mecánico. La relación de muestras extraídas se resume en la Tabla 5.6.1.



Figura 5.6.1.- Las formulaciones adhesivo/consolidante **A1** y **B1** aplicadas sobre las policromías en la zona de la puerta de la Entrada Principal (Wu Men)



Figura 5.6.2.- Formulaciones adhesivo/consolidante **A1** y **B1** aplicadas sobre las policromías de una de las columnas del Palacio Principal.

Tabla 5.6.1.- Descripción de las muestras extraídas de la puerta y la columna del templo Longshan, Lukang.

| Punto de muestreo | Referencia | Capa (composición) | Adhesivo/Consolidante |
|--------------------------------------|-------------------|--|------------------------------|
| Puerta (Acceso principal) | <i>PS</i> | Capa Pictórica (azul ultramar + aceite de tung) | sin consolidar |
| | <i>PI</i> | Capa Preparación (creta + sangre + aceite de tung) | sin consolidar |
| | <i>PS-A1</i> | Capa Pictórica (azul ultramar + aceite de tung) | A1 |
| | <i>PI-A1</i> | Capa Preparación (creta + sangre + aceite de tung) | A1 |
| | <i>PS-B1</i> | Capa Pictórica (azul ultramar + aceite de tung) | B1 |
| | <i>PI-B1</i> | Capa Preparación (creta + sangre + aceite de tung) | B1 |
| Columna (Palacio principal) | <i>CS</i> | Capa Pictórica (azul ultramar + aceite de tung) | sin consolidar |
| | <i>CI</i> | Capa Preparación (tierra roja + sangre + aceite de tung) | sin consolidar |
| | <i>CS-A1</i> | Capa Pictórica (azul ultramar + aceite de tung) | A1 |
| | <i>CI-A1</i> | Capa Preparación (tierra roja + sangre + aceite de tung) | A1 |
| | <i>CS-B1</i> | Capa Pictórica (azul ultramar + aceite de tung) | B1 |
| | <i>CI-B1</i> | Capa Preparación (tierra roja + sangre + aceite de tung) | B1 |

5.6.2. Resultado y discusión

5.6.2.1. Microscopía óptica

En las Figuras 5.6.3-5.6.12 se presenta la imagen de las micromuestras extraídas de la policromía de la Puerta y de la Columna, antes de la intervención (Figura 5.6.3 y Figura 5.6.4), 24 horas después de la intervención (Figuras 5.6.5-5.6.8) y un año después de la intervención (Figuras 5.6.9-5.6.12).

Comparando las imágenes antes y tras 24 horas de la aplicación del adhesivo/consolidante, se ha observado la aparición de un ligero brillo en alguna zona de la superficie. Este resultado coincide con el estudio de Du (2010) sobre la consolidación de las pinturas murales del Templo Dazhao en Inner, Mongolia. En su estudio, indicó que el tratamiento de la superficie con la solución de gelatina produce un brillo en algunas zonas, principalmente en el blanco y gris y un poco en el rojo. Pese a ello, el color del pigmento no se vio afectado y el aspecto visual general de las pinturas fue satisfactorio.

Por otra parte, en las micromuestras extraídas un año después, se ha observado una disminución del brillo (Figuras 5.6.9-5.6.12).

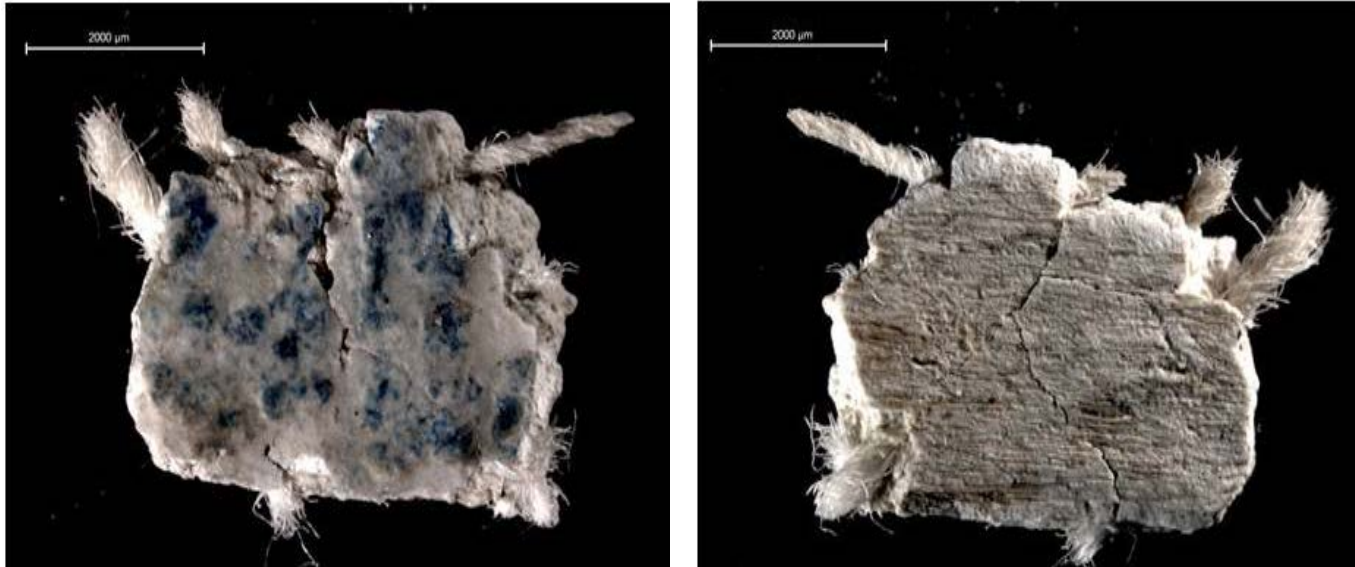


Figura 5.6.3.- Micromuestra extraída de la puerta de la Entrada Principal antes de ser consolidada. Imagen izquierda capa pictórica (escala 2000 µm). Imagen derecha capa de preparación (escala 2000 µm).

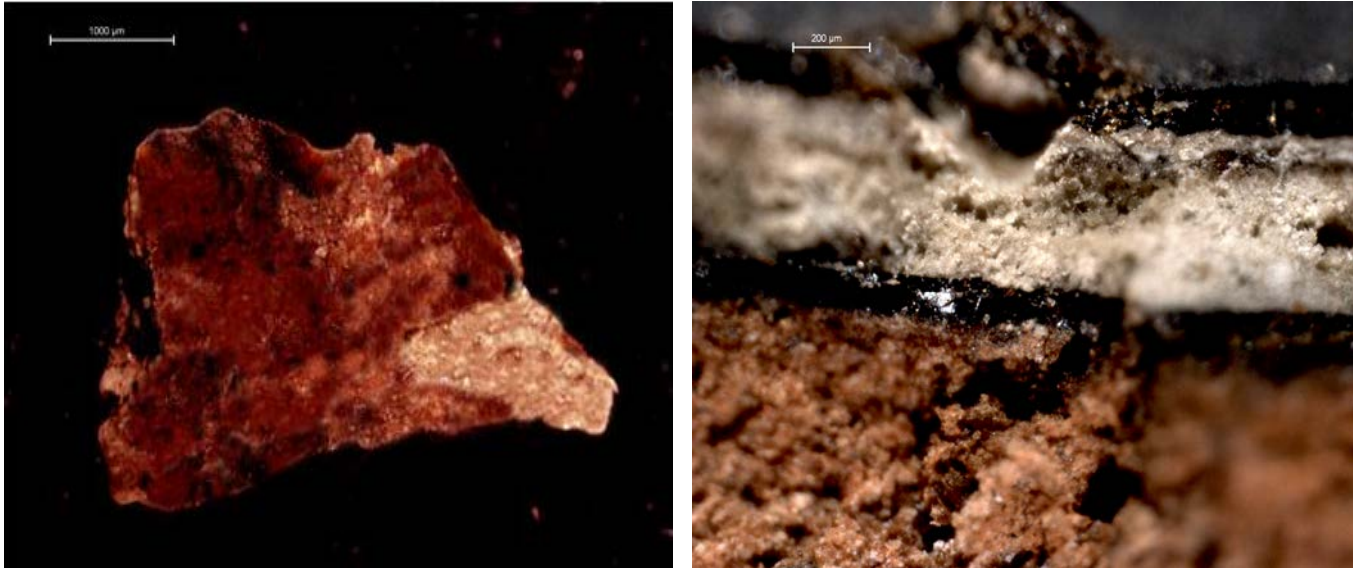


Figura 5.6.4.- Micromuestra extraída de la puerta de la columna del Palacio Principal antes de ser consolidada. Imagen izquierda capa pictórica (escala 1000 μm). Imagen derecha capa de preparación (escala 200 μm).

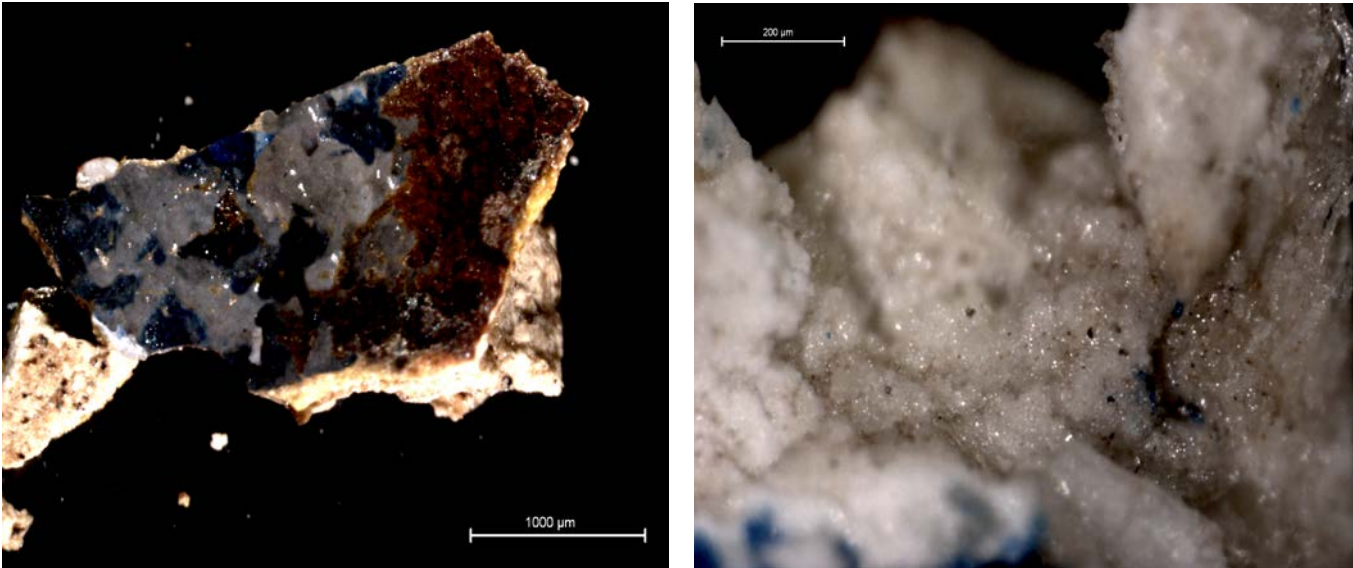


Figura 5.6.5.- Micromuestra extraída de la puerta de la Entrada Principal 24h después de ser consolidada con la formulación **A1**. Imagen izquierda capa pictórica (escala 1000 μm). Imagen derecha capa de preparación (escala 200 μm).

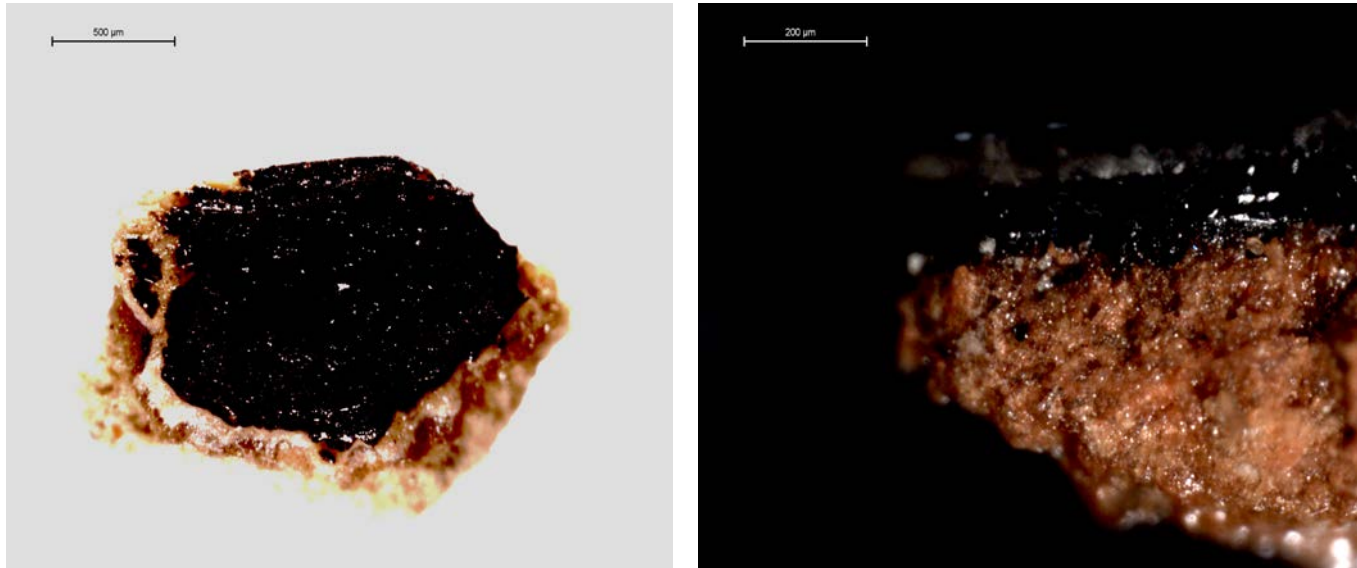


Figura 5.6.6.- Micromuestra extraída de la puerta de la columna del Palacio Principal 24h después de ser consolidada con la formulación **A1**. Imagen izquierda capa pictórica (escala 500 μm). Imagen derecha capa de preparación (escala 200 μm).

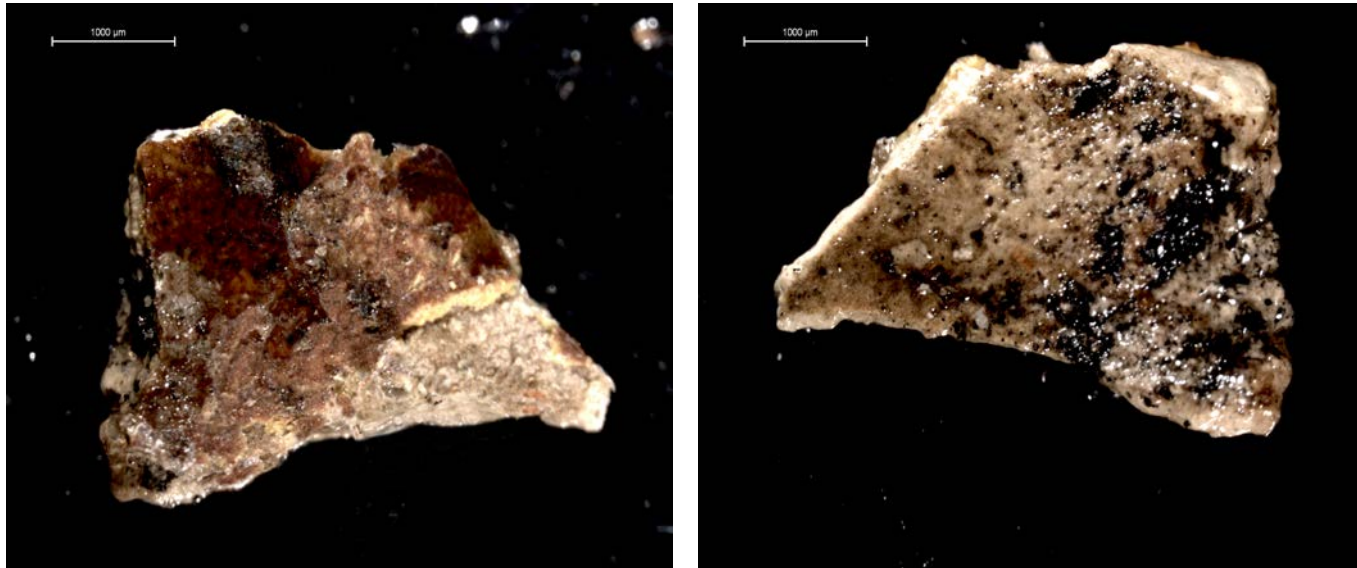


Figura 5.6.7.- Micromuestra extraída de la puerta de la Entrada Principal 24h después de ser consolidada con la formulación **B1**. Imagen izquierda capa pictórica (escala 1000 μm). Imagen derecha capa de preparación (escala 1000 μm).

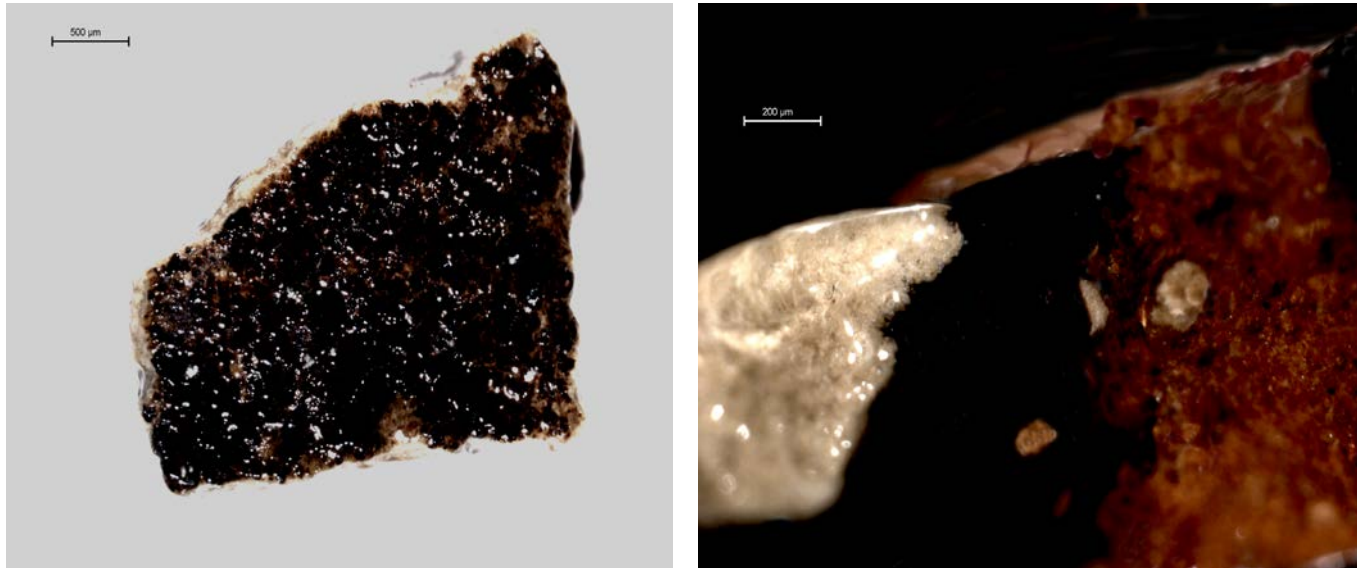


Figura 5.6.8.- Micromuestra extraída de la puerta de la columna del Palacio Principal 24h después de ser consolidada con la formulación **B1**. Imagen izquierda capa pictórica (escala 500 μm). Imagen derecha capa de preparación (escala 200 μm).

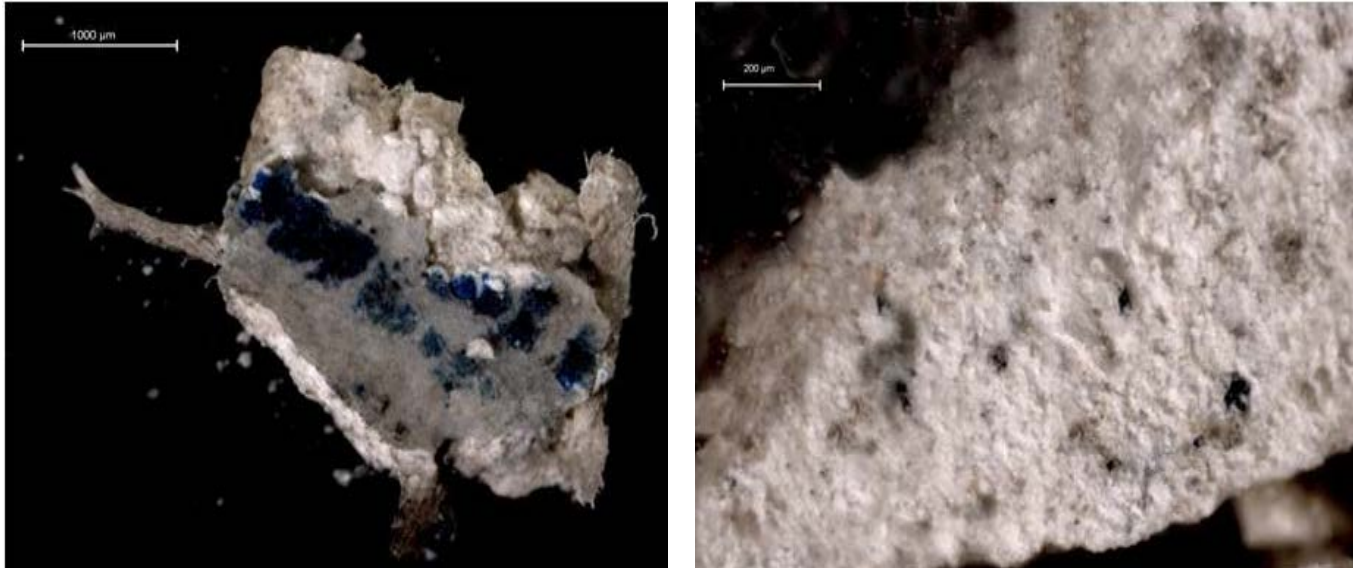


Figura 5.6.9.- Micromuestra extraída de la puerta de la Entrada Principal 1 año después de ser consolidada con la formulación **A1**. Imagen izquierda, muestra **PS-A1** capa pictórica (escala 1000 µm). Imagen derecha, muestra **PI-A1** capa de preparación (escala 200 µm).

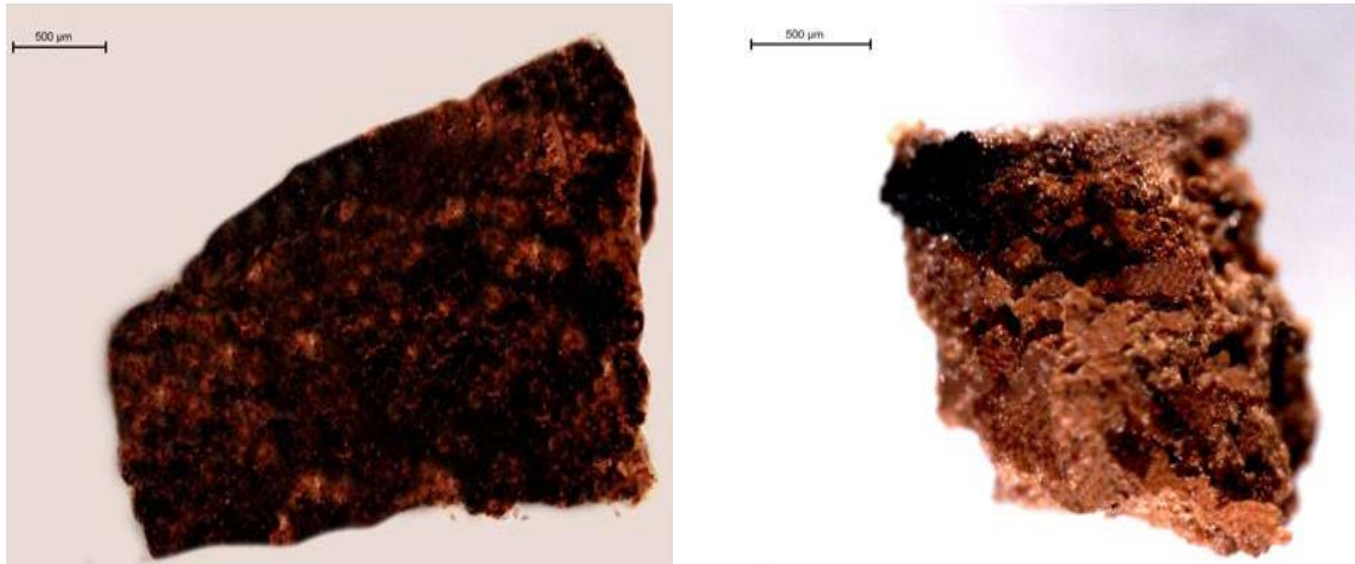


Figura 5.6.10.- Micromuestra extraída de la puerta de la la columna del Palacio Principal 1 año después de ser consolidada con la formulación **A1**. Imagen izquierda, muestra **CS-A1** capa pictórica (escala 500 µm). Imagen derecha, muestra **CI-A1** capa de preparación (escala 500 µm).

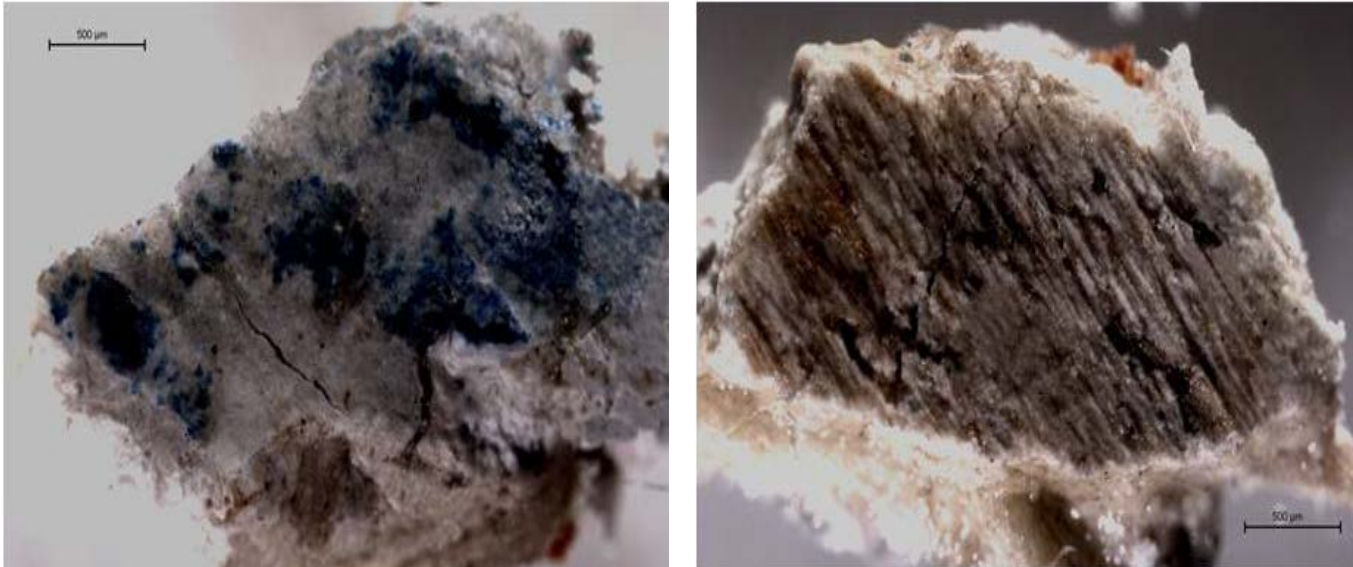


Figura 5.6.11.- Micromuestra extraída de la puerta de la Entrada Principal 1 año después de ser consolidada con la formulación **B1**. Imagen izquierda, muestra **PS-B1** capa pictórica (escala 500 µm). Imagen derecha, muestra **PI-B1** capa de preparación (escala 500 µm).

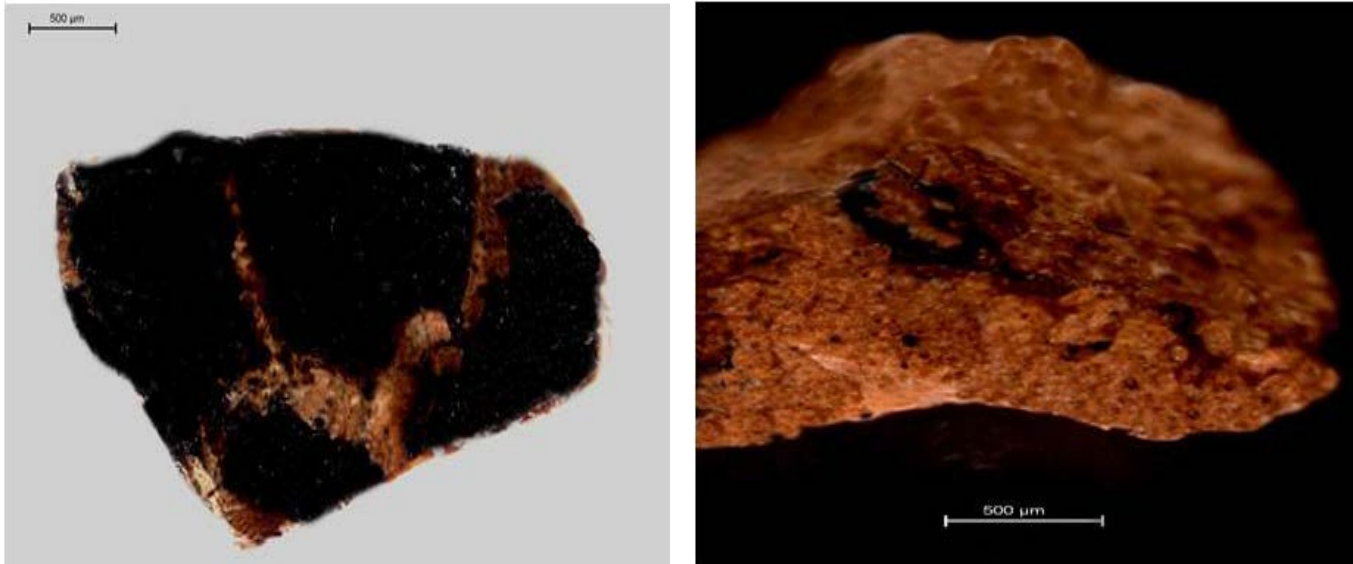


Figura 5.6.12.- Micromuestra extraída de la puerta de la la columna del Palacio Principal 1 año después de ser consolidada con la formulación **B1**. Imagen izquierda, muestra **CS-B1** capa pictórica (escala 500 µm). Imagen derecha, muestra **CI-B1** capa de preparación (escala 500 µm).

5.6.2.2. Microscopia de fuerza atómica-nanoindentación

Los resultados obtenidos mediante la microscopía de fuerza atómica-nanoindentación (AFM) se muestran en la Tabla 5.6.2 donde se indican los valores promedio y la desviación estándar del módulo elástico reducido (REM).

Como se puede observar, los valores de E obtenidos por AFM-nanoindentación en las muestras de las policromías son más elevados que los valores proporcionados por los ensayos mecánicos practicados en las recreaciones de películas pictóricas preparadas en el laboratorio. Estos valores más altos se asocian al aumento de rigidez debido al envejecimiento natural de las policromías, tal como ha sido reportado en el estudio de Mecklenburg *et al.* (2013).

Los datos mostrados en la Tabla 5.6.2 indican que tanto en la puerta como en la columna, las capas pictóricas elaboradas con aceite de tung son más rígidas que las capas de preparación elaboradas con la creta (en la puerta) o el pigmento rojo de tierra (en la columna) mezclando con la sangre y aceite de tung.

La comparación de los valores de E obtenidos en las muestras de la puerta y la columna del templo, antes y después del tratamiento de consolidación indica que la aplicación del adhesivo/consolidante, tanto la formulación **A1** como la **B1**, producen una notable disminución en el valor de E de las policromías consolidadas, con independencia de su composición, lo cual hace que las policromías se vuelvan menos rígidas y más flexibles.

Cabe destacar que la formulación **A1** es ligeramente más eficaz para mejorar las propiedades mecánicas de la capa pictórica al óleo ($\Delta E = 1,230$ MPa, puerta y 1,250 MPa, columna), mientras que la formulación **B1**, con un mayor contenido en plastificante, es más efectiva en la capa de preparación aglutinada con sangre ($\Delta E = 580$ MPa, puerta y 770 MPa, columna). Esto, probablemente, se debe a la similitud entre la sangre utilizada como aglutinante y la gelatina, lo que favorece la mejor incorporación del agente consolidante y la mayor migración del plastificante en la capa, mientras que la

formulación **A1** es más eficiente en la consolidación de la película pictórica.

Podemos, por tanto, llegar a la conclusión de que esta técnica micro-invasiva nos proporciona información muy fiable sobre la eficiencia del tratamiento de adhesión/consolidación y sobre los cambios en las propiedades mecánicas que induce en las policromías del templo Longshan de Lukang.

Tabla 5.6.2.- Valor medio y la desviación estándar del módulo elástico reducido (REM) obtenido por nanoindentación-AFM.

| Referencia | REM (MPa) |
|---------------------|-------------------|
| <i>PS</i> | 2100 ± 100 |
| <i>PI</i> | 1180 ± 80 |
| <i>PS-A1</i> | 870 ± 20 |
| <i>PI-A1</i> | 800 ± 150 |
| <i>PS-B1</i> | 1000 ± 100 |
| <i>PI-B1</i> | 600 ± 100 |
| <i>CS</i> | 1900 ± 100 |
| <i>CI</i> | 1140 ± 50 |
| <i>CS-A1</i> | 650 ± 100 |
| <i>CI-A1</i> | 440 ± 100 |
| <i>CS-B1</i> | 810 ± 50 |
| <i>CI-B1</i> | 370 ± 50 |



CONCLUSIÓN

6. CONCLUSIONES

1. *Identificación de los materiales y la técnica de ejecución de las diferentes decoraciones policromas aplicadas sucesivamente y que aún se conservan en el Templo Longshan de Lukang.*

Policromías de 1829: Se identifica lámina de oro que está aplicada sobre capa de minio. Debajo de ésta aparece una capa de policromía de bermellón. Esto indica que la lámina de oro se aplicaba superpuesta a la decoración policroma. Estas capas están aglutinadas con aceite de tung. La capa de preparación está realizada con una tierra natural y sangre de naturaleza animal.

Policromías de 1958: presentan una capa de preparación integrada por carbonato de calcio aglutinado con sangre de naturaleza animal. También se identifica una imprimación realizada con litopón aglutinado con aceite de tung. El estrato pictórico se compone de uno o dos pigmentos aglutinados con aceite de tung. La paleta de colores identificada se circunscribe a: azul ultramar, amarillo de cromo, litopón y rojo óxido de hierro. Se identifica también lámina de oro que se aplica sobre una capa de litopón y amarillo de cromo. En la preparación se identifica carbonato de calcio y sangre de origen animal.

Se ha confirmado científicamente, por primera vez, el uso de sangre como aglutinante de preparaciones de policromías tal como se establece en las recetas tradicionales transmitidas oralmente [Doménech *et al.* 2012].

2. *Estado de conservación de las policromías*

Las principales alteraciones observadas en las policromías han sido:

- a) Físico-mecánicas: agrietamiento del soporte de madera, abrasión superficial de las policromías en zonas de mayor tránsito, pérdidas

totales de la policromía, desprendimiento parcial de la policromía con respecto al soporte, separación de las capas pictóricas de la preparación, pérdida de propiedades mecánicas de los estratos pictóricos.

b) Químicas: alteración del aceite de tung por hidrólisis de los triglicéridos y formación de jabones metálicos, principalmente de calcio y plomo, hidrólisis parcial de la sangre, degradación de aceite de tung y sangre a oxalato de calcio.

3. *Datación de las policromías*

Se han propuesto dos métodos de datación de las policromías basados en el establecimiento de la cinética de descomposición de la sangre a partir de las técnicas de GC-MS y VMP. En el primer caso, el estudio cinético se basa en la medición de los cambios composicionales experimentados por los aminoácidos constituyentes. La técnica de VMP considera las razones de intensidad de bandas correspondientes a los procesos electródicos característicos de la hemoglobina. Ambos métodos desarrollados permiten una datación fiable siempre que se cuente con muestras bien datadas de similares características para construir la curva de calibrado.

4. *Desarrollo de un nuevo adhesivo/consolidante con propiedades biocidas*

Se ha diseñado un producto tricomponente a base de gelatina plastificada con glicerol modificado con aceite de citronela que posee una baja toxicidad y es respetuoso con el medioambiente. Este producto, en sus diferentes formulaciones, puede actuar como adhesivo para fijar las capas de policromía al soporte de madera y como consolidante/adhesivo que devuelva la cohesión al estrato pictórico y lo fije nuevamente al estrato preparatorio en aquellas zonas en que se ha desprendido. Este adhesivo/consolidante

incorpora un agente biocida del que se ha demostrado su efectividad como inhibidor del crecimiento de microorganismos, principalmente, hongos del género *Aspergillus*.

5. *Formulaciones del adhesivo/consolidante con base de gelatina plastificada con glicerol modificado con citronela*

Los ensayos previos llevados a cabo han permitido establecer como formulaciones idóneas para el nuevo adhesivo/consolidante (Tabla 6.1):

Tabla 6.1.- Formulaciones idóneas para el nuevo adhesivo/consolidante

| Referencia | Concentración de gelatina en la dispersión acuosa (%) | Proporción glicerol modificado:gelatina (m/m) | Concentración de citronela en glicerol (%) |
|-------------------|--|--|---|
| A1 | 10 | 0,3 | 0,5 |
| A2 | 10 | 0,3 | 1,0 |
| B1 | 25 | 0,5 | 0,5 |
| B2 | 25 | 0,5 | 1,0 |

6. *Caracterización de propiedades físico-químicas del adhesivo/consolidante*

Se ha caracterizado las principales propiedades físico-químicas del nuevo producto adhesivo/consolidante mediante una serie de técnicas analíticas:

a) La espectroscopía FTIR y la GC-MS han proporcionado información exhaustiva relativa a la composición química de los tres componentes de la formulación adhesiva/consolidante propuesta.

b) La espectroscopía FTIR y el examen morfológico mediante AFM pone de manifiesto el aumento del volumen libre entre cadenas proteínicas que tiene lugar al adicionar glicerol que actúa como plastificante. Este efecto se reconoce por las modificaciones en la estructura secundaria de las proteínas observadas en el espectro IR y por las modificaciones en el retículo tridimensional que se aprecian en los gráficos topológicos obtenidos mediante AFM.

c) Los ensayos mecánicos y de determinación de propiedades hídricas (WVP, WC y WS) efectuados sobre las formulaciones ponen de manifiesto su idoneidad. En todas ellas se observa que la incorporación de glicerol mejora notablemente las propiedades mecánicas. Las propiedades hídricas no experimentan cambios significativos.

d) Los resultados obtenidos indican que la citronela, análogamente al glicerol, tiene un efecto plastificante sobre la gelatina, mejorando ligeramente las propiedades mecánicas y no modificando significativamente las propiedades hídricas del adhesivo/consolidante.

7. *Caracterización de la estabilidad del adhesivo/consolidante*

Se ha caracterizado la estabilidad frente a la radiación luminosa del nuevo producto adhesivo/consolidante mediante una serie de técnicas analíticas:

a) Los resultados obtenidos tras el envejecimiento acelerado de las probetas de adhesivo/consolidante mediante espectroscopía FTIR ponen de manifiesto ciertos cambios estructurales asociados a un incremento de la reticulación de las cadenas proteínicas acompañados de escisión parcial y pérdida de agua. También se

reconocen procesos de polimerización de los terpenoides integrantes de la citronela mediante GC-MS. El efecto de reticulación, que es muy notable en la gelatina pura, se ve notablemente minorado en las formulaciones propuestas que incorporan el glicerol modificado con citronela.

b) Estos cambios estructurales se traducen en un incremento de la rigidez del adhesivo/consolidante, un ligero aumento de la WVP y WS y una ligera disminución de la WC.

c) Los ensayos microbiológicos han demostrado que la citronela es eficaz en la inhibición del crecimiento de hongos del género *Aspergillus*.

8. Caracterización de la eficiencia del tratamiento de adhesión/consolidación

Se ha caracterizado la eficiencia del nuevo producto adhesivo/consolidante propuesto cuando es aplicado a recreaciones de las policromías originales:

a) Los ensayos mecánicos, de adherencia y de determinación de WVP efectuados sobre películas pictóricas consolidadas ponen de manifiesto que dicho tratamiento mejora las propiedades mecánicas y de barrera de las películas pictóricas.

b) El estudio de estabilidad a la radiación luminosa llevado a cabo tras someter a envejecimiento acelerado las recreaciones pictóricas consolidadas pone de manifiesto una ligera disminución de propiedades asociadas, principalmente, a un aumento en la reticulación de la gelatina y del aceite de tung y a la pérdida de agua y, probablemente, de glicerol. Esto último se ha visto confirmado mediante el estudio por espectroscopía FTIR.

c) Los ensayos de eficiencia biocida llevados a cabo ponen de manifiesto la ausencia de crecimiento de microorganismos tanto en las probetas tratadas con consolidante que incorpora biocida como

en las que no incorpora éste. Este resultado se asocia al demostrado efecto inhibitorio que posee el aceite de tung.

9. Caracterización de la eficiencia del tratamiento de adhesión/consolidación mediante ensayos *in situ*

Los ensayos de consolidación/adhesión realizados *in situ* han permitido evaluar, de forma más fiable, la eficiencia del adheivo/consolidante propuesto. Cabe señalar que estos ensayos se han podido llevar a cabo gracias a la aplicación de la técnica AFM-nanoindentación, la cual proporciona valores de módulo elástico a escala nanoscópica.

Los ensayos llevados a cabo tanto en recreaciones como *in situ* han puesto de manifiesto la efectividad de las formulaciones propuestas tanto para requerimientos de adhesión/consolidación del estrato preparatorio (y superiores) al soporte de madera (formulación B2) como los requerimientos de adhesión/consolidación del estrato pictórico/imprimación a la capa inferior de preparación (formulación A1). Este conjunto de ensayos llevados a cabo ha permitido proponer como formulaciones más idóneas en función de la problemática a tratar (Tabla 6.2):

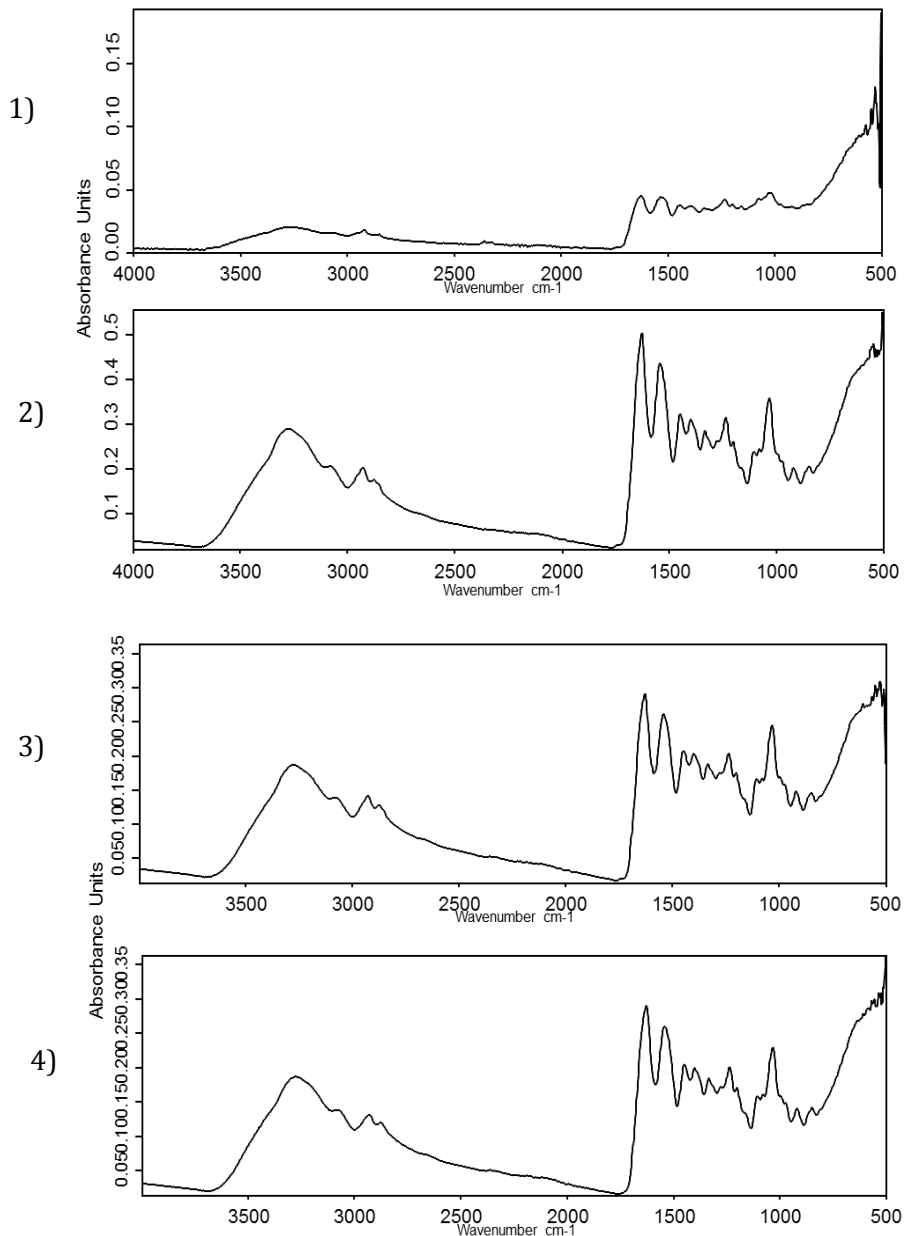
Tabla 6.2.- Formulaciones propuestas de adhesivo/consolidante.

| Formulación | Aplicación |
|--------------------|---|
| A1 | Consolidación/adhesión de estratos pictóricos |
| B2 | Adhesión de policromías al soporte |



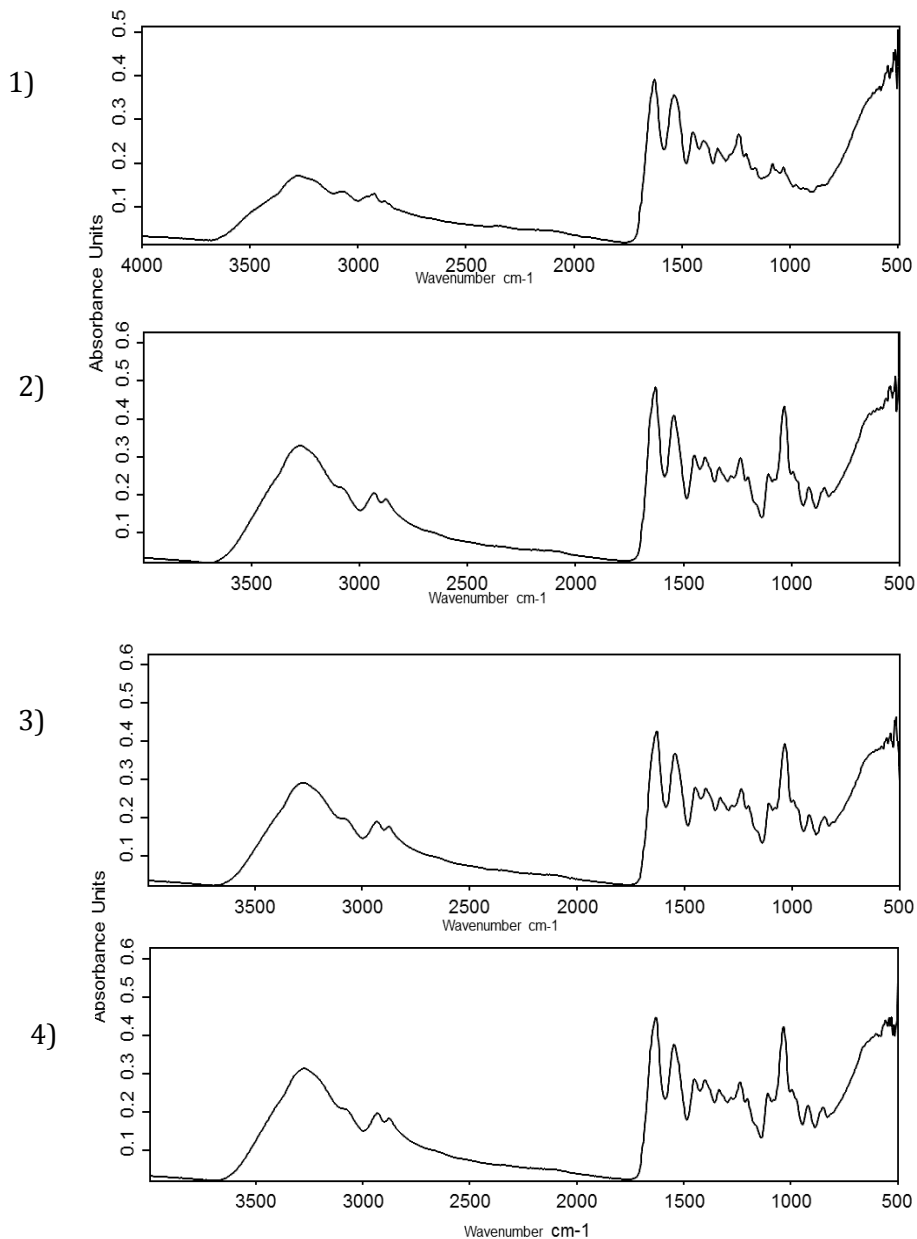
ANEXOS

ANEXO 1



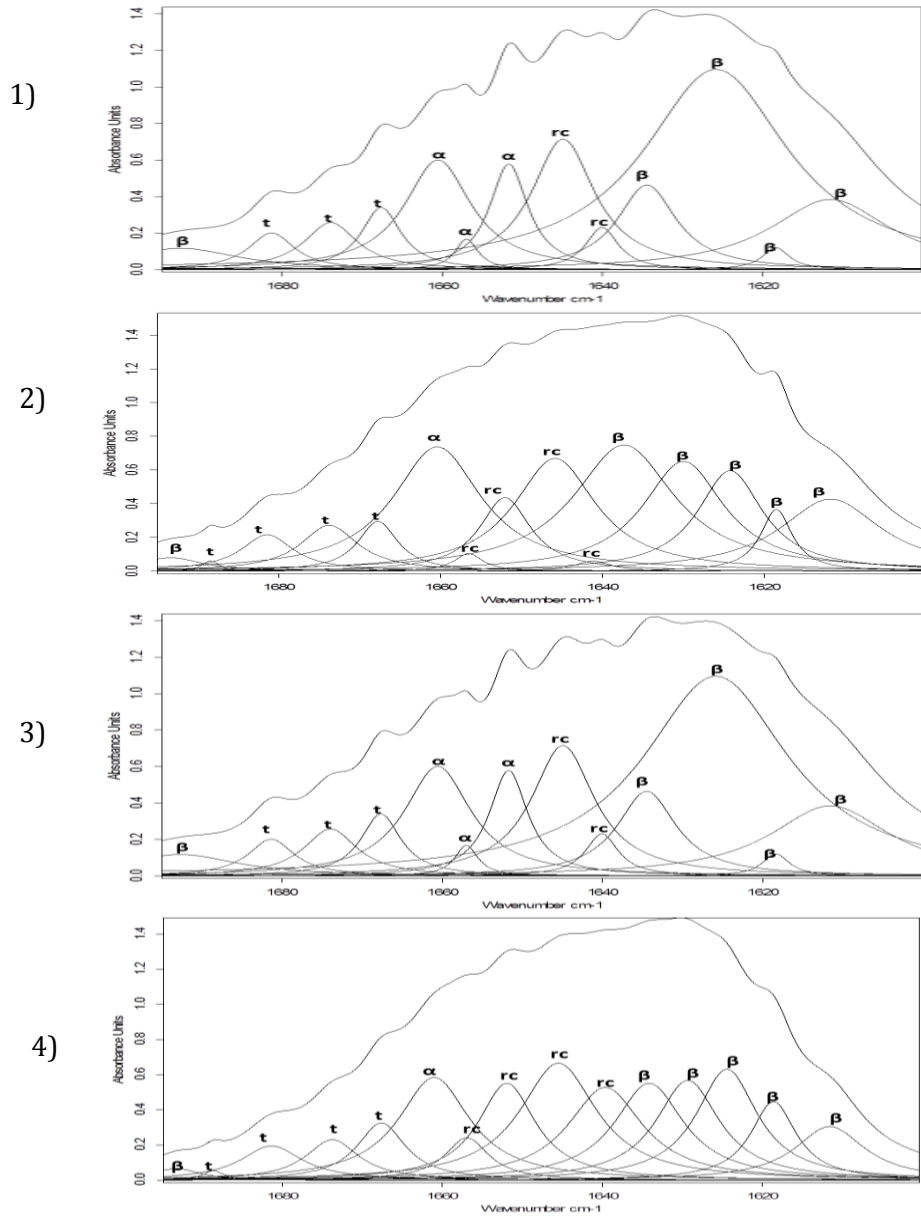
Espectros de absorción IR de las muestras de la serie I: 1) **A** (gelatina pura). 2) **AG** (**A**+ glicerol). 3) **A1** (**A**+ glicerol con 0,5% aceite de citronela). 4) **A2** (**A** + glicerol con 1% aceite de citronela).

ANEXO 2



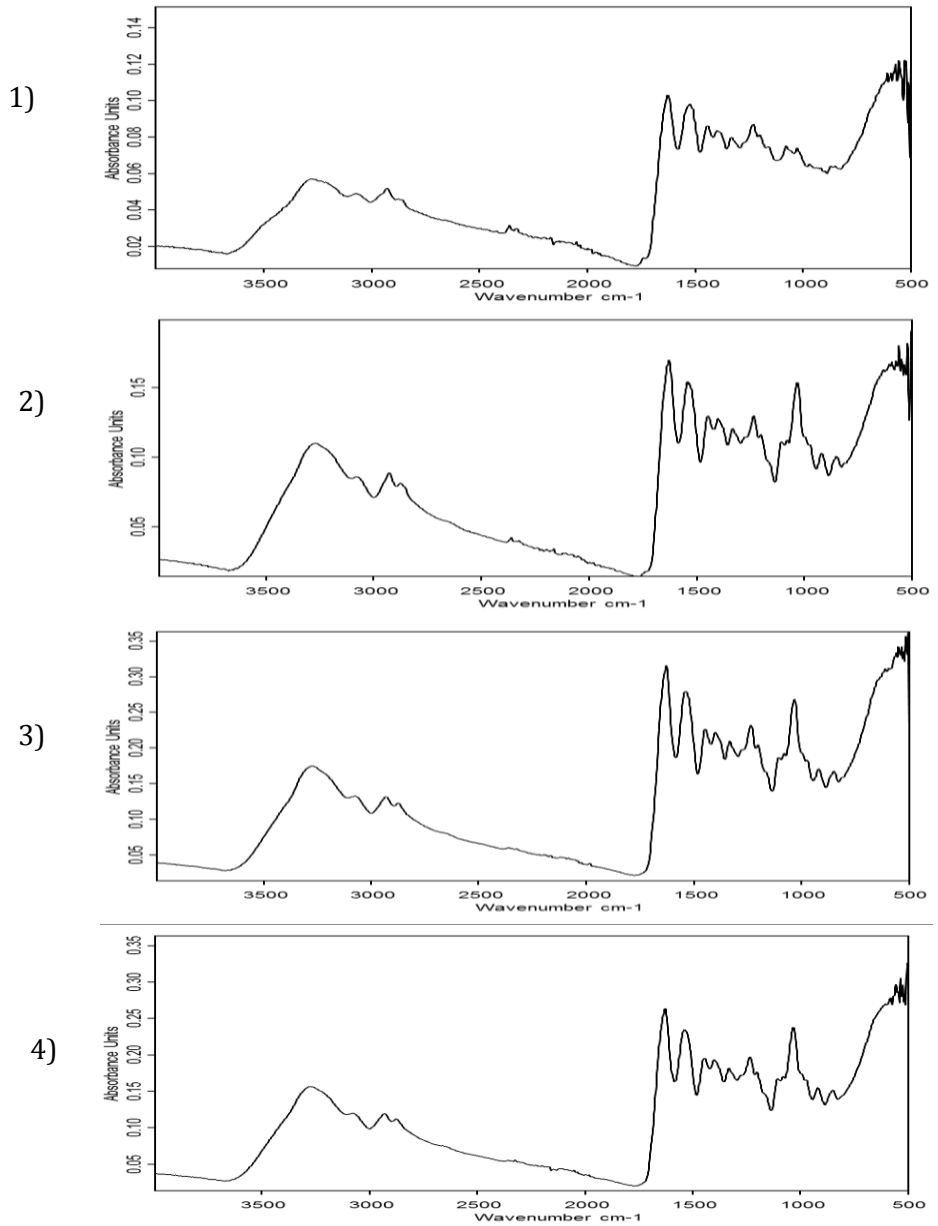
Espectros de absorción IR de las muestras de la serie I: 1) **B** (gelatina pura). 2) **BG** (**B**+ glicerol). 3) **B1** (**B** + glicerol con 0,5% aceite de citronela). 4) **B2** (**B** + glicerol con 1% aceite de citronela).

ANEXO 4



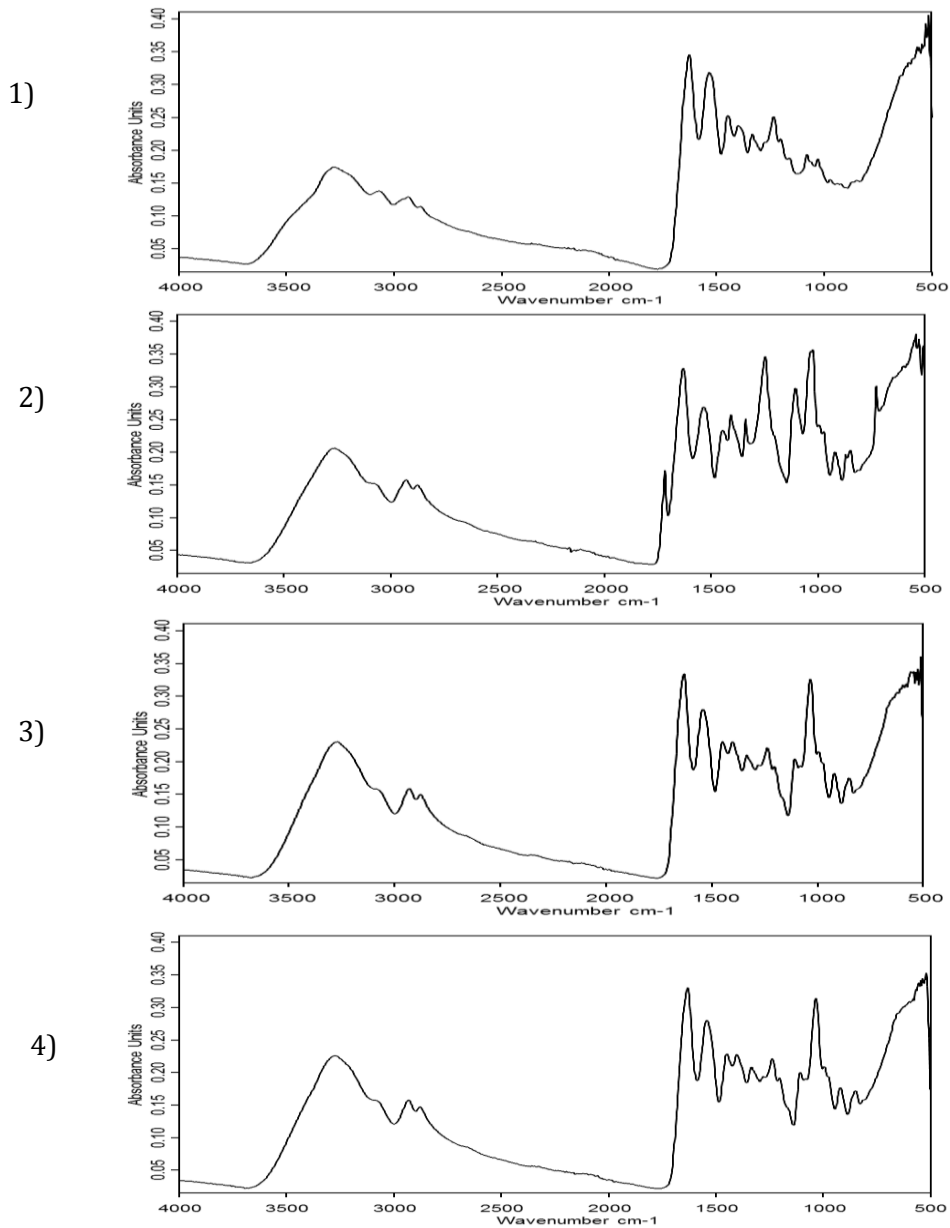
Banda resultante tras la deconvolución y ajuste matemático de la banda amida I. Muestra de la serie I.1) **B**. 2) **BG**. 3) **B1**. 4) **B2**. β : hoja- β ; rc, ovillo; α hélice- α ; t giros β

ANEXO 5



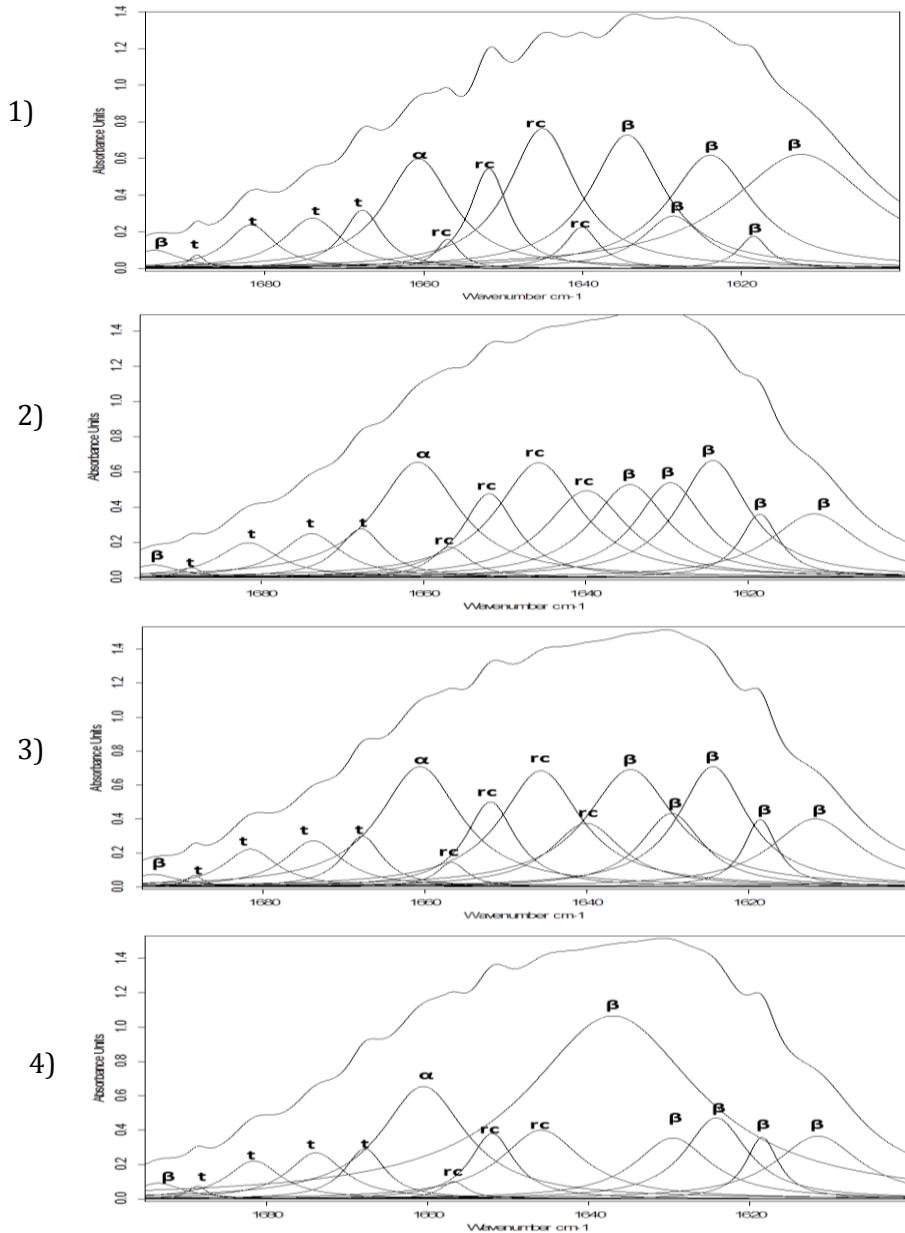
Espectros de absorción IR de las muestras de la serie II.1) *A-UV* 2) *AG-UV*.
3) *A1-UV*. 4) *A2-UV*.

ANEXO 6



Espectros de absorción IR de las muestras de la serie II. 1) **B-UV**. 2) **BG-UV**.
3) **B1-UV**. 4) **B2-UV**.

ANEXO 8



Banda resultante tras la deconvolución y ajuste matemático de la banda amida II. Muestra de la serie II. 1) *B-UV*. 2) *BG-UV*. 3) *B1-UV*. 4) *B2-UV*. β : hoja- β ; rc, ovillo; α hélice- α ; t giros β