

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Facultad de Bellas Artes de San Carlos

Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales



**Estudio analítico y desarrollo de métodos de
intervención conservativa de vidrio arqueológico
(siglos XV-XVII) de la Comunidad Valenciana.**

Tesis presentada por ESMERALDA
LOPEZ BALLESTER para optar al Grado
de Doctora en Bellas Artes.

Valencia, 1999

La Directora:

Dr^a. María Teresa Doménech Carbó

"Tenemos que mirar, juntos, al mundo que nos rodea. Tenemos que ir más allá, al encuentro de lo desconocido."

Octavio Paz

A mis padres, Leoncio y Amparo, porque siempre estuvieron ahí, porque a ellos les debo lo que soy.

Agradecimientos

Ante todo quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas y entidades que con su generosa colaboración han contribuido en la realización de esta Tesis.

Especial gracias a mi directora de Tesis, Dña. María Teresa Doménech Carbó por su sabia dirección, ayuda e interés en todas las etapas de mi trabajo, así como por su sentido del humor incluso en los momentos más difíciles.

A los colaboradores de la Dra. María Teresa Doménech Carbó, en especial al Dr. Francisco Bosch Reig y al Dr. Jose Vicente Gimeno Adelantado del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Valencia, por su asesoramiento técnico y científico, por su interés y ayuda constante.

A Dña. Pilar Roig Picazo, que me abrió el camino, como a tantas otras personas, en el maravilloso mundo de la Conservación y Restauración.

A mis compañeros del Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, en especial a la Dra. Elvira Aura Castro con quien he compartido momentos muy agradables durante todos estos años.

Al Museo Municipal de Cerámica de Manises, en especial a su director, D. Josep Perez y Camps, por su colaboración en la aportación de fragmentos de vidrio arqueológico para esta investigación y por el trato personal y de amistad que me ha dado.

Al Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg (Außenstelle Bronnbach), por hacer posible parte de esta tesis, en especial a la Dra. Hannelore Römich por su amistad, contínuo apoyo y supervisión durante mi estancia en Alemania.

Al Servicio de Microscopía Electrónica y al Departamento de Física Aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia, en especial al Dr. Francisco Romero, por ayudarme tanto con el tema de polímeros.

A mis vecinos de laboratorio Físico-químico sobre todo a Jose Madrid García por rescatarme pacientemente de los peligros de la informática.

Me gustaría también dar las gracias a mis amigas y amigos que me han animado y comprendido en los buenos y malos ratos, que me han dado pruebas reales de lo que es la verdadera amistad, por los que me siento una persona afortunada. Por todos los buenos momentos que pasé con ellos, y muy especialmente a Oliver Sbanski, a quien nunca podré agradecer suficientemente todo lo que me ayudó.

No podría acabar sin decir que no habría llegado hasta este punto sin el amor de mi familia, que siempre ha creído en mí, que ha sido maravillosa.

Gracias a todos

Esta memoria de Tesis Doctoral ha sido becada por el Servicio de Política Científica de la Dirección de Enseñanzas e Investigación de la Consellería de Cultura, Educación y Ciencia de la Generalitat Valenciana, dentro del Subprograma de Becas Predoctorales para la Formación de Personal Investigador. Posteriormente ha sido becado por la Consellería de Cultura, Educación y Ciencia de la Generalitat Valenciana, el proyecto "Laboratory test for the evaluation of polymers to be used as adhesives for archaeological glass" dentro de la Acción de Estancias Temporales de Becarios de Formación de Personal Investigador en el Extranjero en 1997, a realizar en el Fraunhofer Institut für Silicatforschung en Würzburg, Alemania. Igualmente ha sido becado por esta Consellería el proyecto "Laboratory test of consolidants materials for archaeological glass" dentro de la Acción de Estancias Temporales de Becarios de Formación de Personal Investigador en el Extranjero en 1998, a realizar en el mismo centro.

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

- M.T. Doménech, E. López, V. Peris, J.V. Gimeno y F. Bosch, "Aplicación de la Técnica de SEM/EDX en el estudio analítico de los procesos de corrosión de vidrio arqueológico", XVIII Reunión Bienal de la Sociedad Española de Microscopía Electrónica, Abril de 1997. Toledo
- E. López, M.T. Doménech, V. Peris, J.V. Gimeno and F. Bosch, "Study by UV-Vis spectrophotometry of ageing in several adhesives usually used in restoration of archaeological glass objects", 6th SAS Symposium on Analytical Science, June 22-24, 1998, Valencia, Spain. Pag. 341
- E. López, M.T. Doménech, V. Peris, J.V. Gimeno and F. Bosch, "Study by FT-IR spectroscopy of ageing of adhesives used in restoration of archaeological glass objects", XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), August 23-24, 1998, Prague, Czech Republic
- E. López, M.T. Doménech, V. Peris, J.V. Gimeno and F. Bosch, "Study by UV-Vis spectrophotometry and FT-IR spectroscopy of ageing of adhesives used in restoration of archaeological glass objects", Euroanalysis 10, September 6-11, 1998, Basel, Switzerland
- E. López, M.T. Doménech, J.V. Gimeno and F. Bosch, "Study by FT-IR Spectroscopy of ageing of adhesives used in restoration of archaeological glass objects", Journal of Molecular Structure, in press (1998).
- E. López, y M.T. Doménech, "Estudio colorimétrico de polímeros sintéticos con aplicación como adhesivos y agentes protectores de vidrio arqueológico", XII Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Octubre 28-31, 1998, Alicante.

Índice General

1. Introducción general	5
1.1. Objetivos y plan de trabajo	6
I. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL VITREO	11
2. Estructura y propiedades del vidrio	13
2.1. La estructura de los vidrios de silicato	15
2.2. Composición del vidrio	17
2.2.1. Formadores de red	17
2.2.2. Modificadores de red	17
2.2.3. Colorantes	19
2.3. Procesos de corrosión de vidrio	20
2.4. Durabilidad del vidrio	23
2.4.1. La temperatura y el tiempo de exposición	23
2.4.2. Composición del vidrio	24
2.4.3. pH de la solución	26
2.4.4. Composición del suelo	28
2.4.5. Superficie del vidrio por unidad de volumen de líquido en contacto	29
3. Materiales y métodos	31
3.1. Introducción	33
3.2. Microscopía óptica (LM)	35
3.2.1. Principios generales	35
3.2.2. Instrumentación	36
3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX)	37
3.3.1. Principios generales	37
3.3.2. Instrumentación	38
3.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	39
3.4.1. Principios generales	39
3.4.2. Instrumentación	40
3.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	40

3.5.1.	Principios generales	40
3.5.2.	Instrumentación	41
3.6.	Espectrofotometría-colorimetría	41
3.6.1.	Principios generales	41
3.6.2.	Instrumentación	42
3.7.	Análisis Térmico Diferencial (DMTA)	43
3.7.1.	Instrumentación	43
3.7.2.	Principios generales	44
3.8.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	47
3.8.1.	Principios generales e instrumentación	47
4.	Investigación de vidrio arqueológico medieval de Manises, Valencia	49
4.1.	Introducción	51
4.2.	El yacimiento arqueológico y la colección de vidrio	51
4.2.1.	Ubicación y descripción del yacimiento	51
4.2.2.	Descripción de la colección de fragmentos de vidrio	70
4.2.3.	Objetivos del estudio de esta colección	75
4.3.	Preparación de muestras	75
4.4.	Estudio de la composición y estructura del vidrio de Manises	77
4.4.1.	El núcleo interno	79
4.4.1.1.	Composición del núcleo de vidrio inalterado	79
4.4.1.2.	Predicción de estabilidad: diagrama triangular	80
4.4.1.3.	Aproximación al modelo termodinámico	83
4.4.2.	Las capas de corrosión	86
4.4.2.1.	Composición	86
4.4.2.2.	Morfología de las capas de corrosión	94
4.4.3.	La superficie	95
4.4.3.1.	Formaciones dendríticas superficiales	95
4.4.3.2.	Morfología de alteraciones superficiales	96
II. INVESTIGACIÓN SOBRE MATERIALES Y TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN DE VIDRIO ARQUEOLÓGICO		101
5.	Limpieza	103
5.1.	Introducción	105
5.2.	Antecedentes	106
5.3.	Selección de fragmentos originales	108
5.4.	Selección de materiales de limpieza	110
5.5.	Ensayos de limpieza	111
5.5.1.	Limpieza de depósitos superficiales	111

5.5.2. Limpieza de formaciones dendríticas	112
5.5.3. Limpieza sobre vidrio con delaminaciones iridiscentes	113
5.6. Resultados y discusión	114
5.6.1. Limpieza de depósitos superficiales	114
5.6.2. Limpieza de formaciones dendríticas	118
5.6.3. Limpieza sobre vidrio con delaminaciones iridiscentes	120
5.7. Conclusiones	122
6. Adhesión de fragmentos	123
6.1. Introducción	125
6.2. Elección de adhesivos	125
6.2.1. Aspectos básicos sobre materiales polímeros	125
6.2.2. Propiedades de adhesivos para restauración de vidrio	127
6.2.3. Elección de adhesivos	129
6.3. Vidrios modelo para ensayos de laboratorio y su análisis	137
6.3.1. Vidrios modelo	137
6.3.2. Preparación de muestras precorroidas	139
6.3.3. Método de preparación de muestras corroidas	140
6.3.4. Consideraciones finales	147
6.4. Procedimientos de evaluación de las propiedades de los adhesivos	148
6.4.1. Ensayo de amarilleamiento	148
6.4.2. Ensayo de reversibilidad química	152
6.4.3. Ensayo de reversibilidad mecánica	159
6.4.4. Ensayo de adhesión	160
6.5. Resultados y discusión	162
6.5.1. Ensayo de amarilleamiento	162
6.5.2. Ensayo de reversibilidad química	182
6.5.3. Ensayo de reversibilidad mecánica	186
6.5.4. Ensayo de adhesión	187
6.6. Conclusiones	209
7. Consolidación	211
7.1. Introducción	213
7.2. Elección de consolidantes	214
7.2.1. Propiedades de consolidantes para restauración de vidrio	214
7.2.2. Consolidantes utilizados	215
7.3. Probetas para ensayos de laboratorio	221
7.3.1. Tipos de muestras	221
7.3.1.1. Vidrios portaobjetos	221
7.3.1.2. Vidrios modelo	221
7.3.1.3. Fragmentos originales	224
7.3.2. Distribución de las probetas a ensayar	227

7.3.3.	Aplicación de los consolidantes: formulaciones y procedimientos	229
7.4.	Métodos de envejecimiento acelerado	232
7.5.	Procedimientos de evaluación de propiedades	234
7.5.1.	Examen de adhesión	234
7.5.1.1.	Ensayo de cortes cruzados	234
7.5.1.2.	Ensayo de pelado	237
7.5.2.	Examen de amarilleamiento	238
7.6.	Resultados y discusión	239
7.6.1.	Probetas tipo láminas portaobjetos	239
7.6.1.1.	Ensayo de adhesión	239
7.6.1.2.	Ensayo de amarilleamiento	242
7.6.2.	Probetas tipo vidrios modelo	243
7.6.2.1.	Ensayo de adhesión	243
7.6.2.2.	Ensayo de amarilleamiento	246
7.6.3.	Fragmentos originales	246
7.6.3.1.	Evaluación visual	246
7.6.3.2.	Ensayo de adhesión	247
7.7.	Conclusiones	250
8.	Conclusiones	251
	Bibliografía	259
A.	Apéndice 1. Documentación fotográfica por Microscopía Óptica	271
A.1.	Perteneciente al Capítulo 6.	272
A.1.1.	Ensayo de reversibilidad química	272
A.2.	Perteneciente al Capítulo 7.	281
A.2.1.	Ensayo de adhesión	281
B.	Apéndice 2. Espectros IR	293
B.1.	Pertenecientes al Capítulo 6.	294
B.1.1.	Ensayo de amarilleamiento	294
B.1.2.	Ensayo de reversibilidad química	312
B.2.	Pertenecientes al Capítulo 7.	336
B.2.1.	Ensayo de amarilleamiento en probetas tipo vidrios portaobjetos	336
C.	Apéndice 3. Espectros UV-Visible	347
C.1.	Pertenecientes al Capítulo 6. Ensayo de amarilleamiento	348
C.1.1.	Aplicación de los polímeros como adhesivos	348
C.1.2.	Aplicación de los polímeros como agentes protectores o cubrientes	358
C.2.	Pertenecientes al Capítulo 7. Ensayo de amarilleamiento de consolidantes	368

1. Introducción general

A lo largo de la historia reciente el interés por los objetos arqueológicos ha ido cambiando de significación, de tal modo que, además de su valor artístico y cultural han llegado a ser considerados una de las fuentes básicas para la interpretación de las sociedades primitivas, y un constante elemento de referencia de aquellas otras sociedades que nos han proporcionado fuentes escritas.

La conservación de los materiales arqueológicos no puede considerarse desgajada de la problemática que plantea cualquier otra obra de arte, sea pintura, escultura, etc. Si bien es cierto que entre los materiales arqueológicos en ocasiones se hallan piezas cuyo valor intrínseco es escaso, junto con otras piezas fácilmente calificables de tesoros, su interés desde el punto de vista de la reconstrucción de la historia humana es idéntico. En ambos casos se trata de restos materiales de una actividad humana, dentro de un contexto religioso, político, social, económico y cronológico determinado que aportará valiosa información acerca del período o cultura al que pertenece. Por tanto debemos conservar con idéntico cuidado todos aquellos restos materiales encontrados sin tener en cuenta otros criterios de tipo estético, artístico o de valor de cambio.

Conservar implica la aplicación de aquellas técnicas y medios que eviten la degradación del objeto. Según Cesare Brandi [14],

"La restauración es el momento metodológico del reconocimiento de la obra de arte, en su consistencia física y en su doble polaridad estética e histórica con vistas a su transmisión al futuro".

Ello exige el respeto total de la obra tal como llega a nuestras manos, y debe desterrar aquellas intervenciones que a favor de una estética subjetiva alteren en lo más mínimo la personalidad original del objeto.

El valor del objeto arqueológico como Bien Cultural viene dado por sus características morfológicas (que se insertan en un medio histórico determinado), que se hacen patentes mediante un soporte material. La conservación atenderá pues a todo aquello que sea necesario, para que este soporte material siga sustentando la forma el mayor tiempo posible, aun sabiendo que como toda obra humana está abocada irremediabilmente a su

final [104]. Con frecuencia, y de modo particular, en los objetos de vidrio arqueológico, la conservación conlleva también la ejecución de tareas de restauración.

Existe una ley en la naturaleza según la cual toda materia que mediante cualquier proceso de transformación se extrae de un estado estable, tiende a volver con el tiempo a tal estado. Por ello se degradan los objetos de vidrio con el paso del tiempo. El proceso de mineralización de cualquier objeto se inicia en el preciso momento en que dicho objeto sale de las manos del hombre que lo creó. Durante el tiempo transcurrido hasta que la excavación arqueológica pone al descubierto el objeto, el vidrio se ha ido transformando mediante reacciones físico-químicas en las que intervienen sus propios componentes químicos y los aportados por el medio envolvente.

Hoy en día, mediante técnicas analíticas adecuadas podemos reconocer la composición de las sustancias degradadas y en cierto modo los agentes y condiciones que han producido esta degradación. Lo que es absolutamente importante para decidir el tratamiento de conservación adecuado, tendente a frenar en lo posible la evolución del proceso.

A la hora de evaluar diferentes materiales y métodos de conservación y restauración de vidrio arqueológico, también es de gran importancia la preparación de probetas de vidrio para ensayos de laboratorio, ya que nos permite reproducir artificialmente algunas de las alteraciones que presenta el vidrio arqueológico, y por tanto, ensayar diferentes materiales, sin recurrir a los fragmentos originales, que son escasos y valiosos. De este modo, los resultados obtenidos son comparables entre sí, lo que es imprescindible para la evaluación de diferentes métodos de conservación y restauración.

1.1. Objetivos y plan de trabajo

Cuando un objeto de vidrio es puesto al descubierto durante el proceso de excavación, cambian bruscamente las condiciones ambientales de su medio, agudizando generalmente las reacciones degradantes. Se pone de manifiesto pues, la importancia de una actuación conservatoria inmediata para que la integridad del objeto no se vea seriamente amenazada al poco tiempo de su recuperación.

Cualquier criterio de actuación ante un objeto arqueológico debe venir imbuido por una filosofía que entiende al objeto, no como simple materia, sino como un producto de la actividad humana. Como indica Cesare Brandi en su *Teoría del Restauro* [14], no podemos admitir un criterio único de actuación ante la obra de arte. No se puede simplificar el proceso en un "decálogo" de general aplicación, y pese a algunas diferencias de criterio, los técnicos formados en la actualidad distan mucho de aquellos

"restauradores" más o menos habilidosos que con anterioridad han venido actuando sobre los objetos arqueológicos apoyándose exclusivamente en conocimientos adquiridos de un modo meramente empírico. Hoy la restauración se entiende como una labor interdisciplinar, de tal modo que en las manos del restaurador confluyen toda una serie de trabajos previos en los que han intervenido, químicos, físicos, historiadores, etc.

Antes de la actuación es necesario realizar una amplia gama de pruebas analíticas mediante las cuales se determina la naturaleza físico-química del material, las alteraciones que padece, y se seleccionan los materiales y métodos más adecuados para llevar a cabo el proceso de intervención más adecuado sobre el objeto.

Dicho esto, el objetivo principal que se pretende alcanzar con la realización de este trabajo es el estudio de vidrio arqueológico (siglos XV-XVII) de Manises y la optimización de tratamientos de conservación y restauración de vidrio ya establecidos para su aplicación en este caso. Este se desglosa en los siguientes objetivos específicos:

- Determinación de la composición química del vidrio arqueológico objeto de estudio y caracterización de los fenómenos de corrosión que presenta mediante diferentes técnicas de análisis químico y examen técnico.
- Establecimiento de procedimientos de limpieza específicos de estos vidrios arqueológicos.
- Desarrollo de ensayos específicos para evaluar métodos y materiales adecuados para la adhesión de fragmentos del vidrio arqueológico estudiado.
- Desarrollo de ensayos específicos para evaluar métodos y materiales adecuados para la consolidación del vidrio arqueológico estudiado.

Se pretende pues, definir una metodología experimental que de lugar a una elección acertada y objetiva de los materiales y métodos de tratamiento de un objeto vítreo, estableciendo así un modelo de sistematización en el desarrollo de dichos métodos.

El estudio histórico de las piezas, en este caso se ha desestimado, ya que no se pretendía una búsqueda exhaustiva encauzada a aportar nuevos datos históricos, ni un estudio sobre la producción medieval del vidrio en la Comunidad Valenciana, sino, como ya se ha apuntado, se han buscado respuestas a fenómenos tan complejos como el de la corrosión del vidrio enterrado, y se han ensayado metodologías de restauración que conduzcan a preservar correctamente los objetos de vidrio.

La investigación se ha centrado en una colección de fragmentos de vidrio procedentes de dos excavaciones arqueológicas diferentes, ambas localizadas en Manises (Valencia): una en la calle de En Bou, y la otra en la calle del Angel; siendo datados como del

s.XV y XVI-XVII respectivamente. Dichos fragmentos pertenecen al Museo Municipal de Cerámica de Manises, donde actualmente se encuentran debidamente catalogados y almacenados en espera de su restauración.

En la primera parte de la presente Tesis Doctoral llamada "Caracterización del material vitreo" se ha llevado a cabo, en primer lugar, una revisión de fuentes bibliográficas con el fin de entender qué es el vidrio como materia y cuáles son los mecanismos que influyen en su deterioro, información necesaria para adoptar criterios adecuados en el proceso de restauración.

A continuación se han realizado estudios exhaustivos a partir de las piezas originales. Tras un estudio tipológico de las mismas en función de los objetos a los cuales podrían haber pertenecido, se determina la composición química del vidrio original, así como la estructura y variaciones en composición de las fases o capas de corrosión características del vidrio enterrado. Con el fin de caracterizar los procesos de corrosión se ha estudiado y relacionado entre sí todos aquellos factores que han podido intervenir en dichos procesos, estableciendo una clasificación sistemática de las formas de deterioro observables en los objetos.

Todo esto permite llegar a establecer conclusiones en cuanto a la estabilidad frente a la corrosión del vidrio original, así como en cuanto a los procesos de alteración que se han producido. Los valores proporcionados por los análisis físico-químicos han servido de base para proponer el proceso de conservación más idóneo.

En la segunda parte, llamada "Investigación sobre materiales y tratamientos de conservación de vidrio arqueológico", se ha pretendido optimizar tratamientos de intervención conservativa, estudiando las tres etapas más importantes en el presente caso de restauración: limpieza, adhesión de fragmentos y consolidación. Dada la múltiple fragmentación de las piezas originales, que imposibilitaba el montaje de objetos enteros, se ha desestimado la etapa de rellenado de lagunas o faltantes (ya que en ningún caso se han encontrado más de un 20% de piezas pertenecientes al mismo objeto).

En cada uno de estos pasos se han ensayado diferentes productos, materiales y métodos de aplicación. La utilización de probetas se ha hecho necesaria para la realización de ensayos de adhesión y consolidación, desarrollándose diferentes técnicas para la simulación de procesos de corrosión artificial de vidrio y de envejecimiento acelerado de materiales polímeros.

Así mismo, la presente Tesis se ha llevado a cabo en distintos centros de investigación: en la Universidad Politécnica de Valencia, en la Universidad de Valencia y en el Fraunhofer Institut für Silicatforschung de Würzburg (Alemania). Todo el trabajo realizado en Alemania se llevó a cabo bajo la dirección de la Dra. Hannelore Römich

y fue fruto de una beca concedida durante dos años consecutivos (1997 y 1998) por la Consellería de Cultura, Educación y Ciencia de la Generalitat Valenciana, dentro de la Acción de Estancias Temporales de Becarios de F.P.I. en el Extranjero.

La tabla 1.1 explica esquemáticamente dónde se llevó a cabo cada apartado. Como puede observarse, el Capítulo 2 (Estructura y propiedades del vidrio) y el 7 (Consolidación) fueron realizados íntegramente en el Fraunhofer Institut für Silicatforschung, así como parte del Capítulo 6 (Adhesión de fragmentos). Los capítulos restantes se realizaron en diferentes Departamentos de la Univesidad Politécnica de Valencia, principalmente el Dpto. de Restauración y Conservación de Bienes Culturales y la Universidad de Valencia, principalmente en el Dpto. de Química Analítica. Parte del Capítulo 6, en concreto, la parte relacionada con el estudio de propiedades de adhesión de materiales polímeros se llevó a cabo en el Dpto. de Física Aplicada de la U.P.V., bajo la dirección del Dr. Francisco Romero.

Finalmente, se han extraído unas conclusiones en base a los resultados obtenidos en las diferentes investigaciones realizadas.

Capítulo	Parte	Centro
Cap. 1. Introducción general		UPV (Dpto. Conservación y Restauración)
Cap. 2. Estructura y propiedades del vidrio		Fraunhofer Institut für Silicatiforschung
Cap. 3. Materiales y métodos		UPV (Dpto. Conservación y Restauración)/Fraunhofer Institut für Silicatiforschung
Cap. 4. Investigación de vidrio arqueológico de Manises		UPV(Dpto. Conservación y Restauración)/UV (Dpto. Química Analítica)
Cap. 5. Limpieza		UPV (Dpto. Conservación y Restauración)
Cap. 6. Adhesión de fragmentos	6.1	Fraunhofer Institut für Silicatiforschung
	6.2	
	6.3.2	
	6.3.3	
	6.4.2	
	6.4.3	
	6.3.1	UPV (Dpto. Conservación y Restauración)/UV (Dpto. Química Analítica)
6.4.1	UPV (Dpto. Física Aplicada)	
6.5		
6.3.4	UPV (Dpto. Física Aplicada)	
6.4.4		
Cap. 7. Consolidación		Fraunhofer Institut für Silicatiforschung
Cap. 8. Conclusiones		UPV (Dpto. Conservación y Restauración)

Tabla 1.1.: Ubicación, en el índice general, de los distintos centros en los que se llevaron a cabo las investigaciones realizadas en la presente Tesis Doctoral.

Parte I.

CARACTERIZACIÓN DEL
MATERIAL VITREO

2. Estructura y propiedades del vidrio

2.1. La estructura de los vidrios de silicato

El conocimiento de la estructura química así como las propiedades físicas del vidrio son esenciales para entender los procesos de deterioro que hacen necesaria la intervención a la vez que aportan la información necesaria para adoptar los criterios adecuados para acometer correctamente el proceso de restauración.

Normalmente se considera al vidrio como un material duro, quebradizo y transparente, con una alta temperatura de fusión, y relativamente insoluble en agua u otros disolventes. Pero bajo el punto de vista científico, el vidrio puede ser definido como el producto de la fusión de materiales inorgánicos que han sido enfriados hasta alcanzar determinada dureza sin que tuviera lugar un proceso de cristalización [96]. Como apunta Fernandez Navarro [48], en un líquido los átomos están unidos entre sí, pero no siguiendo una estructura simétrica tridimensional regular, sino desordenada, al azar. Cuando el líquido que va a convertirse en vidrio es enfriado desde una temperatura muy elevada hasta una temperatura ambiente, ningún cambio discontinuo tiene lugar. Simplemente el material se vuelve más viscoso a medida que va alcanzando el estado sólido, manteniendo la estructura interna de un líquido. Según autores como Frank, Zachariasen, Newton o Holloway [53, 145, 96, 67] el vidrio puede considerarse como un líquido "superenfriado" hasta llegar a un estado estable. En un enfriamiento brusco e intenso, el líquido no tiene tiempo de cristalizar y se inmoviliza en forma sólida. Similares definiciones han sido dadas [47] que coinciden en la consideración del vidrio como un producto amorfo obtenido por enfriamiento de una masa fundida que adquiere algunas propiedades de sólido sin llegar a cristalizar.

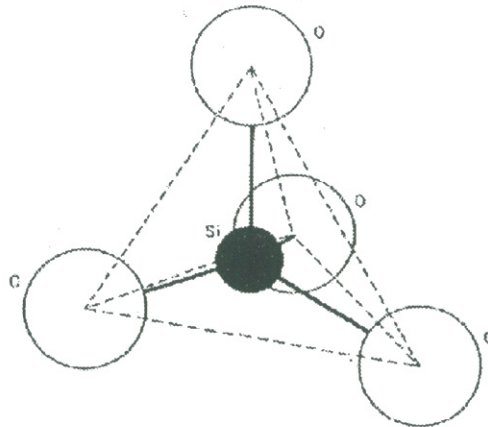


Figura 2.1.: Un tetraedro de SiO_4 , la unidad estructural básica del silicio [53].

Desde un punto de vista estructural, el vidrio también puede definirse como un sólido isótropo cuyos átomos constitutivos carecen de periodicidad a partir de unos

10Å, contrariamente a la materia cristalizada, que es periódica en las tres dimensiones del espacio [53].

El mayor constituyente del vidrio convencional de silicato es el dióxido de silicio, SiO_2 . Su estructura básica esta constituida por un tetraedro, con cuatro iones O^{2-} rodeando un ion central de Si^{4+} , como representa la Figura 2.1.

Los grupos $[\text{SiO}_4]$ dotados de estructura tetraédrica que les confiere una gran estabilidad, constituyen auténticas unidades estructurales primarias que por compartición de uno o más vértices de oxígeno constituyen auténticas redes tridimensionales formadas por enlaces Si-O. Según Doremus [32], los cuatro enlaces entre el átomo de silicio y los oxígenos que lo rodean son fuertemente direccionales, y siempre tienden a mantener la misma orientación relativa, pero el ángulo Si-O-Si existente entre dos tetraedros puede variar y los tetraedros pueden rotar relativamente entre sí. Este hecho explicaría la diferencia fundamental entre una sustancia (por ej. sílice) en estado cristalino y en estado vítreo.

Hasta hace 67 años no fue alcanzado un claro entendimiento de la estructura del vidrio, cuando Zachariassen comenzó a realizar estudios sobre el tema y propuso un modelo de red en el cual los átomos están unidos entre sí por fuerzas de interacción, esencialmente las mismas que existen en el cristal (ver Figura 2.2), aunque la red existente en el vidrio no sea periódica ni simétrica [145]. Además, en el caso de los vidrios de silicato, los fuertes enlaces Si-O forman una estructura ramificada muy estable, lo que explica la alta temperatura de fusión (alrededor de 1700°C) necesaria para romper dicha estructura.

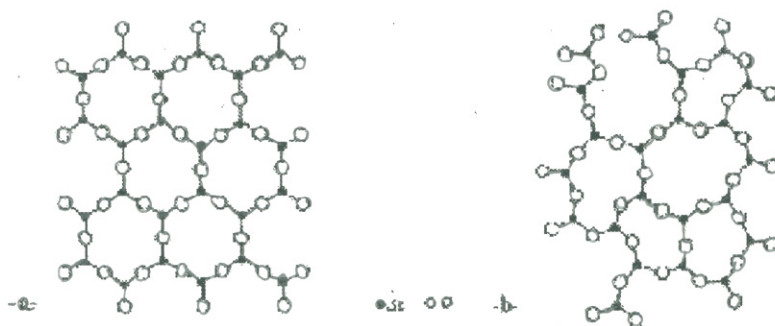


Figura 2.2.: Estructura bidimensional del cristal (a) y del vidrio (b). (El cuarto enlace Si-O no figura en el plano) [145].

Aunque el componente principal del vidrio es la sílice (arena), que actúa como vi-

trificante, a fin de poder trajarlo, se le acostumbra a añadir varios componentes como fundentes (compuestos que contienen elementos alcalinos y alcalinotérreos) y colorantes (principalmente óxidos metálicos) que tienen su efecto en la estructura y propiedades del material resultante.

2.2. Composición del vidrio

La composición química del vidrio histórico¹ es muy variada y compleja, pero básicamente, sus componentes se pueden dividir en tres clases: formadores de red, modificadores de red y colorantes [53, 96, 132, 133]. Los siguientes apartados explican que se entiende por cada uno de ellos.

2.2.1. Formadores de red

Estos componentes aportan los iones formadores que constituirán las unidades estructurales tetraédricas al enlazar con iones O^{2-} .

El principal formador de red del vidrio de silicato es la sílice (SiO_2). El silicio y el oxígeno están unidos formando las unidades estructurales tetraédricas $[SiO_4]$ según un patrón de unidades que se repiten a intervalos formando una red tridimensional. Existen también otros formadores como por ejemplo óxido de boro (B_2O_3), óxido de plomo (II) (PbO), óxido de fósforo (P_2O_5) y óxido de titanio (TiO_2). Todos ellos pueden ser encontrados en combinación con los otros.

La mayor fuente de sílice en la antigüedad era la arena, pero también otras fuentes alternativas como el pedernal triturado o las pepitas de cuarzo eran utilizadas ya que la arena de ciertas áreas contiene una considerable cantidad de impurezas.

2.2.2. Modificadores de red

Los iones modificadores se alojan en los huecos reticulares que quedan libres entre los poliedros de coordinación. Los iones modificadores pueden clasificarse en fundentes y estabilizantes según sea la principal propiedad que modifican en el vidrio.

Fundentes

Los principales materiales utilizados como modificadores de red en la fabricación de vidrio arqueológico son los óxidos de sodio (Na_2O) y potasio (K_2O), aunque otros

¹Entendiendo por vidrio histórico todo el vidrio realizado en siglos precedentes mediante procedimientos tradicionales y utilizando así mismo materias primas también tradicionales en su determinada región de producción.

componentes que siguen la fórmula general R_2O (principalmente óxidos alcalinos) también pueden ser incluidos en este grupo.

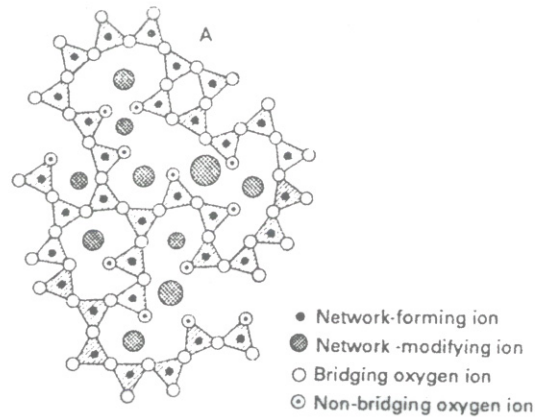


Figura 2.3.: Representación esquemática de la estructura bidimensional del vidrio, de acuerdo con la Teoría de Zachariasen. En ella pueden observarse el lugar que ocupan los formadores y los modificadores de red [145].

En la Figura 2.3 vemos la distribución de los iones formadores y modificadores de red dentro de la estructura del vidrio. Los iones formadores de red están representados por puntos negros dentro de triángulos, y cada uno está rodeado por tres iones de oxígeno, que pueden ser de dos tipos. Hay iones-puente que unen los triángulos entre sí (círculos) y otros que son el vértice del triángulo (círculos con un punto en medio). Cada uno de estos últimos tiene carga negativa que es neutralizada por los cationes (círculos tramados), modificadores de red en este caso [96].

El comportamiento de los iones alcalinos conlleva una desventaja, ya que el vidrio resultante es menos estable (el enlace existente entre SiO^- y Na^+ es iónico, por lo tanto menos estable que el enlace covalente Si-O-Si), incluso puede darse el caso de que sea soluble en agua. Por otro lado, la gran ventaja es que su viscosidad y punto de fusión se rebajan considerablemente porque la red se configura de manera más abierta.

Fernandez Navarro cita varias fuentes de obtención de óxidos alcalinos utilizados en la fabricación de vidrio a lo largo de la historia [48]. Según este autor, hasta la Edad Media, tanto en Europa del Este como del Oeste, el óxido alcalino dominante era el de sodio debido al uso de sosa (normalmente Na_2CO_3). En algún momento antes del año 1000 D.C. se produjo un gran cambio en la producción de vidrio en Europa del Este (al norte de los Alpes), que pasó a ser en su mayor parte de tipo potásico, utilizando potasa como óxido alcalino.

Las fuentes de obtención de óxido de sodio en aquella época eran los depósitos naturales resultantes de la evaporación natural de aguas estancadas o pequeños lagos. También se utilizaban sales obtenidas de la evaporación de agua de río o de mar. Otra gran fuente de obtención de álcali eran las cenizas de plantas. Con estas se producía vidrio de tipo sódico o potásico dependiendo del tipo de plantas utilizadas: las plantas de zonas marítimas son relativamente ricas en sosa, sin embargo, las de zonas de interior son más ricas en potasio.

Estabilizantes

Los óxidos alcalinotérreos, principalmente CaO, se añaden al conjunto para incrementar la durabilidad del vidrio resultante. Además de CaO, también se utilizan otros óxidos pertenecientes al tipo de RO, como MgO, BaO o CuO.

Las fuentes de obtención de CaO eran tradicionalmente pizarras, limos o conchas calcinadas. Al principio seguramente fueron incluidas en la mezcla como impurezas de la arena, ya que no se ha encontrado ninguna referencia del uso deliberado de las mismas.

Otra clase de materiales como Al_2O_3 , Fe_2O_3 o Cr_2O_3 (capaces de inmovilizar los iones álcali) también fueron incorporados a lo largo de la historia de la fabricación de vidrio. Todas las fuentes consultadas coinciden al pensar que, en el caso del primero, su inclusión posiblemente empezó siendo casual ya que los crisoles que contenían la masa de vidrio incandescente liberaban óxido de aluminio en el momento de la cocción.

2.2.3. Colorantes

La coloración del vidrio se ha venido realizando tradicionalmente de tres modos. El primero, mediante la adición de pequeñas cantidades de óxidos de metales de transición tales como cobalto, cobre, hierro, níquel, manganeso, etc., que se disuelven en la estructura de red del silicato, integrándose en ella de la misma forma que lo hacen otros cationes multivalentes. El segundo, mediante la utilización de dispersiones coloidales de partículas insolubles con las que se obtiene vidrio con efecto de reflejo metálico (plata, oro o cobre). El tercero, se utiliza para conseguir efectos opales o translúcidos mediante la adición de agentes opalescentes (por ejemplo $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ y $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$). Estos materiales dan lugar a la formación de pequeñas inclusiones de distinto índice de refracción en el seno de la matriz vítrea que dispersan la luz, originando ese efecto opaco.

Pero la producción de vidrio coloreado, no solo depende de la adición de un óxido metálico específico (por ej. cobalto para obtener vidrio azul) sino también de la presencia de otros óxidos en la mezcla y de la temperatura y el estado de oxidación o reducción en el horno. Por ejemplo, el vidrio que contiene óxido de hierro, puede ser decolorado convirtiendo el color azul del hierro reducido Fe^{2+} en color amarillo del hierro oxidado

Fe^{3+} . Esto se puede realizar alterando las condiciones de fusión o añadiendo al conjunto agentes oxidantes como óxidos de manganeso o antimonio.

2.3. Procesos de corrosión de vidrio

Cuando el vidrio es atacado por la acción de una solución acuosa existen muchos parámetros que contribuyen a su deterioro, lo que explica que este complejo proceso no haya llegado a ser comprendido aun en su totalidad y hoy en día podemos encontrar un gran número de publicaciones que sigue ocupándose de su investigación. Al principio, la mayoría de estos estudios fueron llevados a cabo con el fin de obtener aplicaciones industriales, por eso los primeros vidrios estudiados eran simples, la mayoría binarios (como los utilizados por El-Shamy y Douglas [40] o Yasui y col. [144]) o ternarios, y a menudo, para acelerar los resultados, las muestras resultaban totalmente granuladas al aplicar procesos de envejecimiento demasiado agresivos [19, 107, 40, 71, 121, 70]. Aunque estos factores suponen ciertas limitaciones a la hora de aplicar sus conclusiones en el campo del vidrio arqueológico, estas investigaciones nos son todavía de gran ayuda.

Todos los autores coinciden en afirmar que los factores de los que depende la descomposición del vidrio son principalmente la composición química del mismo y las condiciones medioambientales en las cuales ha permanecido expuesto a lo largo del tiempo; si bien existen también otros factores importantes como la temperatura y tiempo de exposición en determinado medio, el pH de la solución agresiva, la superficie de vidrio por unidad de volumen de líquido en contacto, así como la existencia de microorganismos, o incluso anteriores tratamientos de conservación [96, 61].

La existencia de agua es en casi todos los casos necesaria para iniciar el proceso de corrosión. Este efecto ya fue establecido por Lavoisier [77] en 1770 en su trabajo "La acción del agua sobre el vidrio", sin embargo, el primer examen científico de un vidrio en proceso de corrosión fue realizado por Brewster [96] en 1863 con el estudio del vidrio arqueológico iridiscente procedente de Nineveh. Cuando el vidrio reacciona con una solución acuosa, se inician cambios estructurales y químicos en su superficie. Las reacciones responsables de esta corrosión son básicamente intercambios iónicos, hidratación, hidrólisis y condensación. En la mayoría de los casos, el agua que penetra en la estructura interna del vidrio es la responsable de la cinética de las reacciones que tienen lugar, existiendo diferentes tipos de corrosión dependiendo de la composición de vidrio [21] y del tipo de medio agresivo.

Varios autores [139, 131, 7] sugieren que en principio, se debe distinguir entre dos mecanismos de corrosión: *lixiviación* y *disolución*. Aunque se pueden dar casos en los cuales los dos mecanismos actúan paralelamente, influenciándose entre sí.

- *Lixiviación o difusión iónica*: En medios ácidos, se produce un intercambio iónico

entre iones alcalinos procedentes del vidrio e iones hidrógeno procedentes de la disolución acuosa. Durante esta reacción, la red estructural básica del vidrio no es alterada [23, 32].



Según El-Shamy [40] para cierto tipo de vidrio, este proceso tiene lugar cuando el pH de la solución es menor o igual a 9. Las condiciones para que se lleve a cabo la reacción 2.1 son:

- El área efectiva de SiO_2 expuesta a la solución corrosiva se incrementa por la producción de microporos en la superficie como resultado de la extracción de iones alcalinos [23, 2].
- Formación de una capa pobre en iones alcalinos (capa de gel o capa de corrosión) en la superficie del vidrio. Esta capa forma una barrera de difusión a través de la cual seguirán pasando iones alcalinos hasta incorporarse a la solución [2, 29, 100, 114].
- El pH de la disolución causante de la corrosión se incrementa como resultado de la sustitución de iones alcalinos por iones hidrógeno en la solución.
- La cantidad y efectividad de este intercambio iónico depende de la composición química de la solución acuosa y de la estructura del vidrio [21]. La difusión de moléculas de H_2O es el factor determinante de este mecanismo [2, 119, 26, 120].

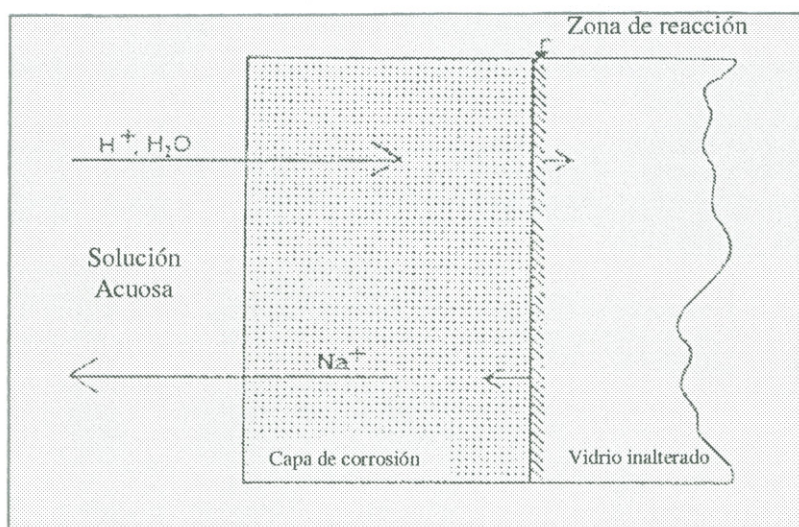


Figura 2.4.: Lixiviación del vidrio a través de la capa de gel [82].

Scholze [116] demostró por medio de análisis por Espectroscopía Infraroja que hay una difusión de moléculas de H_2O en el vidrio. El grado de difusión del agua

depende de la estructura y composición del mismo. Debido a la disolución, se producen cambios superficiales en el vidrio, creándose la llamada *capa de gel*². De esta manera, la zona de reacción se encuentra entre el vidrio inalterado y esta capa de gel (ver Fig. 2.4). Se produce una difusión de iones H^+ a través de la capa de gel hasta llegar al vidrio inalterado, por otro lado, los iones alcalinos y alcalino-térreos del vidrio, migran de la capa de gel al medio acuoso donde se difunden. Este proceso es proporcional al tiempo y al llamado factor de difusión de protones.

- *Disolución de la estructura interna o destrucción de la red:* En medios alcalinos ($pH \geq 9$), se produce un mecanismo de ataque por el cual se rompe la estructura de la sílice, lo que da lugar a una total disolución del vidrio.



Un ión hidroxilo en solución descompone las uniones siloxano del vidrio (reacción 2.2). Una molécula de agua se fija al oxígeno a través del enlace roto en la etapa anterior (reacción 2.3), produciendo un grupo silanol y un nuevo ión hidroxilo que queda libre para repetir la reacción 2.2 de nuevo, actuando como catalizador [114]. Cuando el vidrio se disuelve completamente, se forma $Si(OH)_4$. El resultado de estas reacciones es la continua disolución de la superficie del vidrio siguiendo una función lineal en el tiempo.

Las reacciones que tienen lugar en soluciones acuosas neutras son más complejas, ya que las dos clases de mecanismos explicados anteriormente pueden producirse simultáneamente e interactuar entre sí, dependiendo de las condiciones en las que se produzcan.

La degradación de la superficie del vidrio debida a la interacción con agentes atmosféricos es mucho más importante en el caso de vidrieras que en el vidrio arqueológico enterrado. Esta clase de degradación ha sido clasificada en dos tipos dependiendo de la cantidad de agua que interviene en el proceso [96, 23, 9, 8].

El primer tipo de corrosión es denominado *condensación-escape*. La humedad se acumula en la superficie del vidrio hasta que se forman gotas que se desplazan llevándose los productos de la reacción. Este fenómeno es muy similar a la corrosión acuosa en la cual la solución es continuamente renovada. Durante el tiempo que estas microgotas permanecen en superficie se produce una desalcalinización del vidrio con simultáneo

²En inglés existe un término específico: *gel layer*

incremento del pH del agua. El rápido incremento de éste causa un total deterioro del vidrio en contacto con las gotas. El resultado de esta corrosión localizada es que la superficie se vuelve cada vez más rugosa e irregular.

El segundo tipo de corrosión es denominado *condensación-evaporación*. En este caso se forma una capa muy fina de niebla en la superficie del vidrio, que se evapora antes de que se formen microgotas. Este fenómeno que se produce normalmente en ambientes sometidos a variaciones cíclicas de temperatura y humedad está caracterizado por la presencia de abundantes productos de reacción en la superficie del vidrio.

2.4. Durabilidad del vidrio

El vidrio de silicato es uno de los materiales comerciales más estables químicamente hablando; no interactúa casi con ningún líquido o gas a menos de 300°C, excepto con el agua. Debido a esta estabilidad, su durabilidad química depende exclusivamente de su capacidad para reaccionar con el agua (en estado líquido o vapor) y en soluciones acuosas. En el caso del vidrio enterrado, la tierra constituye el medio idóneo para producir alteración conteniendo la solución acuosa responsable de este proceso degradativo. El tipo y el grado de corrosión que sufre el vidrio enterrado depende de determinados factores químico-físicos. Principalmente son los siguientes:

- La temperatura y el tiempo de exposición
- La composición del vidrio
- El pH de la solución acuosa
- La composición del suelo (solución acuosa)
- La superficie del vidrio por unidad de volumen de líquido en contacto

Existen también otros factores secundarios como pueden ser el tratamiento térmico que ha recibido el vidrio al ser fundido [48], la existencia de burbujas, la existencia de defectos en la producción, etc.

2.4.1. La temperatura y el tiempo de exposición

Existen varios trabajos donde han sido desarrolladas ecuaciones y leyes específicas para explicar la influencia de estos dos factores en las reacciones de corrosión. Scholze [115] afirma que, aumentando la temperatura con incrementos de 20°C (dentro de un rango de 0 a 100°C), la velocidad de la reacción se incrementa 10 veces más en cada paso. Esta ley en particular, se refiere a una reacción de difusión controlada en procesos

de descomposición de vidrio.

Otras ecuaciones, como la desarrollada por Rana y Douglas [107] y Douglas y El-Shamy [34] intentan explicar cinéticamente la reacción en función del tiempo, cuando la temperatura permanece constante.

$$Q = at^{1/2} + bt \quad (2.4)$$

Donde:

Q = la cantidad de iones alcalinos liberados en la disolución.

t = tiempo (en este caso, duración del experimento).

a, b = constantes determinadas empíricamente.

Según los autores, cuando t se aproxima a 0, el gradiente tiende a $1/2$, sin embargo, cuando t se incrementa hasta el infinito, el gradiente tiende a 1. La representación de la función logarítmica $\log Q$ con respecto a $\log t$ es de carácter lineal en el tiempo, produciéndose incrementos en la función entre $1/2$ y 1, conforme se incrementa el tiempo y la temperatura.

En las primeras fases de corrosión, se puede decir que Q es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Este comportamiento se describe en el primer término de la ecuación 2.4. Sin embargo en procesos avanzados de corrosión, Q se incrementa de manera lineal en el tiempo. Este comportamiento queda reflejado en el segundo término [33, 29, 100, 20].

2.4.2. Composición del vidrio

La composición del vidrio condiciona de manera determinante su resistencia química, en concreto, la concentración o fracción molar de los tres componentes que siguen a continuación.

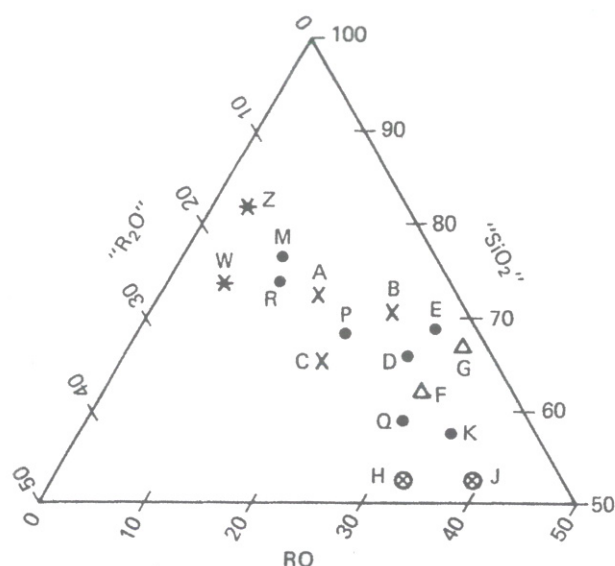
- *Concentración de SiO_2* : La resistencia química del vidrio de silicato muestra un acusado descenso si el contenido en sílice está por debajo de 66.67 mol %. Este contenido en particular se refiere al punto en el cual cada átomo de silicio existente en la estructura del vidrio se asocia con un ión básico. Si el contenido en SiO_2 es mayor de 66.67 mol %, la estructura mantiene los radicales $\sim \text{Si} - \text{O}^-$ fijos por grupos $\sim \text{Si} - \text{O} - \text{O} \sim$, lo que evita el movimiento de iones que tiene lugar en las reacciones de corrosión. Si el contenido en SiO_2 decrece, el vidrio muestra una creciente tendencia a formar una costra de corrosión [39]. La presencia de otros formadores de red (ver Cap. 2.2.1) también refuerza la estructura final de la red.

- *Concentración y tipo de modificadores de red* (K_2O, Na_2O). Si se incrementa la concentración de iones alcalinos (con respecto a la concentración del resto de constituyentes), decrece la resistencia. De todos modos, es necesario puntualizar que, dos tipos de vidrio que tienen el mismo contenido en modificadores de red, pero diferentes cationes modificadores (por ej. si uno tiene Na^+ y el otro K^+) no reaccionan de la misma forma ante la presencia de agua. En general, cuanto menor es la carga iónica del catión modificador, más reactivo será el vidrio [21]. A igualdad de carga iónica un vidrio binario sílico-potásico tiene menos durabilidad que otro sílico-sódico con la misma composición molar de iones alcalinos [91]. La razón que explica este fenómeno es el hecho de que los iones hidronio tienen mayor movilidad en un vidrio potásico que en uno sódico, ya que los iones potasio e hidronio tienen aproximadamente el mismo radio efectivo (1.3 Å). Se puede decir a groso modo, que la migración de K^+ deja atrás grandes zonas o espacios vacíos en la red, favoreciendo la difusión del agua en la misma [21]. Si un segundo componente alcalino, como por ejemplo el potasio, es añadido a un vidrio sódico, la durabilidad se incrementa [91]. Esto es debido al efecto de mezclar diferentes iones alcalinos, ya que se reduce su movilidad [32].
- *Concentración de CaO*. La adición de pequeñas cantidades de CaO, o de otros elementos como Mg, Zn y Al aumenta la resistencia del vidrio y estabiliza su estructura, ya que se crean más enlaces con los átomos de SiO_2 , reduciendo la reactividad de los iones alcalinos (ver Cap.2.2).

Según Doremus [33] y Terai [127], la estabilidad de un vidrio sódico, se incrementa 50 veces con la incorporación de 5-10 % de CaO, sin embargo si la cantidad de CaO es demasiado alta, la resistencia disminuye.

Ya que todos los materiales que componen el vidrio interactúan entre sí, la determinación de su durabilidad química es difícil de predecir. Debido a que la mayoría de vidrios históricos están formados por más de 40 componentes, es necesario valerse de modelos simplificados para comparar su resistencia química. El modelo de Newton e Illife [69] ha sido aplicado satisfactoriamente a vidrios históricos. En él se utilizan diagramas ternarios para entender el comportamiento de los vidrios.

En la Figura 2.5 vemos la representación triangular de vidrios con diferentes composiciones, en la cual los más estables (A, M, R) están situados en el centro del triángulo, y los menos estables (H, J, K) están situados en el vértice derecho del mismo. Los vidrios con una composición similar a los aquí representados por W y Z, son tan inestables que pueden sufrir corrosión incluso en condiciones óptimas de humedad y temperatura controlada dentro de un museo. La importancia del contenido en RO (CaO) se observa en los vidrios Z, M, A, P, D, E, y J; todos ellos tienen un porcentaje de aproximadamente 15 % Molar de iones disponibles. Pero el contenido en RO varía desde menos de un



R_2O = contenido en iones alcalinos monovalentes que actúan como flujos.
 RO = contenido en cationes divalentes que actúan como estabilizantes y colorantes.

Figura 2.5.: Diagrama ternario donde se sitúan vidrios con diferentes composiciones. Los vidrios situados en la misma región muestran el mismo grado de durabilidad química [69].

10 % en el caso de Z hasta un 40 % Molar en el vidrio J, por lo tanto los vidrios más estables permanecen en una estrecha banda entre 10 y 20 % de RO .

2.4.3. pH de la solución

El pH de la solución es probablemente el parámetro que más afecta en los fenómenos de corrosión. Cuando un vidrio alcalino se sumerge en agua pura, ésta progresivamente se convierte en una solución de óxidos alcalinos y sílice. El pH de esta nueva solución depende de la concentración así como de la proporción de iones alcalinos con respecto a la sílice, parámetros que varían con el tiempo [100].

La baja solubilidad de la sílice en agua es uno de los principales factores que confieren al vidrio resistencia ante la corrosión. Cuando la sílice se pone en contacto con agua a temperatura ambiente, el valor de la solubilidad en equilibrio es muy bajo (~ 6 ppm de SiO_2 pasarán a la solución). La solubilidad de la sílice cerca de un valor neutro ($pH=7$) no se ve muy afectada por cambios en el pH, pero se incrementa rápidamente cuando $pH \geq 9$.

Según El-Shamy y col. [40] y Smets y col. [121], dentro de un rango de pH de

3-9, sólo tiene lugar una primera fase de deterioro del vidrio, mientras que, por encima de este valor, la corrosión afecta a la propia matriz de sílice. Por debajo de pH 3, es decir, en condiciones ácidas muy fuertes, tienen lugar diferentes reacciones que suponen la extracción de considerables cantidades de óxido cálcico del vidrio. Estas reacciones dependen de la concentración del ácido y de los aniones presentes. Se conoce también la capacidad de ciertos ácidos para reaccionar con óxidos básicos del vidrio, formando sales solubles [41, 19].



La cantidad de iones sodio extraídos del vidrio es proporcional a la cantidad de iones calcio extraídos.

La figura 2.6 muestra la relación cualitativa entre el grado de corrosión y el valor del pH en una amplia gama de vidrios de silicato. Los resultados obtenidos podrían ser similares en el caso de vidrio con otra composición, si bien los valores de pH expuestos podrían variar.

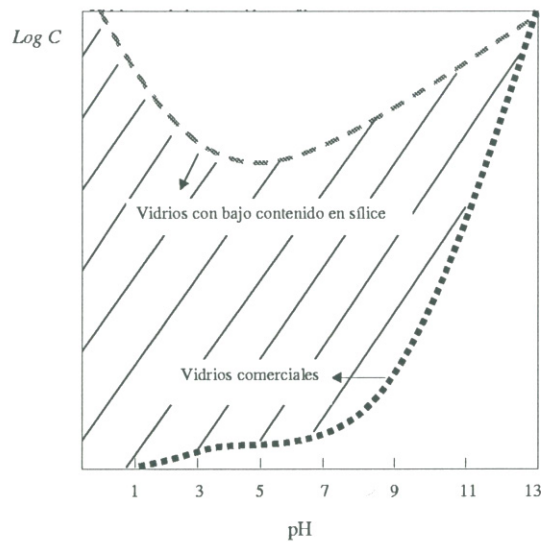


Figura 2.6.: Relación entre el valor del pH y el grado de corrosión en diferentes tipos de vidrios, donde C = índice de corrosión [1].

Adams [1] indica que un vidrio comercial (muy estable) resiste mucho mejor el ataque del agua que cualquier otro con menor contenido en SiO_2 , como por ejemplo, los vidrios utilizados para realizar vidrieras en la Edad Media.

En un yacimiento arqueológico, el suelo normalmente tiene un pH entre 3-9 (ver Cap. 2.3), aunque se pueden encontrar suelos muy alcalinos en terrenos con grandes concentraciones de CaO y CaCO_3 y suelos muy ácidos en zonas o estratos con gran contenido en turba o restos orgánicos [28].

2.4.4. Composición del suelo

La presencia de diferentes iones presentes en la solución acuosa que rodea al vidrio determina también de modo decisivo la resistencia del vidrio.

La realización de experimentos de corrosión artificial [141, 142] han demostrado que el grado de corrosión de vidrio enterrado depende de diversos factores como:

- El tipo de iones naturales presentes en la solución acuosa y su concentración.
- Las influencia medioambientales, como lluvias frecuentes, períodos de sequía, etc.
- La existencia de agentes externos como por ejemplo restos de fertilizantes en zonas de cultivo.

Otros experimentos como los realizados por Isikawa y col. [72] sobre vidrios sódico-cálcicos indican que, manteniendo el valor del pH constante, el grado de corrosión depende del tipo de cationes existentes en la solución acuosa, decreciendo en el siguiente orden: Ba – Sr – NH_4 – Na – Li – Ca . El bajo grado de corrosión producido por una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es atribuido a la baja solubilidad del silicato de sodio producido. Sin embargo, la adición de Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{2+} o Zr^{4+} a dicha solución, provoca la formación de una capa de protección en la superficie del vidrio [114, 30, 62, 31]. Wiegel [141] indica que 1 ppm de Cu en la solución puede reducir la liberación de iones alcalinos en agua caliente hasta un 40 % .

La influencia de determinados ácidos presentes en el suelo como H_2SO_4 , HNO_3 o HCl también afecta de manera determinante el deterioro del vidrio. Si el suelo es altamente nítrico, se formarán nitratos más solubles que los correspondientes cloruros y sulfatos, y el ataque se producirá de manera más rápida que en un medio clorídrico o sulfúrico [48].

En algunos suelos ricos en turba o en zonas húmedas hay numerosos agentes complejantes, por ejemplo aminas, citratos y acetatos. Muchos de ellos producen un efecto detrimental en la durabilidad del vidrio enterrado. Si los complejos son solubles en agua, se producirá un incremento del grado de corrosión [96, 6]. Además de estos componentes, algunas clases de microorganismos también pueden acelerar el deterioro. El efecto de "punteado" que muestran algunos vidrios medievales enterrados frecuentemente es provocado (al menos parcialmente) por los huecos que dejan los musgos y otros microorganismos [140]. Estos a su vez continúan creciendo y atrapando agua que beneficia

el efecto de corrosión [102, 11, 12] o liberan ácidos orgánicos que reaccionan con los componentes del vidrio [6].

2.4.5. Superficie del vidrio por unidad de volumen de líquido en contacto

La cantidad de agua presente en la reacción determina también la reacción de corrosión. Si sólo una pequeña cantidad de agua reacciona con el vidrio, los componentes lixiviados cambiarán el pH, modificando la reacción por completo. Pero si se trata de una gran cantidad de agua, las condiciones del ataque se mantienen. Por otro lado, la cantidad de constituyentes liberados por el vidrio bajo ciertas condiciones es proporcional a la superficie expuesta.

En principio, se mantenía la teoría de que la cantidad de sílice extraída por gramo de vidrio después de un determinado tiempo, se incrementa cuando la relación superficie (S) con respecto al volumen (V) aumenta. Según Dilmore [30], la concentración de Si^{4+} en solución en un tiempo dado es una función lineal del parámetro S/V. Esto puede ser atribuido al paralelo incremento del pH de la solución. Contrariamente a este hecho, otros autores [100, 40] llegaron a la conclusión de que la cantidad de iones alcalinos extraídos en un determinado tiempo no variaba apreciablemente en sus experimentos. Se suponía que el incremento del pH suprimiría el intercambio de iones alcalinos del vidrio por protones de la solución. Sin embargo, incrementando el pH, también se favorecía la disolución de sílice y esto tiene un efecto contrario en la extracción de iones alcalinos del vidrio ya que provoca el paso de estos a la solución por medio de la rotura de la estructura del sílice. La aparente independencia de la extracción de iones alcalinos en la superficie del vidrio con respecto al volumen de la solución es probablemente debida a que estos dos factores se contrarrestan entre sí.

3. Materiales y métodos

3.1. Introducción

El estudio científico de vidrio arqueológico a menudo requiere la aplicación de métodos de análisis, para caracterizar el material original (en concreto se busca el conocimiento profundo del material y de los procesos de degradación que sufre) o para analizar los materiales utilizados en los procesos de conservación/restauración. Esto puede suponer una complicada labor, ya que los materiales analizados son a menudo muy heterogéneos o presentan una amplia gama de cambios en su composición bajo una apariencia similar. Sin embargo, el problema más importante es el hecho de que los objetos estudiados son frecuentemente muy valiosos y únicos, por lo cual la toma de muestras está restringida a fragmentos microscópicos extraídos de las partes menos significativas del objeto. Ante la variada problemática planteada se ha hecho necesaria la puesta a punto de procedimientos específicos de extracción y preparación de muestras.

El método de análisis utilizado debe satisfacer una serie de condiciones. En primer lugar, debe ser no destructivo, lo que significa que debe ser llevado a cabo sin alterar la composición o apariencia del objeto y si es posible sin extracción de muestras. Esta última condición normalmente es irrealizable, y la toma de muestras es inevitable en la mayoría de los casos, si bien debe limitarse a la extracción de pequeños fragmentos. No existe un criterio definido en cuanto a la selección de puntos de toma de muestras, ya que los motivos por los cuales se hace necesaria esta operación son muy variados, lo que va a condicionar la manera de actuar en cada caso.

Es deseable que las técnicas utilizadas para analizar las muestras sean aplicables a diferentes clases de materiales, permitiendo cierta flexibilidad con respecto a las dimensiones o tamaño de muestra. También es importante la obtención de información localizada de áreas microscópicas y de valores promedio en zonas más amplias (sobre todo en el caso de materiales muy heterogéneos).

A lo largo de años de investigación una gran variedad de técnicas analíticas han sido utilizadas en el análisis de la composición química del vidrio así como en el estudio de los procesos que ocurren durante la corrosión. La técnica más antigua, y también más larga y trabajosa, es la conocida "via húmeda". Esta consistía en la disolución o ataque de la muestra con una serie sucesiva de reactivos químicos por medio de los cuales se iban separando por neoformación de compuestos, según reacciones controladas, los elementos químicos presentes en la muestra. En los años 60 fue muy utilizada la técnica de difracción de rayos X, y así hasta llegar hoy en día a todo un abanico de complejas técnicas como fluorescencia de rayos X (XRF), microscopía electrónica de barrido (SEM) combinada con microanálisis de rayos X (SEM/EDX), análisis por activación de neutrones (NAA), espectroscopía de absorción atómica (AAS), espectroscopía de masas por plasma de inducción acoplada (ICP-MS), espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS), emisión de rayos X por inducción

de partículas (PIXE), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectrofotometría ultravioleta-visible (UV), por citar algunas de las más habituales. Cada técnica tiene unas ventajas e inconvenientes intrínsecos, proporcionando diferentes clases de información analítica, por lo que es recomendable el uso de varias técnicas combinadas con el fin de cotejar la fiabilidad de los resultados obtenidos [16, 63, 64]. En adición a todas las anteriores técnicas espectroscópicas, añadiremos las técnicas de Microscopía óptica y Microscopía electrónica, de insustituible valor en el examen morfológico y textural del vidrio y sus alteraciones.

Este capítulo expone de manera breve los fundamentos y aplicaciones de las diferentes técnicas analíticas utilizadas en la presente Tesis Doctoral, a las cuales se hará referencia en los próximos capítulos. Algunas de estas técnicas han sido empleadas en distintas fases de la investigación para analizar diversos tipos de materiales. A continuación reseñamos sus aplicaciones en este trabajo.

- Microscopía óptica (LM)
 - Investigación de vidrio arqueológico de Manises (Cap. 4).
 - Observación de probetas para la realización de ensayos de limpieza (Cap. 5).
 - Observación de vidrios modelo para la realización de ensayos de adhesivos (Cap. 6.3).
 - Observación de probetas para la realización de ensayos de consolidantes (Cap. 7.3).
 - Exámen de propiedades de adhesión de consolidantes (Cap. 7.5).

- Microscopía electrónica de barrido combinada con microanálisis de rayos X (SEM/EDX)
 - Estudio de la composición química y estructura del vidrio arqueológico de Manises (Cap. 4.4).
 - Evaluación de ensayos de limpieza (Cap. 5.6).
 - Evaluación de ensayos de adhesión (Cap.6.4).
 - Observación de capas de corrosión en fragmentos originales y vidrios modelo utilizados en el ensayo de consolidantes (Cap. 7).

- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)
 - Preparación de vidrios modelo para ensayos de adhesivos (Cap. 6.3).
 - Evaluación de ensayos de reversibilidad química de adhesivos (Cap.6.4).
 - Evaluación de ensayos de amarilleamiento de adhesivos (Cap.6.4).
 - Evaluación de ensayos de amarilleamiento de consolidantes (Cap.7.5).

- Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

- Evaluación de ensayos de amarilleamiento de adhesivos (Cap. 6.4).
- Evaluación de ensayos de amarilleamiento de consolidantes (Cap. 7.5).
- Espectrofotometría-colorimetría
 - Evaluación de ensayos de amarilleamiento de adhesivos (Cap. 6.4).
- Análisis Térmico Dinámico-Mecánico (DMTA)
 - Evaluación de ensayos de adhesión (Cap. 6.4).
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
 - Caracterización de temperaturas de transición vítrea (Cap. 6.4).

3.2. Microscopía óptica (LM)

3.2.1. Principios generales

El microscopio óptico es una de las herramientas más valiosas y útiles en el campo de la restauración. Utilizando la lupa binocular o microscopio estereoscópico se puede trabajar a un nivel de resolución entre X6 y X40. Con un microscopio de alto poder de resolución se abarca el intervalo de X40-X600, utilizando luz reflejada o incidente (método metalográfico) o luz transmitida (método petrográfico). Otros microscopios más sofisticados, pueden tener ópticas superiores, así como incorporar un adaptador de cámara fotográfica, fotoimpresora, videocámara, etc.

El zoom de las lentes del microscopio estereoscópico permite cambiar los aumentos sin alterar el enfoque, y su gran distancia focal deja espacio suficiente para manipular el objeto que se está examinando bajo la lente. La fuente de luz también es muy importante; un sistema de fibra óptica ajustable (con diferentes niveles de intensidad) permite al usuario seleccionar la dirección de la luz y el ángulo en el que incide con la superficie del objeto (de gran ayuda a la hora de examinar texturas e irregularidades).

El microscopio óptico dispone de diferentes configuraciones obtenidas por combinación de luz - luz paralela, convergente, polarizada con nicols paralelos o polarizada con nicols cruzados - pueden apreciarse diferentes propiedades ópticas del material, sobre todo si se trata de un mineral: relieve, hábito, forma, exfoliación, pleocroismo, colores de interferencia, índice de refracción, birrefringencia, etc.

En el campo concreto de la restauración de vidrio, la microscopía óptica proporciona una información general sobre el estado de conservación del vidrio, sobre la posible

existencia de capas coloreadas y sobre la presencia de heterogeneidades y defectos, tales como cuerdas, burbujas, infundios, desvitrificaciones, etc. Asimismo, empleando luz polarizada y un condensador óptico, se puede apreciar si existen tensiones en el vidrio y determinar cuantitativamente el valor de éstas [48].

Las técnicas microscópicas de examen generalmente precisan para su aplicación la preparación de muestras a analizar en sección de corte transversal [5]. Se puede considerar a Laurie [76] y Gettens [55] como pioneros en la aplicación de esta técnica para el análisis de obras de arte. En 1936 Gettens consigue por primera vez la correcta inclusión de la muestra (utilizando cera como material de inclusión) colocada de forma transversal. A partir de entonces, el empleo de resinas sintéticas para preparar la muestra antes de ser observada al microscopio adquiere cada vez más auge. Trabajos como los realizados por Lefève y col. [78], Plesters [106, 105], Furlan y Pancella [54] o Coremans y col. [27] proponen nuevos métodos de preparación, lo que ha hecho progresar el conocimiento del comportamiento de gran diversidad de materiales de inclusión.

El estudio de vidrio arqueológico mediante microscopía óptica tiene, sin embargo, ciertas limitaciones relacionadas con la naturaleza del material analizado (tamaño y morfología de las piezas). Según Aura [5], es en Italia donde se ha realizado mayor número de estudios sobre materiales arqueológicos mediante esta técnica, debido fundamentalmente al extenso patrimonio histórico-artístico que posee este país. Son destacables los trabajos de Malesani y col. [79], Mannoni [80, 81], Manganelly y col. [45] o Pallecchi [99]. Dentro del panorama nacional cabe citar los trabajos de Vendrell y col. [87, 88, 136, 137, 138] por sus numerosos trabajos de caracterización microscópica de cerámica arqueológica.

3.2.2. Instrumentación

- Microscopio óptico marca LEICA, modelo DMR con iluminación incidente y transmitida y sistema de polarización en ambos casos. (Universidad Politécnica de Valencia).
- Microscopio estereoscópico marca LEICA, modelo GZ6 con sistema de iluminación por fibra óptica LEICA CLS 100 y con zoom (6.7-40)X. (Universidad Politécnica de Valencia).
- Sistema fotográfico, adaptable a ambos microscopios, LEICA MPS 60. (Universidad Politécnica de Valencia).
- Microscopio petrográfico marca LEICA, modelo Leitz RX/E con iluminación inferior y sistema de polarización. (Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg).

- Microscopio estereoscópico marca WILD, modelo MPS 51 S. (Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg).

3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX)

3.3.1. Principios generales

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más comúnmente empleadas en el estudio de vidrio [117, 92, 58, 95, 25, 103] ya que permite apreciar la existencia de fisuras, cráteres y el estado general de la superficie de la muestra. La información visual se completa con la información que proporciona el microanálisis de rayos X por dispersión de energía que permite comparar las diferencias de composición química entre las distintas zonas.

Esta técnica también ofrece mayor rango de resolución (3.5 nm) y aumentos (hasta X300.000) que cualquier otro instrumento óptico. El rayo de luz con el cual normalmente se ilumina el objeto en un microscopio óptico, es sustituido por un haz de electrones acelerados que en este caso recorre la superficie de la muestra. El haz de electrones enfocado llega a la superficie del objeto y penetra en ella unos pocos micrómetros. A lo largo de su trayectoria, los electrones interactúan con los átomos del material analizado, y como consecuencia son dispersados. La dispersión de electrones (elástica e inelástica) es una interacción entre el haz de electrones y los átomos de la muestra, que tiene como resultado un cambio en la dirección de la trayectoria de los electrones y en la inelástica también de su energía.

El microscopio electrónico puede generar diferentes tipos de señales como son electrones secundarios, electrones retrodispersados, señales características de rayos X, electrones Auger y radiaciones electromagnéticas [60, 59]. Estas señales que pueden ser utilizadas para revelar la topografía o la composición química local del material investigado, son obtenidas a partir de volúmenes específicos de emisión (volumen de interacción) en la muestra. La profundidad de penetración de los electrones depende de la energía del haz de electrones primarios (E_0) y del número atómico (Z) medio de la muestra en cada zona.

La señal captada por un sistema de detección adecuado convenientemente procesada proporciona distintas imágenes de la muestra en función de la señal de electrones secundarios y retrodispersados, con una resolución y profundidad de campo superior a cualquier otro método óptico. Las imágenes adquiridas por detección de electrones retrodispersados muestran un contraste diferente que está en función del número atómico de cada constituyente. Las zonas más oscuras de la imagen son aquellas compuestas por los elementos con número atómico más bajo y las brillantes corresponden a elementos

con un número atómico elevado, por lo que es posible determinar con mayor claridad las diferencias composicionales en la superficie examinada.

Aunque pueden ser examinadas simples superficies de rotura, normalmente es preferible preparar la muestra en forma de sección de corte pulido. Antes de su introducción en el microscopio electrónico, ésta debe ser sombreada con oro, carbono u otro material conductor para evitar cualquier clase de carga eléctrica.

Materiales vítreos antiquísimos como el azul Egipcio o pigmentos silíceos han sido analizados e identificados como resultado del estudio de la microestructura que mostraban secciones de corte pulidas observadas por medio de SEM [129].

La utilización de microanálisis de rayos X representa la combinación de microscopía electrónica con espectroscopía de rayos X por dispersión de energía. Un fino haz de electrones es enfocado directamente en un área muy precisa del objeto (un micrómetro de diámetro). Se produce entonces una emisión de rayos X característica de cada elemento presente en la superficie analizada. Es posible de esta manera identificar cualitativa y cuantitativamente aquellos elementos constituyentes que estén presentes en una proporción de al menos 1-0.5 % . Los elementos más ligeros, que en el pasado presentaban dificultades para ser detectados [75], pueden serlo fácilmente hoy en día gracias a las mejoras introducidas en los sistemas de detección, mostrando picos evidentes en el espectro.

Una de las aplicaciones más útiles en análisis de vidrio es la determinación de la composición puntual correspondiente a zonas muy pequeñas, lo que permite comparar y diferenciar las fases de la capa de corrosión y la fase de vidrio inalterado [135].

3.3.2. Instrumentación

- Microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM 6300 con sistema de microanálisis de OXFORD INSTRUMENTS, modelo LINK-ISIS, operando a 10 ó 20 kV de tensión del filamento; intensidad de corriente 2×10^{-9} A y distancia de trabajo 15mm. Las muestras se sometieron a sombreado con oro para obtención de imágenes y a sombreado con carbono cuando se requirió microanálisis de rayos X. (Universidad Politécnica de Valencia).
- Microscopio electrónico de barrido marca Philips Electron Optics, modelo XL30 con sistema de microanálisis de la serie Philips XL , modelo EDX-DX4, operando a 10 kV de tensión del filamento; intensidad de corriente 2×10^{-9} A y distancia de trabajo 15mm. Las muestras se sometieron a sombreado con oro para obtención de imágenes y a sombreado con carbono cuando se requirió microanálisis de rayos X. (Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg).

3.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

3.4.1. Principios generales

La espectroscopía infrarroja permite el estudio de las transiciones vibracionales y rotacionales experimentadas por una molécula o especie química en general. Esta técnica es muy útil en la caracterización de vidrio y materiales polímeros, ya que permite obtener no sólo información estructural del material (la clase de enlaces, grupos funcionales y posibles simetrías presentes en los compuestos) sino que también proporciona información sobre el estado de moléculas orgánicas adsorbidas.

La mayor ventaja que presenta la espectroscopía FT-IR frente a otros métodos convencionales de espectroscopía infrarroja es que, en este caso, todas las longitudes de onda son examinadas simultáneamente. Ya que este hecho reduce enormemente el tiempo necesario, es posible recoger múltiples registros y calcular un promedio, mejorando la señal (cantidad de ruido). La eliminación del ruido permite la obtención de buenos espectros a partir de muestras muy pequeñas.

Basicamente, la espectroscopía infrarroja consiste en la emisión de radiación infrarroja proveniente de una fuente de emisión instalada dentro del aparato. Esta radiación es dividida en dos rayos por medio de un sistema de espejos. La muestra a analizar se coloca de manera que es atravesada por estos rayos, y la radiación infrarroja que pasa a través de ella es dispersada según su longitud de onda por medio de unos prismas. En el caso particular de espectroscopía FT-IR, el haz infrarrojo que traspasa la muestra no es dispersado, sino reflejado por un espejo móvil. Se obtiene de esta manera un patrón de interferencia de baja frecuencia o interferograma, que contiene la información de la intensidad y la frecuencia del espectro [86].

Las muestras examinadas pueden ser preparadas de diferentes maneras. En el caso de análisis de vidrio fino y transparente, si el espesor es pequeño, la muestra puede ser introducida en el espectroscopio directamente sin ninguna preparación previa, de manera que el haz de radiación la atraviese. En el caso de análisis de materiales polímeros (adhesivos, consolidantes) la muestra previamente mezclada con bromuro potásico en un mortero de ágata, también se puede molturar y homogeneizar finalmente prensando posteriormente por medio de una prensa hidráulica con el fin de preparar un disco fino.

3.4.2. Instrumentación

- Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier, marca Nicolet Impact, tipo 410 con detector DTGS (sulfato de triglicina deuterado) dotado de recubrimiento para estabilización de temperatura. Los espectros se obtuvieron en modo de transmisión. Número de registros: 16, resolución: 2 cm^{-1} . (Universidad de Valencia).
- Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier, marca Nicolet, tipo 510P. Los espectros se obtuvieron en modo de transmisión. Número de registros: 16, resolución: 2 cm^{-1} . (Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg).

3.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

3.5.1. Principios generales

Esta técnica está especialmente indicada para el estudio de la coloración que sufren los materiales polímeros debido a su estado de oxidación. Esta información puede complementarse en algunos casos con la que proporcionan los espectros IR.

La espectroscopía UV/Vis permite el estudio de las transiciones electrónicas entre distintos orbitales moleculares, por esta razón esta es una de las técnicas más importantes y utilizadas en la caracterización de especies intermedias (cationes, cationes radicales, radicales, etc) que exhiben color. Básicamente esta técnica consiste en la emisión de radiación entre 200 y 700 nm, que corresponde a las regiones ultravioleta y visible proveniente de una fuente de emisión situada dentro del aparato. La muestra a analizar es atravesada por la mitad de un haz de luz convenientemente convertida en monocromática mediante sistema monocromador. Un sistema detector situado al otro lado de la muestra cuantifica la intensidad del haz transmitido. Paralelamente se recibe la segunda fracción del haz que ha recorrido idéntico camino óptico excepto la muestra. Ambas señales son comparadas y de ellas se obtiene la intensidad luminosa transmitida por la muestra con un elevado grado de eliminación de interferencias asociadas al ruido de fondo o efecto del "blanco". Los espectros de absorción de estas especies muestran bandas de absorción en la región visible y en la región ultravioleta. Dentro del espectro electromagnético, la luz visible se encuentra en la zona que va desde 380 a 700 nm aproximadamente (del azul al rojo). La radiación ultravioleta está situada entre 10 y 380 nm, pero para el estudio de espectros de absorción, sólo es considerada la parte de la radiación que es absorbida por el cuarzo (entre 200 y 380 nm), llamado también ultravioleta cercano. Cuando se trabaja en modo de transmisión, los valores de transmitancia en una determinada región del espectro indican que la muestra analizada exhibe un determinado tono o coloración [86].

3.5.2. Instrumentación

- Espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu, tipo UV-3100. Espectros obtenidos entre 300 y 800 nm, en modo transmisión. Velocidad de registro: media, apertura de la columna: 2.0; obtención de registro: cada 0.5 nm. (Fraunhofer Institut für Silicatiforschung, Würzburg).
- Espectrofotómetro UV-Vis marca Hewlett Packard, tipo Vectra VL Series 3 5/75. Espectros obtenidos entre 200 y 800 nm, en modo transmisión. Tiempo de integración: 0.5 s.; obtención de registro: cada 1 nm. Camino óptico: 1 cm. (Universidad de Valencia)

3.6. Espectrofotometría-colorimetría

3.6.1. Principios generales

La colorimetría viene constituyendo desde décadas recientes una importante herramienta al servicio de la conservación y restauración de obras de arte. Antes de la aparición de los actuales métodos colorimétricos instrumentales, se han desarrollado todo un conjunto de métodos más o menos empíricos que han tenido aplicaciones en el campo de la conservación y restauración de obras de arte. Señalaremos, en primer lugar la NOTACION MUNSELL considerada como un lenguaje universal de colores, consistente en una nomenclatura empleada para designar sustancias coloreadas utilizadas en el Arte y en la Industria, establecida a partir del espacio de color tridimensional de Munsell. Este sistema ha sido establecido por la "Inter-Society Color Council" y el "National Bureau of Standards" de USA y aparece publicado en "Color: Universal Language and Dictionary of Names" K.L. Kelly and D.B. Judd. Otros sistemas de especificación del color que se viene utilizando dependiendo del objetivo con el que se realice la determinación del color son el Diagrama CIE y el sistema Ostwald.

Las Cartas de Color y más concretamente la Carta Munsell de colores ha tenido muy interesantes aplicaciones en estudios de restauración relativos a envejecimiento de materiales polímeros utilizados como agentes protectivos y consolidantes de objetos artísticos. Mencionaremos los trabajos de Francovich [52] que utilizan estas Cartas para la identificación de fragmentos de cerámica arqueológica procedentes de un horno medieval de Nicchio de Siena y más recientemente aplicadas a la caracterización de materiales pétreos destacaremos los trabajos de Esbert y col. [44].

El uso de técnicas instrumentales, sin embargo, se ha impuesto rápidamente por el mayor nivel de confianza que confieren al método, puesto que en ellas se elimina completamente la subjetividad que introduce la utilización del ojo humano en la evaluación final del color. Los actuales colorímetros y espectrofotómetros, además

de proporcionar información cromática objetiva altamente fiable, permiten la determinación de las coordenadas cromáticas del objeto con diversos tipos de iluminantes y pueden operar "in situ" con todas las ventajas que ello comporta en el estudio de materiales de todo tipo evitando, en la mayor parte de casos, innecesarias y destructivas extracciones de muestras. Santini [112] ya aplica métodos instrumentales espectrofotométricos a la determinación de la gama cromática de diversas obras de caballete, destacando la Tabla de Giusto di Gand (Cristo Bendicente). Las medidas realizadas antes y después del proceso de limpieza hacen de este trabajo una de las primeras aplicaciones a la restauración de obra pictórica. Del mismo modo las medidas efectuadas antes y después de haber sometido a un material a envejecimiento permiten evaluar la intensidad de la acción ejercida sobre el mismo por los agentes degradantes. En este sentido mencionaremos los trabajos de San Andrés y Tijero [3] en el estudio de procesos de amarilleamiento de barnices y fijativos por exposición a la luz ultravioleta y el de Tennent y Townsend [124] sobre procesos de alteración fotoquímica de colorantes dispersados en resinas de poliéster, acrílicas y epoxi.

Basicamente, el funcionamiento de un colorímetro se explica a continuación. Un colorímetro mide el grado de reflexión difusa siguiendo un procedimiento relativo de medición, es decir, cada muestra que se mide se compara con una superficie "standard" cuyo grado de reflexión difusa es conocido [4]. Después de colocar la muestra, se hace una medida en una dirección normal a la superficie de la muestra con una fotocélula. Dos láminas de incandescencia iluminan indirectamente la muestra y la superficie de comparación, que están protegidas de la radiación directa de las lámparas por dos pantallas. El objetivo (para el cual el diafragma ejerce una función de diafragma de apertura) reproduce la muestra en el plano del defragma que limita la superficie eficaz de la muestra para la medición. El filtro de luz determina la distribución espectral de la luz de medición. Mediante la lente, la muestra es a su vez, proyectada sobre el cátodo de la célula fotoeléctrica. La lente del campo reproduce el diagrama en la lente y mediante la cuña gris puede modificarse de modo continuo el flujo de la radiación, en un factor que puede variar entre 1 y 0,1.

La luz procedente de la superficie de comparación sigue otra trayectoria y es conducida de modo exactamente idéntico hacia una segunda célula fotoeléctrica. Los llamados filtros colorimétricos permiten determinar las componentes tricromáticas en el sistema CIE, puesto que adaptan la sensibilidad espectral a los valores de las curvas espectrales del sistema CIE.

Los tres filtros colorimétricos son el rojo, el verde y el azul, y nos permiten calcular las coordenadas colorimétricas con relación al iluminante C.

3.6.2. Instrumentación

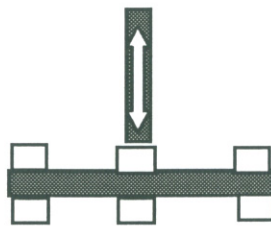
- La determinación de las propiedades colorimétricas de los polímeros en estudio, así como los cambios en las mismas después de someter a las muestras a los diferentes ensayos, fue realizada por medio del sistema de medida colorimétrico CIELAB, DIN 6174. Los valores de coordenadas colorimétricas L^* , a^* y b^* fueron obtenidos por medio de un espectrofotómetro Minolta CM-2002 calibrado con un blanco estándar (de coordenadas $Y=95.8$; $x=0.3167$; $y=0.3344$). Las medidas se realizaron con iluminante estándar CIE tipo C (luz día, temperatura de color 6770 K). (Universidad Politécnica de Valencia).

3.7. Análisis Térmico Diferencial (DMTA)

3.7.1. Instrumentación

- El aparato de medidas utilizado es un Analizador Térmico Mecánico-Dinámico (DMTA) de Polymer Laboratories. (Universidad Politécnica de Valencia).

En este aparato una tira del material se sitúa sujeta por dos puntos, mientras que su zona central es sometida a una deformación forzada, senoidal, de amplitud y frecuencia constante, midiéndose la fuerza necesaria para realizar esta deformación. Esto permite relacionar tensión-deformación en la experiencia, siendo el valor de la componente real del módulo de Young y la tangente del ángulo de desfase entre ambas señales los valores medidos por el DMTA. La célula de medida se encuentra en el interior de una cámara térmica que permite realizar medidas desde temperaturas próximas la del nitrógeno líquido. El sistema permite la realización de medidas isotermas y durante la aplicación de una rampa de temperatura. Asimismo se puede realizar un barrido de frecuencias durante el calentamiento.

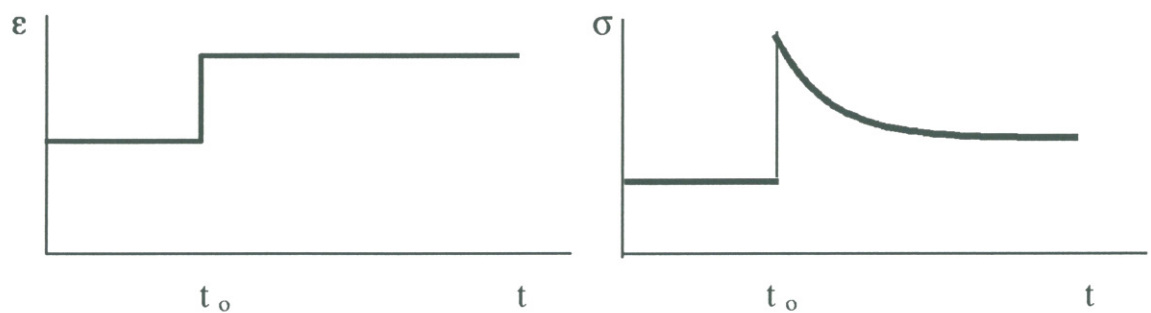


Las medidas experimentales realizadas lo fueron a una única frecuencia de 10 Hz, y se realizaron durante un barrido de temperaturas, a una velocidad de calentamiento de $3^{\circ}C/min$, desde una temperatura del orden de $-100^{\circ}C$ o inferior hasta una temperatura superior a la de la transición vítrea.

3.7.2. Principios generales

Procesos de relajación mecánica.

Al aplicar una deformación instantánea (\mathcal{E}) a un material viscoelástico, este no adquiere de forma inmediata el régimen de tensiones correspondiente a la nueva situación de equilibrio, sino que su respuesta varía progresivamente con el tiempo según dos etapas: una variación instantánea de la tensión (σ), correspondiente a un sistema elástico, viene seguida de un variación progresiva que, si el comportamiento del material es lineal, seguirá una función exponencial que se aproximará asintóticamente a los nuevos valores de equilibrio. A este proceso se le denomina *relajación de tensiones*.



Si lo que aplicamos a un material viscoelástico lineal es una deformación senoidal, lo que obtendremos es una variación senoidal de la tensión, según una señal de igual frecuencia pero retrasada en el tiempo. Adoptando la forma compleja para representar ambas magnitudes, tendríamos que de la relación entre tensión y deformación en el material dada por la ley de Young, la constante que relaciona ambos valores (*el módulo de Young*) es un valor complejo. La componente imaginaria, *la constante de pérdida*, está relacionado con la disipación de energía en el proceso. El DMTA (Dynamic-mechanical-thermal-analyzer) de Polymer Laboratories mide en flexión el valor de la componente real del módulo de Young y la relación $Tg(\varphi) = E''/E'$, denominada *tangente de pérdida*.

Un material polimérico es una molécula compleja, compuesta por una cadena central de la que salen diversas ramificaciones o cadenas laterales. En un material de estas características existen grupos voluminosos que, ante la acción de una tensión o deformación tienden a recolocarse dentro del material, siendo este proceso el responsable de la disipación energética y del retraso en la respuesta del material.

El tiempo necesario para que uno de estos grupos se desplace a su nueva posición de equilibrio (*tiempo de relajación*) depende de la temperatura, siendo mayor cuanto menor es la temperatura. Un incremento de la temperatura se traduce en el material en un incremento de las distancias interatómicas y una mayor vibración de los átomos que lo componen. Como resultado de esto al aumentar la temperatura grupos moleculares que

inicialmente estaban "congelados", con su capacidad de movimiento muy restringida por la falta de movilidad del entorno, se liberan pudiendo desplazarse dentro de su entorno y responder en un tiempo más corto a una acción externa. Si la temperatura es lo suficientemente alta esta respuesta llegará a ser instantánea.

Si consideramos un único grupo:

- A *temperaturas suficientemente bajas* en las que este tiempo es muy superior al periodo de la señal de deformación aplicada, este grupo no tiene apenas movilidad, no se desplaza y por lo tanto no aporta ningún retraso a la respuesta del material, dotando a éste de rigidez. La componente imaginaria del módulo de Young es pequeña (zona A de la Figura 3.1).

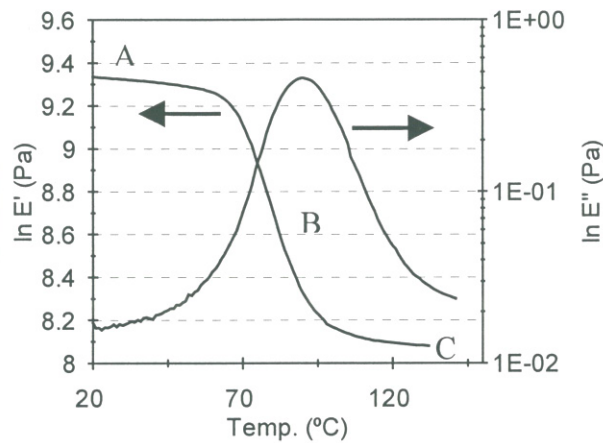


Figura 3.1.: Componentes real e imaginaria del módulo de Young obtenido para la muestra de Araldit con un 60% de bolas de vidrio y a una frecuencia de 10 Hz.

- A *temperaturas suficientemente altas* en las que el tiempo de relajación es mucho menor que el periodo de la señal de deformación aplicada, la respuesta del grupo es prácticamente instantánea (relación al tiempo experimental) y alcanza rápidamente su nueva situación de equilibrio. El coste energético de este cambio es casi nulo, por lo que la constante de pérdida también lo es. Este grupo no aportará rigidez al sistema por lo que el módulo de Young (su componente real) disminuye su valor (zona C de la Figura 3.1).
- A *temperaturas intermedias* en las que el tiempo de relajación es del orden del periodo de la señal, el grupo se abre paso hacia su nueva posición de equilibrio, con un coste energético que se refleja en el retraso de la senoide de tensiones respecto

de la de deformaciones. La constante de pérdida incrementa su valor hasta pasar por un máximo, dando lugar a un *pico de relajación* (zona B de la Figura 3.1). La temperatura a la que sucede este pico depende de la frecuencia de la señal.

Cuando el proceso que se ha descrito hace referencia a un único grupo, hablamos de la existencia de una *relajación secundaria* en material. De esta forma en un mismo polímero podemos encontrar tantas relajaciones secundarias como grupos distintos existen con un volumen suficiente como para dar una señal detectable por los métodos experimentales utilizados. A una frecuencia dada, la temperatura a la que aparece cada relajación depende del grupo de que se trate y del entorno estructural en que se halle, que puede facilitar o dificultar su movilidad.

Una característica de los polímeros amorfos es la *transición vítrea*. El polímero pasa, al ser enfriado desde una temperatura suficientemente alta, de un estado líquido o goma, en equilibrio termodinámico, a lo que se denomina estado vítreo, en el que las moléculas del material han perdido su movilidad en una situación fuera del equilibrio. La temperatura a la que sucede este fenómeno se le denomina *temperatura de la transición vítrea* y su valor es dependiente de la velocidad de enfriamiento. En valores inmediatamente inferiores a la temperatura de la transición vítrea, las medidas mecánicas muestran una relajación estructural de gran intensidad. A este proceso de relajación estructural se le denomina *relajación principal* y se adscribe a un movimiento cooperativo de las cadenas principales del material, en el que se ve implicado el polímero en su conjunto. A los procesos de relajación que afectan a un único grupo del polímero se les denomina *relajaciones secundarias* y suponen movimientos localizados dentro del material.

Así, a modo de ejemplo se muestra en la figura el diagrama obtenido en ensayos mecánicos realizados a una muestra de Araldit puro tras el tratamiento de "climatización" en la que se muestran dos relajaciones secundarias (β y γ) y la relajación principal α , a mayor temperatura.

Tanto la medida del valor de la componente real, como de la componente imaginaria del módulo de Young, son fuertemente dependientes de las características geométricas de la muestra. No sucede esto con la tangente de pérdida, por lo que su representación cuenta con esta ventaja adicional. Un diagrama de la tangente de pérdida mostrará las diferentes relajaciones y su independencia de parámetros geométricos facilitará la comparación entre resultados obtenidos de diferentes muestras. A modo de ejemplo, la figura muestra el diagrama de la tangente de pérdida correspondiente al resultado mostrado en la figura anterior:

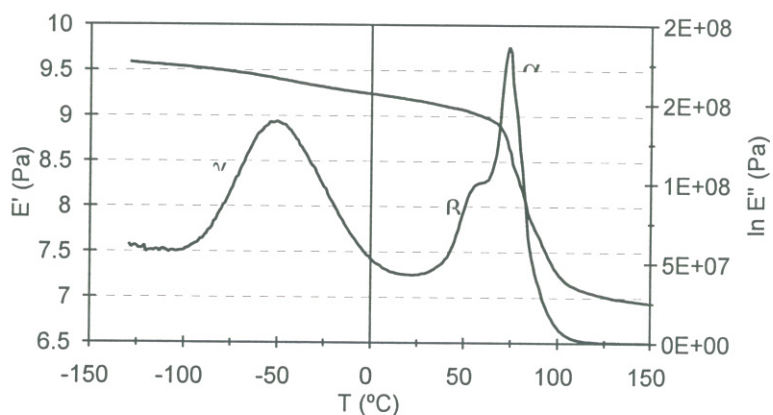


Figura 3.2.: Componentes real e imaginaria del módulo de Young obtenido para la muestra de Araldit puro, sometido a tratamiento de climatización, y a una frecuencia de 10 Hz.

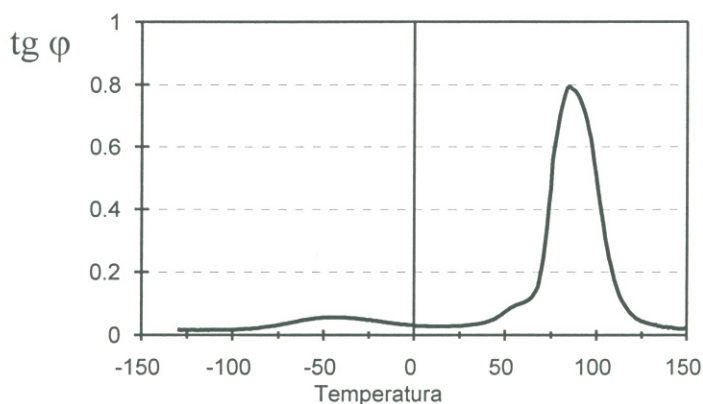


Figura 3.3.: Componentes real e imaginaria del módulo de Young obtenido para la muestra de Araldit puro, sometido a tratamiento de climatización, y a una frecuencia de 10 Hz.

3.8. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

3.8.1. Principios generales e instrumentación

Las medidas calorimétricas se realizaron con un calorímetro de barrido Perkin Elmer DSC4, provisto de una estación de datos modelo 3600. (Univerdidad Politécnica de

Valencia).

La célula de medida consiste en un cabezal con dos cazoletas de platino, en una de las cuales se introduce la muestra, previamente encerrada en una cápsula de aluminio, y en la otra una cápsula vacía de características idénticas a la anterior. Las dos cazoletas de platino se encuentran encerradas en un bloque de aluminio, inmerso en baño a temperatura al menos 30°C inferior a la temperatura de inicio de medida, y están rodeadas de una resistencia de platino que suministra calor y otra que mide temperatura. Una corriente de alrededor de 20cc/min de un gas de purga (N_2 a temperaturas superiores a la ambiente y He a temperaturas subambiente) asegura la transmisión de calor a la muestra con mínimos gradientes de temperatura.

El aparato mide, en función del tiempo o la temperatura, la cantidad de flujo de calor necesario para mantener ambos recintos a una misma temperatura, bien sea esta constante o bien varíe linealmente con el tiempo [109].

Para el calibrado del aparato de medida, tanto en temperatura como en flujo de calor, se hace uso de una muestra patrón de Indio. En todas las medidas se realizan posteriormente un barrido de referencia, con cápsulas vacías en ambos recintos, tomándose como resultado experimental la diferencia entre el barrido con muestra y el barrido referencia. De esta forma se elimina de la medida aquellas diferencias que pueden surgir debidas a pequeños cambios en las condiciones de funcionamiento del aparato.

Los resultados de flujo de calor permiten calcular de forma inmediata la curva de calor específico en función de la temperatura o tiempo. Se utilizaró únicamente una muestra de 10 mgr. de cada polímero, que fue encerrada en una cápsula de aluminio de $30\ \mu\text{l}$ de capacidad. Todos los tratamientos térmicos se realizaron sobre las muestras encerradas en sus cápsulas y dentro del calorímetro.

Las medidas se realizaron con el fin de caracterizar la temperatura de transición vítrea de los polímeros estudiados, así como la posible existencia de procesos de cristalización/fusión. En medidas durante el calentamiento, la presencia de una transición vítrea se manifiesta a partir de la aparición de un escalón en la curva de flujo vs. temperatura. Un proceso de cristalización se manifiesta como un pico en calentamiento debido a la fusión de los cristales, o como un valle en enfriamiento, debido a proceso de cristalización.

4. Investigación de vidrio arqueológico medieval de Manises, Valencia

4.1. Introducción

Según los objetivos generales de este trabajo planteados en la Introducción general, principalmente se han combinado en esta Tesis dos temas de estudio: el estudio y caracterización del deterioro de piezas de vidrio medieval valenciano y el estudio de materiales y tratamientos idóneos para su conservación y restauración. El primero de estos temas se ha llevado a cabo sobre fragmentos originales de vidrio del siglo XV-XVII provenientes de dos excavaciones diferentes en Manises, sobre los que se han realizado estudios de caracterización de materiales y estudio de deterioro de los mismos. Por otro lado, la propuesta de una metodología de conservación y restauración específica para estas piezas, basada en trabajos experimentales, se ha llevado a cabo en la mayoría de los casos sobre diversas probetas elaboradas a partir de los resultados de caracterización obtenidos en este capítulo.

4.2. El yacimiento arqueológico y la colección de vidrio

Las piezas objeto del presente estudio pertenecen al Museo Municipal de Cerámica de Manises (Valencia, España). Se trata de dos grupos de fragmentos de vidrio, que provienen de dos excavaciones diferentes, una de ellas localizada en la Calle En Bou/esquina Plaza del Corazón de Jesús y la otra en la Calle del Ángel, n.13; ambas pertenecientes a la localidad de Manises.

4.2.1. Ubicación y descripción del yacimiento

Excavación de la Calle En Bou

Los trabajos arqueológicos de la excavación situada en la Calle En Bou fueron realizados por la arqueóloga Dña. Paloma Berrocal Ruiz, y dirigidos por el Sr. D. Josep Pérez y Camps, director del Museo Municipal de Manises. Ambos han facilitado los datos técnicos concernientes a la excavación que aparecen en el presente capítulo.

Este yacimiento se encuentra situado en la actual esquina formada por la calle En Bou y la Plaza del Corazón de Jesús de la ciudad de Manises (Figs. 4.1 y 4.2) en la comarca de L' Horta, Valencia. Se halla emplazado dentro del casco antiguo cristiano bajomedieval y dentro del área estimada por el Exc. Ayuntamiento de Manises como Zona de Protección Arqueológica dentro del P.G.O.U. de julio de 1993.

4. *Investigación de vidrio arqueológico medieval de Manises, Valencia*

El solar ocupaba 85 m^2 y tenía una forma aproximada de "L", estando orientado en sentido N.E.-S.W.

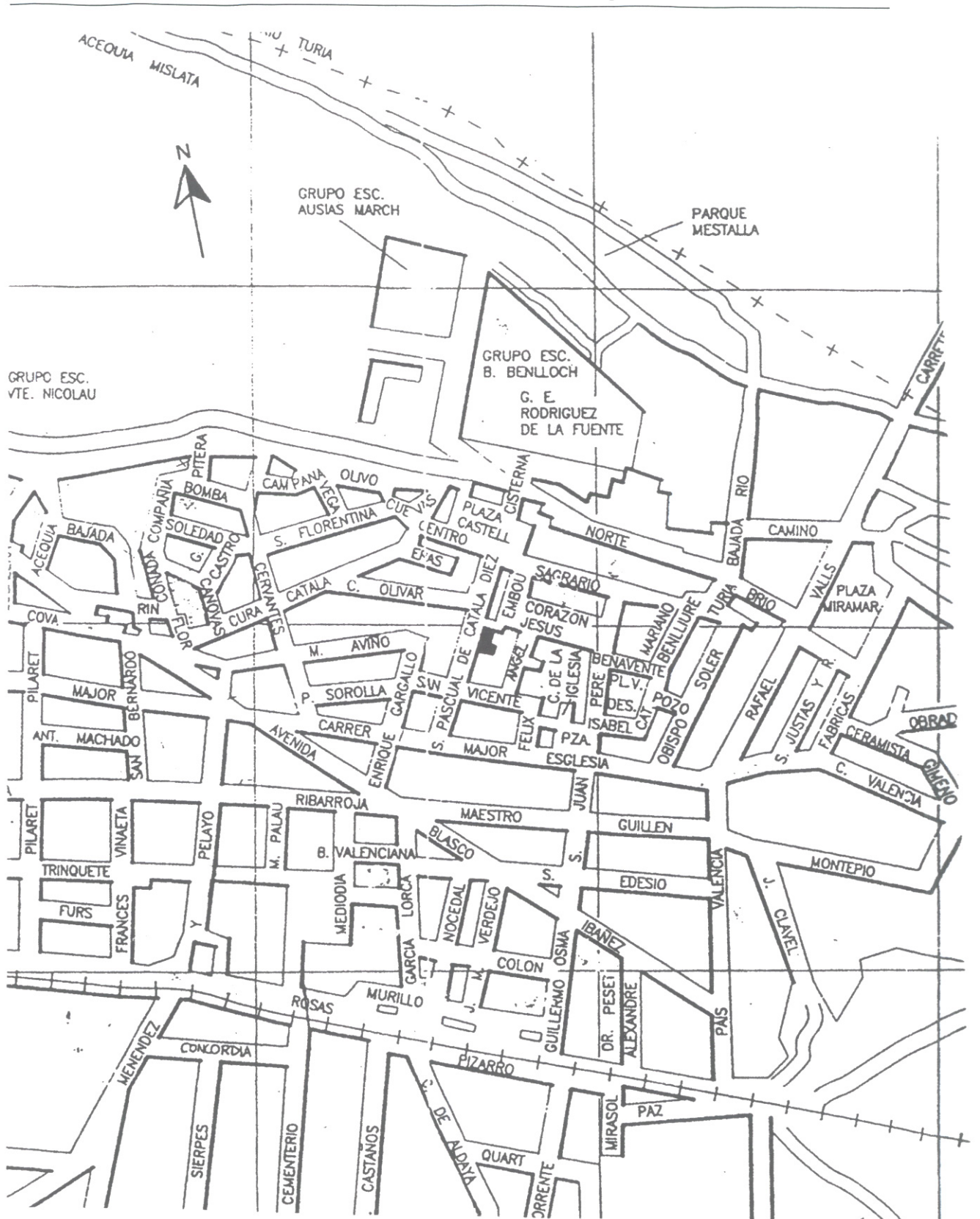


Figura 4.1.: Localización del solar de la calle En Bou/esquina Pl. del Corazón de Jesús.



Figura 4.2.: Vista del solar situado en la Calle En Bou, una vez acabada la intervención arqueológica. (Imagen cedida por Dña. Paloma Berrocal Ruiz y por D. Josep Pérez y Camps).

Debido a que el solar presentaba parte de los restos de la vivienda del siglos XX, se optó por dividir el yacimiento en dos sectores, I y II, que albergaban cada uno, respectivamente, el área de habitaciones y la del patio (Fig. 4.3).

Con respecto a la metodología empleada, durante los dos meses que duró la intervención (diciembre de 1992 y 21 de junio - 21 julio de 1993) se optó por adoptar una metodología de excavación en extensión, bajando los niveles de forma natural con el fin de tener una comprensión global de los restos materiales que hubieran podido quedar preservados a lo largo de los fenómenos históricos allí acaecidos.



Figura 4.3.: Corte del lado sur de la Cata B. Yacimiento arqueológico de la Calle En Bou. (Imagen cedida por Dña. Paloma Berrocal Ruiz y por D. Josep Pérez y Camps).

Todas las piezas estudiadas provienen de objetos multifragmentados hallados en el Sector II , nivel 232 perteneciente al siglo XV (Figs. 4.4, 4.5 y 4.6). Según el informe técnico, el nivel U.E. 232 tenía un relleno muy suelto de tierra marrón clara con abuntes granos de cal, piedras de tap y abundante material arqueológico. Una característica notable de este relleno es la de poseer cantidad de caracoles. Junto con los fragmentos

de vidrio, se rescató un gran volumen de piezas de cerámica comunes, sobre todo escudillas, platos, ollas y cazuelas. Algunas de ellas decoradas en azul y en azul y dorado, y otras tan sólo con vidriado blanco. Además este relleno proporcionó también diversas piezas de metal.



Figura 4.4.: Relleno del nivel UE. 232 del Sector II. (Imagen facilitada por Dña. Paloma Berrocal Ruiz y por D. Josep Pérez y Camps).

Una vez identificados los niveles estratigráficos aparecidos en el solar se pudo realizar un pequeño resumen sobre la evolución del mismo desde la época Bajomedieval. La arqueóloga Dña. Paloma Berrocal Ruiz lo redactó del siguiente modo:

"Durante la etapa bajomedieval, desde principios del siglo XIV, la parte norte del yacimiento no responde a estructuras que puedan interpretarse como propias de una vivienda, mientras que en la mitad sur se construyen una serie de estructuras, mediante la técnica de excavado en la roca, que han de ser consideradas como parte de un conjunto de hábitat con función probable de almacenaje, si atendemos a la gran cantidad de grandes contenedores que aparecieron en la estructura 232, como en la 239, mientras que la 233, al

no poder haber sido excavada en su totalidad por desarrollarse fuera de los límites del yacimiento, ha de interpretarse como una zona de acceso a las otras dos.

Los restos cerámicos aparecidos pertenecientes al siglo XVI y XVII, hacen sospechar cierta actividad durante la Edad Media, en el Sector II, pero el arrasamiento al que fueron sometidas las posibles estructuras de este período por parte de las transformaciones habidas en el siglo XIX, hacen imposible determinar la duración y el carácter de la misma.

Desde finales del siglo XVII y principios del XIX, la totalidad del solar adquiere un sentido unitario y se presenta con una funcionalidad única: la de vivienda. Este edificio muestra una perduración de los espacios hasta nuestro siglo. Mientras el sector I queda definido como un lugar de ubicación de las habitaciones de la casa, sufriendo remodelaciones que no alterarán la disposición de los muros primigenios y largas perduraciones de algunos de sus pavimentos, el sector II funcionará como espacio al aire libre, unas veces como lugar de dedicación artesanal (siglo XIX) y otras como corral (siglo XX), con una parte dedicada a la estabulación de animales como demuestran las improntas del abrevadero y los amarres para ganado y forraje."



Figura 4.5.: Imagen de la fosa donde se encuentra el nivel 232 en el cual se hayaron los fragmentos de vidrio objeto de este estudio. (Imagen facilitada por Dña. Paloma Berrocal Ruiz y por D. Josep Pérez y Camps).

Sector II

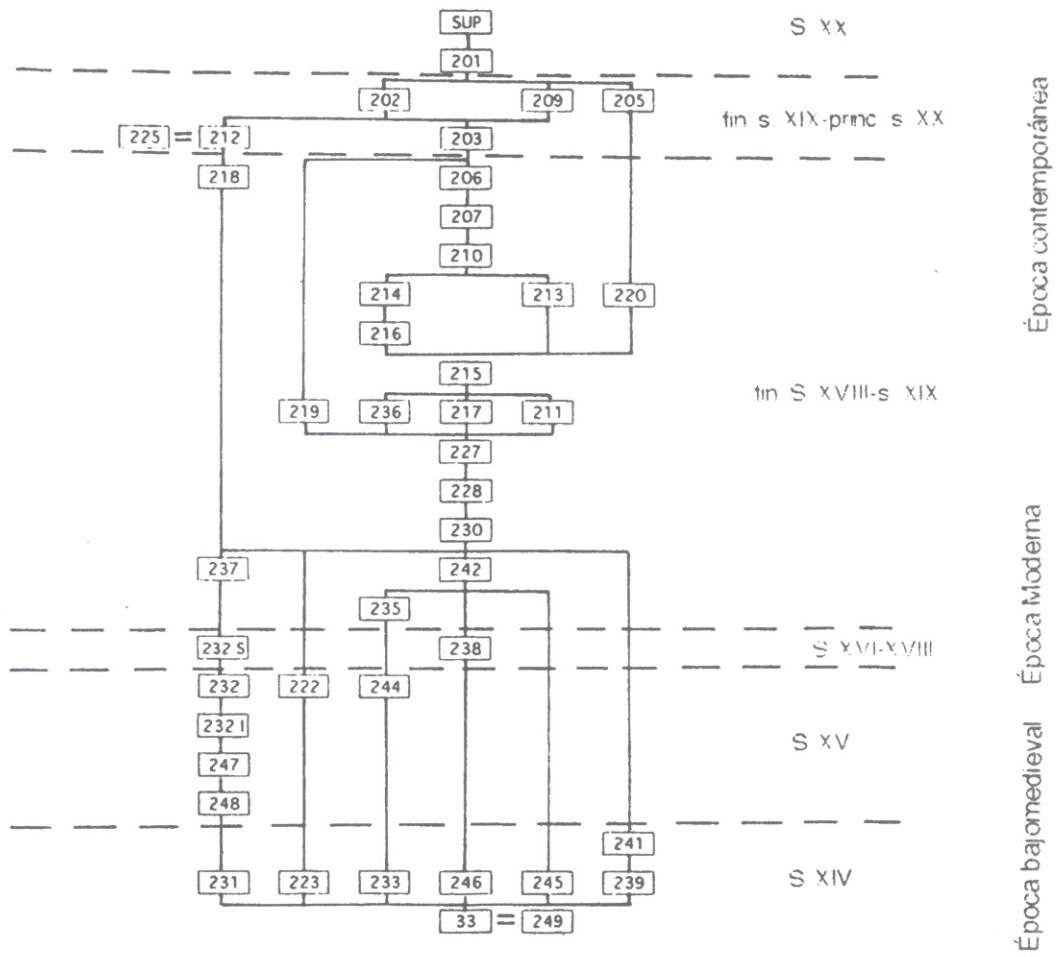


Figura 4.6.: Representación cronológica de los diferentes niveles hayados en el sector II de este yacimiento arqueológico.

Documentación planimétrica de la excavación de la Calle En Bou

A continuación se aporta la documentación planimétrica perteneciente al informe realizado por Dña. Paloma Berrocal Ruiz y que aporta información sobre la ubicación de los sectores y catas en el solar (Fig. 4.7) así como de la distribución de los niveles pertenecientes a diversas épocas desde el siglo XX (Fig. 4.9) hasta el período Bajomedieval (Fig. 4.11).

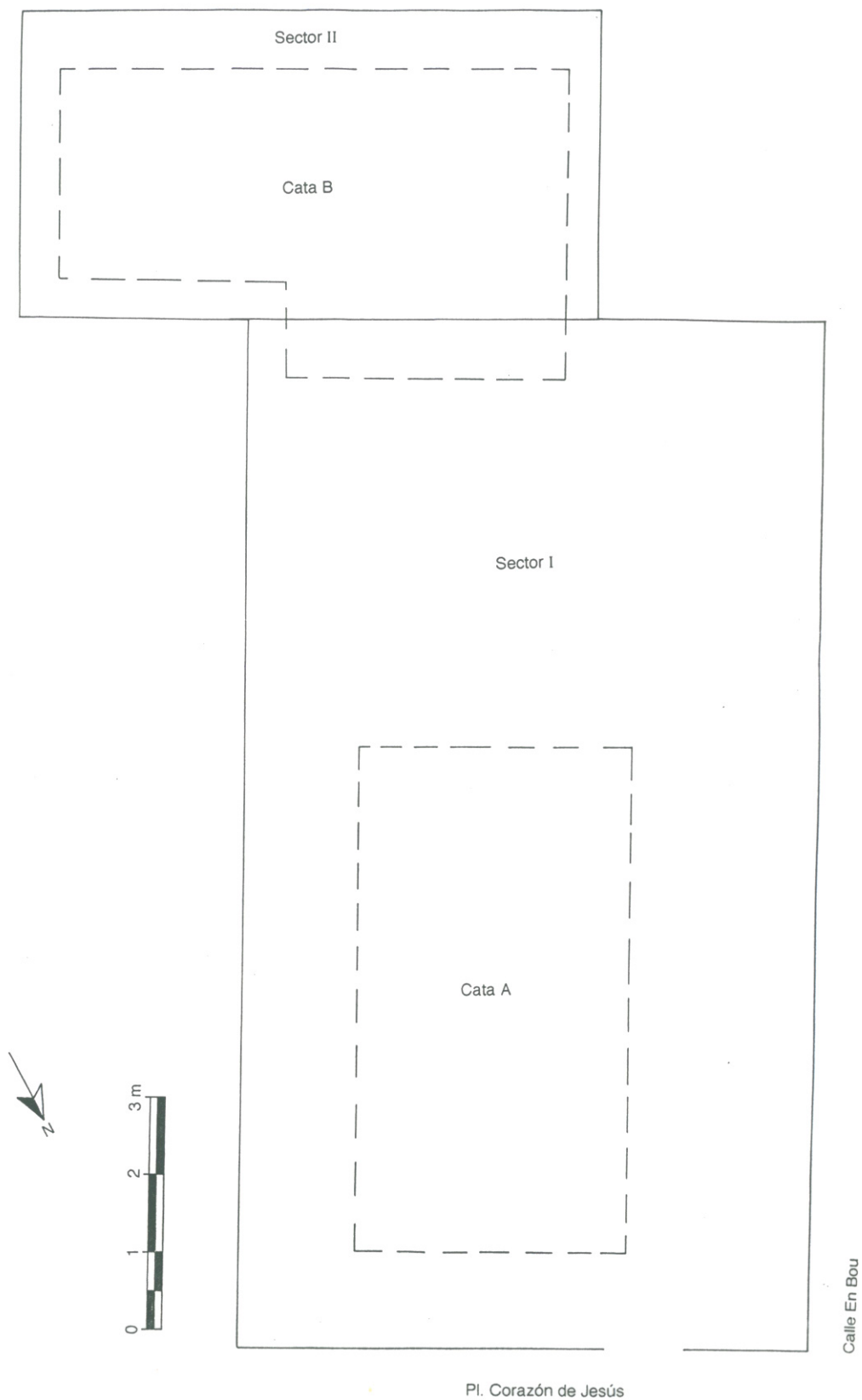


Figura 4.8.: Ubicación de los sectores y catas en el solar.

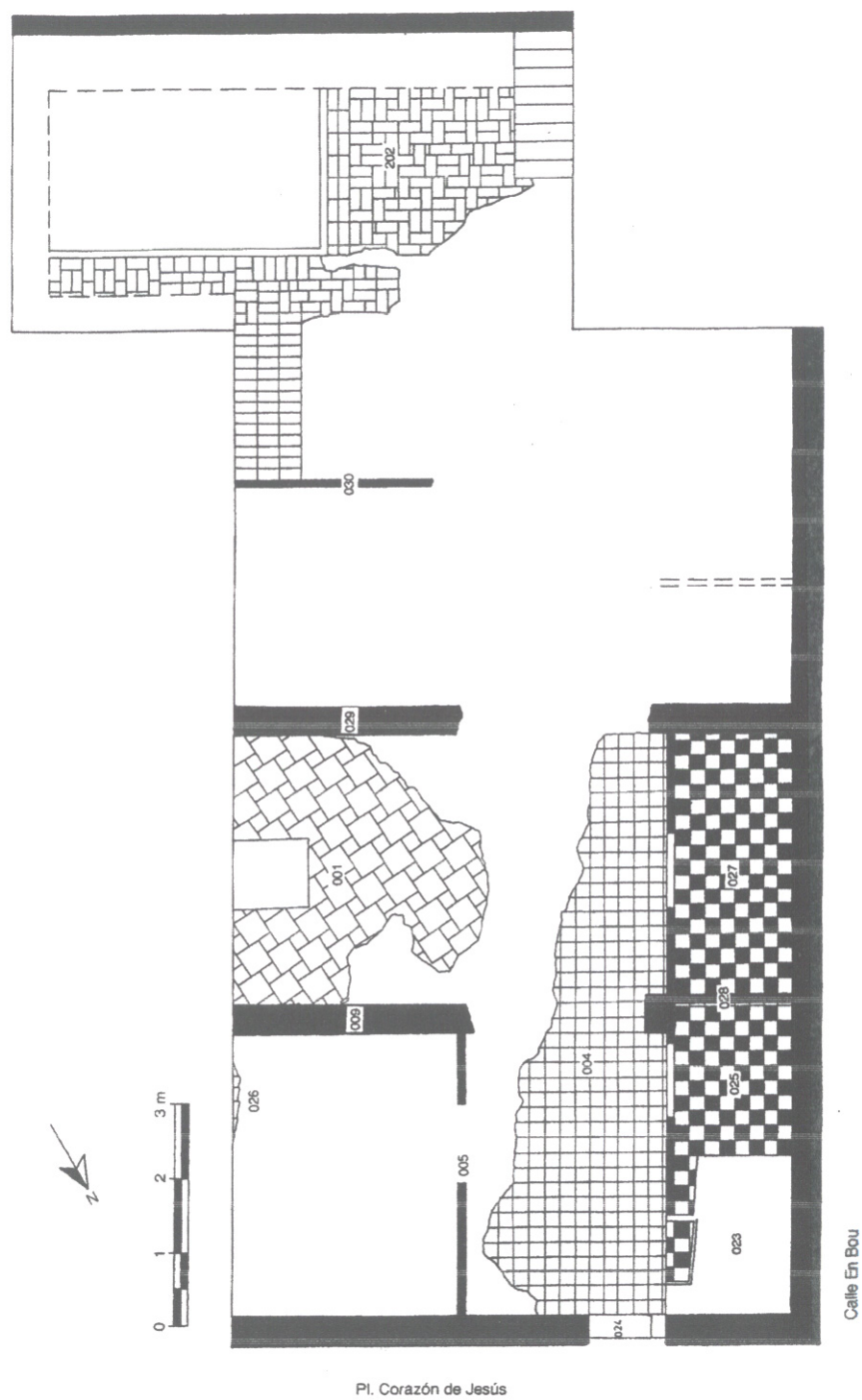


Figura 4.9.: Plano de los niveles pertenecientes al siglo XX.

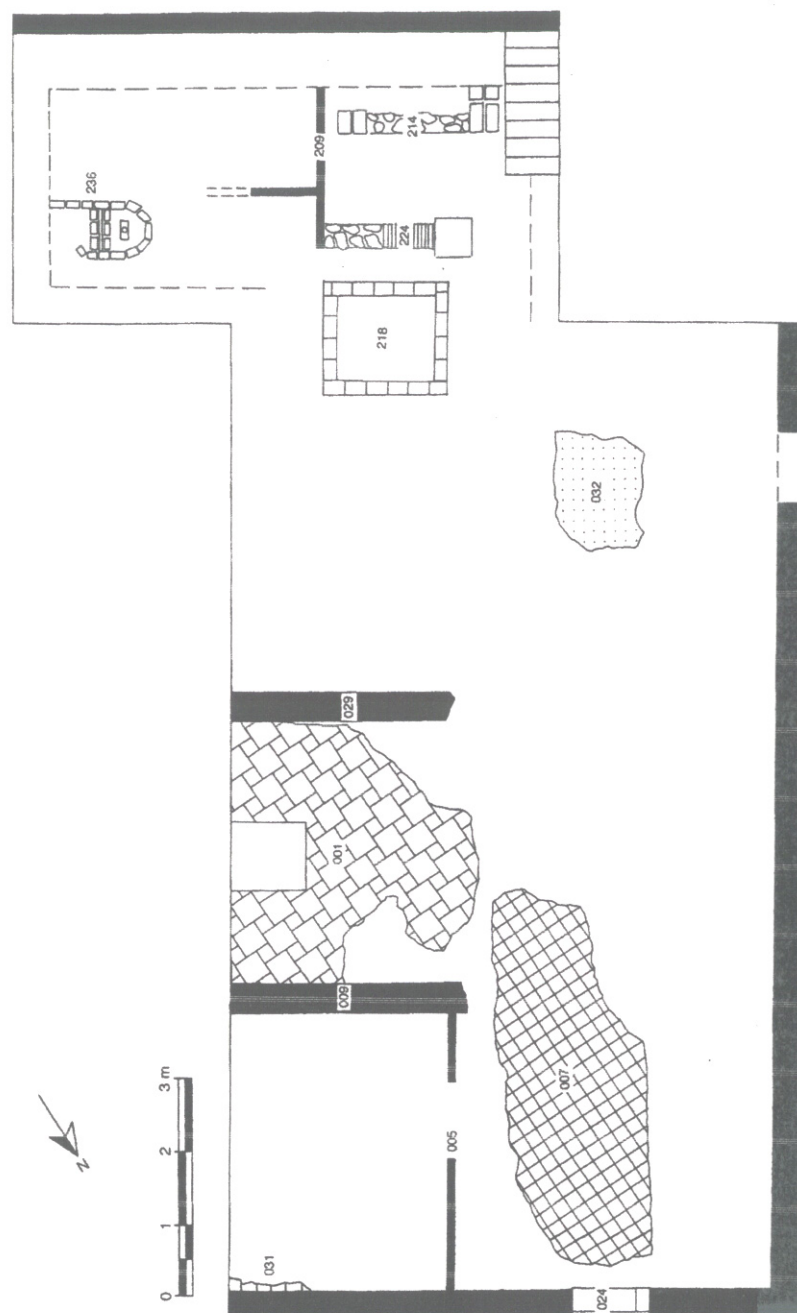


Figura 4.10.: Plano de los niveles pertenecientes al último cuarto del siglo XIX y principios del XX.

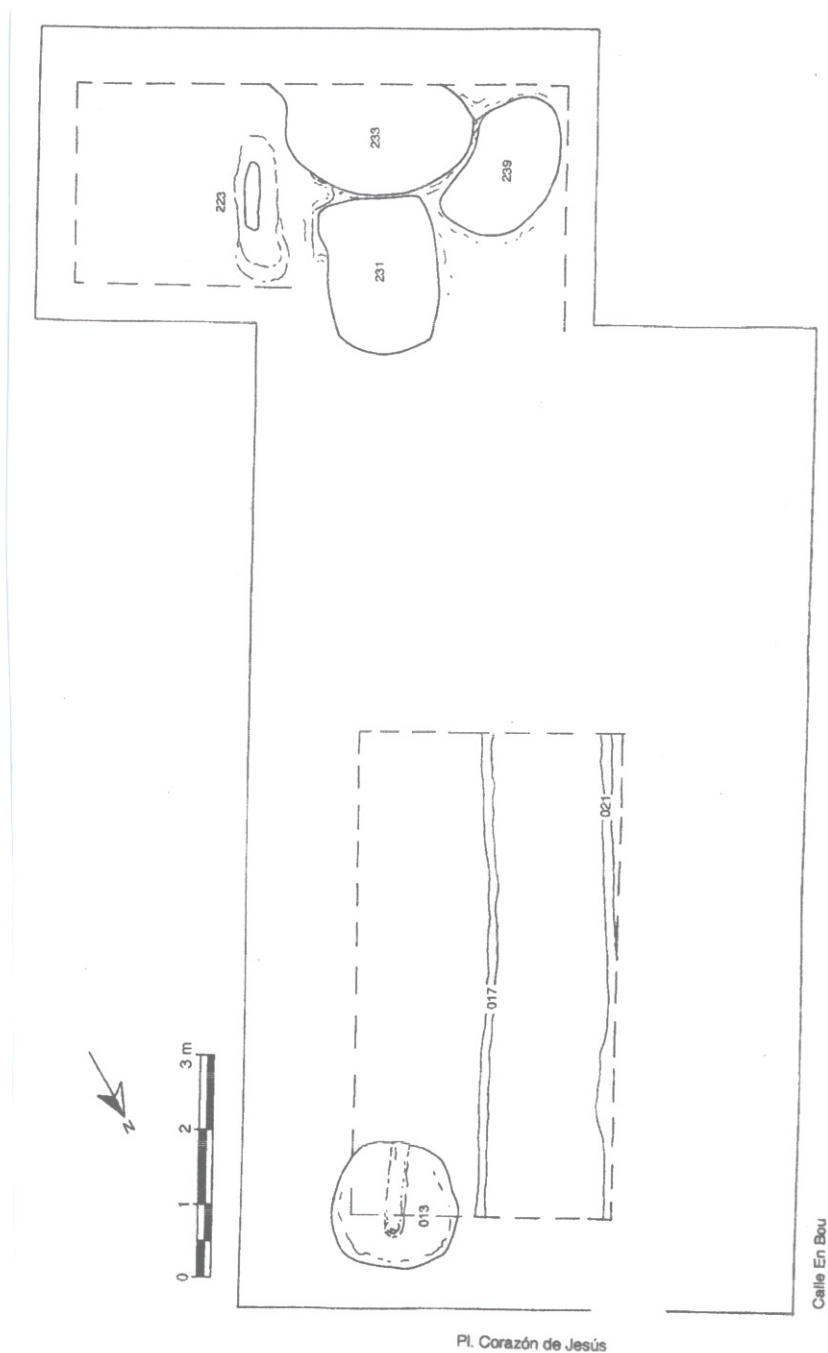


Figura 4.11.: Plano de los niveles pertenecientes al período moderno (Cata A) y Bajomedievales (Cata B). Se puede observar la localización de la fosa 231 donde fueron hallados los fragmentos de vidrio estudiados.

Excavación de la Calle del Angel

Los trabajos arqueológicos de la excavación de la calle del Angel, nº13 fueron realizados por los arqueólogos D. Victor Algarrapardo y Dña. Paloma Berrocal, y dirigidos por D. Josep Pérez y Camps, director del Museo Municipal de Manises.

Este yacimiento se encuentra situado en la actual Calle del Angel, nº 13 de la ciudad de Manises (Fig. 4.12) en la comarca de L ' Horta, Valencia.

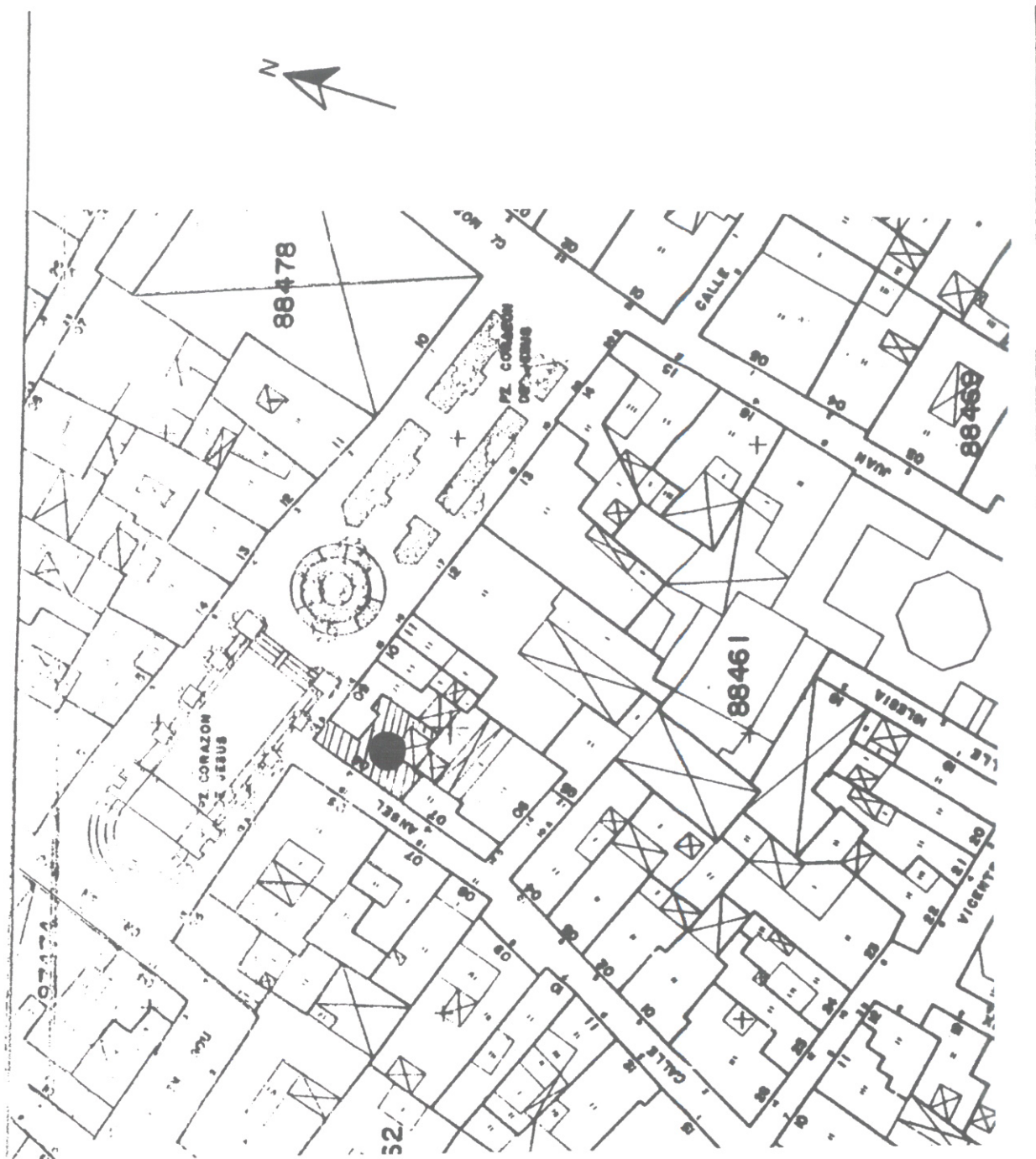
El solar ocupaba 75 m² y tenía una forma aproximada de "T", estando orientado en sentido N.E.-S.W.

El solar tenía características similares al de la Calle En Bou, presentando también parte de los restos de una vivienda del siglo XX.

La excavación se realizó durante los meses Julio, Agosto y Septiembre de 1992. Los fragmentos de vidrio fueron extraídos de la fosa principal, silo S.I-11 (Figs. 4.13 y 4.14), totalmente multifragmentados.

La mayoría de fragmentos se encontraron a una profundidad aproximada de entre 50 cm y 2 m junto con numerosas piezas de cerámica con decoración de reflejo metálico y blanco y azul (Figs. 4.15 y 4.16). Todos los objetos hallados en este estrato pertenecen a los siglos XVI-XVII.

4.2. El yacimiento arqueológico y la colección de vidrio



ESCALA ORIGINAL:	1:1.000	39904	399042	399051
ESCALA GRAFICA:		399043	399044	399053
	0 5 10 15 20 25m.	39909	399092	399101

COMARCA:	L' HORTA SUD	V-08
MUNICIPIO:	MANISES	161

Figura 4.12.: Localización del solar de la calle del Angel, nº13 de Manises. El punto negro indica la posición de la fosa principal.



Figura 4.13.: Vista de la anchura de la fosa principal situada en la excavación de la Calle del Angel, una vez acabada la intervención arqueológica. (Imagen facilitada por D. Josep Pérez y Camps).



Figura 4.14.: Detalle de algunos de los fragmentos hallados en la fosa principal situada en la excavación de la Calle del Angel, una vez acabada la intervención arqueológica. (Imagen facilitada por D. Josep Pérez y Camps).



Figura 4.15.: Pieza de Cerámica del siglo XVI-XVII, hallada en el mismo estrato que los fragmentos de vidrio objeto de este estudio (Imagen facilitada por D. Josep Pérez y Camps).



Figura 4.16.: Pieza de Cerámica del siglo XVI-XVII, hallada en el mismo estrato que los fragmentos de vidrio objeto de este estudio (Imagen facilitada por D. Josep Pérez y Camps).

4.2.2. Descripción de la colección de fragmentos de vidrio

Los fragmentos de ambas colecciones han sido catalogados y analizados antes de realizar cualquier tipo de intervención conservativa sobre los mismos.

A la hora de darles una referencia fueron agrupados en función de la clase de objeto al que pertenecían (cuando la forma del fragmento lo hacía discernible) o bien por similitud de coloración o decoración en caso de fragmentos pequeños.

En la mayoría de los casos, la determinación del objeto original fue realizada a partir de la extrapolación de la forma de un único fragmento preservado (una base de botella, un fragmento del cuerpo, un cuello de jarra, un asa, etc.). Según la morfología de algunas piezas, se propone una lista de objetos a los cuales pertenecían los fragmentos:

- Vasos troncocónicos lisos sin decoración (Figs. 4.17 y 4.18).
- Vasos decorados en forma de *lattimo*¹ (Figs. 4.19 y 4.20).
- Vasos con impronta helicoidal (Figs. 4.21 y 4.22).
- Botellas (Figs. 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 y 4.28).
- Perfumeros (Figs. 4.29, 4.30 y 4.31).
- Jarras con asas (Fig. 4.32).

A continuación se muestran algunas fotografías de los fragmentos de vidrio más representativos.

¹Decoración con hilos de vidrio blanco o azul enrollado alrededor del cuerpo de la pieza



Figura 4.17.: Fragmento de vidrio Ref. A2 de la Colección de la Calle del Angel. Parte de la boca de un vaso troncocónico.



Figura 4.18.: Fragmento de vidrio Ref. A3 de la Colección de la Calle del Angel. Parte de la boca de un vaso troncocónico.

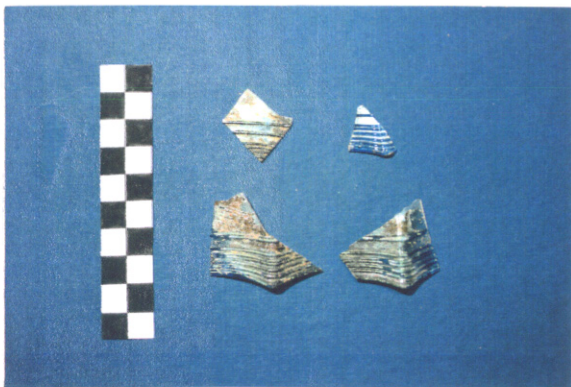


Figura 4.19.: Fragmento de vidrio Ref. D1 de la Colección de la Calle del Angel. Parte de la boca de un vaso decorado en blanco y azul.



Figura 4.20.: Fragmento de vidrio Ref. D2 de la Colección de la Calle del Angel. Parte de la boca de un vaso decorado en blanco y azul.



Figura 4.21.: Fragmento de vidrio Ref. A1 de la Colección de la Calle del Angel. Parte de la boca de un vaso con impronta helicoidal.



Figura 4.22.: Fragmento de vidrio Ref.2 de la Colección de la Calle En Bou. Parte media de un vaso con impronta helicoidal.



Figura 4.23.: Fragmento de vidrio Ref. B1 de la Colección de la Calle del Angel. Base de una botella.

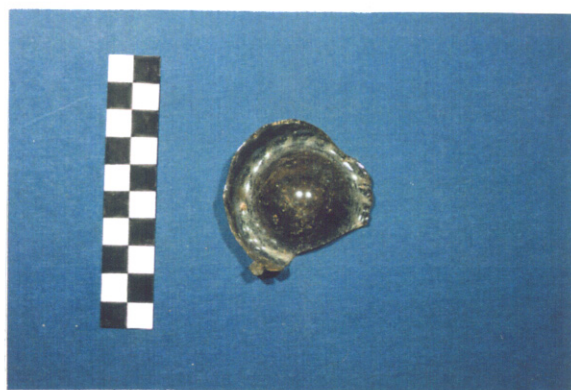


Figura 4.24.: Fragmento de vidrio Ref. B5 de la Colección de la Calle del Angel. Base de una botella.



Figura 4.25.: Fragmento de vidrio Ref. C1 de la Colección de la Calle del Angel. Cuello y boca de botella.



Figura 4.26.: Fragmentos de vidrio Ref. C2a y C2b de la Colección de la Calle del Angel. Pertenecientes a un cuello y boca de botella.



Figura 4.27.: Fragmento de vidrio Ref. C3 de la Colección de la Calle del Angel. Cuello y boca de botella.



Figura 4.28.: Fragmento de vidrio Ref. 1 de la Colección de la Calle En Bou. Boca de botella.



Figura 4.29.: Fragmento de vidrio Ref. C4 de la Colección de la Calle del Angel. Boca, posiblemente de un perfumeo.



Figura 4.30.: Fragmentos de vidrio Ref. 6a, 6b, 6c y 6d de la Colección de la Calle En Bou. Posiblemente pertenecientes a un perfumeo o pieza similar.



Figura 4.31.: Fragmentos de vidrio Ref. 10a, 10b y 10c de la Colección de la Calle En Bou. Posiblemente pertenecientes a un perfumeo o pieza similar.



Figura 4.32.: Fragmento de vidrio Ref. ASA1 de la Colección de la Calle del Angel. Asa posiblemente perteneciente a una jarrita.

4.2.3. Objetivos del estudio de esta colección

El estudio analítico de esta clase de vidrio arqueológico con problemas de corrosión es de gran interés desde dos puntos de vista. Por un lado, desde una perspectiva de ciencia de materiales, así como de restauración/conservación de vidrio arqueológico, este estudio puede ser utilizado con el fin de obtener un mejor entendimiento de los complicados procesos químicos y físicos que tienen lugar en la formación de capas de corrosión multilaminares, así como para obtener información que puede contribuir a la mejora de los procedimientos de restauración actualmente empleados.

Por otro lado, la composición del vidrio original, las posibles diferencias de composición entre las dos colecciones de Manises estudiadas, su posible correlación con la época en que fueron realizadas y los tipos de objetos identificados pueden revelar interesante información relativa a la historia del yacimiento o de modo más genérico a la evolución de las técnicas de fabricación de vidrio.

4.3. Preparación de muestras

La tabla 4.1 muestra una clasificación tipológica de los fragmentos de cada colección que han sido analizados.

La determinación de la composición química del vidrio resulta esencial cuando se pretende efectuar la caracterización de los procesos de corrosión del mismo. El principal problema que surge a la hora de acometer este tipo de estudio analítico proviene de la necesidad de alcanzar un adecuado compromiso entre la cantidad de muestra utilizada y la exactitud requerida. La muestra debe ser mínima para alterar lo menos posible la pieza y a su vez suficiente para que el resultado del análisis sea representativo del fragmento estudiado. Por tanto la estrategia de muestreo es decisiva.

Las muestras empleadas en la determinación de la composición química del vidrio han sido las mismas que en el examen estratigráfico efectuado por microscopía óptica, siendo preparadas en forma de sección de corte transversal pulido, empleándose el mismo método descrito por Furlan y Pancella [54]. Se ha utilizado una mezcla de resina de poliéster-estireno (100:20) p/p a la que se añade una parte de peróxido de metiletilcetona como endurecedor (iniciador de la polimerización). A continuación se enumeran las etapas de preparación:

- Obtención de pequeños fragmentos de vidrio de la pieza estudiada y de dimensiones que no excedan de 2 mm², realizando un pequeño corte con el bisturí o extrayendo algún pequeño borde con unas pinzas.

4. Investigación de vidrio arqueológico medieval de Manises, Valencia

- Impregnación de los fragmentos en la resina (previamente preparada). Para ello se han utilizado unos moldes de silicona donde esta resina puede ser extraída en forma de cubos una vez ha secado completamente.
- Pulido de las muestras de forma automática en máquina desbastadora utilizando discos de carburo de silicio de tamaño de grano decreciente. Se ha utilizado éter de petróleo como lubricante.

Colección	Tipo	Subtipo	Ref. fragmento original
Calle del Angel,13 (siglo XVI-XVII)	botella	base	B2 B3 B4 B9 B12
	fragmento suelto		F5-I F6-I F9-I
Calle En Bou (siglo XV)	botella	base	8 9 13
	botella	boca	1
	perfumero	parte media	6 7 11
	perfumero	boca	10
	fragmento suelto		5 14 15 16

Tabla 4.1.: Clasificación tipológica de los fragmentos de vidrio analizados.

Las muestras así obtenidas se han observado, en primer lugar, mediante microscopía óptica para luego ser sombreadas con carbono y dispuestas en soportes de carbono con el fin de ser examinadas por SEM/EDX.

4.4. Estudio de la composición y estructura del vidrio de Manises

Para caracterizar los procesos de corrosión existentes en los fragmentos estudiados se ha efectuado microanálisis de rayos X (ver Cap.3.3) en cada una de las diferentes capas de alteración identificadas, así como sobre el núcleo de vidrio inalterado.

La Figura 4.34 muestra una imagen en electrones retrodispersados de una sección transversal del fragmento F9 de la excavación de la Calle del Angel. Como en es resto demuestras analizadas, la inspección de esta sección revela la existencia de varias regiones desde el interior hacia el exterior:

- Una zona central de vidrio original, inalterado e incololoro.
- Una capa de gel o de corrosión que se transforma en una capa de exfoliación totalmente opaca, de color blanco a ocre conforme se avanza hacia el exterior.
- Una capa de delaminaciones iridiscentes fácilmente exfoliable, bien superficial o bien dispuesta en una zona interior.
- En la zona más externa aparecen manchas pardas y negras con estructura dendrítica que en algunos casos comienza a constituir un inicio de punteadura.

La Figura 4.33 muestra una fotografía de la sección transversal del fragmento Ref.8 de la excavación de la Calle En Bou. Se puede observar como la secuencia de capas es la misma que se observa en los fragmentos de la Calle del Angel.

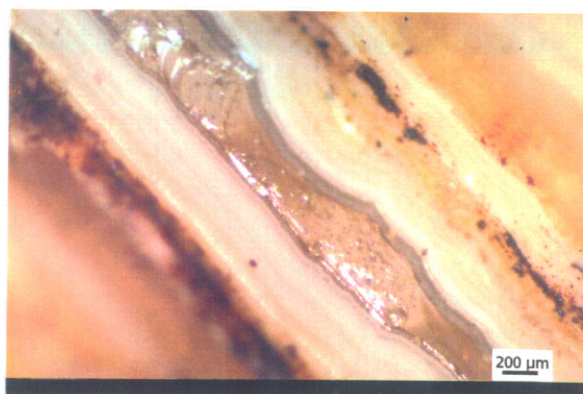


Figura 4.33.: Microfotografía de una sección de corte pulido correspondiente a la muestra Ref.8 de la calle En Bou. Luz reflejada (X50).

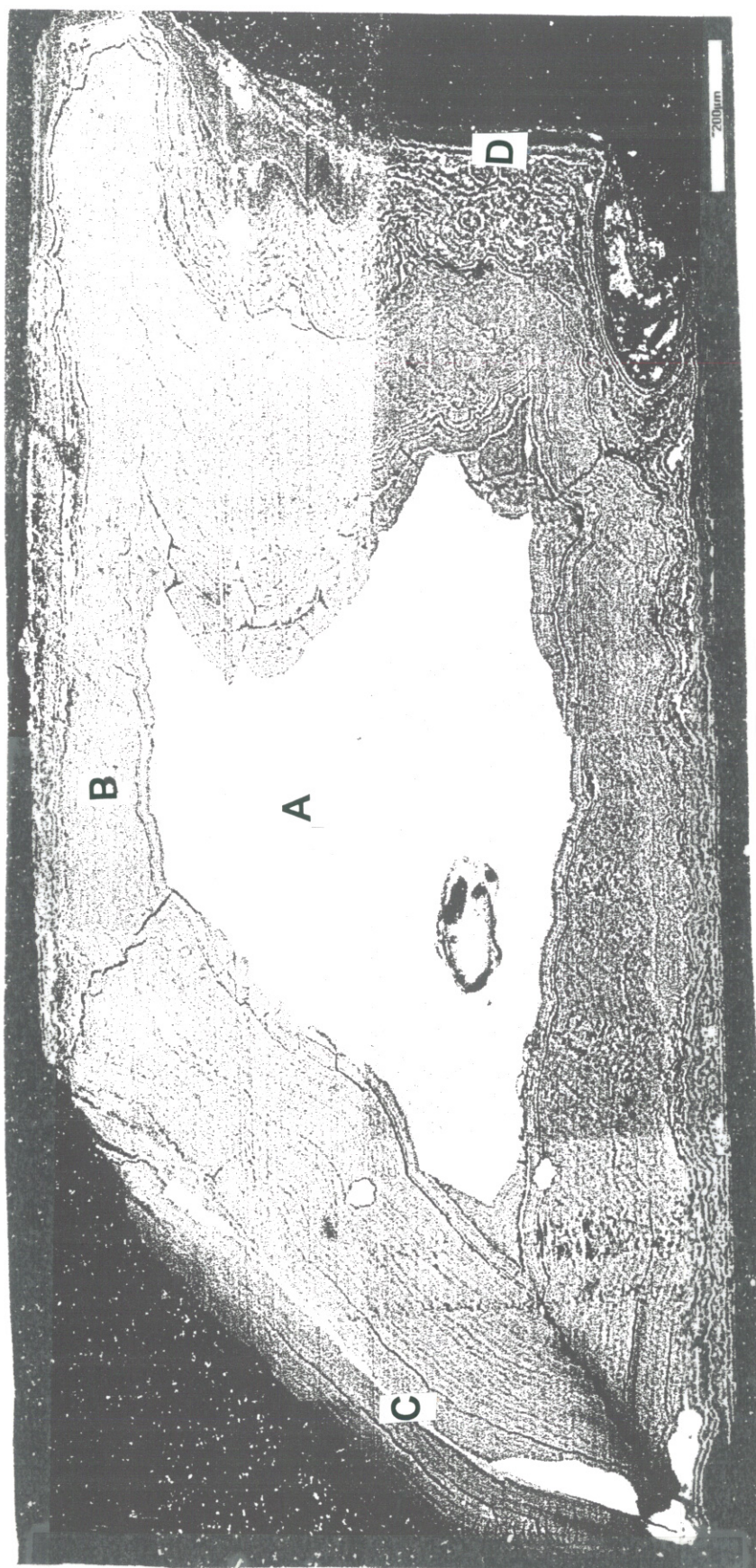


Figura 4.34.: Imagen en electrones retrodispersados de una sección transversal del fragmento Ref. F9 de la excavación de la Calle del Angel. A) Núcleo de vidrio inalterado. B) capa de corrosión blanca y opaca. C) Vidrio alterado formando laminaciones con efectos iridiscentes. D) Agregados cristalinos superficiales e intersticiales, de óxido de manganeso y hierro.

4.4.1. El núcleo interno

4.4.1.1. Composición del núcleo de vidrio inalterado

Los resultados obtenidos en el análisis semicuantitativo efectuado utilizando el método ZAF para la corrección de efectos interelementales, muestran la composición química del vidrio inalterado en ambas colecciones estudiadas.

Ref. fragmento	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
14	15.22	3.55	2.23	64.73	1.59	2.52	7.15	0.22	0.61	1.01
5	16.73	3.91	1.82	61.59	1.60	2.01	9.90	0.13	0.35	0.81
9	15.38	3.35	2.33	64.62	1.71	2.40	7.16	0.21	0.53	1.07
1	16.25	3.82	1.99	61.82	1.59	2.54	9.37	0.13	0.61	0.94
7	16.13	3.48	1.93	63.40	1.32	2.24	8.24	0.13	0.34	1.08
11	15.43	3.86	2.20	62.28	1.49	2.38	9.56	0.20	0.45	0.87
Valor promedios	15.85 0.54	3.66 0.23	2.08 0.19	63.07 1.26	1.6 0.1	2.34 0.18	8.56 1.12	0.17 0.04	0.48 0.10	0.9 0.1

Tabla 4.2.: Composición química (% de óxido) del vidrio inalterado de la colección de la calle En Bou, obtenida mediante SEM/EDX.

La tabla 4.2 muestra la composición del vidrio inalterado de la Calle En Bou, caracterizada por un contenido promedio en sílice de SiO₂ de 63.07 %, contenidos en Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO de 2.08, 15.85, 2.34, 8.56 y 3.66 % respectivamente y cantidades inferiores al 0.9 y 0.4 % de Fe₂O₃ y MnO respectivamente.

Ref. fragmento	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
B12	15.87	3.71	1.85	62.79	1.37	-	5.06	6.99	0.95	0.48
B3	15.87	3.39	2.00	63.75	1.57	0.02	5.68	5.69	0.71	0.31
B9	16.60	3.86	2.29	61.87	1.40	0.12	5.56	6.48	0.34	0.40
B2	15.34	3.22	2.43	61.12	1.44	0.01	5.72	8.13	0.88	0.81
F6-I	15.14	4.08	2.40	59.89	1.57	0.10	5.71	8.82	0.67	0.60
F5-I	17.13	3.67	1.61	60.90	1.55	0.08	6.96	6.34	0.37	0.39
Valor promedios	15.9 0.7	3.65 0.31	2.09 0.33	61.7 1.3	1.48 0.09	0.05 0.05	5.78 0.62	7.07 1.18	0.65 0.25	0.49 0.18

Tabla 4.3.: Composición química (% de óxido) del vidrio inalterado de la colección de la calle del Angel, obtenida mediante SEM/EDX.

La tabla 4.3 muestra la composición del vidrio inalterado de la del Angel, caracterizada por un contenido promedio en sílice de SiO_2 de 61.7 %, contenidos en Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO de 2.09, 15.9, 5.78, 7.07 y 3.65 % respectivamente y cantidades inferiores al 0.4 y 0.6 % de Fe_2O_3 y MnO respectivamente.

4.4.1.2. Predicción de estabilidad: diagrama triangular

Para ayudarnos a comprender la relativa estabilidad, así como los procesos de corrosión de diferentes tipos de vidrio, es de gran ayuda el modelo propuesto por Illife y Newton [69]. La composición de los vidrios (normalmente expresada en % peso) es primero convertida en porcentaje molecular de los óxidos constituyentes, para ser entonces combinados en tres categorías, los formadores de red, los modificadores de red alcalinotérreos y el contenido "efectivo" en alcalinos (ver Cap. 2.2). El resultado es presentado en un diagrama triangular, donde tres grupos de constituyentes forman los lados del triángulo.

Los constituyentes originales del vidrio tienen una gran influencia sobre los procesos de corrosión, en virtud del número de moléculas asociadas entre sí, y no en función del peso de esas moléculas. El resultado de los cálculos realizados se muestra en la tabla 4.4. Las columnas 3 y 6 representan el porcentaje en peso de los óxidos que contiene el vidrio inalterado de cada una de las colecciones. Los porcentajes molares son calculados, primero, dividiendo el porcentaje en peso de los óxidos por su peso molecular (columna 2) y los resultados obtenidos (equivalente molar) son dados en las columnas 4 y 7. Finalmente, los porcentajes molares son obtenidos dividiendo cada equivalente molar por el total (1.616 para los vidrios de la Calle en Bou y 1.603 para los de la Calle del Angel) y multiplicando por 100.

Estos porcentajes molar de óxidos son entonces combinados de acuerdo con las siguientes reglas:

- El componente alcalinotérreo, RO, es obtenido sumando todos los óxidos con esta fórmula, en el caso de los vidrios de Manises, sería como sigue: los vidrios de la calle En Bou:
 - Vidrios de la calle En Bou: $\text{RO} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{MnO} = 5.56 + 9.40 + 0.37 = 15.33$
 - Vidrios de la calle del Angel: $\text{RO} = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{MnO} = 5.61 + 7.86 + 0.56 = 14.03$
- El grupo formador de red está principalmente compuesto por la sílice (SiO_2) pero estos vidrios contienen también P_2O_5 , así como TiO_2 y este componente debe

4.4. Estudio de la composición y estructura del vidrio de Manises

Oxido	Peso molecular	% Peso	Equivalente Molar	% Molar	% Peso	Equivalente Molar	% Molar
Calle En Bou				Calle del Angel			
Na ₂ O	62.0	15.85	0.256	15.84	15.9	0.256	15.97
MgO	40.3	3.66	0.090	5.56	3.65	0.090	5.61
Al ₂ O ₃	102.0	2.08	0.020	1.23	2.09	0.020	1.24
SiO ₂	60.1	63.07	1.049	64.91	61.7	1.027	64.06
P ₂ O ₅	141.9	1.6	0.011	0.68	1.48	0.010	0.62
K ₂ O	94.2	2.34	0.025	1.54	5.78	0.062	3.86
CaO	56.1	8.56	0.152	9.40	7.07	0.126	7.86
TiO ₂	79.9	0.17	0.002	0.12	0.00	0.000	0.00
MnO	70.9	0.48	0.006	0.37	0.65	0.009	0.56
Fe ₂ O ₃	159.7	0.9	0.005	0.30	0.49	0.003	0.18
Total			1.616			1.603	

Tabla 4.4.: Resultado de los cálculos para convertir porcentajes en peso a porcentajes molares de óxidos que constituyen los vidrios estudiados.

ser añadido al SiO₂. Además, como fue explicado en el Cap.2.2, Al₂O₃ ocupa un lugar especial, ya que cada molécula es capaz de inmovilizar un ión alcalino que puede ser también incorporado a la red. De este modo, el total de óxidos formadores de red debe ser incrementado multiplicando Al₂O₃ por 2 (lo mismo que sucede con otros óxidos como Fe₂O₃). En el caso de los vidrio de Manises, el total de óxidos formadores de red (llamado SiO₂) viene dado por:

$$\text{-- Vidrios de la calle En Bou: } \text{SiO}_2 = \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + 2(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 64.91 + 0.68 + 0.12 + 2(1.23) + 2(0.30) = 68.77$$

$$\text{-- Vidrios de la calle del Angel: } \text{SiO}_2 = \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + 2(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 64.06 + 0.62 + 0.00 + 2(1.24) + 2(0.18) = 67.52$$

- El componente que queda en el diagrama triangular es el óxido alcalino, llamado R₂O, representado solamente por los iones alcalinos disponibles, algunos de los cuales han sido inmovilizados por lo iones aluminio. El resultado del cálculo es el siguiente:

$$\text{-- Vidrios de la calle En Bou: } \text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 = 15.84 + 1.54 - 1.23 - 0.30 = 15.85$$

$$\text{-- Vidrios de la calle del Angel: } \text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 = 15.97 + 3.86 - 1.24 - 0.18 = 18.41$$

Estos valores son representados en un diagrama triangular en el cual los lados son las coordenadas de las tres diferentes categorías de componentes.

4. Investigación de vidrio arqueológico medieval de Manises, Valencia

Categoría de óxido	Vidrio de la calle En Bou (% Molar)	Vidrio de la calle del Angel (% Molar)
SiO ₂	68.77	67.52
RO	15.33	14.03
R ₂ O	15.85	18.41

Tabla 4.5.: Composición simplificada en porcentaje molar de vidrio de Manises.

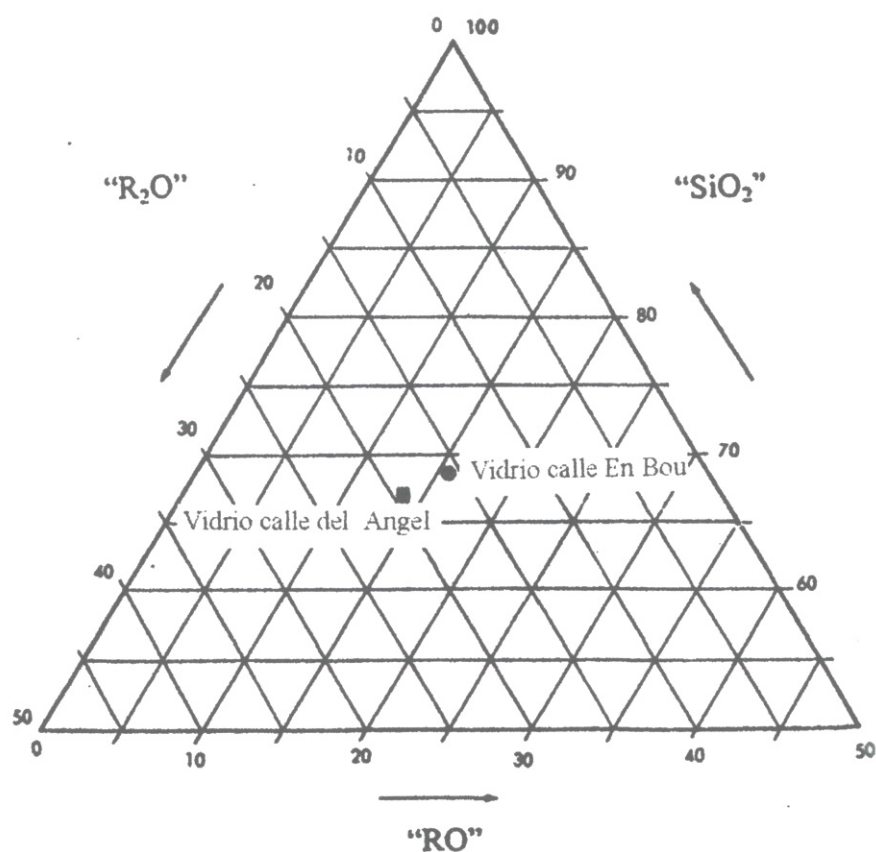


Figura 4.35.: Diagrama ternario compuesto siguiendo el modelo de Newton e Illife [69]. Se puede realizar una comparación aproximada de la estabilidad del vidrio arqueológico de Manises proveniente de dos excavaciones diferentes.

En la figura 4.35 vemos como en ambos casos, los vidrios de Manises están situados en el centro del triángulo. Esto indica la estabilidad de estos vidrios sódicos. Ya veíamos en el Cap. 2.4.2 como Newton [69] mantiene que los vidrios más estables son los que permanecen en una estrecha banda entre 10 y 20% de RO.

El diagrama triangular es de gran ayuda a la hora de explicar los efectos de las diferencias composicionales del vidrio con respecto a su durabilidad, pero también tiene sus limitaciones. Por ejemplo, este modelo no discrimina entre Na_2O y K_2O , siendo los vidrios sódicos dos veces más estables que los potásicos, así como tampoco discrimina entre los efectos del óxido de calcio y óxido de magnesio, ni tiene en cuenta el efecto provocado por la mezcla de iones alcalinos.

4.4.1.3. Aproximación al modelo termodinámico

Otro modelo para estimar la estabilidad del vidrio fue realizado por Newton y Paul [97] y está basado en cálculos termodinámicos. Consiste en establecer una relación entre la pérdida en grosos de vidrio en contacto con una solución acuosa (en milímetros por siglo) con respecto a la energía de hidratación calculada a partir de la composición. Este principio ha sido desarrollado posteriormente por Plodinec y Jantzen [74].

En 1977 Paul [100] predijo la estabilidad del vidrio en función de su estabilidad termodinámica asumiendo que, las reacciones vidrio-agua pueden ser descritas en términos de la suma de las energías libres de hidratación (valores ΔG°) de óxidos individuales o grupos de silicato, pesados en proporción a la fracción molar presente. Las energías libres más positivas representan las especies con más estabilidad. En el trabajo de estos autores, [74, 74, 100] se muestran tablas de energías libres de hidratación y/o ionización donde los valores para K_2SiO_3 y Na_2SiO_3 son, respectivamente, -173.9 y -120.0 kJ/mol. De este modo, los vidrios potásicos son representados como apreciablemente menos estables que los equivalentes vidrios sódicos.

Los cálculos realizados en el caso de los vidrios de Manises se observan en la tabla 4.6. El vidrio es considerado, con el fin de realizar estos cálculos, como una mezcla de ortosilicatos y de SiO_2 no combinado. Las energías libres de hidratación, ΔG° , en kJ/mol son dadas en la segunda columna, considerando ΔG° por mol de vidrio como el producto de las cantidades dadas en la tercera y cuarta columna, para los vidrios de la calle En Bou y de la calle del Angel respectivamente.

Newton y Paul [97] demostraron que ΔG° calculado de esta manera, correspondía a la cantidad de iones alcalinos lixiviados en varios tipos de vidrio. Ensayos de laboratorio sobre una amplia variedad de vidrios, incluyendo antiguos vidrios hechos a mano, han demostrado una relación lineal entre ΔG° y la liberación de sílice estructural en la solución.

Esta estimación se basa en la medición de la capa de corrosión que presenta la pieza. El espesor de dicha capa dependerá del período de exposición de la pieza al medio acuoso.

En el caso de los fragmentos estudiados, la capa de corrosión tiene un promedio de

4. Investigación de vidrio arqueológico medieval de Manises, Valencia

Composición	ΔG° kJ/mol	ΔG° por mol de vidrio Vidrio calle En Bou	ΔG° por mol de vidrio Vidrio calle del Angel
Na ₂ O.SiO ₂	-120.0	0.159 x (-120.0)= -19.08	0.160 x (-120.0)= -19.20
MgO.SiO ₂	-57.9	0.006 x (-57.9)= -0.34	0.006 x (-57.9)= -0.34
K ₂ O.SiO ₂	-173.9	0.016 x (-173.9)= -2.78	0.039 x (-173.9)= -6.78
CaO.SiO ₂	-67.1	0.094 x (-67.1)= -6.30	0.079 x (-67.1)= -5.30
SiO ₂ no c.	23.3	0.374 x (23.3)= 8.71	0.356 x (23.3)= 8.29
ΔG°_{total}		-19.79 kJ/mol	-23.33 kJ/mol

Tabla 4.6.: Cálculo del promedio de energía libre de hidratación ΔG° de los dos grupos de vidrios estudiados.

150-200 μm (ver Fig.4.34), correspondiente a un tiempo de contacto aproximado de 500 años en la colección de la Calle En Bou y 400 en la de la calle del Angel. Esto nos proporciona un grado de corrosión de 0.30- 0.40 y 0.38-0.50 μm /año respectivamente.

En la Figura 4.36 se representa la relación existente entre la energía libre de hidratación ΔG° y el grado de corrosión en los dos casos estudiados. Como puede observarse, de acuerdo con este modelo, los vidrios de la calle En Bou han resultado ser ligeramente más estables que los de la calle del Angel.

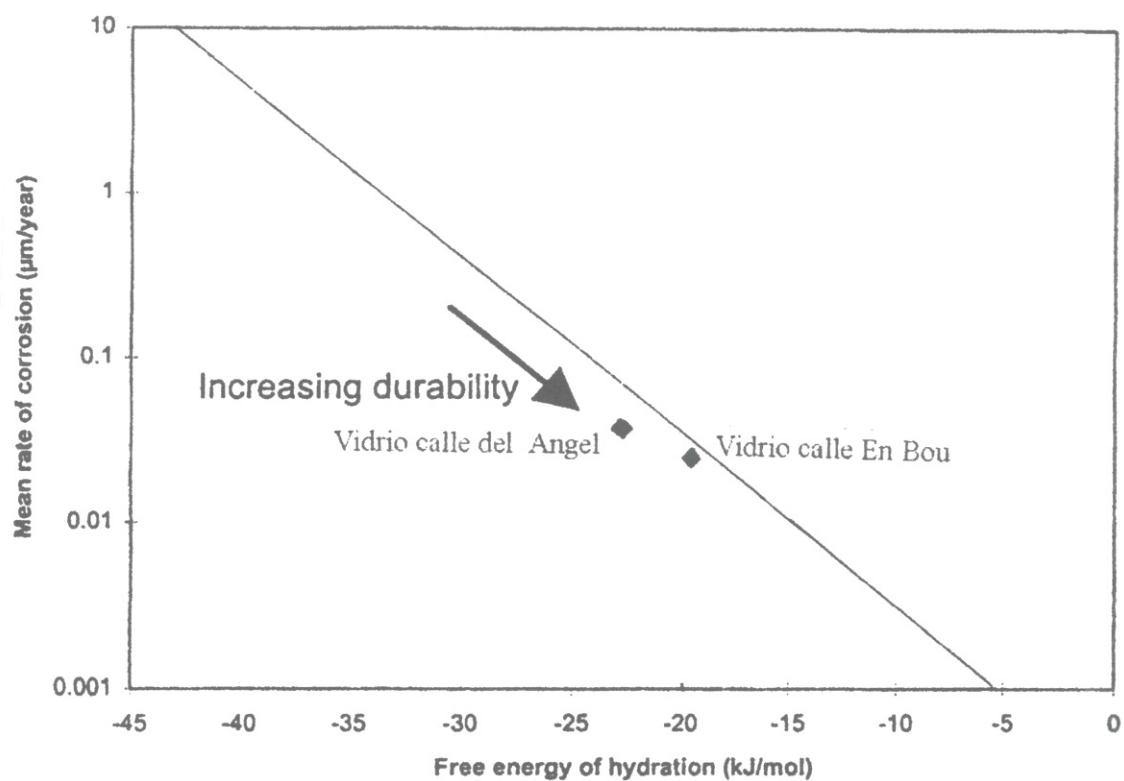


Figura 4.36.: Aproximación lineal de la relación existente entre la energía libre de hidratación y el grado de corrosión en dos tipos de vidrio de Manises.

4.4.2. Las capas de corrosión

4.4.2.1. Composición

En las tablas 4.7 y 4.8 se observan las diferencias de composición química halladas en muestras extraídas de fragmentos pertenecientes a los dos grupos de vidrio, en el vidrio inalterado y en los diferentes estratos de alteración en contrados en dichas muestras, así como la composición de las formaciones dendríticas y manchas pardo-negras que se extienden frecuentemente a lo largo de toda la superficie del vidrio. En ambos casos, en las capas intermedias de corrosión se produce un enriquecimiento en Si. Por otra parte, se encuentran Fe y Mn en elevada concentración en las formaciones dendríticas marrón oscuro de la capa externa superficial con valores que alcanzan hasta un 13.82% y 33.25% respectivamente en los fragmentos de la calle En Bou, así como un 4.68% y 19.03% respectivamente en los de la calle del Angel. En las capas de corrosión iridiscente y blanca opaca se observa un fuerte enriquecimiento en Si (superior al 80% en ambas series de fragmentos), acompañado de una disminución de Na. El comportamiento de los fragmentos de la calle En Bou y de los de la calle del Angel es contrapuesto en cuanto al elemento K presente en estas capas de alteración, observándose que mientras en los fragmentos de la calle En Bou hay incremento de K, las piezas de la calle del Angel presentan una reducción en el contenido de dicho elemento. Los iones alcalino-térreos Mg y Ca también reducen en ambos casos su contenido en las capas de alteración.

Estrato	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	PbO (%)	CuO (%)
Vidrio inalterado	15.22	3.55	2.23	64.73	1.59	-	2.52	7.15	0.22	0.61	1.01	-	-
Capa blanca opaca interna	0.52	-	4.71	80.86	1.77	-	7.47	3.18	-	-	1.51	-	-
Capa blanca opaca externa	0.77	-	3.41	83.95	2.67	-	5.15	2.42	0.24	-	1.35	-	-
Capa iridiscente	0.60	-	3.17	83.31	2.76	-	5.05	2.93	0.39	-	1.76	-	-
Superficie externa	0.34	-	5.59	71.92	4.77	-	6.56	5.31	1.01	-	3.22	1.38	-
Formaciones dendríticas ricas en Mn	0.34	0.12	0.34	6.70	7.79	-	0.43	6.64	4.77	33.25	8.23	30.46	0.93
Formaciones dendríticas ricas en Fe	0.49	0.19	2.89	45.28	14.48	1.91	2.96	8.64	0.85	0.08	13.82	8.18	-

Tabla 4.7.: Valores promedio de variación de la composición química (% de óxido) del vidrio de la calle En Bou, desde el núcleo de vidrio inalterado hasta el exterior, obtenida mediante SEM/EDX.

Se puede concluir, por tanto que el mecanismo de corrosión que ha tenido lugar en estos fragmentos de vidrio arqueológico, de acuerdo con modelos previamente descritos [96] ha estado determinado por una migración de iones alcalinos, y alcalinotérreos en las capas superficiales, que consecuentemente conducen al enriquecimiento de la

composición química de las mismas en sílice y alúmina. Por otra parte, las formaciones cristalinas dendríticas, se asocian a formación de compuestos de manganeso y hierro, muy probablemente óxidos, a partir de iones Fe y Mn, que posiblemente podrían provenir del entorno, aunque también podrían haber migrado desde el núcleo inalterado (o simultáneamente, los dos fenómenos).

En los fragmentos de la calle en Bou, se observa la presencia de Pb y Cu en la superficie del vidrio, localizada de forma análoga a Fe y Mn, en formaciones cristalinas superficiales e intersticiales en la capa de delaminaciones iridiscentes. Dado que estos elementos no se han encontrado en la composición del vidrio inalterado, teniendo en cuenta que en esta excavación fueron encontradas numerosas piezas de metal enterradas en el mismo estrato, cabe suponer que estos materiales podrían ser responsables de la presencia de agregados cristalinos de Cu y Pb en las capa de corrosión del vidrio estudiado.

Estrato	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
Vidrio inalterado	17.13	3.67	1.61	60.90	1.55	0.08	6.96	6.34	-	0.37	0.39
Capa blanca opaca	0.86	-	8.36	82.07	1.55	-	4.58	1.99	-	-	0.60
Capa iridiscente	0.93	-	4.87	86.39	1.61	-	3.01	1.97	-	-	1.23
Superficie externa	0.56	-	8.49	73.02	-	0.47	5.20	3.93	0.75	5.32	2.31
Formaciones dendríticas ricas en Mn y Fe	0.93	0.43	5.88	53.47	2.73	0.76	3.56	8.52	-	19.03	4.68

Tabla 4.8.: Valores promedio de variación de composición química (% de óxido) del vidrio de la calle del Angel, desde el núcleo de vidrio inalterado hasta el exterior, obtenida mediante SEM/EDX.

En las Figuras 4.37 a 4.46 se muestra de forma gráfica esta información proporcionada mediante la técnica SEM/EDX.

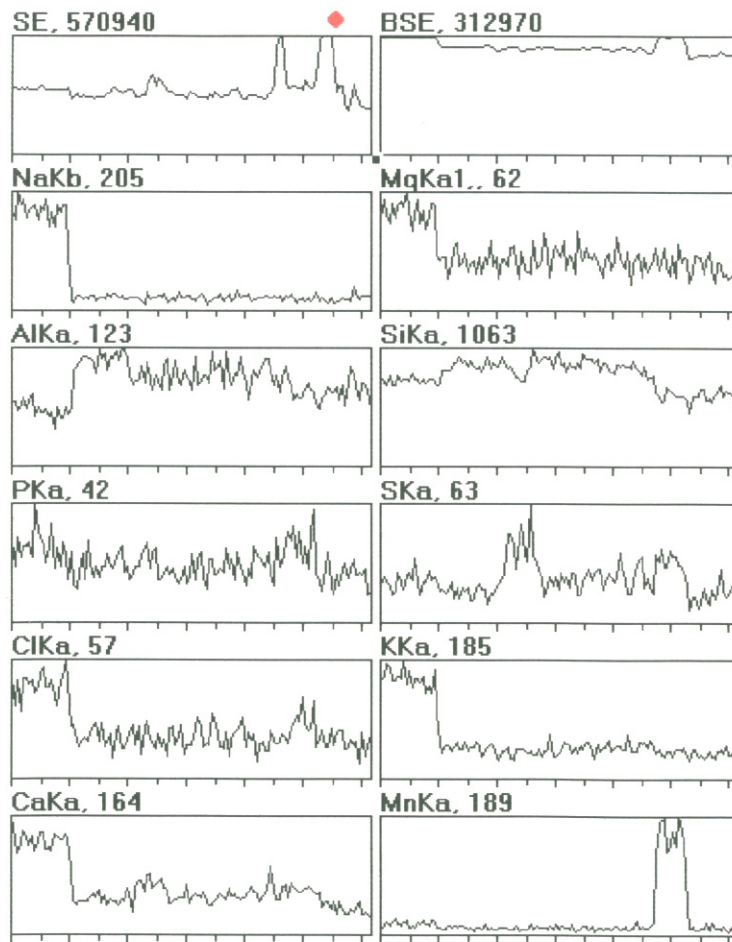
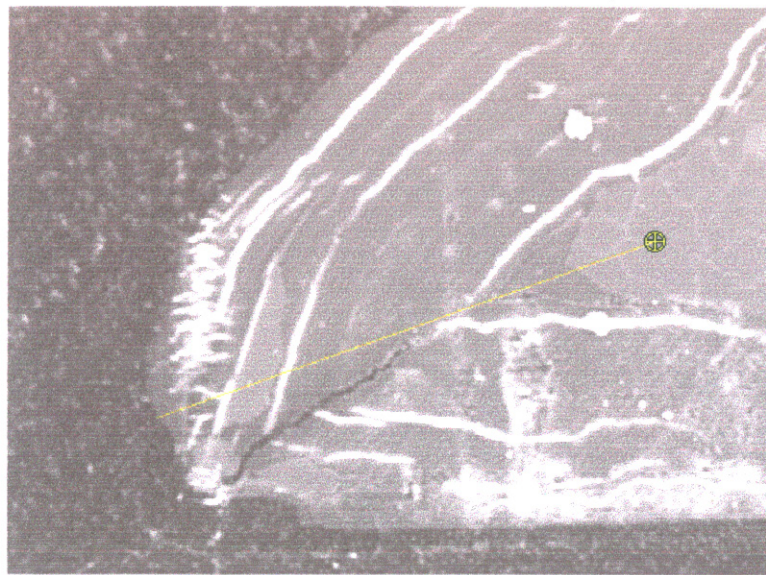


Figura 4.37.: Imagen en electrones retrodispersados y diagramas de variación lineal de la intensidad de rayos X correspondiente a diversos elementos, obtenidos en una sección transversal de las capas de corrosión del fragmento Ref. F9 de la excavación de la calle del Angel. Los diagramas muestran las diferencias de composición química a lo largo de una línea que cruza las diferentes capas de corrosión que exhibe este fragmento.

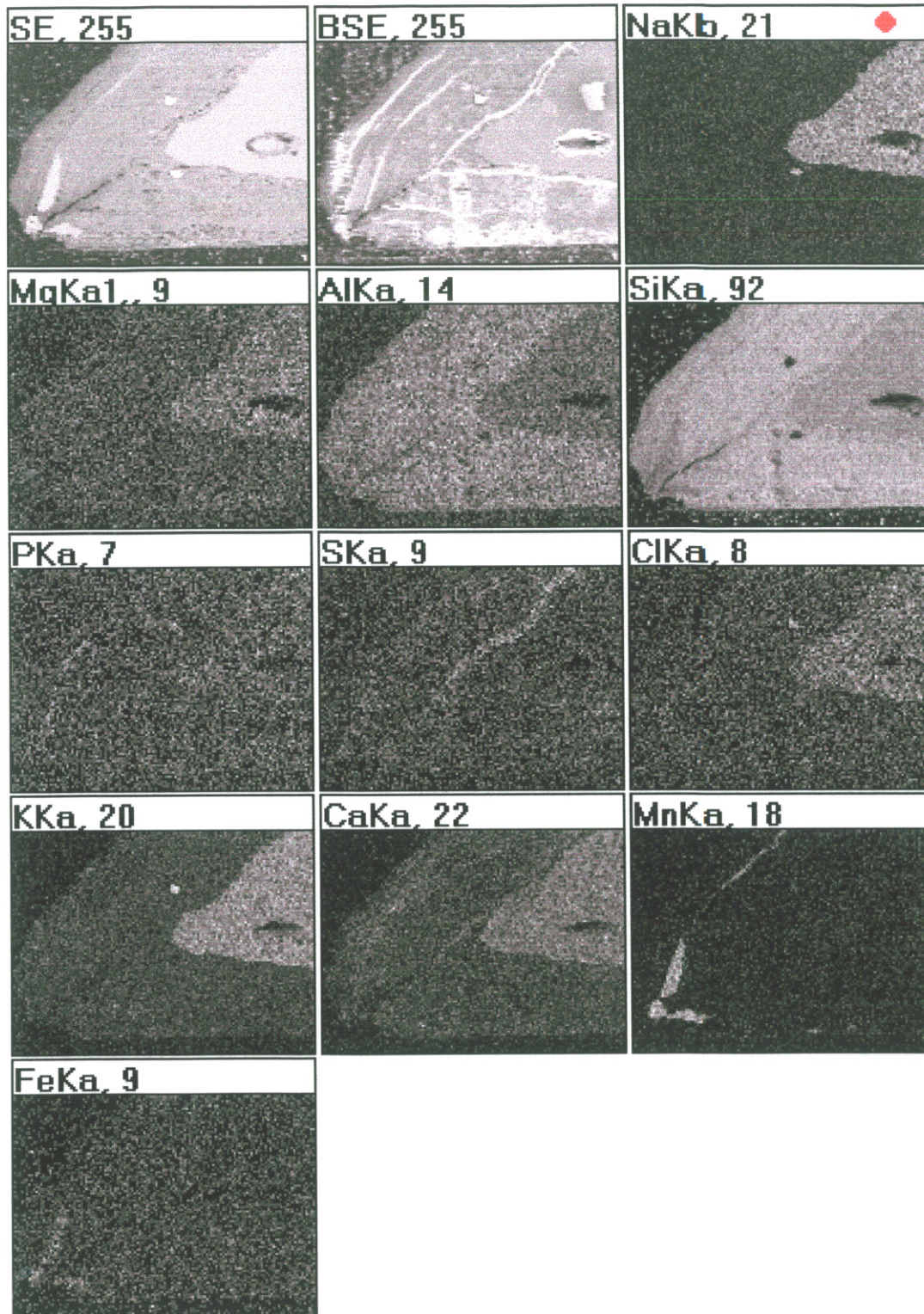


Figura 4.38.: Mapa de distribución de elementos correspondiente a la misma zona de la Fig. 4.37. La distribución de la intensidad de rayos X correspondiente a una determinada línea de emisión K_{α} o K_{β} de los elementos Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn y Fe muestra la diferencia de composición elemental en una zona de la muestra.

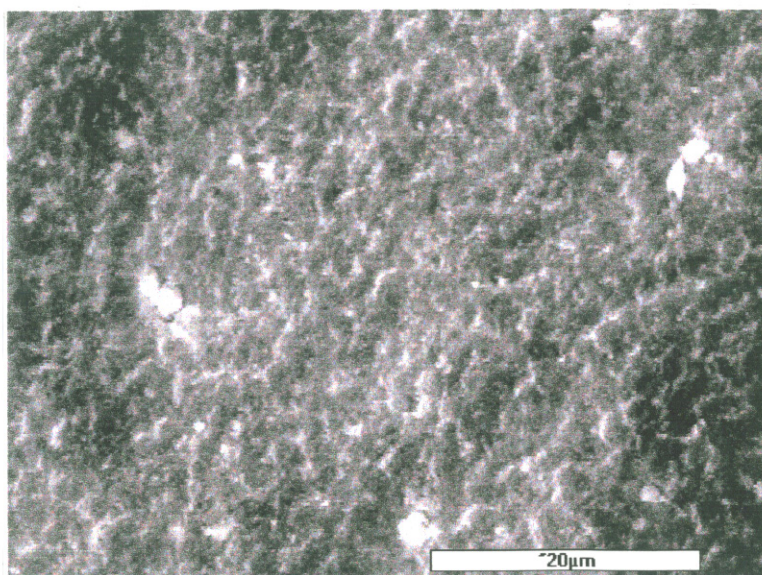


Figura 4.39.: Imagen en electrones retrodispersados de la capa blanca opaca del fragmento Ref. F5-I de la excavación de la calle del Angel (X2200; 20kV).

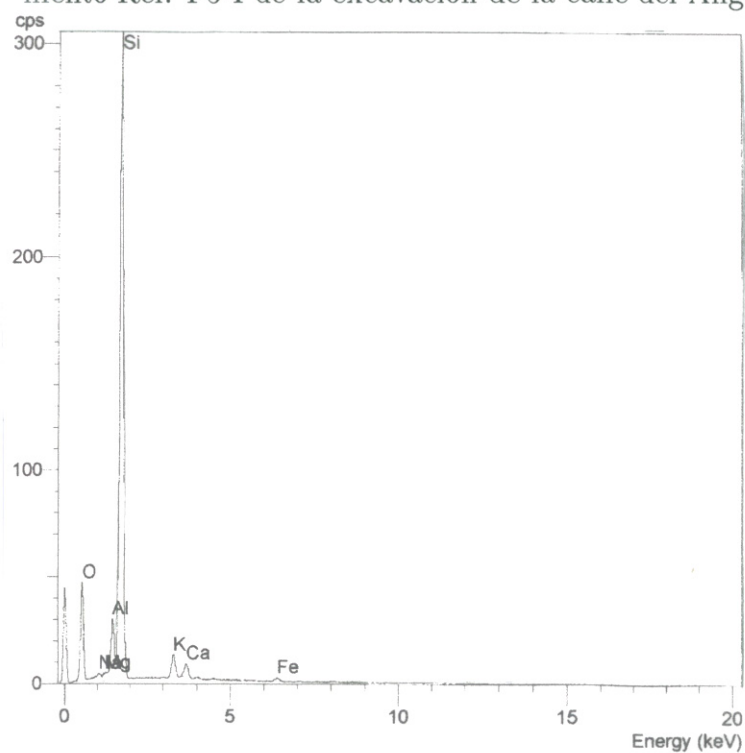


Figura 4.40.: Espectro de energía de rayos X correspondiente a la capa blanca opaca del fragmento Ref. F5-I de la excavación de la calle del Angel.

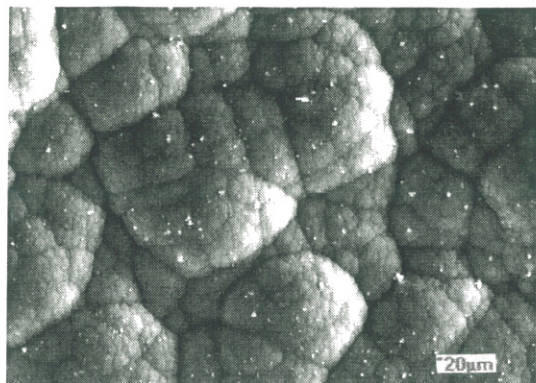


Figura 4.41.: Imagen en electrones retrodispersados de la capa iridiscente del fragmento Ref. F5-I de la excavación de la calle del Angel (X700; 20kV). Se observa una característica morforlogía a modo de burbujas.

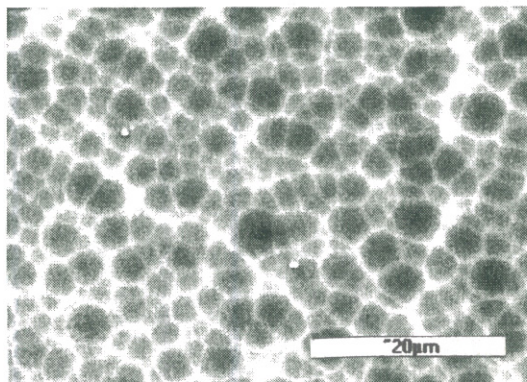


Figura 4.42.: Imagen en electrones retrodispersados mostrando en detalle la estructura de la capa iridiscente del fragmento Ref. F5-I de la excavación de la calle del Angel (X2300; 20kV).

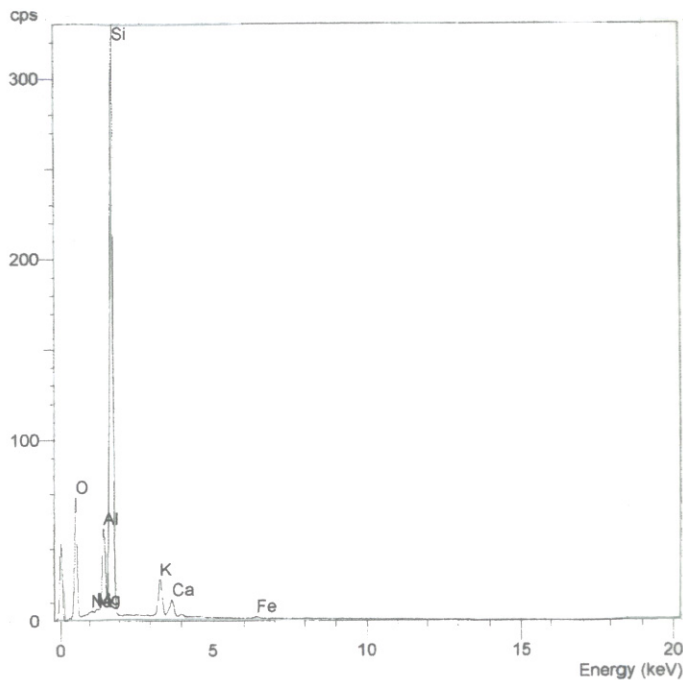


Figura 4.43.: Espectro de energía de rayos X correspondiente a la capa iridiscente del fragmento Ref. F5-I de la excavación de la calle del Angel.

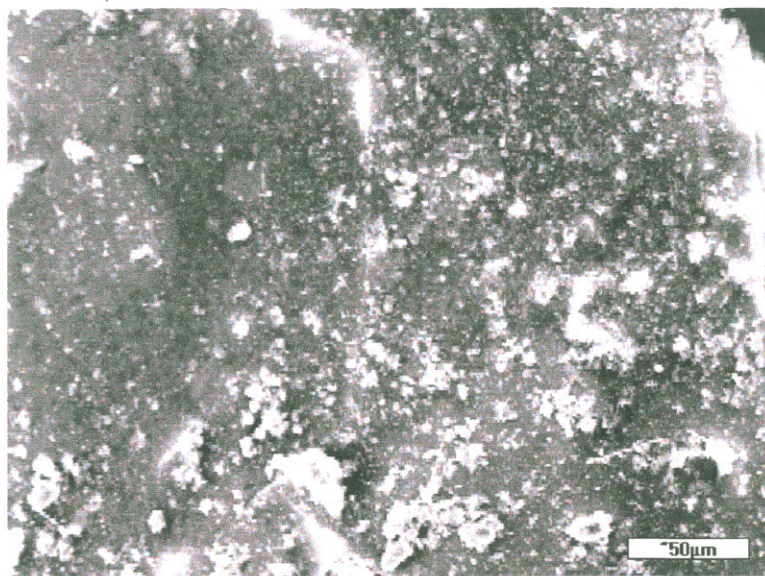


Figura 4.44.: Imagen en electrones retrodispersados de la superficie externa del fragmento Ref. F5-I de la excavación de la calle del Angel (X400; 20kV).

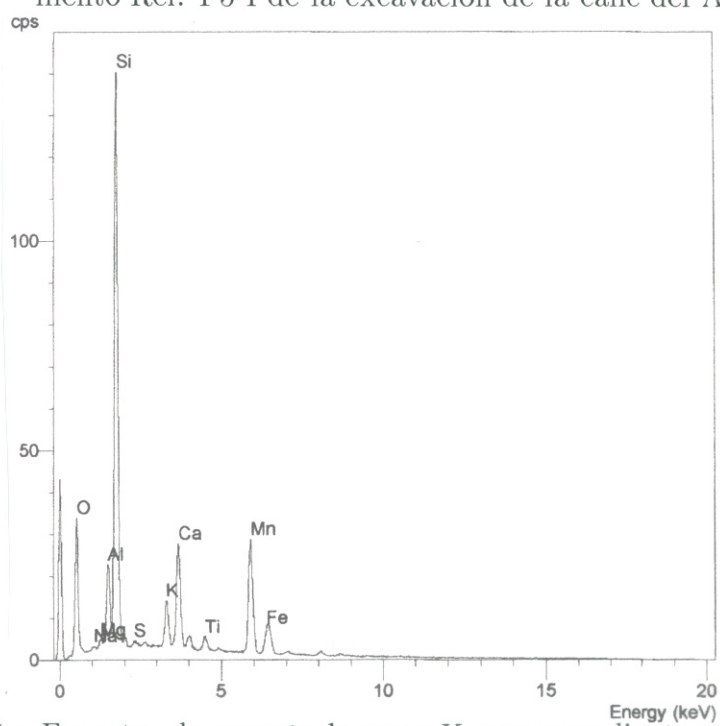


Figura 4.45.: Espectro de energía de rayos X correspondiente a la superficie externa del fragmento Ref. F5-I de la excavación de la calle del Angel.

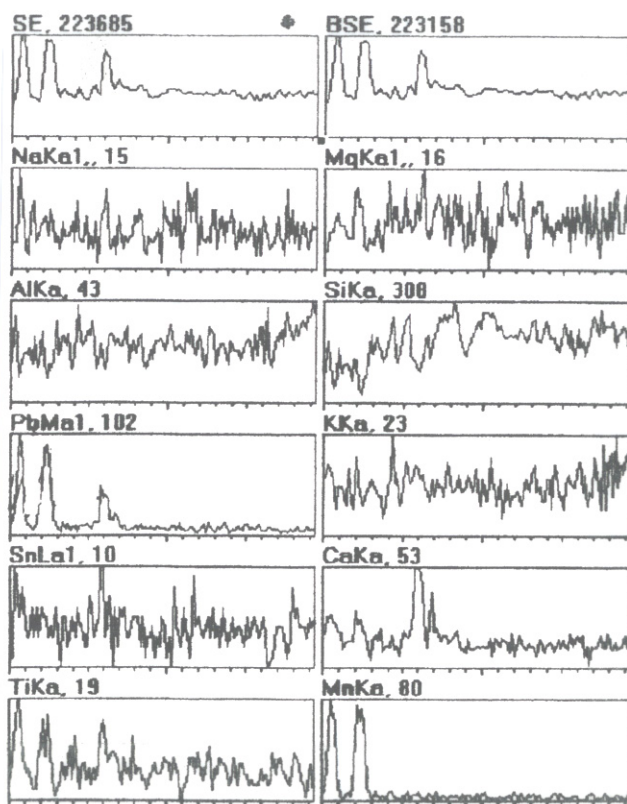
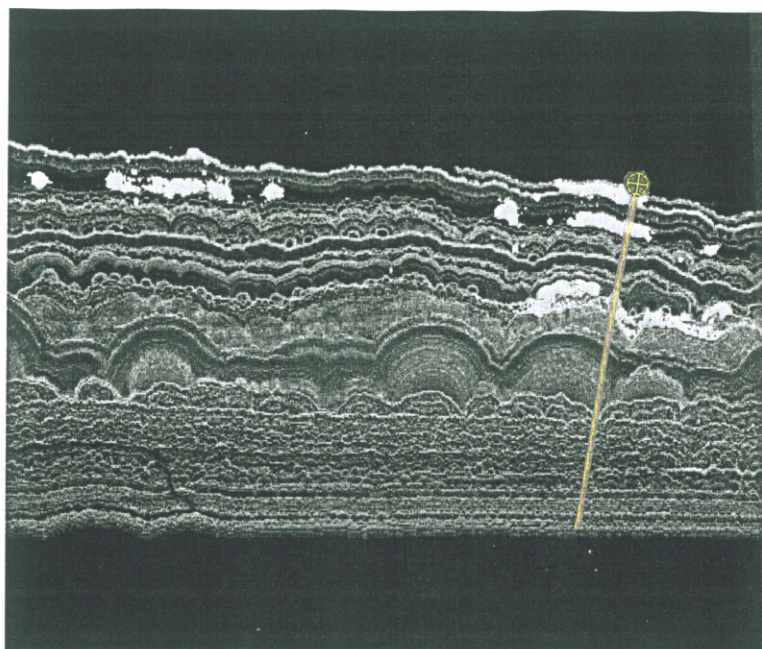


Figura 4.46.: Imagen en electrones retrodispersados y diagramas de variación lineal de la intensidad de rayos X correspondiente a diversos elementos, obtenidos en una sección transversal de las capas de corrosión del fragmento Ref. 5 de la excavación de la calle En Bou (X270; 20kV). Los diagramas muestran las diferencias de composición química a lo largo de una línea (longitud=193.1 μm) que cruza las diferentes capas de corrosión que exhibe este fragmento. El diagrama pone de manifiesto la presencia de plomo en las capas más superficiales.

4.4.2.2. Morfología de las capas de corrosión

Cuando un objeto de vidrio arqueológico ha estado enterrado en un suelo con presencia de humedad durante varios cientos de años, el exámen de sus secciones de corte pulido bajo el microscopio muestra claramente que hay una capa de corrosión con una estructura laminar compuesta por finas láminas, paralelas a la superficie del vidrio. Cada una de estas capas viene teniendo un grosor aproximado de entre 0.5 y 30 μm , dependiendo de la composición del vidrio original. Brewster fue el primero en describir este fenómeno [15] y Fowler [51] lo denominó "delaminación iridiscente". Brewster observó que esta clase de láminas de vidrio alterado podían ser desprendidas fácilmente por medio de un bisturí y que estas capas estaban normalmente compuestas a su vez por finísimas láminas. También observó que las capas una vez separadas exhibían efectos iridiscentes tanto por luz transmitida como reflejada. La admisión de un líquido por parte de las mismas, que podría ser incorporado por simple inmersión, producía la completa extinción de este efecto iridiscente, que volvía a aparecer tan pronto como el líquido se evaporaba. Por este motivo explicó este efecto tan común en objetos de vidrio arqueológico como el resultado de un fenómeno de interferencia debido a la presencia de espacios interlaminares entre cada una de las subcapas de alteración del vidrio, que tenían dimensiones similares a las de las longitudes de onda de la radiación visible por lo que eran capaces de producir fenómenos de dispersión e interferencia de la luz.

Brill y Hood [18] sugirieron que la aparición de estas finísimas láminas podría ser el resultado de los cambios cíclicos que tienen lugar durante el largo período de enterramiento. De acuerdo con esta teoría, por ejemplo, las variaciones climatológicas que producen los cambios de estaciones como los cambios de temperatura o los períodos alternantes de lluvia y sequía podrían ser los responsables de esta estructura laminada. Ya que este fenómeno ocurriría en ciclos anuales, existiría la posibilidad de realizar la datación de un vidrio arqueológico si pudiesemos contar de manera extremadamente precisa el número de láminas individuales que componen la capa de corrosión. De este modo, las láminas podrían constituir la huella histórica del tiempo de enterramiento, como sucede con los anillos anuales de los árboles. Esta hipótesis fue ensayada contando el número de láminas existentes en vidrios que habían permanecido enterrados o sumergidos por períodos conocidos de tiempo. El resultado fue satisfactorio en el caso de unos especímenes del período Romano e Islámico y en el caso de algunas piezas más recientes. Los autores insistieron, sin embargo, que para que este método funcione es importante que la capa de corrosión haya permanecido intacta, premisa que, desafortunadamente no es muy usual, ya que en la mayoría de los casos, parte de la capa de corrosión, extremadamente frágil, ha sido desprendida a la hora de ser desenterrada o por simple manipulación.

La principal objeción planteada al modelo de Brill y Hood fue la complejidad del ataque hidrolítico del vidrio, ya que estas láminas también han sido observadas

cuando el objeto ha permanecido sumergido en el mar, donde los cambios anuales de temperatura son muy pequeños y el agua está siempre presente. Newton también argumentó que puede existir una gran variación en el número de láminas entre una parte y otra del mismo espécimen, pese a contar con el mismo tiempo de enterramiento y con la misma composición química.

Shaw [118] también mostró que estas capas no eran amorfas, y que complicados cambios químicos habían ocurrido durante su formación. Douglas [34] sugirió que las capas podrían formarse por la alteración provocada por dos reacciones químicas, produciéndose (a) una capa en la cual tendría lugar un intercambio iónico que conduciría a que esta capa (b) llegara a ser suficientemente porosa como para permitir que las moléculas de agua penetraran en el vidrio inalterado, desencadenando el proceso (a) de nuevo. Para completarse este ciclo sería necesario alrededor de un año a temperatura ambiente.

En la mayoría de vidrios de Manises estudiados, las capas de corrosión no son continuas, sino que muestran esta típica morfología (ver Figs. 4.33 y 4.46). En algunos casos, cuando el frente de corrosión ha progresado de manera regular avanzando hacia el cuerpo interno del espécimen, se han formado una gran cantidad de láminas paralelas entre sí, paralelamente a la superficie. El grosor de estas capas es aproximadamente de $1 \mu\text{m}$, lo que es típico en el caso de vidrio sódico, en contraste con los vidrios potásicos donde las láminas son más gruesas (entre 2 y $30 \mu\text{m}$). En este caso, el proceso de ataque por humedad es influenciado por las irregularidades del vidrio (por ejemplo grietas, inclusión de aire o partículas de suciedad atrapada). Inclusiones, tales como los restos de gas dan lugar a una morfología semiesférica o esférica como muestran las Figs. 4.41 y 4.42.

4.4.3. La superficie

4.4.3.1. Formaciones dendríticas superficiales

Las últimas láminas de la capa de corrosión, así como la superficie del vidrio, frecuentemente muestran una serie de manchas oscuras, dando lugar en muchos casos a zonas llenas de puntos oscuros o incluso a la total opacificación de la pieza. Cuando examinamos una sección de corte pulido, podemos ver como estas manchas adoptan estructura alveolada, ramificada o dendrítica, de color marrón oscuro, extendiéndose desde el exterior al interior del vidrio.

El oscurecimiento de la superficie es normalmente el resultado de la precipitación en la capa de corrosión de componentes como hierro y manganeso. Probablemente estos elementos penetran disueltos en la solución acuosa a través de las fracturas y pequeñas grietas de la capa de corrosión. El Mn y el Fe en estado Mn(II) y Fe(II)

respectivamente, son solubles en agua, pero termodinámicamente inestables. Cuando estos componentes se oxidan, se vuelven más estables, dando lugar a compuestos insolubles como hidróxidos, óxidos hidratados y/o óxidos. Ambos elementos son constituyentes comunes en aquellos suelos ricos en minerales. En aguas naturales se han llegado a encontrar concentraciones de manganeso de hasta 10 ppm. De este modo, bajo condiciones anaeróbicas, como en suelos húmedos, los iones de Mn(II) y Fe(II) son extremadamente móviles, facilitando su migración en el vidrio descompuesto. En el caso de que el contenido en oxígeno en el suelo se incremente (por ejemplo como resultado de actividad biológica o de la respiración de la plantas), ambos componentes pueden precipitar como óxidos insolubles [118, 122].

Otras investigaciones apuntan la teoría de que estas manchas de hierro y manganeso proceden del mismo vidrio, y no de una difusión de iones procedentes del suelo, ya que los óxidos de hierro y manganeso sólo son solubles a valores muy bajos de pH. El pH del suelo adyacente al vidrio es aproximadamente de 6 a 8 como consecuencia de la lixiviación de cationes, y por consiguiente, dichos componentes pueden ser poco solubilizados [96].

En algunos casos, también se ha admitido la teoría de que el oscurecimiento del vidrio arqueológico enterrado es causado por la precipitación de sulfuro de plomo [122].

Como vemos en la tabla 4.7, se ha podido detectar la presencia de plomo en las capas más superficiales de los vidrios de la calle En Bou. Este mismo hecho queda reflejado en la imagen de electrones retrodispersados y los diagramas lineales de rayos X del fragmento Ref. 5 de la misma excavación (ver Fig. 4.46). El análisis del núcleo inalterado muestra que este elemento no fue utilizado en la fabricación del vidrio original, por tanto, ha sido probablemente incorporado desde el exterior. Sin embargo, ambas colecciones presentan unas relativamente altas cantidades de hierro y de manganeso en la superficie (tablas 4.7 y 4.8), localizadas, principalmente en las formaciones dendríticas.

4.4.3.2. Morfología de alteraciones superficiales

Con el fin de adquirir información detallada sobre la morfología de los diferentes tipos de alteraciones superficiales, se realizó un exhaustivo examen de los fragmentos mediante microscopio óptico. A partir de este examen se ha elaborado una lista de alteraciones superficiales, que pueden ser encontradas en los vidrios estudiados:

- Corrosión blanca lechosa opaca²: Consiste en la aparición de manchas y rayas blancas que opacifican la superficie, dándole un aspecto lechoso. En su estado inicial aparece en forma de pequeñas manchas (Fig. 4.47), y en estados más avanzados

²Procedente del término inglés *Milky-like weathering crust*

de corrosión puede llegar a cubrir totalmente la pieza, hasta que el vidrio adopta la apariencia de un material pétreo (Fig. 4.48).

- Iridiscencias: Este efecto tiene lugar normalmente en la zona más externa de la capa de corrosión, dando lugar a finísimas láminas extremadamente frágiles, de aspecto iridiscente, que se desprenden del sustrato por simple manipulación. Esta alteración se presenta normalmente en forma de estructuras concéntricas (Fig. 4.49). Al ser observada al microscopio se ve claramente su característica morfología a modo de burbujas (Fig. 4.50).
- Punteaduras³: Una multitud de puntos negros de diferente diámetro (0.2-0.5 mm) cubre totalmente la superficie de la pieza. Con frecuencia estos puntos están situados en los puntos de cruce de microfracturas superficiales, debilitando la estructura del vidrio (Figs. 4.51 y 4.52).
- Microcraquelado: Esta caracterizado por una red de pequeñas craqueladuras en todas las direcciones, que cubren por completo la superficie del fragmento. A través de esta red se extienden habitualmente las formaciones dendríticas ricas en hierro y manganeso (Fig. 4.53).
- Formaciones dendríticas: Como se ha comentado en el capítulo anterior, esta clase de agregados cristalinos son de color marrón oscuro y se extienden desde el exterior al interior del vidrio, penetrando hasta las zonas más internas de la capa de corrosión. Este oscurecimiento de la superficie es normalmente el resultado de la precipitación de componentes como hierro y manganeso (Fig. 4.54).

³Procedente de término inglés *Pitting*

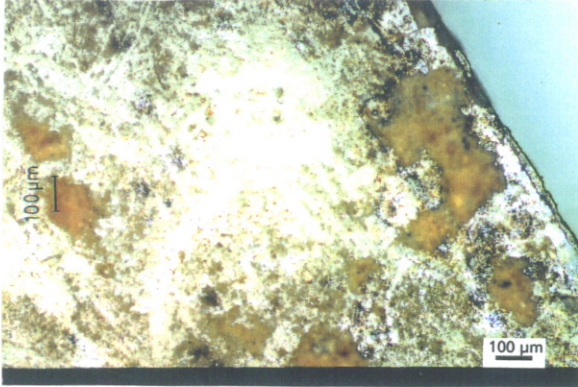


Figura 4.47.: Microfotografía de una zona de un fragmento de vidrio de la calle En Bou (Ref. 15), donde se observa corrosión blanca lechosa. Luz reflejada (X100).

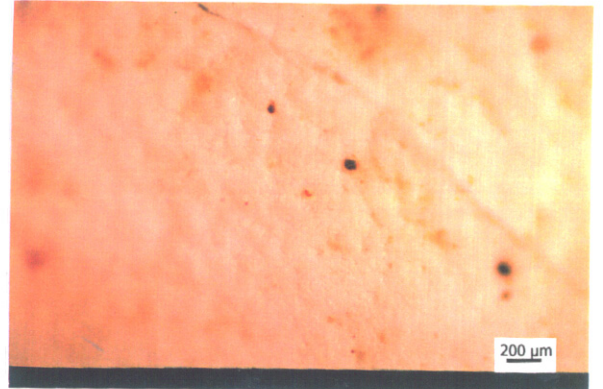


Figura 4.48.: Microfotografía de una zona del fragmento de vidrio Ref. 15 de la calle En Bou, donde se observa corrosión blanca lechosa en estado muy avanzado. Luz reflejada (X50).



Figura 4.49.: Microfotografía de una zona del fragmento de vidrio Ref. 10a de la calle En Bou, donde se observa la estructura concéntrica de la capa iridiscente. Luz reflejada (X100).

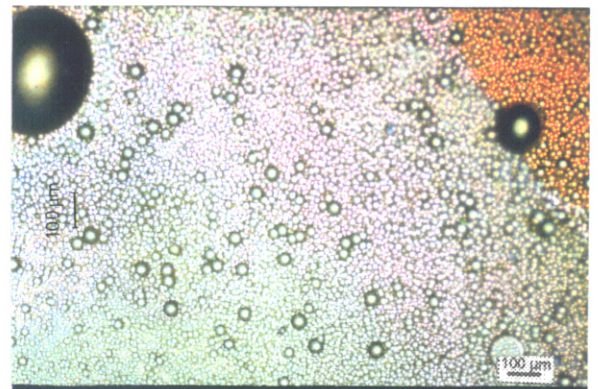


Figura 4.50.: Microfotografía de una zona del fragmento Ref.10b de la calle En Bou, donde se observa la morfología en forma de burbujas que presentan las láminas iridiscentes. Luz reflejada (X100).

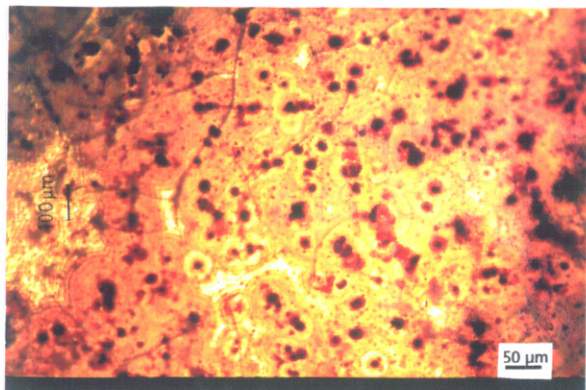


Figura 4.51.: Microfotografía de una zona del fragmento B3 de la calle del Angel, donde se observa corrosión en forma de punteaduras. Luz reflejada (X200).

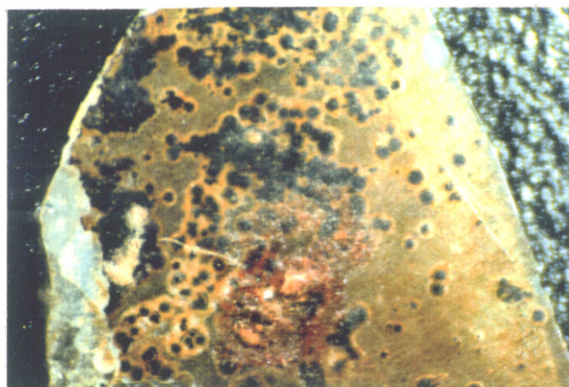


Figura 4.52.: Microfotografía de una zona del fragmento B4 de la calle del Angel. Aquí el fenómeno de corrosión en forma de punteaduras está más avanzando, extendiéndose por toda la superficie. Luz reflejada (X200).

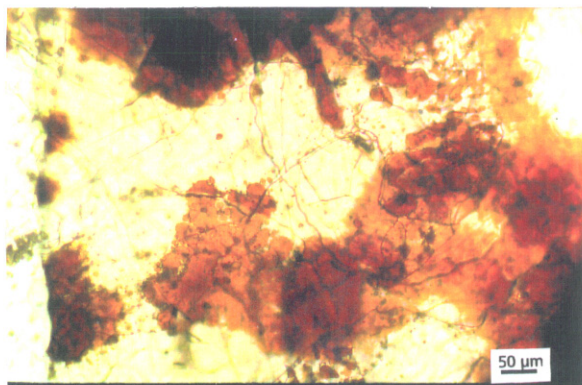


Figura 4.53.: Microfotografía de una zona del fragmento B12 de la calle del Angel, donde se observa una red de microcraqueladuras, junto con formaciones dendríticas que opacifican el vidrio. Luz transmitida (X200).

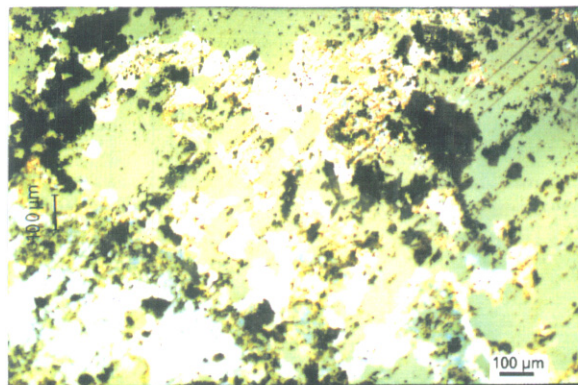


Figura 4.54.: Microfotografía de una zona del fragmento B9 de la calle del Angel, donde se observan manchas oscuras, resultado de una gran acumulación de compuestos y óxidos de Fe y Mn que da lugar a formaciones dendríticas. Luz transmitida (X100).

Parte II.

INVESTIGACIÓN SOBRE
MATERIALES Y TRATAMIENTOS
DE CONSERVACIÓN DE VIDRIO
ARQUEOLÓGICO

5. Limpieza

5.1. Introducción

Cuando nos referimos al tratamiento conservativo de un objeto de vidrio, el término "limpieza" es utilizado para describir los procesos de eliminación de todas aquellas materias extrañas que no son parte del original [22]. La materia extraña al original o suciedad puede tener orígenes diversos. Los depósitos superficiales que pueden ir desde una fina capa de polvo a gruesas acreciones terrosas en el caso de vidrio enterrado; la manipulación de las piezas puede provocar marcas de grasa o dedos sucios y dar lugar a la introducción de la suciedad por las fracturas del vidrio; el posible uso doméstico que en su momento tuvieron los objetos de vidrio puede dejar incrustaciones superficiales o depósitos de comida, aceites u otro tipo de materiales orgánicos. En algunos casos, todos estos materiales extraños pueden combinarse químicamente con el vidrio, oxidando la superficie y por ejemplo, creando manchas oscuras.

La limpieza es probablemente el más habitual de los tratamientos usados en la conservación/restauración de vidrio arqueológico. Normalmente constituye el primer paso dentro del procedimiento completo de conservación. Hay muchas razones por las cuales la limpieza es recomendable. En primer lugar, una superficie sucia está enmascarando el color, decoración y textura original del objeto, impidiendo su correcta lectura. Aparte de las connotaciones estéticas, si la suciedad no es eliminada, puede penetrar en el interior del vidrio, produciendo coloraciones, enfatizando las fracturas y dañando físicamente el objeto. Sin embargo, también hay ocasiones en las que no debería realizarse una limpieza, por ejemplo cuando la eliminación de la suciedad es imposible sin dañar seriamente el original. En tales casos, la presencia de materia extraña debe ser aceptada como una parte adicional del objeto.

En toda operación de limpieza se debe actuar con sumo cuidado para evitar cualquier daño a la pieza, siendo necesario un exámen analítico previo, mediante el cual se determine la composición de los materiales fijados al vidrio procedentes del entorno, y aquellos otros, pertenecientes al material vítreo, que tras diferentes procesos físico-químicos, han pasado también a formar parte de los estratos de alteración de la pieza. La elección de un método de limpieza determinado, no sólo depende de la naturaleza de estos materiales extraños, sino también del estado del vidrio original. Cuando éste es estable y está en buenas condiciones, de posibilidades en cuanto a limpieza es muy amplio, pero si el vidrio es friable y presenta delaminaciones, se reduce considerablemente. Por esta razón, el presente capítulo se ha estructurado, considerando una serie de métodos de limpieza, para ser aplicados selectivamente a los tres casos concretos en los que se ha clasificado los requerimientos de limpieza en las piezas originales objeto de este estudio necesarios en nuestros originales: limpieza de depósitos superficiales, limpieza de formaciones dendríticas y pardas, limpieza de superficies con con delaminaciones iridiscentes.

5.2. Antecedentes

Si consideramos toda la amplia gama de métodos de limpieza que para vidrio aparece descrita en la bibliografía, podemos agruparlos en dos categorías básicas: *métodos mecánicos* y *métodos químicos*.

- *Métodos mecánicos*

Los métodos de limpieza mecánicos van desde la limpieza con pincel o cepillo, pasando por la utilización de instrumentos como el bisturí, el escalpelo o el lápiz de fibra de vidrio hasta llegar a las más sofisticadas técnicas abrasivas por aire a presión. Muchas de ellas quedan reflejadas en los trabajos de Buys y Oakley [22], Newton y Davison [96], Römich and Fuchs [110], y Moncrieff [89].

Todos estos autores coinciden en que la ventaja de estos métodos es básicamente que, al trabajar en "seco", no existe el peligro de que la suciedad penetre por capilaridad en la estructura del vidrio o queden restos de los agentes químicos utilizados que podrían causar daños a largo plazo. Sin embargo, la desventaja de estos métodos es que pueden resultar muy agresivos con la superficie de la pieza si se utilizan de manera inadecuada. Por estos motivos, estos métodos están especialmente indicados en la eliminación de depósitos superficiales de tierra. Los trabajos de Moncrieff y Weaver [89] describen con exactitud los procesos físicos que tienen lugar en esta clase de limpieza, en concreto la eliminación de depósitos superficiales por medio de herramientas adecuadas tales como pincel, bisturí, escalpelo, etc. Otro método mecánico descrito por Thomsem y Shashoua [128], consiste en la utilización de goma en polvo para la eliminación de suciedad superficial.

- *Métodos químicos*

Según Römich [110], cualquier procedimiento químico de limpieza de vidrio debería eliminar la porción de la costra de corrosión imprescindible para mejorar la transparencia de la pieza, pero en ningún caso debería eliminar la capa de gel ya que esta capa realiza una función estabilizadora del vidrio inalterado, protegiéndolo [93] (ver Cap. 2). Por esta razón hay que tener un especial cuidado con esta clase de métodos, cuyos efectos pueden llegar a alcanzar zonas más profundas en la estructura del vidrio.

El agua destilada ha sido considerada como uno de los disolventes más efectivo para disolver depósitos superficiales [22, 96], pudiendo ser añadidos detergentes no iónicos para conferir al agua propiedades desengrasantes. Varios autores como Jackson [73], Buys y Oakley [22], Gibson [57] o Newton y Davison [96] apuntan

la posibilidad de utilizar baños de ultrasonidos donde sumergir la pieza, para eliminar depósitos superficiales, siempre y cuando ésta presente la suficiente consistencia.

En el caso de vidrio altamente corroído, frágil y friable, la utilización de medios acuosos no es recomendable. En estos casos se recomienda el uso de disolventes orgánicos muy volátiles tales como acetona, tolueno, white spirit, xileno o cloruro de metileno [22, 96, 36].

Algunos encimas como la amilasa han sido utilizados para la limpieza de depósitos de grasas, glúcidos y proteínas aunque su utilización es recomendable sólo en casos extremos, ya que pueden dañar el color del vidrio en el caso de piezas decoradas [108]. También han sido utilizados ácidos minerales en concentración muy diluída para eliminar depósitos de carbonatos, e incluso concreciones de hierro y manganeso [101, 66, 96]. Si bien, tampoco son muy recomendados, ya que estos ácidos pueden penetrar en profundidad en la estructura del vidrio.

Los llamados agentes complejantes o las resinas de intercambio iónico, también se emplean ya que se combinan con determinados iones de la costra de corrosión y de este modo es posible eliminar depósitos superficiales y suciedad. Los agentes más comunmente utilizados son los hexametáfosfatos de sodio, en concreto EDTA¹, los fosfatos trisódicos y los citratos sódicos. Las resinas de intercambio iónico más utilizadas son de tipo débil. Estos productos actúan sobre los iones metálicos de la concreción, y se combinan con ellos para formar complejos o establecer una reacción de intercambio iónico formando especies que pueden ser eliminadas con agua destilada [10, 94]. El riesgo potencial que supone los tratamientos con agentes complejantes o resinas de intercambio es un tema de debate abierto, ya que es factible que el ataque químico, por ejemplo del EDTA, no sólo disuelva los iones calcio de las concreciones sino también del propio vidrio.

Estas mismas observaciones surgen en torno a la utilización de geles que contienen bicarbonato de amonio [134] o fuertes agentes reductores como la hidrazina [50, 92].

En piezas con importantes problemas de delaminaciones y capas iridiscentes muy frágiles, es imprescindible realizar una consolidación preliminar a la limpieza. Autores como Jackson [73] y Newton [96] recomiendan la utilización de Paraloid B-72 disuelto a baja concentración en tolueno, aunque se puede encontrar bibliografía sobre la utilización de otros tipos de consolidantes en este caso concreto [43, 13, 17, 143, 35].

¹Acido etilendiamino tetra acético

5.3. Selección de fragmentos originales

Para la realización de ensayos de limpieza se optó por la opción de trabajar sobre fragmentos originales. Si bien también cabía la posibilidad de realizar probetas de vidrio y envejecerlas (creando artificialmente una suciedad de tipo depósito superficial) este método se descartó, ya que la efectividad de la limpieza no sólo radica en el tipo de suciedad, sino en el estado del sustrato a limpiar, y por tanto los resultados no serían aplicables con suficiente grado de fiabilidad a piezas originales.

Con el fin de ensayar diferentes métodos de limpieza mecánica y química se seleccionaron un grupo de fragmentos representativos, con múltiples problemas de suciedad y de corrosión, escogiendo piezas de las dos colecciones que están siendo estudiadas en el presente trabajo: grupo de la Calle En Bou y grupo de la Calle del Angel. Cada fragmento mostraba un estado homogéneo en su tipo de suciedad, lo que facilita el hecho de comparar diferentes métodos de limpieza en la misma pieza.

A continuación figuran algunos datos técnicos de los fragmentos originales seleccionados para realizar los ensayos de limpieza.

- **Fragmento FSI**

- Datación: siglo XV.
- Procedencia: Colección de vidrio del Museo de Cerámica de Manises, Valencia.
- Excavación: Calle En Bou.
- Tipo de objeto: Indeterminado.
- Grosor promedio: 1 mm.
- Tipo de corrosión: Microcraquelado superficial. Presentaba buen estado.
- Tipo de suciedad: Depósitos superficiales de tierra muy adheridos.

- **Fragmento F7I**

- Datación: siglo XVI - XVII.
- Procedencia: Colección de vidrio del Museo de Cerámica de Manises, Valencia.
- Excavación: Calle del Angel.
- Tipo de objeto: vaso (parte media).
- Grosor promedio: 1 mm.
- Tipo de corrosión: Microcraquelado de la capa de gel con costra de corrosión superficial.

- Tipo de suciedad: Depósitos superficiales de tierra muy adheridos, con formaciones dendríticas pardo-negras sobre una capa blanca semiopaca.

- **Fragmento VB4**

- Datación: siglo XV.
- Procedencia: Colección de vidrio del Museo de Cerámica de Manises, Valencia.
- Excavación: Calle En Bou.
- Tipo de objeto: Indeterminado.
- Grosor promedio: 1 mm.
- Tipo de corrosión: Microcraquelado superficial.
- Tipo de suciedad: Depósitos superficiales de tierra muy adheridos.

- **Fragmento F6I**

- Datación: siglo XVI - XVII.
- Procedencia: Colección de vidrio del Museo de Cerámica de Manises, Valencia.
- Excavación: Calle del Angel.
- Tipo de objeto: Fragmento suelto.
- Grosor promedio: 2 mm.
- Tipo de corrosión: Microcraquelado de la capa de gel con costra de corrosión superficial.
- Tipo de suciedad: Depósitos superficiales de tierra, con formaciones dendríticas pardo-negras.

- **Fragmento C2**

- Datación: siglo XVI - XVII.
- Procedencia: Colección de vidrio del Museo de Cerámica de Manises, Valencia.
- Excavación: Calle del Angel.
- Tipo de objeto: botella (boca).
- Grosor promedio: 3 mm.
- Tipo de corrosión: Costra de corrosión blanca semiopaca por su cara interior y multicapa de tipo iridiscente por su cara exterior. Altamente friable.
- Tipo de suciedad: Depósitos superficiales de tierra.

5.4. Selección de materiales de limpieza

La siguiente sección considera el grupo de materiales utilizados para realizar los ensayos de limpieza sobre fragmentos originales, y muestra información detallada sobre los mismos, así como las marcas comerciales de aquellos productos más específicos.

- Pincel de pelo de marta, marca Le Franc, n. 8.
- Bisturí.
- Lápiz de fibra de vidrio, marca Faber-Castell, n. 30103.
- Agua destilada.
- Detergente aniónico Synperonic N.
- Acetona.
- Tolueno.
- AB57
 - Composición:
 - ▷ EDTA: Acido Etildiaminotetracético (sal tetrasódica 2-hidrato) (Probus) 25%
 - ▷ Bicarbonato de sodio (Probus) 50%.
 - ▷ Bicarbonato de amonio (Probus) 25% .
- EDTA sal tetrasódica
 - Composición: Acido Etildiaminotetracético (sal tetrasódica 2-hidrato) (Probus).
- Resina de intercambio iónico Amberlite IRA93
 - Resina aniónica débil.
 - Forma iónica: base libre.
 - Dimensión de partículas: 16-50.
 - Contenido en humedad: 63%.
 - Marca Rohm and Haas Company. Philadelphia, PA 19105 USA
 - Proveedor: Sigma-Aldrich Química S.A. Apartado n.9 F.D. 28100 Alcobendas (Madrid).
- Resina de intercambio iónico Amberlite IRA68

- Resina aniónica débil.
 - Forma iónica: base libre.
 - Dimensión de las partículas: 16-50.
 - Contenido en humedad: 58%.
 - Marca Rohm and Haas Company. Philadelphia, PA 19105 USA
 - Proveedor: Sigma-Aldrich Química S.A. Apartado n.9 F.D. 28100 Alcobendas (Madrid).
- Paraloid B-72 (Ver hoja de datos técnicos en el Cap. 7, Fig.7.1)

5.5. Ensayos de limpieza

5.5.1. Limpieza de depósitos superficiales

La tabla 5.1 muestra los diferentes materiales y métodos de limpieza que se han ensayado en el caso de fragmentos con depósitos superficiales de tierra procedente del yacimiento arqueológico donde han estado enterrados durante siglos. Para la eliminación de este tipo de suciedad se han ensayado métodos mecánicos y químicos. Normalmente la utilización de métodos mecánicos se lleva a cabo cuando el sustrato de vidrio es suficientemente estable, esto es, sin peligro de delaminaciones o roturas por simple manipulación. Por esta razón se han escogido los fragmentos FSI, F7I y VB4. Todos ellos presentaban depósitos superficiales de tierra, pero no existía peligro de pérdida del material vítreo.

Tipo de limpieza	Materiales y métodos	Ref. fragmento original
Mecánica	Pincel	FSI
	Bisturí	F7I
	Lápiz de fibra de vidrio	F7I
Química	Agua + Synperonic N al 3%	F7I
	Acetona	F7I
	Tolueno	F7I
	AB57	F7I
	Amberlite IRA93	FSI
	Amberlite IRA68	VB4

Tabla 5.1.: Tabla de clasificación de ensayos de limpieza en vidrio con depósitos superficiales.

La limpieza por métodos mecánicos se llevó a cabo con pincel de pelo de marta, bisturí y lápiz de fibra de vidrio. La acción mecánica se aplicó de manera suave, sin

ejercer presiones sobre la pieza, en zonas delimitadas.

La limpieza por métodos químicos se realizó utilizando diferentes productos. En primer lugar se utilizó una disolución de detergente aniónico Synperonic N al 3% en agua destilada. Se aplicó con hisopo sobre una determinada zona, de manera suave, rotando el hisopo sobre la superficie. Después se eliminaron los restos de detergente realizando la misma operación con un hisopo empapado únicamente en agua destilada.

El siguiente ensayo se realizó aplicando un disolvente con hisopo. La misma operación se ensayó con acetona y tolueno, en diferentes zonas.

La aplicación de AB57 se realizó con un empaco de algodón hidrófilo que se dejó actuar sobre la superficie del fragmento 20 minutos. Tras este tiempo se eliminaron los restos con un hisopo empapado en agua destilada.

Las resinas de intercambio iónico Amberlite IRA93 y Amberlite IRA68 se aplicaron directamente sobre la pieza, ya que por sí mismas tienen la consistencia de una papeta. Se dejaron actuar durante 20 minutos y también se eliminaron los restos con un hisopo empapado en agua destilada.

5.5.2. Limpieza de formaciones dendríticas

La tabla 5.2 muestra los diferentes materiales y métodos de limpieza que se han ensayado en el caso de fragmentos con formaciones dendríticas. Para la eliminación de este tipo de suciedad se han ensayado únicamente métodos químicos, ya que se ha considerado que los métodos mecánicos son ineficaces en la eliminación de estas manchas pardas, ya que no se trata de depósitos superficiales sino de concreciones de óxidos de hierro y manganeso (ver Cap. 4). Los fragmentos que presentaban este tipo de problema eran las piezas F6I y F7I. Ambas exhibían manchas marrones y negras, con estructura dendrítica, por toda la superficie.

Tipo de limpieza	Materiales y métodos	Ref. fragmento original
Química	Acetona	F6I
	AB57	F6I
	EDTA al 5% en agua	F7I

Tabla 5.2.: Tabla de clasificación de ensayos de limpieza en vidrio con formaciones dendríticas.

El primer ensayo se realizó aplicando acetona con hisopo sobre una zona determinada. Con una ligera presión se frotó con suavidad sobre las zonas donde las manchas eran más evidentes.

Para la aplicación de AB57 al igual que para la de EDTA al 5% se realizó un empaco con algodón hidrófilo que se dejó actuar sobre la superficie del fragmento durante 20 minutos. Tras este tiempo se eliminaron los restos con un hisopo empapado en agua destilada, insistiendo también suavemente sobre las zonas más oscurecidas.

5.5.3. Limpieza sobre vidrio con delaminaciones iridiscentes

En el caso de la limpieza de zonas muy frágiles, con delaminaciones iridiscentes, el proceso de limpieza fue diferente. Como se observa en la tabla 5.3, las zonas a limpiar fueron consolidadas previamente con Paraloid B-72 al 5% en tolueno. El fragmento C2I, utilizado en este caso, presentaba una gruesa capa de gel, con múltiples delaminaciones iridiscentes que se desprendían ante cualquier clase de contacto y sobre el cual había una capa de suciedad que en este caso era principalmente un depósito superficial de tierra.

Tipo de limpieza	Materiales y métodos	Ref. fragmentos originales
Química	Acetona (Consolidación previa con Paraloid B-72 al 5%)	C2
	Tolueno (Consolidación previa con Paraloid B-72 al 5%)	C2

Tabla 5.3.: Tabla de clasificación de ensayos de limpieza sobre vidrio iridiscente.

Después de aplicar el consolidante muy cuidadosamente con un pincel suave, se dejó secar el fragmento durante 30 minutos. De esta forma se consolidó sucesivamente la pieza tres veces, dejándolo el pertinente tiempo de secado entre cada aplicación. Cuando se dio por terminado el proceso de consolidación se llevó a cabo el ensayo de limpieza con dos métodos: limpieza con acetona aplicada con hisopo y limpieza con tolueno aplicado con hisopo.

5.6. Resultados y discusión

5.6.1. Limpieza de depósitos superficiales

La monitorización de los ensayos de limpieza sobre fragmentos originales se ha llevado a cabo mediante microscopía óptica. Se han obtenido imágenes de las piezas antes y después de cada uno de los ensayos de limpieza. De esta manera ha sido posible comparar los resultados obtenidos en diferentes procedimientos.

Las Figuras 5.1 y 5.2 muestran la superficie del vidrio antes y después de la limpieza con pincel en el fragmento FSI. La mayoría de depósitos terrosos han sido eliminados de la superficie con este método.

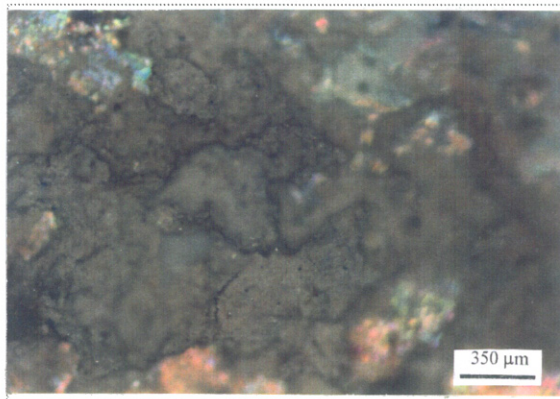


Figura 5.1.: Microfotografía del fragmento Ref. FSI antes de la limpieza. Luz reflejada (X50).

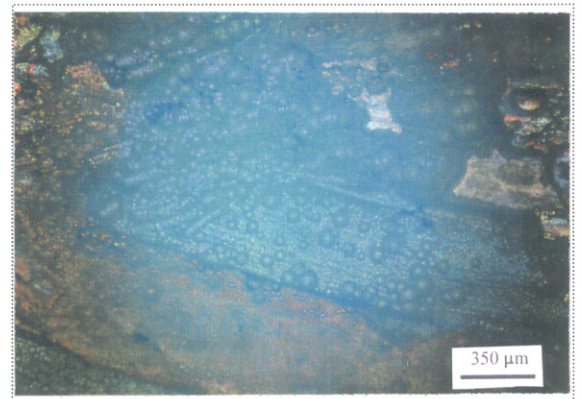


Figura 5.2.: Microfotografía del fragmento Ref. FSI después de la limpieza con pincel. Luz reflejada (X50).

Las Figuras 5.3 y 5.4 muestran el estado de la superficie del vidrio antes y después de la limpieza con bisturí en el fragmento F7I. La mayoría de depósitos terrosos han sido también eliminados, aunque se puede observar que este método es más agresivo que el anterior ya que la superficie ha sido parcialmente rayada como resultado de la fuerza mecánica realizada con el bisturí.

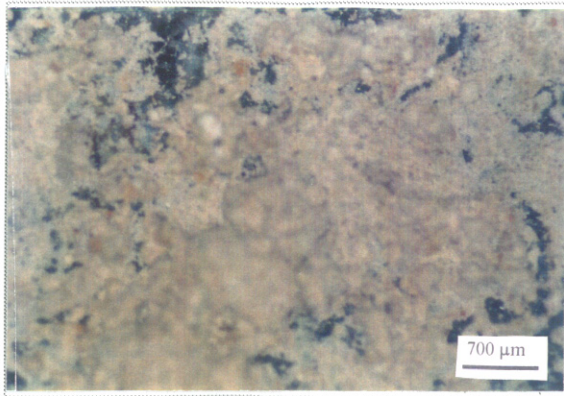


Figura 5.3.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I antes de la limpieza. Luz polarizada (X25).

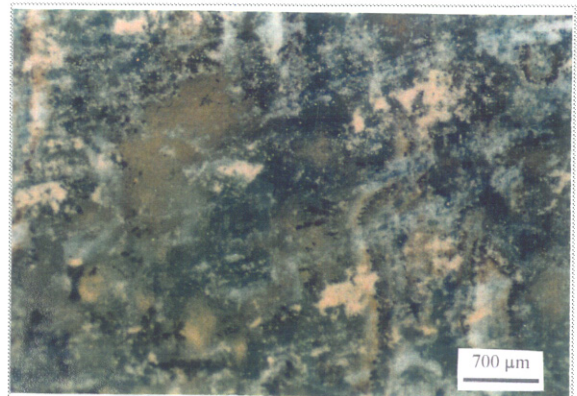


Figura 5.4.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I después de la limpieza con bisturí. Luz reflejada (X25).

Las Figuras 5.5 y 5.6 muestran el estado de la superficie del vidrio antes y después de la limpieza con lápiz de fibra de vidrio en el fragmento F7I. La mayoría de depósitos terrosos han sido eliminados, aunque se puede observar que este método es enormemente agresivo, produciendo rayas en toda la superficie del vidrio.

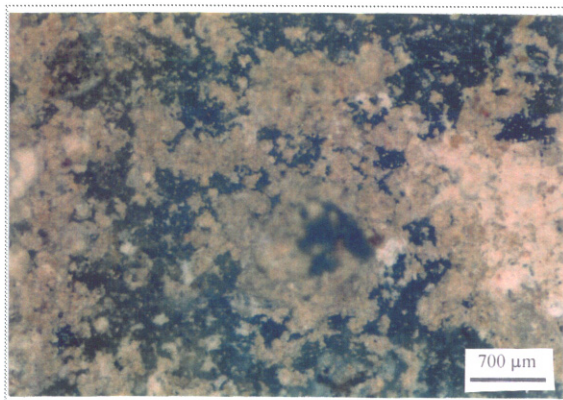


Figura 5.5.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I antes de la limpieza. Luz polarizada (X25).

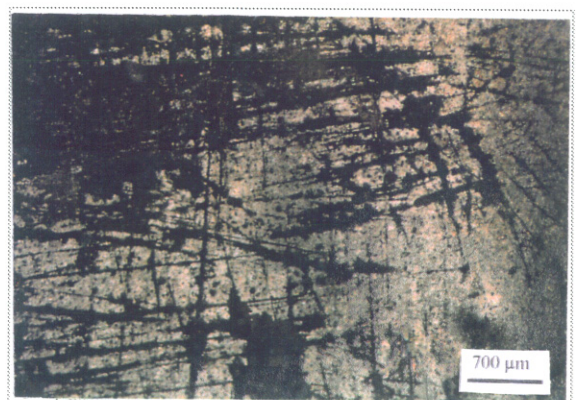


Figura 5.6.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I después de la limpieza con lápiz de fibra de vidrio. Luz reflejada (X25).

Las Figuras 5.7 y 5.8 muestran el estado de la superficie del vidrio antes y después

5. Limpieza

de la limpieza con acetona aplicada con hisopo sobre el fragmento F7I. El resultado es bueno, los depósitos terrosos han sido eliminados y la superficie no ha sido dañada. Los mismos resultados se observan en las Figuras 5.9 y 5.10 donde se ha evaluado la limpieza con tolueno aplicada con hisopo sobre el fragmento F7I.

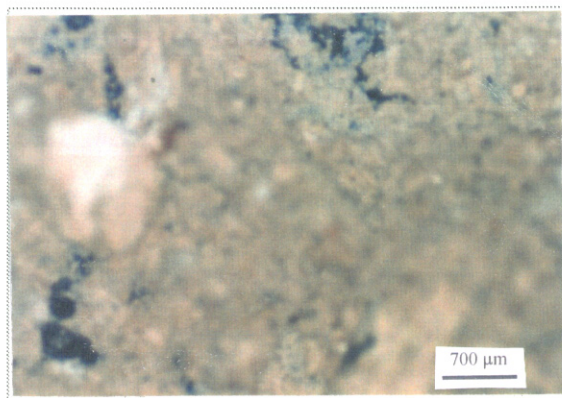


Figura 5.7.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I antes de la limpieza. Luz polarizada (X25).

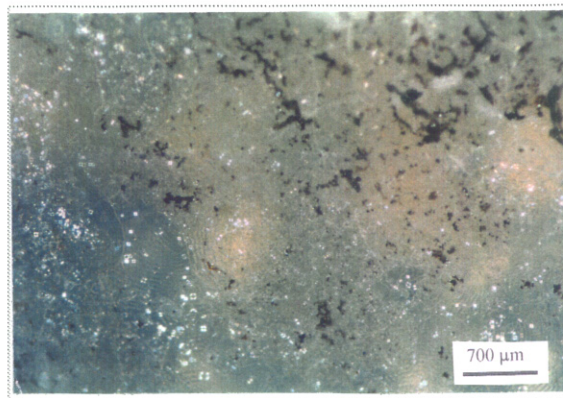


Figura 5.8.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I después de la limpieza con acetona aplicada con hisopo. Luz polarizada (X25).

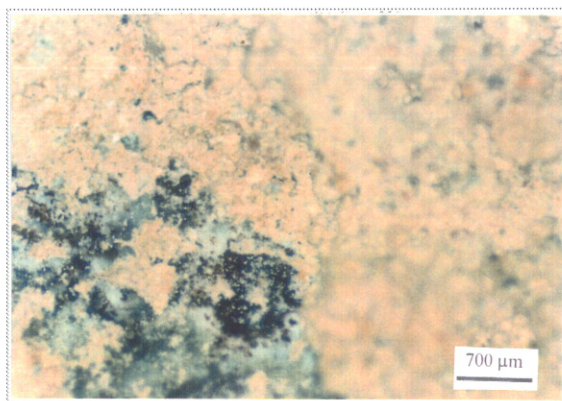


Figura 5.9.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I antes de la limpieza. Luz polarizada (X25).

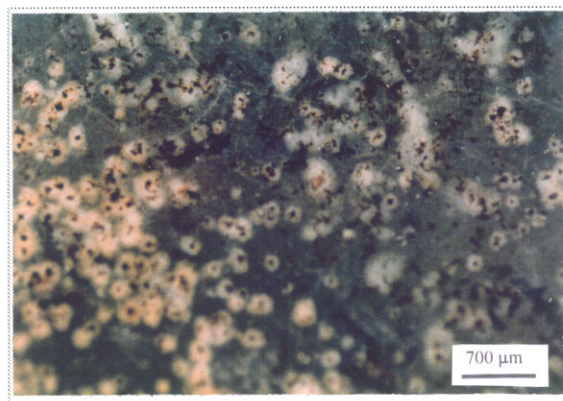


Figura 5.10.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I después de la limpieza con tolueno aplicada con hisopo. Luz polarizada (X25).

Las Figuras 5.11 y 5.12 muestran el estado de la superficie del vidrio antes y después de la limpieza con agua + detergente aniónico Synperonic N al 5% aplicada con hisopo

sobre el fragmento F7I. El resultado es también bueno, los depósitos terrosos han sido totalmente disueltos y eliminados. Los mismos resultados se observan en las Figuras 5.13 y 5.14 donde se ha evaluado la limpieza con AB57 aplicada en forma de papeta sobre el fragmento F7I.

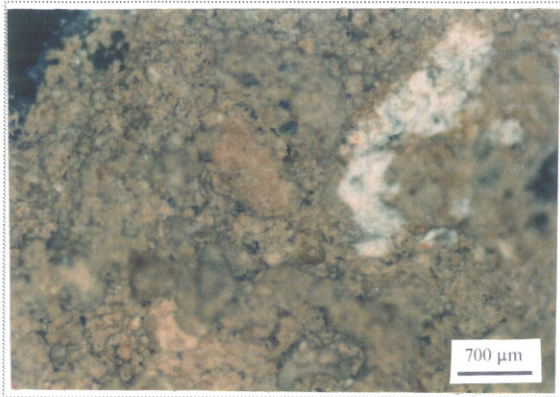


Figura 5.11.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I antes de la limpieza. Luz polarizada (X25).

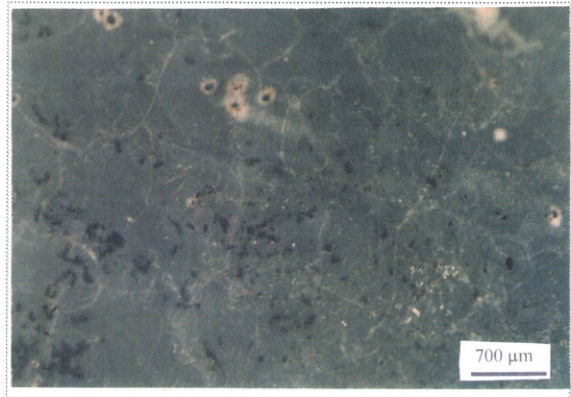


Figura 5.12.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I después de la limpieza con agua + Synperonic N al 5%. Luz polarizada (X25).

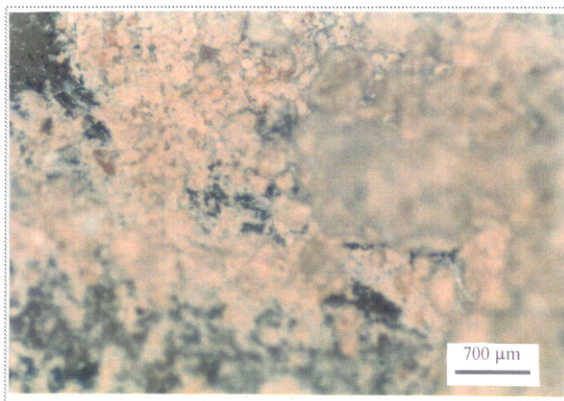


Figura 5.13.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I antes de la limpieza. Luz polarizada (X25).

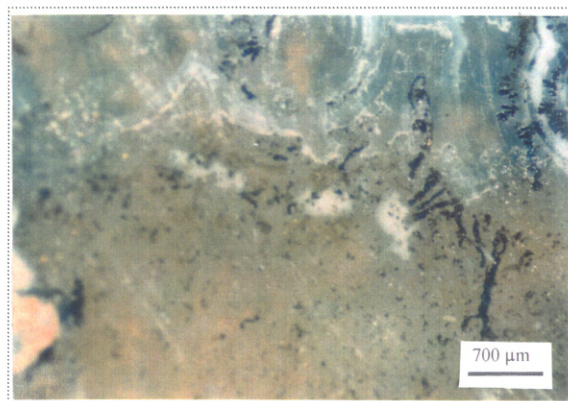


Figura 5.14.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I después de la limpieza con AB57. Luz polarizada (X25).

Finalmente, la limpieza con resinas de intercambio iónico es efectiva también en

ambos casos, ya que tanto Amberlite IRA93 como Amberlite IRA68 han eliminado los depósitos terrosos de las superficies de los dos fragmentos de vidrio (ver Figuras 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18).

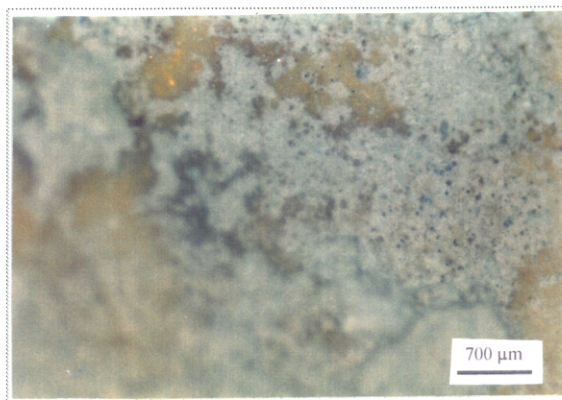


Figura 5.15.: Microfotografía del fragmento Ref. FSI antes de la limpieza. Luz reflejada (X25).

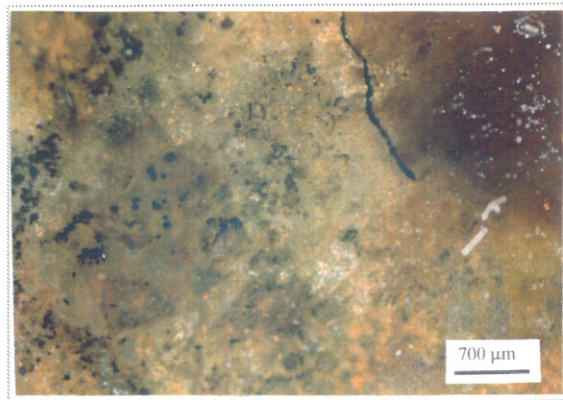


Figura 5.16.: Microfotografía del fragmento Ref. FSI después de la limpieza con Amberlite IRA93. Luz polarizada (X25).

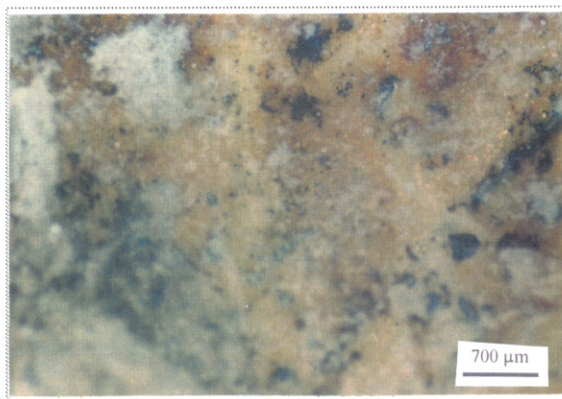


Figura 5.17.: Microfotografía del fragmento Ref. VB4 antes de la limpieza. Luz reflejada (X25).

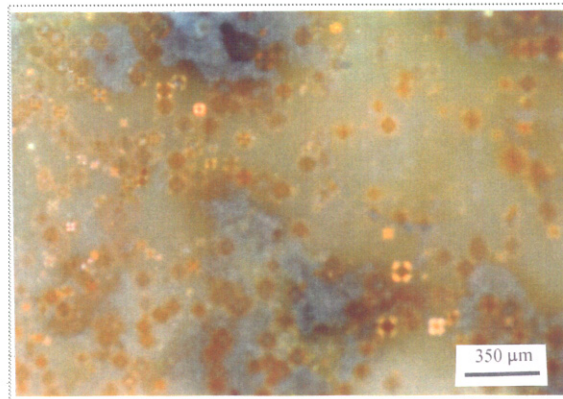


Figura 5.18.: Microfotografía del fragmento Ref. VB4 después de la limpieza con Amberlite IRA68. Luz polarizada (X50).

5.6.2. Limpieza de formaciones dendríticas

Las Figuras 5.19 y 5.20 muestran el estado de la superficie del vidrio antes y después de la limpieza con acetona con hisopo en el fragmento F6I. La mayoría de las formacio-

nes dendríticas han permanecido inalteradas después de la limpieza, lo que sugiere que este disolvente no puede disolver los depósitos de hierro y manganeso que forman estas manchas marrones y negras sobre la superficie del vidrio.

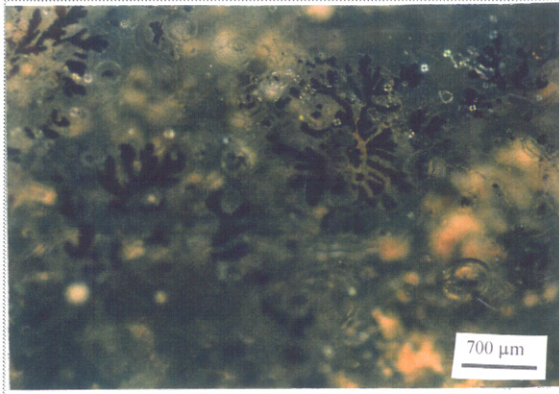


Figura 5.19.: Microfotografía del fragmento Ref.F6I antes de la limpieza. Luz reflejada (X25).

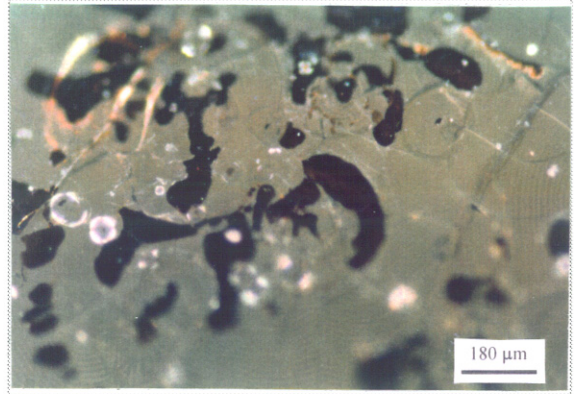


Figura 5.20.: Microfotografía del fragmento Ref. F6I después de la limpieza con acetona con hisopo. Luz polarizada (X10).

En el caso de la limpieza con AB57, el resultado es más efectivo que con acetona, eliminándose parte de las manchas marrones y negras aproximadamente en un 50% (ver Figuras 5.21 y 5.22).

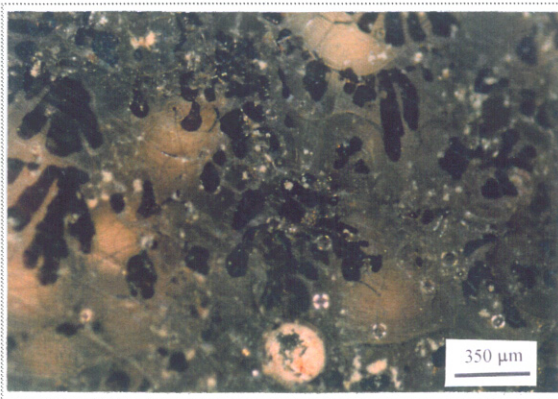


Figura 5.21.: Microfotografía del fragmento Ref.F6I antes de la limpieza. Luz polarizada (X50).

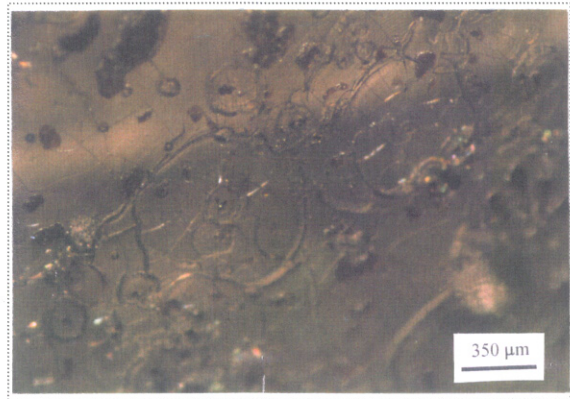


Figura 5.22.: Microfotografía del fragmento Ref. F6I después de la limpieza con AB57. Luz reflejada (X50).

Sin duda la limpieza más efectiva de todas las ensayadas para eliminar formaciones

dendríticas es la realizada con EDTA al 5%. La mayoría de las manchas han desaparecido después de aplicar este producto en forma de papeta durante 20 minutos, como puede observarse en las Figuras 5.23 y 5.24.

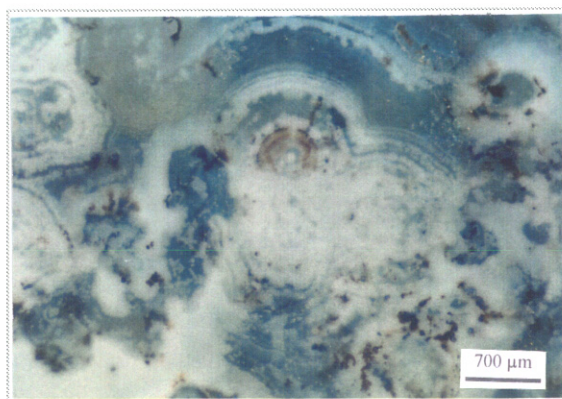


Figura 5.23.: Microfotografía del fragmento Ref.F7I antes de la limpieza. Luz polarizada (X25).

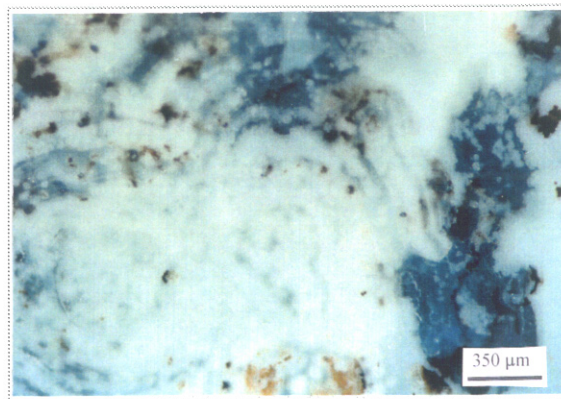


Figura 5.24.: Microfotografía del fragmento Ref. F7I después de la limpieza con EDTA al 5%. Luz polarizada (X50).

5.6.3. Limpieza sobre vidrio con delaminaciones iridiscentes

El resultado de la limpieza de concreciones terrosas sobre vidrio iridiscente y laminado ha sido satisfactorio en los dos ensayos realizados. Después de llevar a cabo una consolidación, previa a la limpieza, con Paraloid B-72 al 5% en tolueno, tanto la limpieza con acetona como con tolueno han eliminado completamente los depósitos de tierra, sin dañar las capas iridiscentes y sin provocar pérdida de material vítreo. La Figuras 5.25 y 5.26 muestran el aspecto del fragmento C2 antes y después de consolidar respectivamente. Como se observa, el aspecto de la superficie no cambia demasiado después de la consolidación, ya que el consolidante fue aplicado en una concentración baja. Las Figuras 5.27 y 5.28 muestran el aspecto de la superficie iridiscente después de la limpieza con acetona y con tolueno respectivamente.

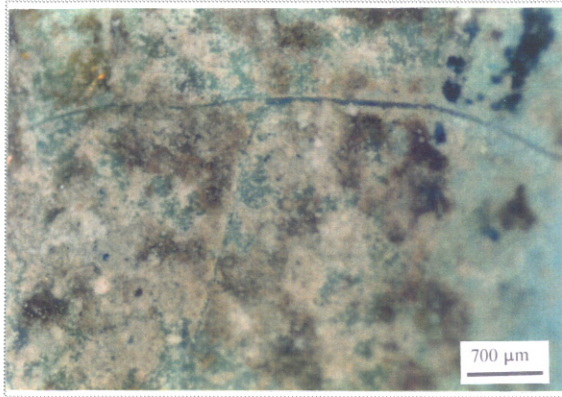


Figura 5.25.: Microfotografía del fragmento Ref.C2 antes de la consolidación. Luz polarizada (X25).

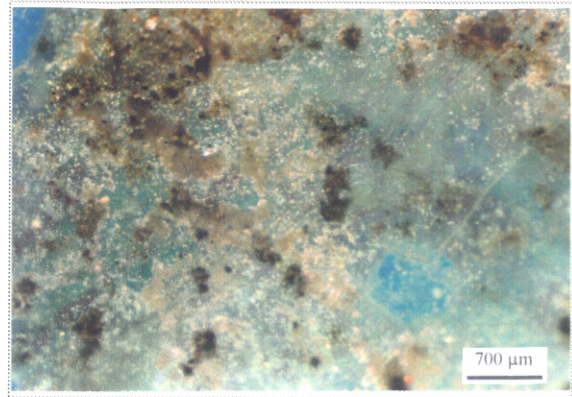


Figura 5.26.: Microfotografía del fragmento Ref. C2 después de la consolidación con Paraloid B-72 al 5%. Luz polarizada (X25).

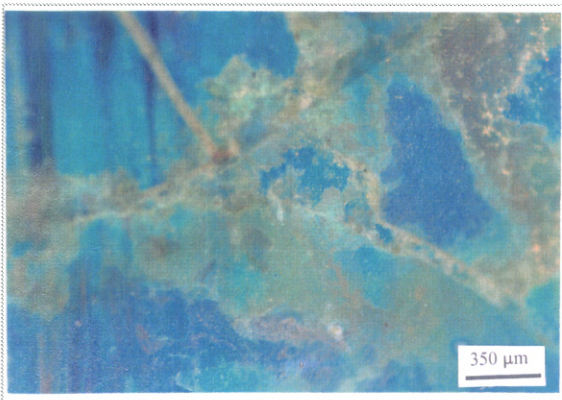


Figura 5.27.: Microfotografía del fragmento Ref.C2 después de la limpieza con acetona. Luz polarizada (X50).

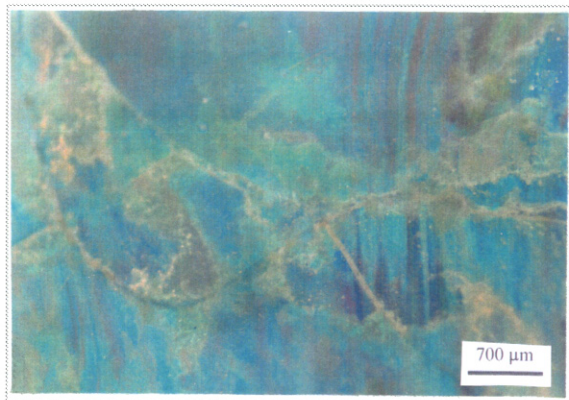


Figura 5.28.: Microfotografía del fragmento Ref. C2 después de la limpieza con tolueno. Luz polarizada (X25).

5.7. Conclusiones

Después de considerar todos estos factores y analizar los resultados obtenidos en los ensayos se sugiere una propuesta de limpieza, dependiendo de la clase de sustrato de vidrio y del tipo de suciedad en cuestión.

Con respecto a la limpieza de depósitos superficiales sobre vidrio estable, se propone la utilización de pincel en aquellas zonas donde estos depósitos no están muy adheridos al sustrato. Otros métodos mecánicos como el bisturí o el lápiz de fibra de vidrio han resultado muy agresivos, por tanto quedan descartados. En el caso de depósitos fuertemente adheridos se recomienda la limpieza aplicando acetona con hisopo ya que este método es tan efectivo como los restantes métodos químicos ensayados y este disolvente posee gran volatilidad.

Para la eliminación de formaciones dendríticas constituidas por compuestos de hierro y manganeso, se propone la limpieza con AB57, reservándose disoluciones de EDTA de mayor concentración para la limpieza puntual de aquellas zonas totalmente oscurecidas y opacas. Si bien, es importante limitar este tratamiento de manera que solo sea aplicado en zonas donde es absolutamente necesario, dejándolo actuar el menor tiempo posible, con el fin de evitar causar cualquier daño. Todas estas precauciones se deben a que EDTA es un agente muy reactivo, capaz de eliminar los iones metálicos de depósitos de suciedad, pero capaz también de atacar componentes del propio vidrio (Ca, K, Mn, Fe), ya que la solución puede penetrar a través de las microcraqueladuras del vidrio hasta llegar a regiones más profundas.

La eliminación de depósitos superficiales de tierra en fragmentos frágiles con delaminaciones iridiscentes supone un gran problema ante el peligro de pérdida de material original con la manipulación de las piezas. Por este motivo, como ya se ha mencionado a lo largo de este capítulo, es imprescindible realizar una consolidación previa. En nuestro caso la solución de Paraloid B-72 al 5% en tolueno ha dado un excelente resultado. La limpieza posterior es igualmente efectiva utilizando acetona o tolueno. Siendo eliminados los depósitos superficiales y quedando intactas las delaminaciones iridiscentes.

6. Adhesión de fragmentos

6.1. Introducción

La mayoría de objetos de vidrio arqueológico son muy frágiles debido a la naturaleza física intrínseca del vidrio unido a la decohesión y pérdida de resistencia mecánica producida por las nocivas condiciones a las que ha estado sometido durante el tiempo que ha permanecido enterrado. Ello hace que la mayoría de las piezas que se hallan en las excavaciones arqueológicas estén muy fragmentadas, lo cual requiere la adhesión de fragmentos. Esta adhesión puede ser necesaria por varias razones: por un lado devuelve la forma en sentido estético del objeto decorativo, y por otro posibilita y facilita la lectura de este objeto dentro de un marco etnográfico, social o histórico. Además, este proceso también previene la posible pérdida de partes originales y reduce el riesgo de que las piezas sueltas se sigan deteriorando por los bordes.

Cuando la decisión de unir los fragmentos ha sido tomada, es importante planear y preparar cuidadosamente la manera de llevar a cabo esta operación antes de comenzar la intervención. En lo concerniente a materiales y procedimientos de adhesión, los siguientes puntos deberían ser considerados: la elección de los adhesivos más adecuados; el método de aplicación; el orden de adhesión de las piezas y el método de fijación de la pieza mientras el adhesivo endurece.

En este capítulo ha sido realizado un estudio sistemático de las propiedades de varios adhesivos seleccionados.

6.2. Elección de adhesivos

6.2.1. Aspectos básicos sobre materiales polímeros

Prácticamente todas las resinas utilizadas en conservación de vidrio son formuladas a base de polímeros sintéticos. La mayor parte de los polímeros sintéticos son moléculas orgánicas compuestas por un elevado número de pequeñas unidades denominadas

monómeros y enlazadas siguiendo un determinado patrón de regularidad.

La estructura molecular de un polímero es la responsable de su amplio rango de propiedades. Es posible diseñar su estructura molecular, alterando así sus propiedades y comportamiento, para que se ajuste a los requerimientos específicos de su aplicación.

Atendiendo a sus propiedades físicas los polímeros se suelen clasificar en termoplásticos, termoendurecibles y elastómeros [83]. Los polímeros termoplásticos están principalmente constituidos por macromoléculas lineales con escaso entrecruzamiento en sus cadenas. Estas resinas pueden reblandecerse aplicando calor solidificándose de nuevo al enfriar, sin que esto cambie sus propiedades intrínsecas. También pueden presentar propiedades como la cristalinidad parcial allí donde las cadenas de moléculas están ordenadas paralelamente de manera regular, y posiblemente, unidas entre sí mediante puentes de enlace débiles. Tales estructuras tienden a ser más rígidas y por tanto menos flexibles que cuando las cadenas de polímeros están mezcladas al azar entre sí.

Los polímeros a base de largas cadenas de moléculas tienden a ser menos flexibles, las moléculas están dispuestas más rigidamente y cuando existe alguna deformación, son incapaces de volver a su posición original. Las ramas laterales de las moléculas también reducen la flexibilidad del polímero, inhibiendo el potencial de las mismas para moverse de lado a lado. En caso de calentamiento, se proporcionaría suficiente energía para que las moléculas se movieran y expandieran, y por tanto, el polímero fluiría. La temperatura necesaria para que este cambio de estado sólido a estado plástico se produzca es llamada temperatura de transición vítrea (T_g).

Los adhesivos termoplásticos son generalmente solubles en disolventes, aunque normalmente dan lugar a disoluciones coloidales por hinchazón (imbibición) parcial.

Los polímeros termoestables son estructuras macromoleculares tridimensionales, con entrecruzamientos entre las cadenas que producen la reticulación. Normalmente son resinas con dos componentes, donde el polímero de cadena larga o resina es mezclado con un agente entrecruzador o endurecedor. El endurecedor reacciona en lugares determinados de las moléculas de polímero, entrecruzándolas entre sí, y produciendo así la estructura tridimensional o retícula. El tipo de cadenas, así como el número y longitud de entrecruzamientos determina propiedades tales como la dureza o la ductilidad. El agente entrecruzador puede adoptar otras formas como la humedad ambiental en el caso de los cianocrilatos; o incluso puede estar mezclado previamente con el polímero, requiriendo energía en forma de calor o luz ultravioleta para iniciar la reacción.

Muchas de las resinas sintéticas utilizadas en tratamientos de conservación de vidrio tienen más de una aplicación [68]. Algunas pueden ser usadas como adhesivos y co-

mo consolidantes. Otras incluso pueden cumplir tres funciones: como adhesivos, como consolidantes y por último como material de reconstrucción de lagunas o zonas perdidas.

6.2.2. Propiedades de adhesivos para restauración de vidrio

En estos momentos hay gran cantidad de adhesivos para vidrio a la venta que pueden ser apropiados para la restauración de vidrio arqueológico. Sin embargo, un adhesivo que puede ser idóneo para un determinado tipo de vidrio o en unas determinadas condiciones, puede no ser apropiado para otro tipo.

El conservador debe tener en cuenta las siguientes propiedades a la hora de efectuar la elección:

- *Resistencia de las juntas de unión.*

El adhesivo debe ser suficientemente fuerte para mantener unidas entre sí las piezas que han sido adheridas, y permitir por tanto la manipulación del objeto después de su restauración. La resistencia de las juntas de unión puede ser estudiada como la suma de dos componentes: la fuerza del adhesivo por sí mismo (p.ej. la fuerza de cohesión entre sus moléculas) y la fuerza de la unión entre el adhesivo y la superficie del vidrio.

Normalmente se recomienda que la junta de adhesivo sea más débil que el material vítreo por sí mismo, con el fin de evitar nuevas roturas en el objeto así como la aparición de tensiones con el paso del tiempo. Es preferible utilizar un adhesivo que tenga una fuerza de cohesión molecular más débil que la fuerza de cohesión intrínseca en el vidrio.

- *Reversibilidad.*

Analógicamente cualquier otro tratamiento de conservación, el tratamiento de unión de juntas y consolidación deberá ser altamente reversible para evitar el riesgo de posibles daños en el vidrio original.

- *Compatibilidad.*

Es importante que el adhesivo no reduzca su volumen significativamente durante el proceso de endurecimiento (retracción durante el curado) o con el paso del tiempo. No debe existir ningún riesgo de dañar el vidrio mediante interacción química con el adhesivo o materiales utilizados para su conservación, así como también es fundamental considerar la compatibilidad entre materiales utilizados en diferentes tratamientos.

- *Color y transparencia.*

El color y la transparencia de un adhesivo es importante en el caso de conservación de vidrio transparente o levemente coloreado. Si el adhesivo es utilizado como consolidante, este factor es fundamental. Asimismo sería aconsejable que la transparencia del adhesivo permanezca inalterable en el tiempo. En los casos en que sea necesario, adhesivos incoloros pueden ser coloreados para ajustar su color y translucidez con la del vidrio original. Para ello se utilizan pigmentos especiales o incluso se pueden añadir cargas inertes tales como sílice micronizado. En este caso se debe procurar no rebajar demasiado la proporción de adhesivo para evitar el reducir excesivamente el poder de adhesión de la mezcla adhesivo-carga inerte, reduciendo así su poder de adhesión.

- *Adecuación y durabilidad en condiciones ambientales.*

Los adhesivos seleccionados deberían ser altamente estables para evitar daños debidos al fallo en las juntas, con el fin de matener los originales en óptimas condiciones, así como para evitar la realización de restauraciones periódicas. Un adhesivo seleccionado para una determinada aplicación debe ser capaz de permanecer estable en condiciones ambientales normales, incluyendo factores tales como temperatura, nivel de humedad, iluminación o ataque biológico. De esta manera, la durabilidad debería ser considerada en relación a las condiciones de conservación en las que el adhesivo va a permanecer. Otra importante consideración medioambiental en relación con la temperatura se refiere a aquellos adhesivos con baja temperatura de transición vítrea cuya utilización no es recomendable en condiciones en las que pueden ser alcanzadas temperaturas superiores a la T_g .

- *Bajo grado de toxicidad.*

Como se ha puesto de manifiesto en los apartados previos, en la gran mayoría de los casos, los productos utilizados como adhesivos de vidrio son polímeros sintéticos de estructura orgánica compleja, que a menudo es necesario aplicar disueltos en disolventes de elevada volatilidad [5]. Existen numerosos autores que han tratado el tema de la toxicidad de estos productos químicos, utilizados de forma habitual en tratamientos de adhesión, consolidación o protección de objetos artísticos [126, 68, 130, 46]. Todos los autores mencionados abordan esta propiedad de modo general y proponen como criterio de control del grado de toxicidad de un determinado producto el uso de parámetros de regulación de los niveles de concentración de dicha sustancia en el aire que los Ministerios de Salud Pública de cada país establecen en sus normativas. Así mismo, estos productos deben de ser utilizados siempre bajo condiciones de seguridad extremas: llevando protección adecuada tanto de las vías respiratorias como guantes y ropa protectora, además de utilizar dispositivos para la extracción de gases en el recinto donse se efectúa el trabajo.

Es también necesario destacar que en la práctica es muy difícil que el adhesivo utilizado posea todas estas propiedades, por lo cual, la mayoría de las veces la elección se

realiza atendiendo al menor número de desventajas con respecto al problema concreto de conservación. Puede ser complicado también elegir entre productos alternativos que en la mayoría de casos proceden de la industria y han sido diseñados para ser aplicados en campos completamente ajenos a la conservación de vidrio. Otra importante consideración a tener en cuenta es que productos similares en diferentes países pueden de hecho mostrar diferentes propiedades, y por tanto no comportarse como es esperado. Y esto puede afectar considerablemente su reacción al ser aplicado sobre el objeto a restaurar. Así que a la hora de seleccionar productos de uso industrial en el campo de la conservación, es esencial evaluar sus propiedades (tanto teórica como prácticamente) antes de la aplicación sobre originales.

6.2.3. Elección de adhesivos

Se han estudiado las propiedades de adhesión de diversos polímeros sobre probetas de vidrio. Como muestra la tabla 6.1, estos polímeros han sido seleccionados atendiendo a las diferentes familias de productos, para la realización de estos ensayos con el fin de comprobar su comportamiento.

La selección realizada se ha basado en la bibliografía más reciente en esta materia, en la cual se indicaba el polímero utilizado en la adhesión de vidrio. De este modo los cinco productos comerciales elegidos representan a aquellas familias de polímeros que más frecuentemente se han citado con aplicaciones en adhesión de vidrio.

En esta sección se considera este grupo de adhesivos, y muestra de manera esquemática algunos aspectos vinculados con sus propiedades físicas y químicas en relación a su uso.

La mayoría de los materiales en discusión pueden ser perjudiciales para la salud, y las precauciones recomendadas por la hoja de datos técnicos de los fabricantes deberían ser tenidas en cuenta y respetadas durante los procesos de preparación y aplicación.

Tipo de Adhesivo	Formulación comercial	Composición química	Clase de ensayo
Termoplásticos	Desmodur N75 + Viacryl SM564/65	Poliisocianato alifático 75% Metoxipropilacetato-Xileno (1:1)25%	Amarilleamiento Reversibilidad química Reversibilidad mecánica Adhesión
		Copolímero acrílico disuelto en Metoxipropilacetato	Amarilleamiento Reversibilidad química Reversibilidad mecánica Adhesión
	Loctite 350	Resina de Uretandimetilacrilato	Amarilleamiento Adhesión
Termoendurecibles	Vitralit 4515	Resina cianoacrílica	Amarilleamiento Adhesión
	Araldit XW369/397	Resina Epoxy Bisfenol-A + Endurecedor cicloalifático amina	Amarilleamiento Reversibilidad química Reversibilidad mecánica Adhesión
		Durasil W15	Polidimetilsiloxano en Oximosilano

Tabla 6.1.: Tabla de clasificación de polímeros utilizados en diversos ensayos propuestos para evaluar sus propiedades como adhesivos de fragmentos en procesos de restauración de vidrio.

Araldit XW 396/397**Identificación**

Fabricante Ciba Gaiigy GmbH, Ölfinger Straße 44, 79664 Wehr, Baden, 07762/820 Deutschland	Composición Resina XW 396: Resina epoxy Bisfenol A Endurecedor XW 397: Cicloalifático Amina
Distribuidor	Forma de distribución 2 componentes

Propiedades

Color transparente	Consistencia fluido líquido	Valor de pH XW 396 6-7
Presión de Vapor XW 396 10Pa (20°C)	Punto de ignición XW 396 150°C XW 397 120°C	Olor XW 396 mínimo XW 397 a Amina
Tiempo de polimerización 24 h	Tiempo de trabajo 2,5 h (según el fabricante)	Relación entre los componentes Resina (396): Endurecedor (397) = 3:1
Viscosidad XW 396 100-200 (mPas), XW 397 50-100 (mPas)	Condiciones de almacenamiento	Variaciones -Se puede colorar con "Araldit colour paste" -Se puede endurecer con cargas como talco -Endurece por la acción del tiempo o el calor
Penetrabilidad Buena penetrabilidad en superficies porosas. Puede craquelar si su consistencia es demasiado líquida.	Toxicidad Desprende vapores tóxicos. El endurecedor puede causar irritación en las membranas (ojos, nariz)	Otros

Figura 6.1.: Hoja de datos técnicos de Araldit XW 396/397. Facilitada por el fabricante en 1997.

Desmodur N 75 + Viacryl SM 564765

A) Desmodur N 75

Identificación

Fabricante Bayer AG, 5090 Leverkusen 1, 0214/303354 Deutschland	Composición Poliisocianato Alifático 75% en 1-Metoxipropilacetato-2/Xileno 1:1
Distribuidor Bayer Ag, Leverkusen Deutschland	Forma de distribución líquido

Propiedades

Color Amarillo claro	Consistencia líquida	Valor de pH
Presión de vapor 7 - 9 mbar a 20°C	Punto de ignición 38°C	Olor
Tiempo de polimerización	Tiempo de trabajo	Relación entre los componentes Viacryl: Desmodur 4:1 (según el fabricante)
Viscosidad 59 s (tiempo de rotación)	Condiciones de almacenamiento Guardar en un lugar seco y fresco	Compatibilidad con otros materiales Puede ser rebajado con disolventes
Penetrabilidad	Toxicidad Evítese el contacto con la piel y los ojos. Puede causar irritación	Otros

Figura 6.2.: Hoja de datos técnicos de Desmodur N75. Facilitada por el fabricante en 1991.

B) Viacryl SM 564/65**Identificación**

Fabricante Vianova Kunstharz AG, Forschungszentrum A-8010 Graz, Leeschgasse 21 Deutschland	Composición Copolímero acrílico contiene grupos OH , disuelto en Metoxipropilacetato
Distribuidor	Forma de distribución líquido

Propiedades

Color transparente	Consistencia como la miel	Valor de pH
Presión de vapor	Punto de ignición 47°C	Olor sólo en disolventes orgánicos
Tiempo de polimerización 24h	Tiempo de trabajo aprox. 1/2h	Relación entre los componentes Viacryl: Desmodur 4:1 (recomendación del fabricante)
Viscosidad 30-80 s (tiempo de rotación) 3500 mPas (a 20°C)	Condiciones de almacenamiento	Compatibilidad con otros materiales
Penetrabilidad	Toxicidad Puede causar irritación (aparato respiratorio y piel)	Otros Mezclado con Desmodur N 75 aumenta su consistencia a la luz y a las condiciones atmosféricas adversas

Figura 6.3.: Hoja de datos técnicos de Vyacryl SM 564/65. Facilitada por el fabricante en 1987.

Durasil W 15

Identificación

Fabricante Ara Werk Främer, Unterensingen / Württemberg Deutschland	Composición Polidimetilsiloxano, entrecruzado con un componente Oximosilano
Distribuidor Ara Werk Krämer, Unterensingen/ Württemberg Deutschland	Forma de distribución en un cartucho

Propiedades

Color transparente cuando seca	Consistencia Pasta	Valor de pH
Presión de vapor	Punto de ignición	Olor
Tiempo de polimerización aprox. 24h	Tiempo de trabajo aprox. 2h (según el fabricante)	Relación entre componentes
Viscosidad alta	Condiciones de almacenamiento Mantener en un lugar fresco y seco	Compatibilidad con otros materiales
Penetrabilidad no penetra, demasiado denso	Toxicidad Fisiológicamente no tóxico	Otros Temperatura de estabilidad: desde -40°C a +80°C

Figura 6.4.: Hoja de datos técnicos de Durasil W15. Facilitada por el fabricante en 1985.

Loctite 350**Identificación**

Fabricante Loctite Deutschland GmbH, Arabellastraße 17, 81925; München, 089/92680	Composición Resina de Uretandimetacrilato
Distribuidor Kleinsorg & Woeste, An der Malzmühle 3- 5, 50676 Köln, 0221/ 20784 Deutschland	Forma de distribución material de un único componente

Propiedades

Color transparente	Consistencia liquida	Valor de pH 3-6
Presión de vapor 4 Pa a 25°C	Punto de ignición 100 °C	Olor
Tiempo de polimerización con luz UV : varios minutos	Tiempo de trabajo	Relación entre componentes único componente
Viscosidad 3000-6000 mPas	Condiciones de almacenamiento 6-22°C, 40-60% H.R.	Compatibilidad con otros materiales
Penetrabilidad baja a causa de su consistencia	Toxicidad Puede irritar la piel y el aparato respiratorio cuando el ácido acrílico se evapora. La luz UV puede incrementar la concentración de ozono	Otros No es apropiado como consolidante o protector en forma de películas finas; incluso después de 2h de luz UV, la película de adhesivo no ha secado completamente (según recomendación del fabricante)

Figura 6.5.: Hoja de datos técnicos de Loctite 350. Facilitada por el fabricante en 1995.

Vitralit 7515

Identificación

Fabricante 3M Dpto. C.A.I. y Sistemas de Adhesión 3M España S.A.	Composición Resina Cianoacrilica
Distribuidor Juan Ignacio Luca de Tena, 19-25 28027 Madrid	Forma de distribución material de un único componente

Propiedades

Color transparente	Consistencia liquida	Valor de pH
Tiempo de polimerización con luz UV : varios minutos	Tiempo de trabajo	Relación entre componentes único componente
Viscosidad $\cong 1000$ mPas	Condiciones de almacenamiento 6-22°C, 40-60% H.R.	Compatibilidad con otros materiales
Penetrabilidad baja a causa de su consistencia	Toxicidad Puede irritar la piel y el aparato respiratorio cuando el ácido acrílico se evapora. La luz UV puede incrementar la concentración de ozono	Otros

Figura 6.6.: Hoja de datos técnicos de Vitralit 7515. Facilitada por el fabricante en 1995.

6.3. Vidrios modelo para ensayos de laboratorio y su análisis

6.3.1. Vidrios modelo

Los estudios realizados sobre piezas originales son siempre restringidos además de por su carácter único e irremplazable, debido a la heterogeneidad de las mismas, así como a la complejidad que muestran las capas de corrosión, y en la mayoría de los casos, a la falta de información en lo que concierne a su origen y procedencia. Por esta razón, los experimentos realizados con materiales vítreos en los que se han simulado determinados procesos de corrosión son de gran ayuda y constituyen el procedimiento que más fielmente permite reproducir las condiciones reales en los que se encuentran las piezas arqueológicas que se pretende restaurar. De entre todos los materiales y métodos que podrían hacerse servir para simular los procesos de degradación de vidrio, la utilización de vidrio especialmente sensible a procesos de corrosión acelerada puede dar resultados muy satisfactorios dentro de períodos cortos de observación y por otra parte, los valores obtenidos pueden ser comparados entre sí con más facilidad.

Los vidrios modelo altamente sensibles son una herramienta efectiva que proporciona una óptima simulación de la acción combinada de los muy diversos factores que caracterizan las condiciones de enterramiento a que han estado sometidas las piezas originales.

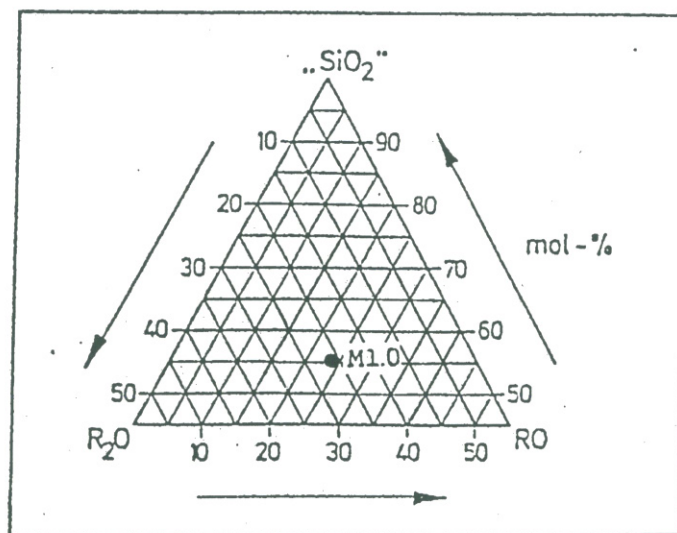


Figura 6.7.: Diagrama ternario de la composición química del vidrio modelo tipo M1.0

La sensibilidad ante la corrosión que exhibe un determinado vidrio, depende en buena medida de la composición química, especialmente del contenido en SiO_2 , K_2O

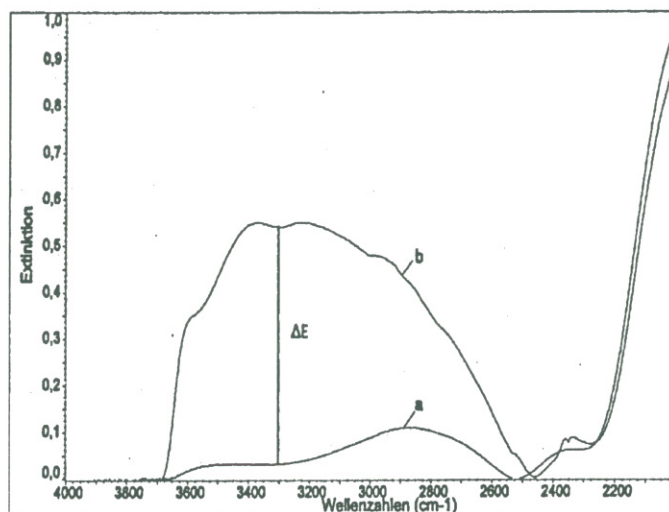


Figura 6.8.: Caracterización del proceso de corrosión mediante espectroscopía IR. Determinación del valor ΔE (a: Vidrio modelo no corroído, b: Vidrio modelo después de ser sometido a proceso de corrosión); Medición realizada en modo transmisión

y CaO. El vidrio modelo tipo M1.0 es el más sensible de todos los desarrollados en el ISC (Figura 6.7) y por esta razón se ha seleccionado como el más indicado para este estudio. Este tipo de vidrio muestra efectos de craquelado y punteadura después de ser expuesto a procesos de corrosión artificial y acelerada durante varias horas [111].

El registro fotográfico microscópico de las probetas de vidrio modelo antes y después de ser sometidas a diversos tratamientos para provocar procesos de corrosión fue realizado mediante un microscopio óptico, tipo Leitz RX/E de la marca Leica. Este microscopio tiene una magnificación desde 25 a 500 aumentos y ofrece además la posibilidad de usar diferente tipo de iluminación, como luz reflejada (en campo claro u oscuro), luz transmitida y luz polarizada.

Una estereolupa tipo MPS 51 S (Wild), con una magnificación de 6,5 aumentos fue utilizada para efectuar el registro fotográfico de las probetas.

Con el fin de caracterizar las primeras etapas en el proceso de corrosión así como la naturaleza de la capa superficial de vidrio que inicia su descomposición como resultado de este proceso, puede ser utilizada la técnica de espectroscopía IR. El incremento de absorbancia (ΔE) a 3300 cm^{-1} (puentes OH) representa la cantidad de agua que hay en la capa que está en proceso de descomposición y por tanto nos permite cuantificar los efectos de la corrosión. Un alto valor de ΔE corresponde a un alto grado de corrosión en ese fragmento (Figura 6.8).

Todos los análisis realizados con este método fueron llevados a cabo usando un espectrómetro IR de la marca Nicolet, tipo 510P.

6.3.2. Preparación de muestras precorroídas

Como aparece descrito en un trabajo de Römich y col. [111] el vidrio modelo tipo M 1.0 es preparado en el ISC fundiendo óxidos puros y carbonatos en cuencos de platino (en horno eléctrico, a 1450°C durante 2 horas). La masa de vidrio incandescente es vertida en bloques, templada a 30 K sobre su T_g , y enfriada progresivamente hasta temperatura ambiente durante 16 horas.

Los bloques paralelepípedos de vidrio transparente, que tienen un tamaño aproximado de $(2,5 \times 3 \times 5) \text{ cm}^{-1}$, son cortados en láminas de 0.7 mm de grosor. Los cortes se realizan con una sierra automática marca Conrad, especialmente diseñada para cortar vidrio operando con discos de corte de diamante y utilizando petróleo como refrigerante.

Después de ser limpiadas cuidadosamente con eter de petróleo, las láminas son pulidas al fuego en un horno de gas (Speedburn II F) en el cual las probetas son rápidamente calentadas a 750°C, y después de 5 minutos son enfriadas lentamente. El tiempo y la temperatura utilizados para este tipo de vidrio se ajusta para dar el mejor efecto de pulido con el menor nivel de daño superficial.

Después del pulido al fuego, las láminas son marcadas por la cara pulida (para diferenciar una cara de la otra) y almacenadas en un desecador hasta el momento de ser utilizadas.

Criterios de preparación de muestras: vidrios modelo corroídos y no corroídos

Para que un material cumpla la función de adhesivo o consolidante, obviamente debe mostrar un determinado grado de adhesión con el vidrio. Por tanto, los materiales utilizados en conservación y restauración de vidrio deben tener el suficiente grado de afinidad hacia el vidrio que proporcione un adecuado poder de mojado para que el adhesivo se extienda y reparta por la superficie a adherir de manera idónea. Sin embargo, el grado de adhesión existente entre el adhesivo y el vidrio depende del grado y del tipo de corrosión que presente el vidrio.

Factores como el grado de reversibilidad química y mecánica, resistencia a la tracción mecánica y amarilleamiento del adhesivo pueden también variar dependiendo de la estructura superficial del sustrato donde es aplicado. Con el propósito de evaluar el efecto de la estructura superficial sobre las principales propiedades físicas, químicas y mecánicas de los adhesivos en estudio, éstos fueron aplicados sobre dos clases de probetas:

vidrios no corroídos (donde la superficie no presentaba ninguna clase de corrosión) y vidrios corroídos artificialmente en condiciones de laboratorio mediante diversas soluciones acuosas.

6.3.3. Método de preparación de muestras corroídas

Como se ha explicado en apartados previos, es determinante que las probetas corroídas artificialmente posean un grado de corrosión similar a los fragmentos arqueológicos para que los resultados obtenidos puedan ser comparables. El método más conveniente en este caso para corroer los vidrios modelo de manera que muestren similar estructura laminada que los originales, consiste en someterlos a un ataque ácido en solución salina acuosa. Como se ha demostrado en el apartado 4.5, los compuestos de hierro y manganeso son determinantes en el proceso de corrosión que sufre el vidrio arqueológico objeto de estudio. Con el fin de establecer las condiciones experimentales que mejor reprodujesen los procesos de corrosión reales se hicieron ensayos con una serie de soluciones preparadas con sales de estos elementos, variando las concentraciones y el pH.

Se prepararon las siguientes soluciones salinas:

- FeCl_3 al 10% (pH=2)
- FeCl_3 al 0,05% (pH=3)
- FeSO_4 al 0,05% (pH=5)
- FeSO_4 hasta conseguir una solución saturada (pH=4)
- MnSO_4 al 3% (pH=4)
- MnSO_4 al 6% (pH=3)
- MnSO_4 al 10% (pH=3)

El grado de corrosión de las probetas realizadas con vidrio modelo se determinó mediante espectroscopía IR a partir de la determinación del incremento en el valor de absorbancia (extinción) a 3300 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos OH asociada al agua situada en la capa de vidrio en proceso de descomposición. En las Fig. 6.9 y 6.10 se ha representado la variación de este parámetro con el tiempo, experimentado por un vidrio sometido a inmersión en una disolución al 6% en MnSO_4 y pH=3.

El efecto corrosivo de las soluciones de FeCl_3 se comparó con el efecto de las soluciones que contenían MnSO_4 . Como muestran las Figuras 6.11, 6.12 y 6.13 el

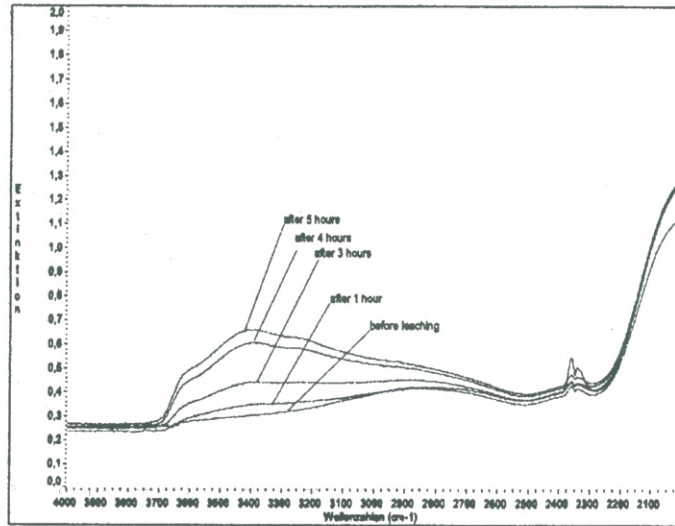


Figura 6.9.: Espectros IR de vidrio modelo corroído en una solución de MnSO_4 al 6% (pH=3).

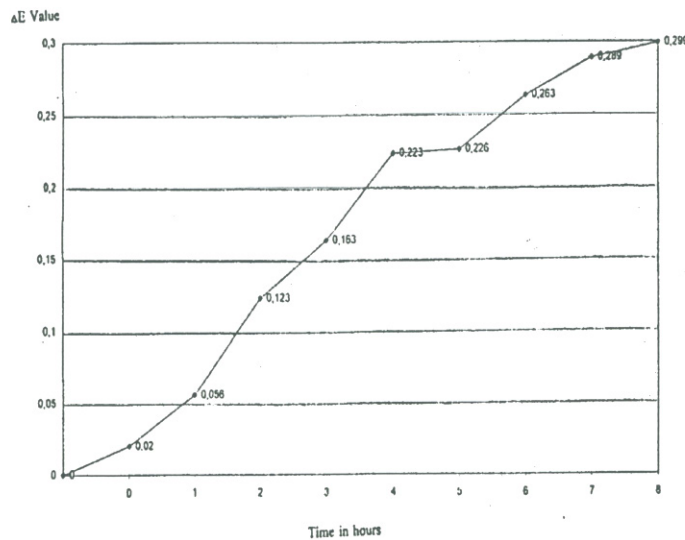


Figura 6.10.: Vidrio modelo corroído en una solución de MnSO_4 al 6% (pH=3). Incremento del valor de la extinción ΔE con respecto al tiempo de exposición.

proceso de corrosión resultó más rápido en las muestras corroídas con FeCl_3 .

En las Figuras 6.14 y 6.15 se muestra el efecto de soluciones mixtas de FeCl_3 y MnSO_4 . La acción excesivamente agresiva que producían sobre las muestras hizo que fueran descartadas.

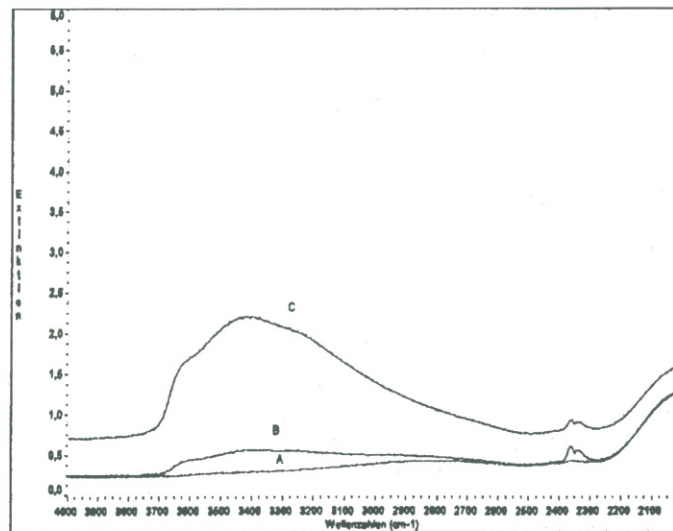


Figura 6.11.: Efecto de corrosión producido por diferentes soluciones sobre muestras de vidrio modelo, después de 5 horas de exposición. Espectros IR: A = muestra antes de ser corroída. B = muestra corroída en una solución de MnSO_4 al 6% (pH=3). C = muestra corroída en una solución de FeCl_3 al 0,1% (pH=3).

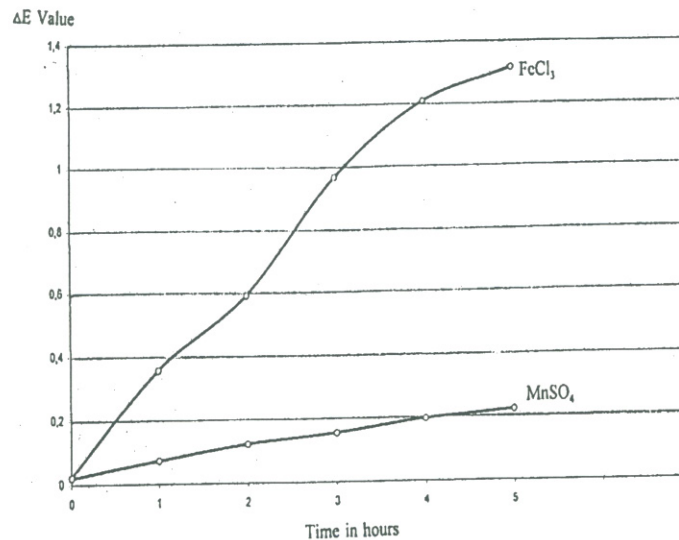


Figura 6.12.: Incremento del valor de extinción ΔE frente al tiempo correspondiente a: i) solución al 6% en MnSO_4 (pH=3); ii) solución al 0,1% en FeCl_3 (pH=3).

Finalmente, la solución seleccionada para corroer todas las series de muestras que iban a utilizarse en los ensayos de adhesivos fue MnSO_4 al 10%. El protocolo de

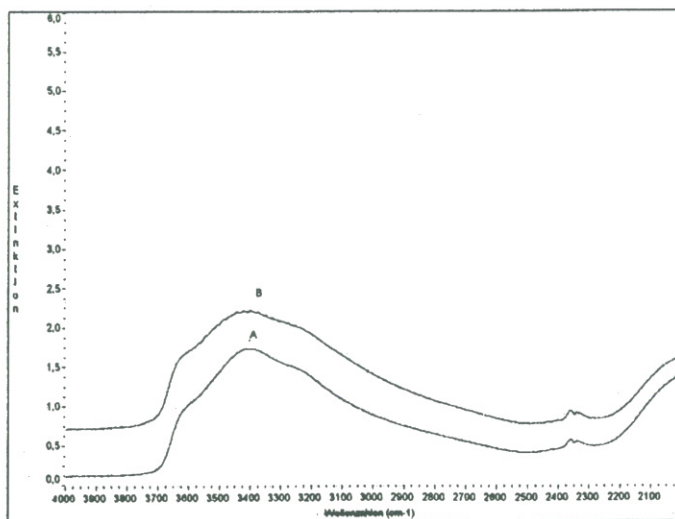


Figura 6.13.: Espectro IR. Efecto de corrosión producido por dos soluciones diferentes: A = vidrio modelo después de ser corroído en MnSO_4 al 6% (pH inicial=3), durante 20 horas. B = vidrio modelo después de ser corroído en FeCl_3 al 0,1% (pH inicial=3), durante 5 horas.

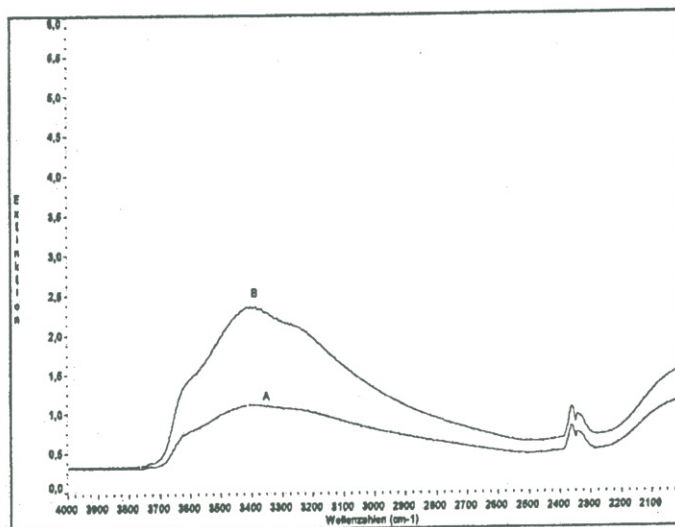


Figura 6.14.: Comparación mediante espectroscopía IR del efecto de corrosión producido en dos muestras tratadas con diferentes soluciones: A = muestra corroída en FeCl_3 (0,025%)+ MnSO_4 (2,5%) durante 1 hora; $\Delta E = 0,7$. B = muestra corroída en FeCl_3 (0,05%)+ MnSO_4 (10%) durante 3 horas; $\Delta E = 1,7$.

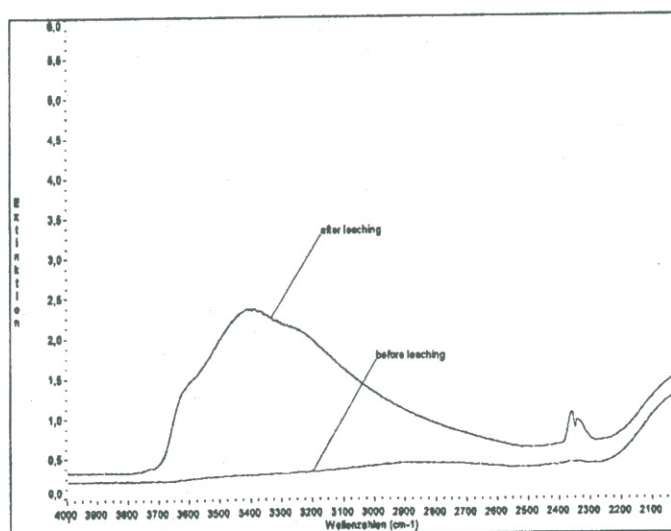


Figura 6.15.: Espectros IR de una muestra corroída durante 3 horas en una solución de FeCl_3 (0,005%)+ MnSO_4 (10%); pH inicial=3, pH final=4; $\Delta E = 1,7$.

trabajo propuesto consiste en someter las muestras a esta solución durante 20 horas, y después lavar en agua destilada y calentar a 60°C durante 30 minutos. Como muestra la Figura 6.16 el valor de $\Delta E =$ obtenido en este caso de $0,9 \sim 1$ se considera idóneo para nuestro propósito.

También es importante señalar que después de someter a las probetas a dicho protocolo de corrosión, todas exhibían al mismo valor $\Delta E = 0,9 \sim 1$, aunque mostraban diferentes tipos de corrosión, incluso en diferentes zonas de la misma muestra (punteaduras, craquellé, iridiscencias, etc.), como se puede comprobar en las fotos realizadas por microscopía óptica (ver Figs. 6.17 a 6.22).

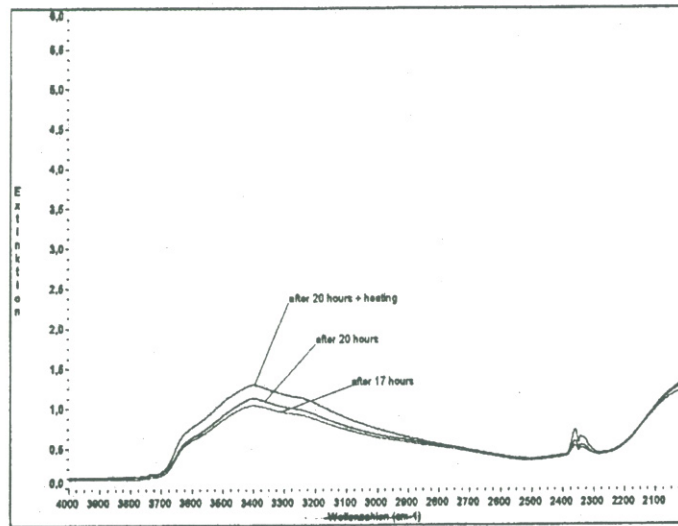


Figura 6.16.: Comparación de los espectros IR obtenidos en la misma muestra durante el proceso de corrosión en MnSO_4 al 10% (pH=3).

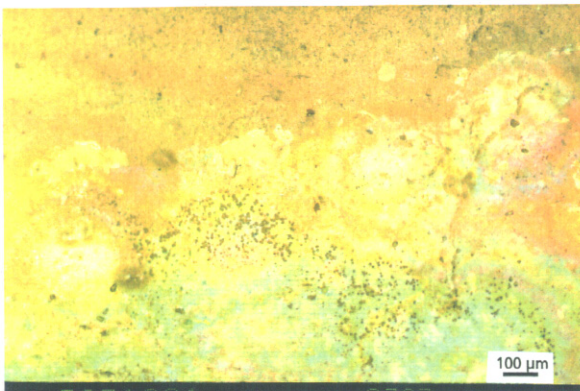


Figura 6.17.: Microfotografía de la superficie de una de las probetas sometidas a procesos de corrosión (X100). Se observa el craquelado superficial de la capa de gel.

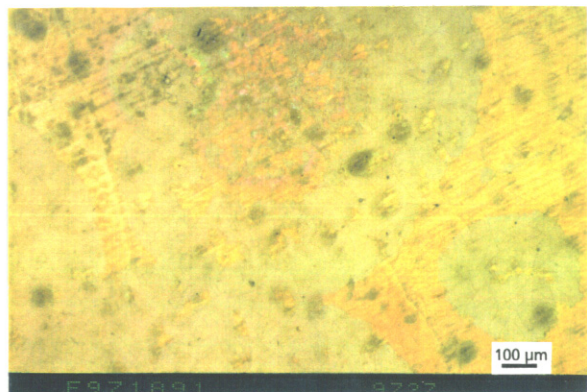


Figura 6.18.: En esta microfotografía se observa corrosión en forma de zonas oscuras y microcraquelado superficial (X100).



Figura 6.19.: Microfotografía de la superficie del vidrio modelo (X100). Se observan en este caso dos tipos de corrosión: microcraquelado y efecto iridiscente de la superficie.

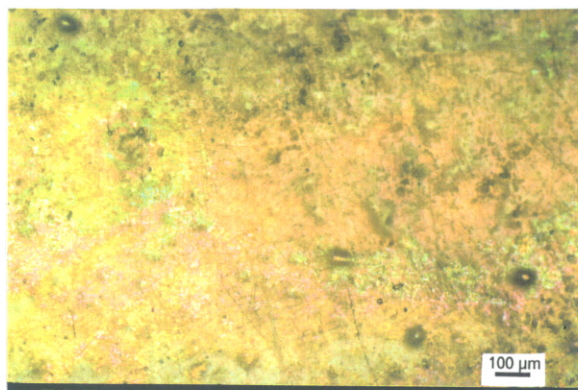


Figura 6.20.: Otro ejemplo de la red de fracturación superficial de la capa de gel (X100).

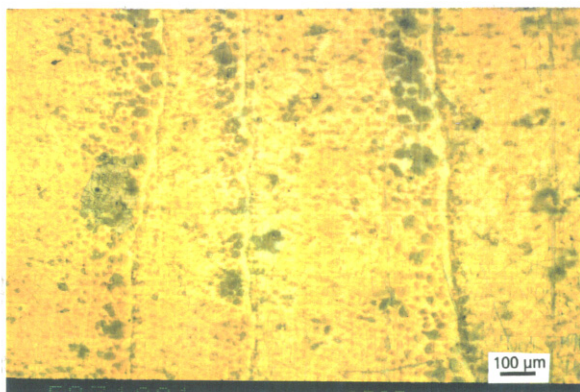


Figura 6.21.: Microfotografía de la superficie del vidrio modelo donde se observa precipitación de productos de corrosión (X100).

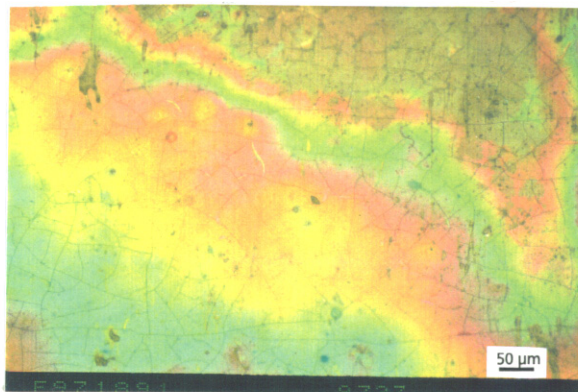


Figura 6.22.: Microfotografía donde se observa la superficie microcraquelada de la probeta en combinación de el efecto iridiscente (X100).

6.3.4. Consideraciones finales

Los procesos de simulación de corrosión en vidrio realizados en laboratorio, pese al control sistemático de los parámetros de que son objeto no permiten una completa y exacta reproducción de los fenómenos de corrosión. Las causas de esta falta de reproducibilidad en los efectos de corrosión son múltiples y especialmente la diferente concentración de iones en la solución puede ser directamente responsable de efectos de corrosión inhomogéneos sobre las muestras.

El valor de algunos de los parámetros cambia durante el tiempo de ataque a causa de que los productos de reacción del vidrio por sí mismo modifican la solución: el intercambio iónico produce un incremento de los valores de pH, sobre todo cuando se trabaja con pequeños volúmenes de disolución. Por ejemplo, si se introducen muchas muestras en el mismo recipiente que contiene la solución, el pH se incrementa rápidamente, lo que produce un cambio en la reacción o mecanismo responsable de la corrosión, dependiendo del valor de pH. Una situación similar se produce cuando las muestras están colocadas demasiado juntas entre sí. En este caso la solución no puede circular libremente alrededor de las mismas, lo que provoca modificaciones en la difusión de especies y en su concentración local, y por tanto la corrosión resultante es diferente. Una corrosión inhomogénea no es deseable cuando se pretende realizar ensayos de caracterización de adhesivos, donde todas las muestras deberían ser comparables entre sí. Pero por otra parte, este tipo de corrosión es más similar al que encontramos en los fragmentos de vidrio arqueológico, donde aparecen diferentes formas de corrosión distribuidas inhomogéneamente.

Finalmente señalaremos que comparando con los originales, el grosor de la capa de corrosión producida artificialmente sobre los vidrios modelo, es mucho menor. Este hecho también debe de ser tenido en cuenta cuando transfirmamos los resultados de los ensayos de laboratorio a la práctica de tratamientos conservativos.

6.4. Procedimientos de evaluación de las propiedades de los adhesivos

6.4.1. Ensayo de amarilleamiento

Una cuestión de la que va a depender decisivamente el impacto visual de las uniones es el aspecto cromático del adhesivo. La decoloración y amarilleamiento de aquellos adhesivos que en principio eran transparentes e incoloros, constituye en muchos de los casos una gran problemática en aplicaciones de métodos conservativos, especialmente cuando los sustratos son transparentes o levemente coloreados como sucede en el caso del vidrio. El amarilleamiento de los materiales polímeros indica inestabilidad del material en sí y degradación o debilitamiento del sistema de adhesión. Es preferible, por tanto, la utilización de aquel adhesivo que permanezca inalterable o cuanto menos que amarillee o degrade lo menos posible con la acción del tiempo. Según Tennent [124], los principales cambios producidos en un polímero dependen de dos factores: la clase y cantidad de radiación. Una alteración en la luz, por ejemplo modificando el contenido de radiación ultravioleta, puede cambiar el tipo de reacción. El calor y la luz aportan la energía suficiente para que se alcance la energía de activación, y comience a producirse reacciones de oxidación. La oxidación se produce en todo tipo de materiales orgánicos [68], pero la resistencia del material a esta oxidación es lo que determina su grado de envejecimiento. Otro factor fundamental es que muchos de estos polímeros son formulaciones realizadas a partir de la mezcla de varios componentes, así que el deterioro de cada componente puede tener lugar separadamente o sinérgicamente.

De modo general se han propuestos diferentes métodos de caracterización cromática de productos adhesivos basados en la determinación del valor de ciertos parámetros y de su variación en el tiempo a medida que se produce el envejecimiento del adhesivo. En el campo concreto de la restauración de vidrio, destacaremos los estudios de Tennent [123] y Tennent y Townsend [125, 124] en los que se propone el índice de refracción y el índice de amarilleamiento (Norma ASTM D 1925:1970) como los parámetros más adecuados para evaluar el aspecto cromático intrínseco de los adhesivos y el amarilleamiento producido por el envejecimiento.

Otros trabajos encontrados en la bibliografía reciente abordan indirectamente este tema. Entre ellos destacaremos los estudios de Down [37, 38] en los que se proponen métodos de evaluación del grado de amarilleamiento debido a envejecimiento, basados en la medida de la absorbancia de una lámina de 0.1 mm de espesor preparada con adhesivos. Los resultados obtenidos se relacionan con la formulación química específica de la resina así como con los aditivos (agente endurecedor, plastificantes, etc.).

En el presente apartado se propone un procedimiento experimental que permite evaluar de manera objetiva las características determinantes del impacto visual de un adhesivo, una vez aplicado sobre la pieza de vidrio. El método se basa en la cuantificación de las características cromáticas mediante la determinación experimental del arilleamiento que experimentan los adhesivos tras ser sometidos a diversos procesos de envejecimiento acelerado.

A) Preparación de muestras

Se prepararon dos series de muestras para ser sometidas a ensayos de envejecimiento acelerado. El propósito de ensayar dos diferentes métodos de aplicación era comprobar las diferencias de la modificación en el aspecto cromático de estos polímeros cuando se utilizan como adhesivos, esto es, aplicados en mayor cantidad formando una película más o menos gruesa en la junta de unión del vidrio y cuando se utilizan como agentes de protección aplicados en forma de película muy fina sobre el vidrio a restaurar.

Aunque el comportamiento como agente consolidante o de protección se ha estudiado más exhaustivamente como será descrito en los capítulos que siguen, el presente ensayo se ha diseñado incluyendo este estudio comparativo para estudiar de manera más completa las posibles diferencias de comportamiento que un mismo material polímero puede presentar dependiendo del método de aplicación o uso dado en restauración de vidrio.

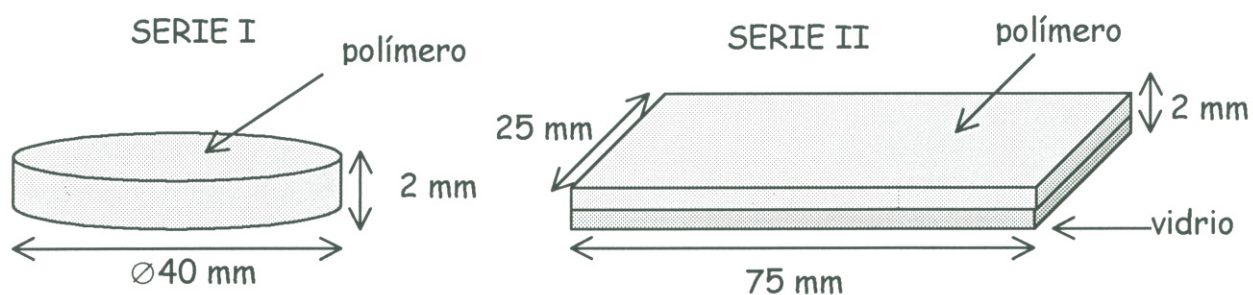


Figura 6.23.: Esquema de las probetas realizadas para llevar a cabo el ensayo de amarilleamiento.

Como muestra la figura 6.23, para ensayar la aplicación como adhesivo de los polímeros (Serie I), fueron preparados en forma de discos planos con un grosor uniforme de 2 mm . Para la segunda de estas aplicaciones como protectores (Serie II), los polímeros fueron aplicados en forma de película de espesor no superior a 0.5 mm sobre vidrios portaobjetos de igual tamaño, grosor y composición química, según un

método previamente descrito [5]. Cada producto fue previamente preparado utilizando el método adecuado para cada uno de ellos, así como las concentraciones exactas en el caso de productos integrados por dos componentes. En el caso de las muestras preparadas sobre vidrios portaobjeto se aplicó una cantidad controlada de polímero sobre la superficie del vidrio por medio de pipeta - gota a gota - en el caso de los productos más fluidos (Araldit y Desmodur/Viacryl), y por medio de escalpelo en el caso de los más viscosos (Loctite, Vitralit y Durasil).

B) Programas de envejecimiento acelerado

Muestras pertenecientes a ambas series fueron sometidas a cuatro diferentes ensayos de envejecimiento acelerado:

- *Envejecimiento térmico* : este ensayo consistió en someter las muestras a una temperatura y humedad relativa constantes de 50°C y 40 % respectivamente en cámara climática durante 14 días. Para ello se utilizó una cámara climática Dycometal DI-100 que admite un rango de temperatura entre -25/150°C y un rango de H.R. entre 15/98 % . Los gradientes de refrigeración y calentamiento son de 1 y 2°C/minuto respectivamente.
- *Envejecimiento por luz UV*: las muestras fueron irradiadas con una lámpara fluorescente tipo OSRAM L36/37 que emite luz UV con una potencia de 36 w y un máximo entre 350 y 400 nm, a una distancia de 12 cm durante 4 semanas.
- *Envejecimiento cíclico en cámara de gases contaminantes (SO₂)* : las muestras fueron mantenidas durante 26 horas en una atmósfera contaminada con (SO₂) a una concentración de 5 ppm (que corresponde a 100 veces la concentración existente en un área industrial). Se programaron ciclos de 12 horas consistentes en: 9 horas a 55°C y 95 % seguidas de 3 horas a 20°C y 30 % HR. Este ensayo se realizó en el Fraunhofer Institut für Silicatforschung (Würzburg, Alemania), utilizando una cámara climática Weiss Umwelttechnik GmbH, modelo SB 1/300 SB 1/300.
- *Envejecimiento por combinación de todos los anteriores*: para este ensayo se mantuvieron las mismas condiciones explicadas anteriormente, sometiendo las muestras sucesivamente a envejecimiento térmico (7 días de exposición), cíclico (12 horas de exposición) y lumínico (7 días de exposición).

C) Monitorización de los cambios experimentados por las probetas

Para examinar y monitorizar las probetas antes y después de ser sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado citados previamente, fueron utilizadas las siguientes técnicas:

- Colorimetría

La determinación de las propiedades colorimétricas de los polímeros en estudio, así como los cambios en las mismas después de someter a las muestras a los diferentes ensayos, fue realizada por medio del sistema de medida colorimétrico CIELAB, DIN 6174. Los valores de coordenadas colorimétricas L^* , a^* y b^* fueron obtenidos por medio de un espectrofotómetro Minolta CM-2002 calibrado con un blanco estándar (de coordenadas $Y=95.8$; $x=0.3167$; $y=0.3344$). Las medidas se realizaron con iluminante estándar CIE tipo C (luz día, temperatura de color 6770 K).

Después de realizar las mediciones, se confeccionaron unas tablas (ver Cap. 6.4.1) donde los valores mostrados corresponden al promedio de valores obtenidos en las tres medidas efectuadas en cada muestra de polímero. Los valores de desviación estándar muestran el grado de precisión obtenido. La estimación del cambio cromático se realizó calculando la diferencia entre los valores de las coordenadas L^* , a^* y b^* de las muestras antes y después de ser envejecidas atendiendo a las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}\Delta L^* &= L_{final}^* - L_{inicial}^* \\ \Delta a^* &= a_{final}^* - a_{inicial}^* \\ \Delta b^* &= b_{final}^* - b_{inicial}^*\end{aligned}$$

La variación de color total ΔE fue calculada como sigue:

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

- Espectroscopía UV-Vis

Las muestras analizadas fueron medidas por medio de un Espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu, tipo UV-3100. Los espectros fueron obtenidos entre 300 y 800 nm, en modo transmisión en las siguientes condiciones: Velocidad de registro media, apertura de la columna de 2.0 y obtención de registro cada 0.5 nm.

Cada medida se realizó antes y después de someter a la muestra a los diferentes procesos de envejecimiento acelerado. Los espectros obtenidos antes y después del envejecimiento fueron comparados entre sí para detectar los cambios que se habían producido.

- Espectroscopía FT-IR

Todas las probetas fueron medidas por FT-IR como se explica a continuación. En el caso de las probetas con forma de discos planos, se extrajeron algunos mg de polímero para preparar discos de KBr por medio del procedimiento tradicional. En el caso de las probetas en forma de película fina aplicada sobre vidrio, las medidas fueron realizadas directamente. Los espectros fueron obtenidos antes y después del envejecimiento acelerado, utilizando un espectrómetro FT-IR marca Nicolet Impact, modelo 410 con detector DTGS (sulfato de triglicina deuterado) dotado de recubrimiento para estabilización de temperatura. Los espectros se obtuvieron en modo de transmisión. Número de registros: 16, resolución: 2 cm^{-1} .

6.4.2. Ensayo de reversibilidad química

En muchos casos, la primera acción del conservador después del examen inicial del objeto de vidrio es la eliminación de materiales que fueron aplicados en anteriores tratamientos de conservación/restauración. Hay, de hecho, un considerable número de razones que apoyan esta manera de proceder. La mayoría de las veces, los materiales aplicados anteriormente se han deteriorado, y han perdido efectividad, lo que puede ser peligroso a la hora de manipular el objeto. En casos extremos, el deterioro de anteriores consolidantes o adhesivos puede dañar el vidrio en sí mismo. Por ejemplo cuando estos materiales polímeros reducen volumen con el paso del tiempo, aplican tensiones que pueden producir roturas en las piezas originales.

Para simplificar posibles tratamientos de conservación que tengan lugar en el futuro, es importante usar adhesivos y consolidantes que sean reversibles. Esto significa que para ser aceptados como materiales de restauración, estos polímeros deben permanecer solubles y deben poder ser eliminados (química o mecánicamente) incluso después de mucho tiempo, sin dañar el objeto original [22].

En el presente estudio, los ensayos de solubilidad química y mecánica se han llevado a cabo sobre probetas donde se aplicaron cuatro diferentes adhesivos (ver tabla 6.1) en forma de película protectora. El grado de solubilidad química fue estudiado utilizando tres disolventes, examinando las probetas mediante microscopía óptica, y a partir de los espectros de absorción IR directamente obtenidos de película de adhesivo aplicada sobre la probeta de vidrio. En una misma probeta, fueron utilizadas diferentes zonas para probar la acción de cada disolvente. El ensayo fue practicado sobre cuatro series de probetas: probetas sin corroer, probetas corroídas artificialmente, probetas sin corroer sometidas a envejecimiento y probetas corroídas sometidas a envejecimiento.

A) Tipos de muestra

Se prepararon 32 muestras o probetas para ser sometidas al ensayo de reversibilidad química de modo que fueron empleadas 8 muestras para cada adhesivo.

Se realizó el ensayo sobre cada una de las siguientes series:

- *Probetas de vidrio modelo sin corroer*
- *Probetas de vidrio modelo sin corroer y envejecidas*
- *Probetas de vidrio modelo corroídas en solución acuosa*
- *Probetas de vidrio modelo corroídas en solución acuosa y envejecidas*

A continuación se muestra un ejemplo de la nomenclatura de las diferentes probetas de vidrio modelo cubiertas con Araldit XW 396/397:

- Araldit - vidrio sin corrosión - zona 1= AN_1
- Araldit - vidrio sin corrosión - zona 2= AN_2
- Araldit - vidrio sin corrosión + envejecimiento - zona 1= ANE_1
- Araldit - vidrio sin corrosión + envejecimiento - zona 2= ANE_2
- Araldit - vidrio con corrosión - zona 1= AC_1
- Araldit - vidrio con corrosión - zona 2= AC_2
- Araldit - vidrio con corrosión + envejecimiento - zona 1= ACE_1
- Araldit - vidrio con corrosión + envejecimiento - zona 2= ACE_2

Fueron utilizadas dos muestras por cada serie y adhesivo y fueron divididas en dos zona. Las que llevan el número 1 fueron divididas en dos zonas (una para el ensayo de reversibilidad química con acetona y la otra con tolueno), y en las que llevan el número 2 una zona se usó para el mismo ensayo en cloruro de metileno y la otra sin retirar el adhesivo, a modo de "zona testigo".

En la nomenclatura para identificar los adhesivos se utilizaron las siguientes letras mayúsculas:

- A = Araldit XW 396/397
- D = Desmodur N75 + Viacrly SM564/65
- S = Durasil W 15 (Silicona)
- L = Loctite 350

B) Aplicación de los adhesivos

El adhesivo se aplicó sobre las muestras a modo de fina película cubriente. Previamente los adhesivos habían sido preparados usando el método adecuado para cada uno de ellos (ver hojas de datos técnicos), así como la correcta concentración. Las cantidades utilizadas en los adhesivos consistentes en dos componentes fueron medidas

con precisión antes de ser mezcladas.

Una cantidad controlada cada adhesivo fue aplicada sobre cada muestra, por medio de pipetas-Pasteur, gota a gota hasta llegar a la saturación de la superficie de vidrio, en caso de los adhesivos más fluidos - Araldit y Desmodur/Viacryl - y por medio de escalpelo en el caso de los más viscosos - Loctite y Durasil -. Después de esta operación, se dejó secar las muestras al aire durante 2 días, para completar el proceso de secado. En el caso de las muestras preparadas con Loctite, fueron introducidas en la cámara de luz UV durante 2 horas.

Una vez completo el proceso de secado las muestras fueron colocadas en un desecador, a la espera de proceder al ensayo de reversibilidad química.

C) Programas de envejecimiento acelerado

Los problemas inherentes a la estabilidad de los materiales polímeros se conocen hace ya algún tiempo [98]. En este apartado centraremos nuestra atención en la influencia de factores tales como la humedad, temperatura y luz, realizando un envejecimiento acelerado, simulado el efecto de estos agentes ambientales en condiciones de laboratorio. Estos ensayos de envejecimiento acelerado son habitualmente utilizados para hacer predicciones a largo plazo del posible comportamiento de nuevos materiales. En el laboratorio, los cambios físico-químicos en el material pueden ser monitorizados y seguidos convenientemente, y por tanto se puede hacer una estimación de los cambios producidos en las propiedades de dichos productos.

Para llevar a cabo la degradación artificial de las probetas de vidrio con adhesivo se han utilizado dos programas diferentes que serán explicados en los siguientes apartados.

• Envejecimiento acelerado por luz UV

En las condiciones medioambientales controladas que existen en un museo, el proceso de degradación más importante que sufren las piezas en exposición es la denominada "oxidación por inducción de luz ultravioleta" [68]. El fenómeno de foto-oxidación de un adhesivo es debido a la presencia de agentes cromóforos en el polímero. Esto puede ser debido a impurezas internas o externas, pigmentos o residuos de catálisis, introducidos en el polímero durante el proceso de polimerización, secado y almacenaje. Este proceso de oxidación es iniciado y acelerado por la acción de la radiación UV y ocurre a través de un mecanismo de encadenamiento de radicales libres. La estabilidad de un producto frente a la acción de luz UV depende de la estructura del polímero (cristalinidad), de los estabilizantes

que le fueron añadidos y de las propiedades intrínsecas que presenta. Como resultado de la baja penetración de la radiación UV en el polímero y de la dependencia de la presencia de oxígeno, el principal deterioro tiene lugar en la superficie.

Para llevar a cabo este tipo de envejecimiento, ha sido utilizada una cámara climática, marca Weiss Umwelttechnik GmbH, modelo SB 11/160. Dentro de esta cámara fueron envejecidas 16 muestras preparadas con los adhesivos en estudio mediante el siguiente programa:

- *Condiciones:*
 - Luz UV (300W) a 35 cm de distancia entre la fuente de luz y las muestras
 - 50°C (temperatura constante)
 - 40% Humedad relativa (constante)
- *Tiempo de exposición:* 14 días.

● **Envejecimiento en cámara de gases contaminantes**

Este ensayo de laboratorio fue llevado a cabo en una cámara climática marca Weiss Umwelttechnik GmbH, modelo SB 1/300, equipada con un sistema de alimentación de gas. El nivel de contaminación por SO₂ en el interior de la cámara era de 5 ppm, lo cual equivale aproximadamente a 100 veces la concentración de este gas en una atmósfera altamente contaminada (por ejemplo, en un área industrial).

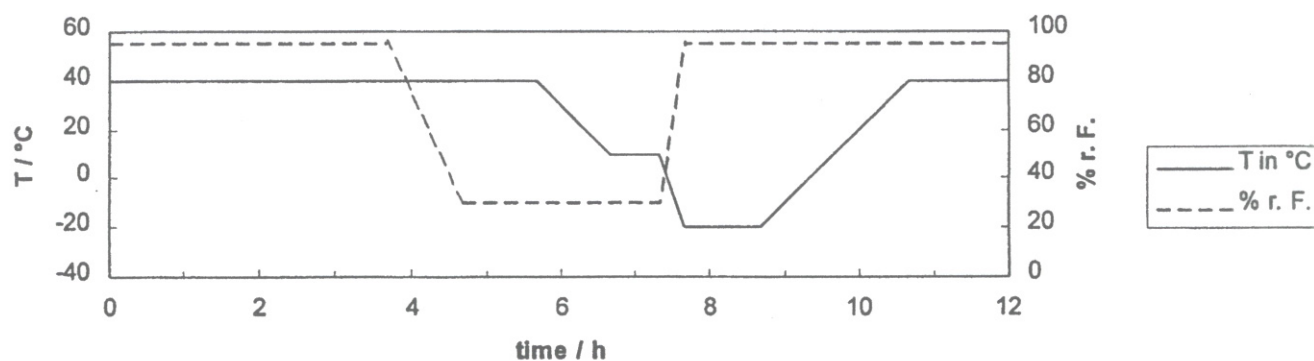


Figura 6.24.: Representación de los ciclos de envejecimiento utilizados en la cámara de gases contaminantes, donde la concentración constante de SO₂ es de 5 ppm.

- *Condiciones:*

6. Adhesión de fragmentos

Se programaron ciclos de 12 horas consistentes en: 9 horas a 55°C y 40% Humedad relativa seguidas de 3 horas a 20°C y 30% Humedad relativa, como se indica en el gráfico de la Figura 6.24.

– *Tiempo de exposición:* 26 horas.

D) Elección de disolventes

Existen varios autores que han tratado el tema de los disolventes utilizados de forma habitual en tratamientos de adhesión, consolidación o protección de objetos artísticos como Gettens y Stout [56], Feller y col. [46], Torraca [130], Montes [90], Masschelein-Kleiner [84], Tennent [126] y Horie [68]. Todos los autores mencionados abordan el tema de los disolventes de modo general y proponen criterios de clasificación para los mismos. Según Horie [68], la estructura molecular que determina el comportamiento de diferentes disolventes permite también clasificarlos en diferentes grupos con características específicas.

Ref. Diagram.	Nombre del disolvente	Punto de ebullición	Presión de vapor	Densidad	Toxicidad	Punto ignición	Parámetros fraccionales de solubilidad		
		°C	mm Hg a °C	g/cm ³	TLV ppm	°C	(f _h)	(f _d)	(f _p)
1	Acetona	56	178, 20	0.79	750	-19	47	32	21
2	Tolueno	110	22, 20	0.86	100	4	80	7	13
3	Cloruro de Metileno	40	440, 25	1.33	100	-	62	26	12

Tabla 6.2.: Propiedades químicas de los disolventes seleccionados, donde: TLV ppm = Threshold limit value (concentración máxima admitida en partes por millón). (f_h) = Contribución de puentes de hidrógeno. (f_d) = Contribución de fuerzas de dispersión. (f_p) = Contribution dipolar.

Los siguientes disolventes fueron elegidos para el ensayo de reversibilidad química:

- Acetona (2-propanona, CH₃COCH₃)
- Tolueno (metilbenceno, C₆H₅CH₃)
- Cloruro de Metileno (1,2-dicloroetano, CH₂Cl₂)

La acetona pertenece a la familia de las cetonas y es el disolvente más común dentro de este grupo. El cloruro de metileno es un compuesto alifático, perteneciendo a la familia de los derivados halogenados de hidrocarburos. El tolueno es un hidrocarburo aromático.

La tabla 6.2 recoge los valores de parámetros físicos y químicos más relevantes de estos disolventes. La Figura 6.25 indica la posición de cada uno de estos disolventes en el triángulo de solubilidad. Esta distribución de los tres disolventes en el triángulo es indicativa de su diferente comportamiento frente al sustrato adhesivo a disolver.

E) Solubilización de las películas de adhesivos

Para lograr eliminar el adhesivo aplicado como una película cubriente, el disolvente en forma de líquido (también podría ser en forma de vapor) se debe poner en contacto con el adhesivo durante algún tiempo, que dependerá del grado de solubilidad del adhesivo con ese disolvente en particular, así como del grosor de la película a disolver. A pesar de que las probetas podrían haber sido totalmente sumergidas en el disolvente dado su pequeño tamaño (2.5 x 3 x 0.07 cm), se optó por la aplicación del mismo por medio de hisopos de algodón empapados, realizando una presión suave para retirar el adhesivo que iba disolviéndose.

F) Monitorización de las probetas

Para examinar y monitorizar las probetas antes y después de practicar el ensayo de solubilización de las películas de adhesivos, fue utilizado un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier marca Nicolet, modelo 510P. Los espectros se obtuvieron en modo de transmisión, número de registros: 16, resolución: 2 cm^{-1} .

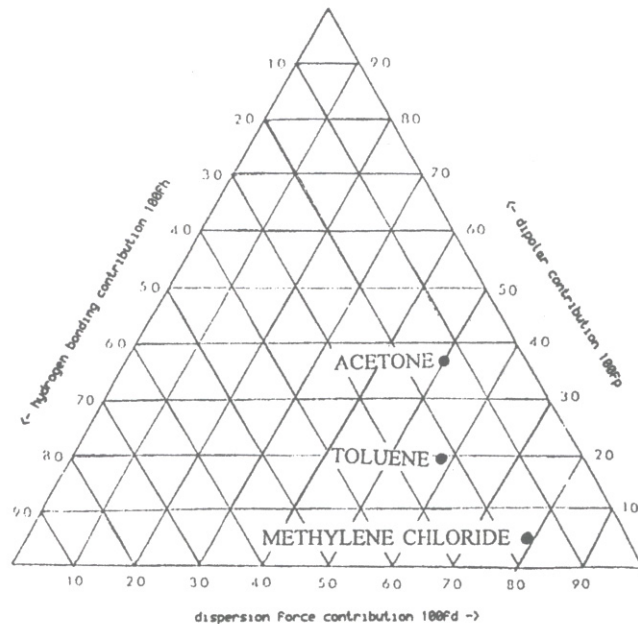


Figura 6.25.: Posición de los disolventes elegidos en el triángulo de solubilidad. Este diagrama representa los valores de parámetros de solubilidad de los tres disolventes indicados en la tabla 6.2.

6.4.3. Ensayo de reversibilidad mecánica

Los adhesivos aplicados en forma de capa protectora pueden ser eliminados mediante métodos de limpieza mecánica. Esta clase de métodos son elegidos por muchos restauradores, ya que no presentan los problemas que surgen ante el uso de un disolvente, como por ejemplo que éste se extienda por capilaridad más allá de la zona que se desea tratar. Cualquier material utilizado como relleno de lagunas así como para la adhesión de juntas, es menos sensible a la eliminación mecánica que a la acción de disolventes, por este motivo el conservador tiene mayor control sobre la zona intervenida.

En el caso de restauración de vidrio arqueológico, la eliminación puntual de un material polímero aplicado en una restauración anterior, puede realizarse con la ayuda de un escalpelo o bisturí bien afilado. Si bien, este proceso debe ser controlado constantemente mediante la observación de la pieza al microscopio o lupa binocular, para asegurarse de que no se está produciendo ningún daño al objeto. No obstante, hay que puntualizar que esta clase de métodos mecánicos sólo son aconsejados en casos puntuales, en zonas pequeñas y con determinados polímeros (sobre todo aquellos que permanecen más superficialmente, sin llegar a penetrar demasiado en la estructura interna del vidrio). En el caso de la eliminación de grandes zonas o lagunas reintegradas anteriormente, es aconsejable utilizar una combinación de los dos métodos: primero eliminación mecánica de las porciones más accesibles de polímero, restos que quedan posiblemente muy alterados y envejecidos, y luego el método químico, utilizando disolventes para eliminar los restos del adhesivo que posiblemente ha penetrado en el vidrio.

En el caso de la eliminación de juntas, antes de que sean separadas, se puede eliminar cierta cantidad de adhesivo cortando o trabajando la zona con bisturí o agujas. Este es el caso de aquellas zonas donde fue utilizado demasiado adhesivo, y las juntas rebosaron creando una "rebaba". Hay que puntualizar también que cada caso es diferente, y que en ocasiones es imprescindible alternar los métodos, o incluso comenzar debilitando las juntas con un disolvente, para luego pasar a la acción mecánica y repetir la aplicación de disolvente para eliminar los restos.

A) Preparación de muestras y proceso de limpieza mecánica del adhesivo

Cada uno de los cinco adhesivos ensayados fueron aplicados sobre tres tipos diferentes de probetas:

- Probetas no corroídas.
- Probetas corroídas previamente en una solución acuosa de MnSO_4 al 10% ($\text{pH}=3$, $\Delta E=1$).

- Probetas corroídas previamente en una solución acuosa de FeCl_3 al 0.1% ($\text{pH}=3$, $\Delta E=1.4$).

Los adhesivos fueron aplicados gota a gota mediante pipeta hasta formar una película uniforme en la superficie de la probeta. Cuando las probetas estuvieron totalmente secas transcurridos 3 días, se llevó a cabo la eliminación mecánica del adhesivo mediante bisturí. Todo el proceso fue controlado mediante examen de las muestras al microscopio óptico. Es interesantes señalar también que en algunos casos como por ejemplo en la eliminación de Durasil W15, solamente fue necesaria una ligera presión, sin embargo en la eliminación de Loctite 350, fue necesario aplicar una mayor presión sobre la gota. En general, la presión aplicada fue mayor cuanto mayor era el grado de corrosión del sustrato, aunque también estaba en función del grado de adherencia del adhesivo con el sustrato.

6.4.4. Ensayo de adhesión

A) Preparación de muestras

En este caso, las probetas están constituidas por una matriz de polímero y una segunda fase de cargas inorgánicas (microesferas de vidrio) dispersas en la matriz, con el fin de estudiar las influencia de la adhesión en la interfase entre la partícula y la matriz.

Para la preparación de las probetas se realizaron mezclas de cada uno de los polímeros estudiados con microesferas macizas de vidrio de 50 micras de diámetro (suministradas por SOVITEC IBERICA S.A.), a distintos porcentajes: 10, 20, 30, 40, 50, y 60 % en volumen.

Las probetas se obtuvieron por colada en un molde cilíndrico de 40 mm de diámetro. El curado tuvo lugar a temperatura ambiente y en los casos donde fue necesario (Loctite 350 y Vitralit 7515) se utilizó luz UV para activar el proceso de polimerización. Una vez se completó el este proceso, las probetas fueron extraídas del molde y seccionadas en forma de paralelepípedos de 30 x 10 x 2 mm.

B) Programas de envejecimiento acelerado

Todas las probetas fueron sometidas a un único ensayo de envejecimiento acelerado:

- *Envejecimiento térmico* : este ensayo consistió en someter las muestras a una temperatura y humedad relativa constantes de 50°C y 40 % respectivamente en cámara climática durante 30 días. Para ello se utilizó una cámara climática

Dycometal DI-100 que admite un rango de temperatura entre $-25/150^{\circ}\text{C}$ y un rango de H.R. entre 15/98%. Los gradientes de refrigeración y calentamiento son de 1 y $2^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ respectivamente.

c) Monitorización de los cambios experimentados por las probetas

Para monitorizar las probetas antes y después de ser sometidas al ensayo de envejecimiento acelerado citado previamente, fueron utilizadas las siguientes técnicas:

- SEM

Todas las muestras (sometidas o no a envejecimiento acelerado) fueron fracturadas tras la inmersión de las mismas en nitrógeno líquido (a -200°C aproximadamente). Las zonas de fractura de cada muestra fueron montadas apropiadamente y sombreadas con oro para la obtención de imágenes mediante un microscopio electrónico de barrido (ver Cap. 3.3), operando a 10 kV de tensión del filamento; intensidad de corriente $2 \times 10^{-9}\text{A}$ y distancia de trabajo 15 mm.

- DSC

Se ha realizado un barrido DSC al conjunto de las muestras preparadas con polímeros en estado puro, es decir, sin mezcla de microesferas, con el fin de caracterizar la temperatura de transición vítrea. Las medidas calorimétricas se realizaron con un calorímetro diferencial de barrido marca Perkin Elmer DSC4, provisto de una estación de datos modelo 3600. Se encapsularon muestras de entre 5 y 12 mgr. Antes de cada medida se llevaron a temperatura superior a la temperatura de transición vítrea a fin de eliminar toda la historia térmica anterior al alcanzar las condiciones de equilibrio propias del estado líquido.

- DMTA

Como se explica en el apartado 3.7.1 de la presente Tesis, el aparato de medidas utilizado en este caso fue un Analizador Térmico Mecánico-Dinámico de Polymer Laboratories. Las medidas experimentales realizadas lo fueron a una única frecuencia de 10 Hz, y se realizaron durante un barrido de temperaturas, a una velocidad de calentamiento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde una temperatura del orden de -100°C o inferior hasta una temperatura superior a la de la transición vítrea.

6.5. Resultados y discusión

6.5.1. Ensayo de amarilleamiento

A) Resultados del estudio colorimétrico

Aplicación de los polímeros como adhesivos

Consideraremos, en primer lugar las características cromáticas intrínsecas a cada adhesivo, las cuales vienen determinadas por los valores de las coordenadas L^* , a^* y b^* antes de someter las muestras a envejecimiento acelerado (ver Tablas 6.4 a 6.7).

Los adhesivos con mayor luminosidad en estado puro son Desmodur/Viacryl y Vitralit, seguidos de Araldit y Durasil. Loctite es el menos luminoso y exhibe un tono más amarillento, presentando el valor de b^* más alto de todos, seguido de Vitralit que muestra un valor en esta coordenada 4 unidades menor que Loctite. Vitralit y Loctite tienen un grado de amarilleamiento similar. Por el contrario, Desmodur/Viacryl es el más incoloro de todos presentando una coordenada cromática b^* inferior a cualquier otro adhesivo. Con el envejecimiento térmico (ver Tabla 6.4), todos los adhesivos presentan pérdida de luminosidad, en particular Durasil, que reduce en más de 7 unidades su valor de L^* . Desmodur/Viacryl es el más estable de todos ellos, reduciendo solamente en 1 unidad su luminosidad y amarilleando mínimamente. En cuanto al cambio cromático, Loctite y Durasil son los más afectados, presentando sus coordenadas cromáticas a^* y b^* las mayores modificaciones, especialmente Loctite que varía hacia un tono verdoso-amarillento. Durasil incrementa su coordenada b^* en 9 unidades variando fuertemente hacia el tono amarillo, lo que junto con la pérdida de luminosidad hace de este adhesivo el más afectado en esta clase de envejecimiento.

La Tabla 6.5 muestra las características cromáticas de los adhesivos después de envejecimiento con luz UV. Vitralit y Durasil se han visto más afectados que el resto con este tipo de envejecimiento. Su cambio cromático está asociado principalmente al incremento en su coordenada b^* . Señalaremos aquí que Vitralit polimeriza por la acción de luz UV, lo que podría guardar relación con este amarilleamiento y pérdida de luminosidad. Araldit y Desmodur/Viacryl se muestran más estables que el resto, aunque también se aprecia un cierto cambio de cromatismo. Tras el envejecimiento cíclico con agentes contaminantes (Tabla 6.6), todos los adhesivos han perdido luminosidad en mayor o menor grado. Desmodur/Viacryl es el más afectado en este envejecimiento, siendo el que más luminosidad pierde, y por tanto el que muestra un cambio de color más intenso. Con respecto al grado de amarilleamiento, este último y Vitralit han mantenido prácticamente estable su color original, al contrario que Loctite que ha incrementado en 4 unidades el valor de su coordenada b^* , lo que explicaría que muestre un tono mucho más amarillo que los otros, incluso a simple vista. Después de todos los ciclos

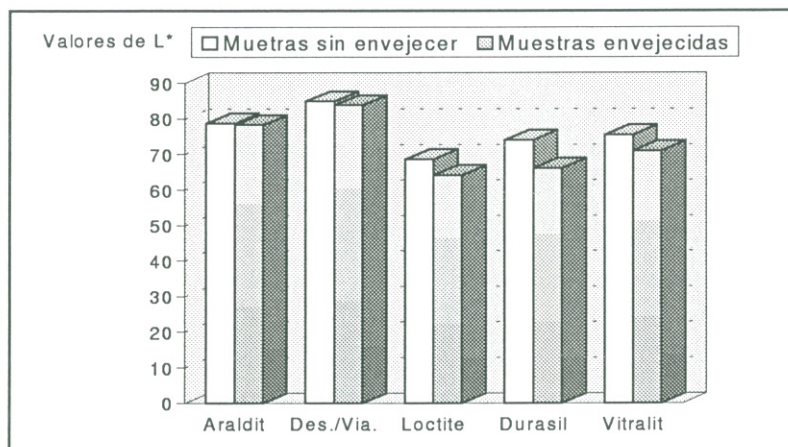


Figura 6.26.: Representación gráfica del valor L^* de las muestras de adhesivos antes y después de ser sometidos a envejecimiento acelerado en cámara climática.

de envejecimiento acelerado realizados sucesivamente, las características cromáticas de los adhesivos han variado notablemente. El adhesivo que muestra mejor resultado es Desmodur/Viacryl el cual como muestra la Tabla 6.7, tiene un cambio de color total ($\Delta E=1.5$) que se encuentra en el umbral de perceptibilidad del ojo humano. El cambio de color en Araldit es debido a la pérdida de luminosidad, mientras que Durasil ($\Delta b^*=3.3$) amarillea sensiblemente. Finalmente, Loctite y Vitralit presentan un notable cambio de color que en el caso del primero se debe a que muestra un alto grado de amarilleamiento ($\Delta b^* =5.0$), y en el del segundo a que pierde el 10 % de su luminosidad inicial.

Polímero	Factores de envejecimiento que producen mayor cambio de color
Araldit	cambios de temperatura y humedad relativa
Desm/Viac.	agentes contaminantes
Loctite	cambios de temperatura y humedad relativa
Durasil	luz UV.
Vitralit	luz UV.

Tabla 6.3.: Factores de envejecimiento que producen mayor cambio cromático en los polímeros aplicados como adhesivos.

Como se deduce de las tablas 6.4, 6.5 y 6.6, de todos los adhesivos examinados, Loctite es el que da mayores muestras de alteración, siendo los factores que más le afectan los cambios de humedad relativa y temperatura. Por el contrario, el polímero más estable es Desmodur/Viacryl pese a que después del envejecimiento con agentes

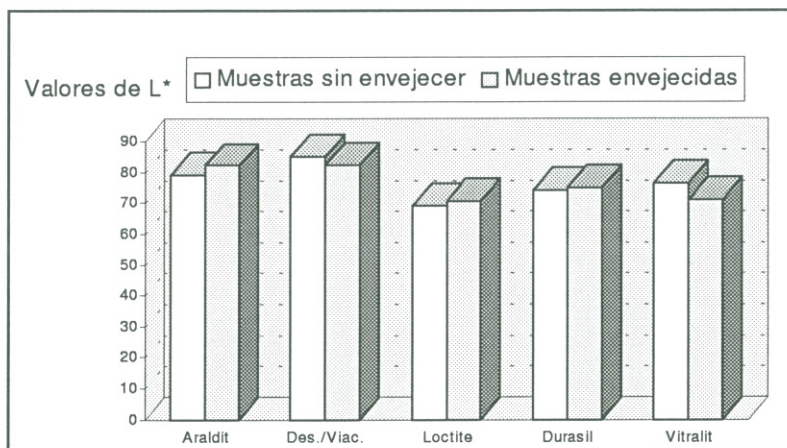


Figura 6.27.: Representación gráfica del valor L^* de las muestras de adhesivos antes después de ser sometidos a envejecimiento acelerado con luz UV.

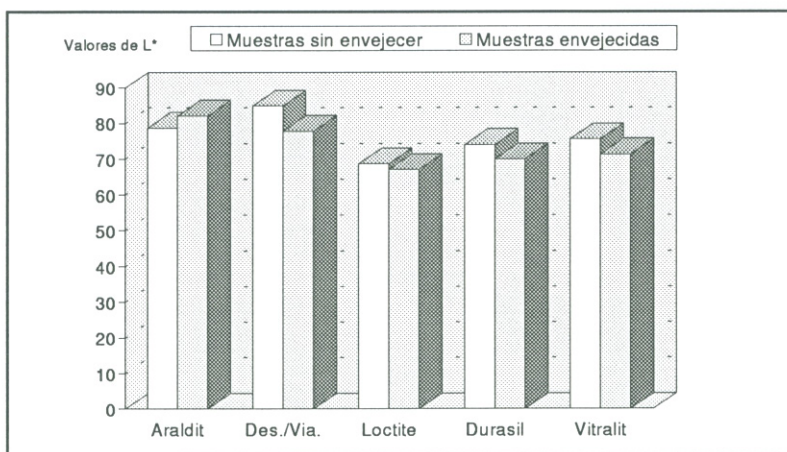


Figura 6.28.: Representación gráfica del valor L^* de las muestras de adhesivos antes después de ser sometidos a envejecimiento en cámara de agentes contaminantes.

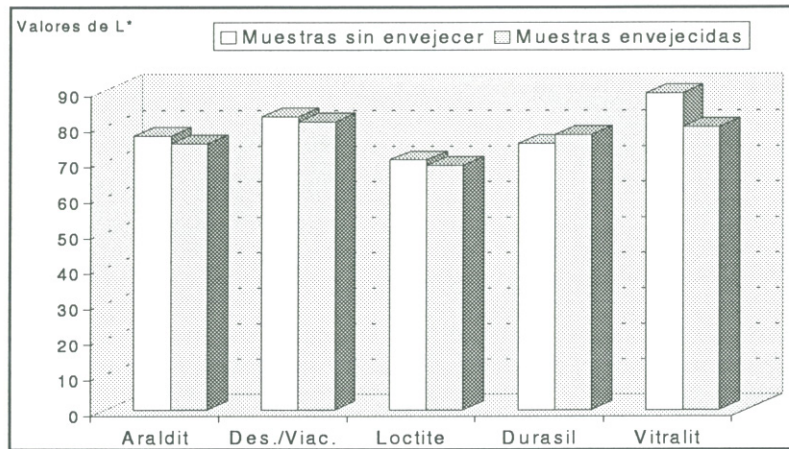


Figura 6.29.: Representación gráfica del valor L^* de las muestras de adhesivos antes y después de aplicar envejecimiento combinado.

contaminantes reduce su luminosidad de manera apreciable y amarillea ligeramente por acción de la luz UV. Vitralit y Durasil son especialmente sensibles a la acción de luz UV, tanto por su pérdida de luminosidad como por el incremento de su componente b^* y por último Araldit se ve más afectado por el envejecimiento térmico. En todos los adhesivos se observa como principal cambio cromático un incremento del valor de la coordenada b^* .

Polímero	Coordenadas iniciales				Coordenadas finales				Cambio de color							
	L^*		a^*		b^*		L^*		a^*		b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	
	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S						
Araldit	79	3	0.6	0.3	8.9	0.5	78.3	2.1	-0.24	0.13	10.5	0.8	-0.4	-0.9	1.6	1.8
Desmod./Viac.	84.9	2.1	0.42	0.11	4.9	0.5	83.9	0.4	0.42	0.03	4.8	0.1	-1.1	0.00	-0.1	1.1
Loctite	69	2	0.27	0.17	13.2	0.3	64.2	1.5	-0.1	0.2	18.45	0.14	-5	-0.4	5.2	7
Durasil	74	3	0.86	0.12	6.5	0.4	66	3	1.4	0.1	9.6	0.6	-8	0.5	3.2	9
Vitralit	76.3	3	0.38	0.18	8.9	0.3	71	3	0.6	0.2	7	3	-5	0.3	-2	5

Tabla 6.4.: Valores de coordenadas cromáticas de adhesivos antes y después de envejecimiento térmico.

Polímero	Coordenadas iniciales				Coordenadas finales				Cambio de color							
	L^*		a^*		b^*		L^*		a^*		b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	
	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S						
Araldit	79	3	0.6	0.3	8.9	0.5	82.1	0.8	0.05	0.04	8.6	0.8	3	-0.6	-0.3	3
Desmod./Viac.	84.9	2.1	0.42	0.11	4.9	0.5	82.3	1.3	0.08	0.06	6.5	1.0	-2.6	-0.19	1.6	3.1
Loctite	69	2	0.27	0.17	13.2	0.3	70.6	1.0	0.76	0.05	15.94	0.14	2	0.49	2.7	3
Durasil	74	3	0.86	0.12	6.5	0.4	74.7	0.9	0.48	0.07	12.21	0.21	1	-0.38	5.7	6
Vitralit	76.3	3	0.38	0.18	8.9	0.3	71.0	2.3	-0.78	0.18	16.6	0.3	-5	-1.16	7.7	9

Tabla 6.5.: Valores de coordenadas cromáticas de adhesivos antes y después de envejecimiento con luz UV.

Polimero	Coordenadas iniciales						Coordenadas finales						Cambio de color			
	L^*		a^*		b^*		L^*		a^*		b^*		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S				
Araldit	79	3	0.6	0.3	8.9	0.5	82.1	0.9	0.23	0.11	6.26	0.4	3.4	-0.4	-2.7	4
Desmod./Viac.	84.9	2.1	0.42	0.11	4.9	0.5	77.8	2.3	0.58	0.02	4.54	0.18	-7.1	0.16	-0.4	7.1
Loctite	69	2	0.27	0.17	13.2	0.3	67	3	0.4	0.3	17.3	0.2	-2	0.1	4.1	4
Durasil	74	3	0.86	0.12	6.5	0.4	70.0	2.0	1.27	0.13	9.1	0.7	-4	0.41	2.6	5
Vitralit	76.3	3.3	0.38	0.18	8.9	0.3	71.3	2.2	0.90	0.09	8.1	2.1	-4	0.5	-0.8	4

Tabla 6.6.: Valores de coordenadas cromáticas de adhesivos antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

Polimero	Coordenadas iniciales						Coordenadas finales						Cambio de color			
	L^*		a^*		b^*		L^*		a^*		b^*		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S				
Araldit	77.1	1.1	0.76	0.12	7.03	0.09	75	3	0.32	0.16	6.6	2.7	-2	-0.44	-0.4	3
Desmod./Viac.	82.5	0.6	0.46	0.15	5.66	0.03	81.1	2.5	0.39	0.08	5.08	0.27	-1.4	-0.07	-0.58	1.5
Loctite	70.3	1.5	0.77	0.24	14.4	0.3	68.8	1.2	1.33	0.02	19.3	0.5	-1.6	0.56	5.0	5.2
Durasil	75	3	0.9	0.3	6.8	0.6	77.5	1.8	0.57	0.15	10.1	0.6	2	-0.2	3.3	4
Vitralit	88.9	0.7	0.56	0.08	8.6	0.3	79.6	1.7	0.11	0.15	7.7	1.3	-9.4	-0.5	-0.9	9.4

Tabla 6.7.: Valores de coordenadas cromáticas de adhesivos antes y después de envejecimiento combinado.

Aplicación de los polímeros como agentes protectores o cubrientes

Con respecto a las características cromáticas intrínsecas en cada polímero aplicado como una capa protectora sobre el vidrio (ver Tablas a 6.12). Vitralit y Desmodur/Viacryl se muestran más transparentes que el resto de productos seguidos de Araldit, Loctite y finalmente Durasil. Este resultado es bastante predecible, ya que Durasil tiene una alta viscosidad (aproximadamente 2 millones cp.) y presenta, ya inicialmente, un aspecto blanquecino y poco luminoso. La luminosidad aumenta ligeramente después de que el proceso de curado se ha completado, pero nunca llega a alcanzar las cotas del resto de productos examinados. Con respecto al color, Vitralit presenta un leve tono amarillento al igual que Araldit (pero en ambos casos este efecto está compensado por el alto grado de luminosidad).

La Tabla 6.9 pone de manifiesto que el envejecimiento térmico no ha afectado seriamente a ningún polímero. Loctite sigue siendo el producto que exhibe un mayor amarilleamiento (Δb^*) aunque inferior al que mostraron aplicado como adhesivo. Durasil y Araldit, además de perder luminosidad también han amarilleando levemente. Finalmente, Desmodur/Viacryl y Vitralit han permanecido prácticamente inalterables.

Tras el envejecimiento acelerado con luz UV (Tabla 6.10) Loctite y Durasil son los productos que más se han modificado dado que su luminosidad se ha reducido en un 1.7 % en el caso del primero y un 4.8 % en el del segundo y su valor de b^* es el que más se ha incrementado. En el caso de Loctite, su componente a^* ha pasado a adquirir un valor negativo lo que supone que el color final deriva hacia el amarillo-verdoso en lugar del anaranjado como en los restantes casos. Desmodur/Viacryl y Vitralit no parecen haberse afectado excesivamente con este tipo de envejecimiento.

Las características cromáticas de los polímeros después de envejecimiento cíclico con agentes contaminantes se observan en la Tabla 6.11. Araldit ha reducido su luminosidad en más de 4 unidades y ha experimentado un elevado amarilleamiento. Durasil y Loctite también han reducido su luminosidad, sobre todo este primero. En el caso del segundo, al igual que con el envejecimiento por luz UV, el cambio cromático tiende ligeramente hacia el color verde.

Finalmente, las características cromáticas de los polímeros después de todos los ciclos de envejecimiento acelerado realizados sucesivamente quedan reflejadas en la Tabla 6.12, que expresa el altísimo amarilleamiento y gran pérdida de luminosidad que Loctite ha experimentado después de este envejecimiento. Araldit y Durasil han amarilleado ligeramente mientras que Vitralit y Desmodur/Viacryl han mantenido sus valores de coordenadas cromáticas.

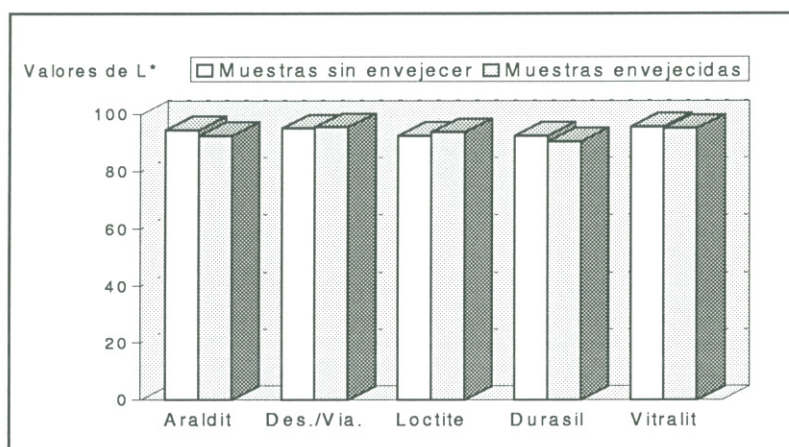


Figura 6.30.: Representación gráfica del valor L^* de las muestras de polímeros aplicados como agentes protectores sobre vidrio, antes y después de ser sometidos a envejecimiento térmico.

Polímero	Factores de envejecimiento que producen mayor cambio de color
Araldit	agentes contaminantes
Desm./Viac.	-
Loctite	agentes contaminantes
Durasil	luz UV y agentes contaminantes
Vitralit	-

Tabla 6.8.: Factores de envejecimiento que producen mayor cambio cromático en polímeros aplicados en forma de película fina sobre vidrio.

Como se deduce de las tablas 6.9, 6.10 y 6.11, de todos los polímeros examinados aplicados como películas protectoras sobre vidrio, Loctite nuevamente es el más afectado por la acción de agentes contaminantes, sin embargo parece que aplicado como película fina resiste mejor la acción de cambios de temperatura y humedad relativa. Durasil se ve más afectado por el efecto de la luz UV y agentes contaminantes. Araldit sufre más modificaciones por la acción de los agentes contaminantes, en particular, pérdida de luminosidad. Vitralit, que antes del proceso de envejecimiento acelerado mostraba un cierto tono amarillento, se mantiene estable en todos los casos. Finalmente Desmodur/Viacryl es de nuevo el más estable de todos ya que ningún envejecimiento le ha afectado en gran medida.

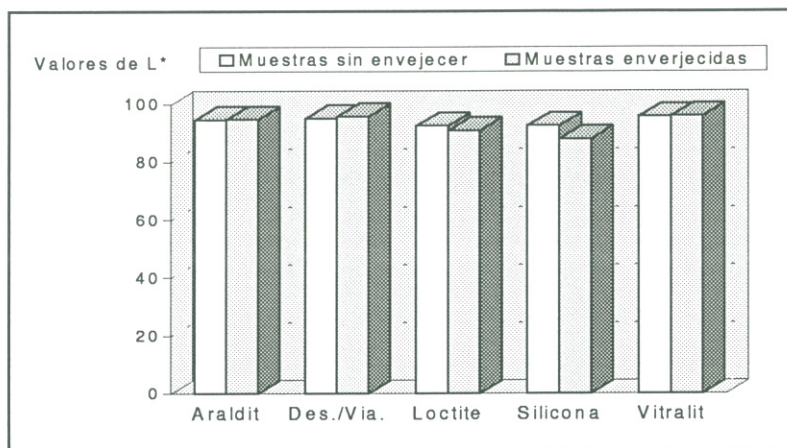


Figura 6.31.: Representación gráfica del valor L^* de las muestras de polímeros aplicados como agentes protectores sobre vidrio, antes y después de ser sometidos a envejecimiento con luz UV.

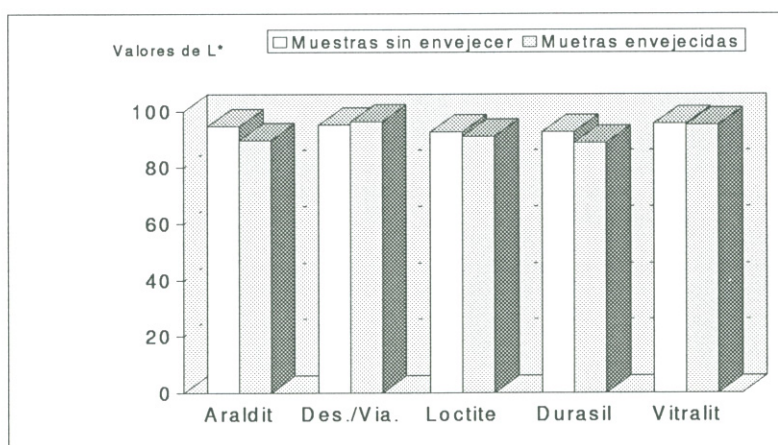


Figura 6.32.: Representación gráfica del valor L^* de las muestras de polímeros aplicados como agentes protectores sobre vidrio, antes y después de ser sometidos a envejecimiento en cámara de agentes contaminantes.

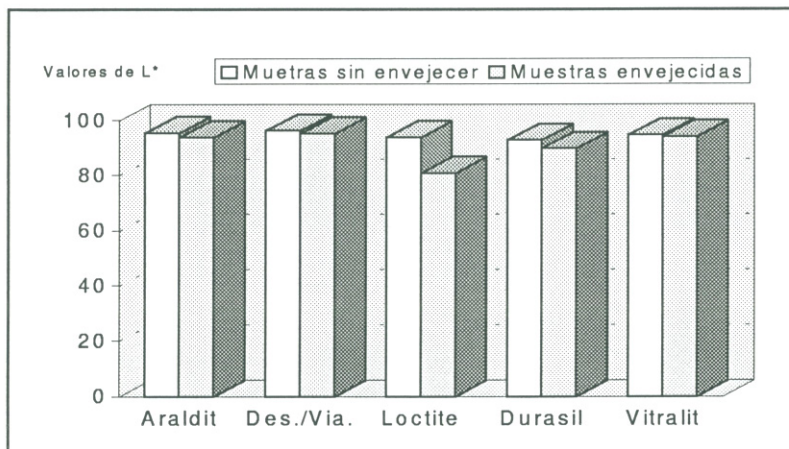


Figura 6.33.: Representación gráfica del valor L^* de las muestras de polímeros aplicados como agentes protectores sobre vidrio, antes y después de ser sometidos a envejecimiento combinado.

Polímero	Coordenadas iniciales				Coordenadas finales				Cambio de color						
	L^*		a^*		b^*		L^*		a^*		b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S			
Araldit	94.6	0.3	-0.06	0.05	3.15	0.15	0.9	0.12	3.7	0.3	0.3	-2.0	-0.27	0.8	2.2
Desmod./Viac.	95.08	0.18	-0.04	0.02	2.83	0.02	0.3	0.03	2.78	0.09	0.5	-0.08	-0.05	0.5	
Loctite	92.51	0.3	0.1	0.04	3.6	0.2	1.1	0.04	4.3	0.3	1.3	-0.31	1.0	1.7	
Durasil	92.5	0.4	0.02	0.06	3.26	0.16	0.14	0.09	3.89	0.15	-2.0	0.07	0.63	2.1	
Vitralit	95.7	0.3	-0.31	0.15	4.2	0.5	0.6	0.06	3.57	0.12	-0.5	-0.03	-0.6	0.8	

Tabla 6.9.: Valores de coordenadas cromáticas de polímeros aplicados en forma de película fina sobre vidrio antes y después de envejecimiento térmico.

Polímero	Coordenadas iniciales				Coordenadas finales				Cambio de color						
	L^*		a^*		b^*		L^*		a^*		b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S			
Araldit	94.6	0.3	-0.06	0.05	3.15	0.15	0.9	0.12	3.7	0.3	0.3	-2.0	-0.27	0.8	2.2
Desmod./Viac.	95.08	0.18	-0.04	0.02	2.83	0.02	0.3	0.03	2.78	0.09	0.5	-0.08	-0.05	0.5	
Loctite	92.5	0.3	0.1	0.04	3.6	0.22	1.8	0.04	6.8	0.8	-1.6	-0.71	3.2	3.6	
Durasil	92.5	0.4	0.02	0.06	3.26	0.16	0.14	0.09	3.89	0.15	-2.0	0.07	0.63	2.1	
Vitralit	95.6	0.2	-0.3	0.2	4.2	0.5	0.6	0.03	2.9	0.1	0.22	0.07	-1.3	1.3	

Tabla 6.10.: Valores de coordenadas cromáticas de polímeros aplicados en forma de película fina sobre vidrio antes y después de envejecimiento con luz UV.

Polímero	Coordenadas iniciales				Coordenadas finales				Cambio de color						
	L^*		a^*		b^*		L^*		a^*		b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S					
Araldit	94.6	0.3	-0.06	0.05	3.15	0.15	0.6	-0.13	0.1	3.5	0.6	-5.0	-0.19	0.3	5.0
Desmod./Viac.	95.08	0.18	-0.04	0.02	2.83	0.02	0.16	-0.14	0.01	2.63	0.04	1.11	-0.10	-0.20	1.13
Loctite	92.5	0.3	0.1	0.04	3.6	0.22	0.3	-1.68	0.10	14.2	0.8	-5.5	-0.78	10.6	10.9
Durasil	92.5	0.4	0.02	0.06	3.26	0.16	0.6	0.2	0.06	5.1	0.5	-3.9	0.18	1.8	4.3
Vitralit	95.7	0.3	-0.31	0.15	4.2	0.5	0.09	-0.35	0.02	4.08	0.09	-0.6	-0.66	-0.1	0.9

Tabla 6.11.: Valores de coordenadas cromáticas de polímeros aplicados en forma de película fina sobre vidrio antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

Polímero	Coordenadas iniciales				Coordenadas finales				Cambio de color							
	L^*		a^*		b^*		L^*		a^*		b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	
	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S	Promedio	S						
Araldit	95.5	0.8	-0.2	0.03	2.6	0.4	93.9	0.4	-0.26	0.06	3.6	0.3	-1.6	0.06	1.0	1.8
Desmod./Viac.	96.3	0.5	-0.09	0.04	2.66	0.18	95.2	0.9	-0.05	0.03	2.9	0.1	-1.0	0.04	0.3	1.1
Loctite	93.9	1.1	-0.02	0.04	3.29	0.19	80.9	2.1	0.53	0.12	43.9	1.8	-13.0	0.55	40.1	42.2
Durasil	92.8	1.8	-0.09	0.06	2.6	0.4	89.9	1.6	0.12	0.08	3.9	0.42	-3.0	0.21	1.3	3.2
Vitralit	94.7	0.9	-0.48	0.11	4.8	0.2	94.1	0.9	-0.15	0.04	3.57	0.15	-0.6	0.33	-1.2	1.4

Tabla 6.12.: Valores de coordenadas cromáticas de polímeros aplicados en forma de película fina sobre vidrio antes y después de envejecimiento combinado.

B) Resultados de Espectroscopía UV-Vis

Aplicación de los polímeros como adhesivos

Las probetas preparadas en forma de discos planos presentan porcentajes de transmitancia bajos, en coherencia con el espesor de las mismas (aproximadamente 2 mm).

En el caso de Araldit, el nivel de transmitancia en la región roja-amarilla del espectro es superior al de la verde-azulada, aunque en ésta última región también se observa una suave banda con máximo de 435 nm. Esto le confiere una tonalidad ligeramente amarillenta, resultado en buen acuerdo con los resultados obtenidos por colorimetría. (Ver Figs. C.1 a C.3 del Apéndice 3).

Desmodur/Viacryl tiene un porcentaje de transmitancia entre el 3% y el 1% antes de envejecer. El espectro de absorción presenta antes del envejecimiento un máximo a 380 nm aproximadamente, lo que se corresponde con la región azul-violeta. Esto le confiere una tonalidad más azulada que el resto de los adhesivos. Tras el envejecimiento se reduce la transmitancia en esta zona lo que indica el cambio cromático hacia el tono amarillo. También se ve afectado por el envejecimiento en cámara de agentes contaminantes. (Ver Figs. C.5 a C.7 del Apéndice 3).

Durasil presenta un nivel de transmitancia entre 2% y 10%. Se observa también un máximo a 400 nm., que se corresponde con la región azul-violeta, lo cual le confiere un tono azulado. Tras el envejecimiento, el nivel de transmitancia decrece considerablemente, lo que se traduce en un gran aumento de su opacidad. El envejecimiento que más le afecta es por luz UV, aunque en los tres tipos de envejecimiento se produce una total equiparación de la transmitancia en la región visible. (Ver Figs. C.9 a C.11 del Apéndice 3).

Loctite presenta un nivel de transmitancia entre el 15% y el 20%, por lo que inicialmente tiene un aspecto muy transparente. El nivel de transmitancia es mayor en la región rojo-amarilla, de ahí su tono amarillento. Los tres tipos de envejecimiento acelerado producen una disminución en torno al 5% de transmitancia. (Ver Figs. C.13 a C.15 del Apéndice 3).

Vitralit tiene un porcentaje de transmitancia en torno al 10% y 20%. El nivel de transmitancia es ligeramente superior en la zona roja-amarilla. En este caso el envejecimiento térmico es el que más afecta al adhesivo, con una disminución del 10%. Cabe señalar el aumento de la transmitancia en la región violeta tras el envejecimiento con luz UV, que sugiere que en este caso, el tratamiento por radiación UV ha continuado el proceso de polimerización del adhesivo. (Ver Figs. C.17 a C.19 del Apéndice 3).

Las muestras sometidas sucesivamente a todos los ciclos de envejecimiento presentaron características idénticas a las descritas. (Ver Figs. C.4, C.8, C.12, C.16 y C.20 del Apéndice 3).

Aplicación de los polímeros como agentes protectores o cubrientes

En el caso de Araldit, es de destacar que el envejecimiento por luz UV y SO₂ afecta considerablemente al adhesivo, reduciendo en torno al 60% el nivel de transmitancia. El envejecimiento térmico unicamente produce la desaparición de la banda entre 300 y 450 nm. (Ver Figs. C.21 a C.23 del Apéndice 3).

Con respecto a Desmodur/Viacryl ninguno de los tres envejecimientos produce modificaciones significativas en los niveles de transmitancia en ninguna de las regiones visibles. (Ver Figs. C.25 a C.27 del Apéndice 3).

Los resultados obtenidos en las muestras de Silicona son menos relevantes dada la naturaleza del adhesivo. Las muestras presentaban una superficie rugosa y espesor variable. No obstante, en los tres tipos de envejecimiento se observa una reducción en el nivel de transmitancia en la región UV. (Ver Figs. C.29 a C.31 del Apéndice 3).

Loctite presenta una ligera disminución en el nivel de transmitancia (en torno al 10%). El envejecimiento con SO₂ produce una clara reducción en la transmitancia en la región azul-violeta. (Ver Figs. C.33 a C.35 del Apéndice 3).

Vitralit se mantiene bastante estable después de cada uno de los tres envejecimientos. No se dan cambios significativos en ninguna de las regiones visibles. (Ver Figs. C.37 a C.39 del Apéndice 3).

La tendencia observada en las muestras sometidas sucesivamente a los tres tipos de envejecimiento es similar a la observada en las muestras envejecidas unicamente por un método. (Ver Figs. C.24, C.28, C.32, C.36 y C.40 del Apéndice 3).

C) Resultados de FT-IR

En la tabla 6.13 se pueden ver esquemáticamente los principales resultados obtenidos con esta técnica.

6. Adhesión de fragmentos

Cuatro de los polímeros estudiados Araldit, Vitralit, Loctite y Desmodur/Viacryl muestran un incremento de la intensidad en las bandas anchas a $3600-3400\text{ cm}^{-1}$ y $3400-3200\text{ cm}^{-1}$, causado por la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilos en la resina epoxy Araldit, en el cianocrilato Vitralit y en el poliisocianato Desmodur/Viacryl, así como a la vibraciones de tensión en los grupos OH- y O-NH- en el caso del uretandemetacrilato Loctite. Este comportamiento se repite en todos los casos de envejecimiento acelerado.

El espectro IR de Araldit y Desmodur/Viacryl muestra un incremento significativo en la intensidad de las bandas entre $2966-2946\text{ cm}^{-1}$ y $2867-2853\text{ cm}^{-1}$ debido a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos CH_2- y $-\text{CH}_3$. También tiene lugar un ligero incremento en la intensidad, aunque más moderado en el caso de Vitralit.

En el caso de Araldit, una banda a 2853 cm^{-1} también podría ser asociada a la vibraciones de estiramiento de los grupos $-\text{O}-\text{CH}_2-$ que están presente en en los componentes bisfenol A. Este comportamiento se repite también en todos los casos de envejecimiento acelerado y, es más, no hay apreciables diferencias entre ellos. En los espectros IR obtenidos de las muestras de Araldit antes del invejecimiento, se observa una banda débil entre 3050 and 3000 cm^{-1} , la cual no modifica su intensidad después del envejecimiento. Esta banda se asocia a la vibración de estiramiento de los grupos $=\text{C}-\text{H}$ en los anillos aromáticos presentes en los componentes bisfenol A.

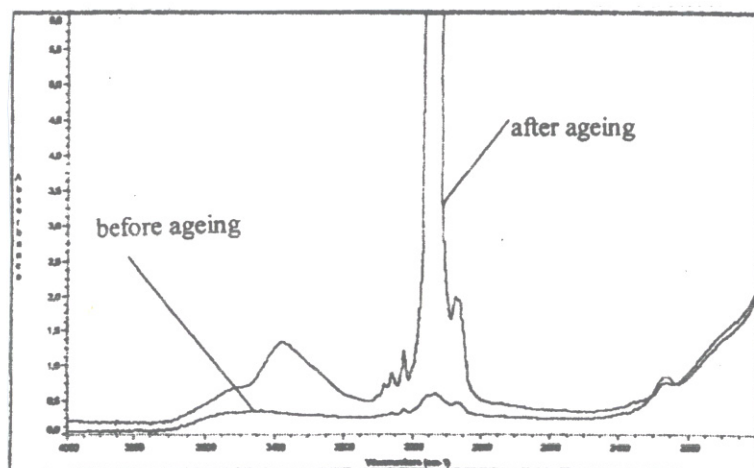


Figura 6.34.: Espectro IR de una muestra de Desmodur N75/Viacryl SM564/65 preparada en forma de película protectora sobre vidrio. Las líneas corresponden a las medidas tomadas antes y después de envejecimiento por luz UV.

Desmodur/Viacryl muestra una considerable disminución en una banda débil a 2280 cm^{-1} asociada a las vibraciones de estiramiento de los grupos -N=C=O . Este comportamiento parece ser más evidente después del envejecimiento por luz UV, como muestra la Fig. 6.34. Esto sugiere que el proceso de envejecimiento acelerado, y en particular la acción de la luz UV, actúa intensamente destruyendo los grupos -N=C=O existentes en la estructura de este polímero ($\text{OCN} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NCO}$). También es significativo el incremento tres bandas características a 3010 , 3033 and 3087 cm^{-1} . Estas bandas podrían asociarse al acoplamiento de las vibraciones de estiramiento de las uniones C=C-H ($\nu \approx 3030\text{cm}^{-1}$) y $\text{C} = \text{CH}_2$ ($\nu \approx 3010\text{cm}^{-1}$ y $\nu \approx 3080\text{cm}^{-1}$). Del mismo modo, después del envejecimiento Loctite muestra una reducción en una banda débil a 2280 cm^{-1} , y en particular, después del envejecimiento con luz UV. Esto sugiere que también en este caso se produciría una alteración de los grupos -N=C=O presentes en este polímero.

Los valores de transmitancia obtenidos en las muestras preparadas como películas finas sobre vidrio son más altos que aquellos obtenidos de las muestras preparadas en forma de discos planos, debido principalmente a la delgadez de las películas aplicadas sobre vidrio. De todos modos, esta preparación de la muestra aplicando el polímero en forma de película fina sobre vidrio limita el estudio de los espectros IR a la zona comprendida entre 2000 and 4000 cm^{-1} , ya que el vidrio absorbe la radiación IR por debajo de 2000 cm^{-1} ha sido llevado a cabo en las muestras preparadas como discos de KBr.

Araldit presenta una banda débil a 1730 cm^{-1} , asociada con las vibraciones de estiramiento de los grupos C=O . Presenta también una aguda banda a 1610 cm^{-1} , probablemente asociada a las frecuencias de deformación de las uniones O-H . De la misma forma, se detecta el incremento de una banda a 1731 cm^{-1} después del envejecimiento térmico y por luz UV -lo que muestra concordancia con datos obtenidos en la bibliografía [123]- y por el contrario la casi total desaparición de una banda a 1731 cm^{-1} después del envejecimiento cíclico en cámara de gases contaminantes SO_2 . Este hecho demuestra la acción que el gas produce sobre este grupo químico en el polímero. En la región de huellas aparecen bandas agudas e intensas a 1510 , 1462 , 1250 , 1100 , 1052 y 832 cm^{-1} . Todas estas bandas mantienen sus intensidades después de los diferentes envejecimientos acelerados, aunque se puede observar un ensanchamiento de las mismas después del envejecimiento térmico. Finalmente, el envejecimiento térmico y el cíclico con agentes contaminantes producen una modificación significativa en la intensidad de las bandas a 720 and 699 cm^{-1} , que puede ser asociada a frecuencias de deformación de las uniones C-H en las cadenas del polímero.

Vitralit presenta una banda característica a 1732 cm^{-1} debida a las vibraciones de estiramiento de carbonilos asociados a grupos éster en el polímero. En la región de huella aparecen bandas agudas e intensas a 1454 , 1378 , 1253 , 1167 , 1074 cm^{-1} que

mantienen sus intensidades en cada uno de los diferentes envejecimientos, aunque se puede observar un ensanchamiento de todas las bandas después de los mismos. Se pueden observar también modificaciones significativas en la intensidad de las bandas a 840, 753 y 699 cm^{-1} después del envejecimiento, que pueden ser asociadas a frecuencias de deformación de las uniones C-H en las cadenas del polímero.

Loctite y Desmodur/Viacryl presentan similares grupos de espectros IR. En la región de huella aparecen bandas agudas e intensas a 1520, 1445, 1328, 1245, 1159 y 1030 cm^{-1} , que mantienen sus valores de intensidad en cada uno de los envejecimientos acelerados. También se debe añadir la considerable reducción en la intensidad de una banda a 830 cm^{-1} .

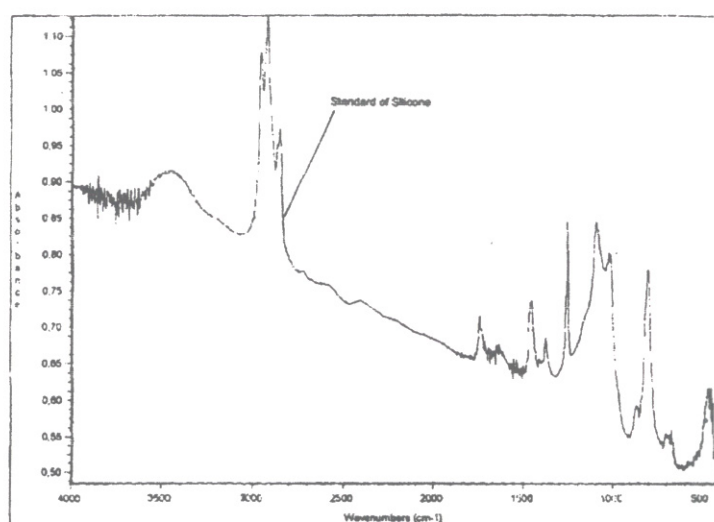


Figura 6.35.: Espectro IR del disco de KBr de Durasil W 15. La línea corresponde a la medida obtenida de la muestra antes del envejecimiento.

En la figura 6.35 se muestra el espectro IR de la silicona Durasil obtenido antes del envejecimiento que presenta. Se puede observar en la región de huella unas bandas características bastante intensas a 1100 y 1000 cm^{-1} asociadas con las frecuencias de estiramiento de las uniones Si-O. También se observa la aguda banda a 800 cm^{-1} de la unión Si-C y otra a 699 cm^{-1} que puede ser asociada con frecuencias de deformación de las uniones C-H en las cadenas del polímero. Con respecto a este polímero, también señalaremos un ensanchamiento en las bandas a 1100 and 1000 cm^{-1} y la aparición de una banda débil que se superpone a las otras nombradas anteriormente, haciendo más compleja la interpretación del espectro en esta zona (Ver Fig. 6.36). Este comportamiento tiene lugar después del envejecimiento térmico y cíclico en cámara de agentes contaminantes. Estos dos envejecimientos también un apreciable incremento de la banda a 699 cm^{-1} .

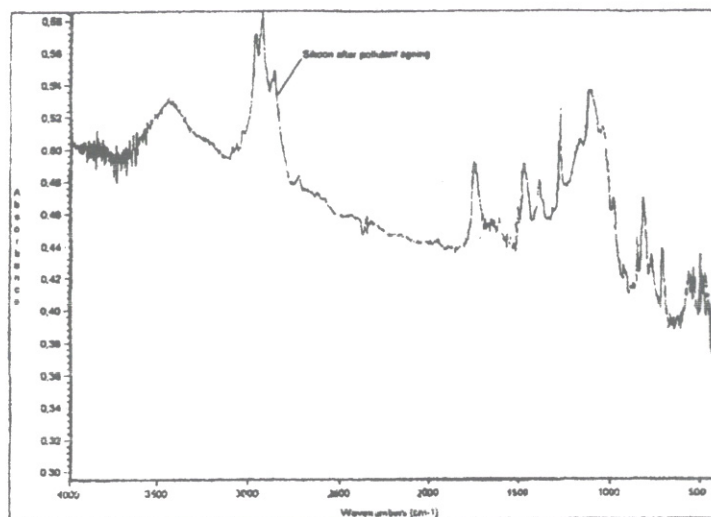


Figura 6.36.: Espectro IR del disco de KBr de Durasil W 15. La línea corresponde a la medida obtenida de una muestra después del envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes con SO_2 .

Resumiendo los resultados obtenidos por FT-IR, diremos que el envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes con SO_2 y el envejecimiento por luz UV parecen ser los dos métodos de envejecimiento que producen una mayor alteración en los polímeros estudiados. Sobre todo el primero produce modificaciones en la intensidad de las bandas entre 3000 y 2850 cm^{-1} . Las bandas que están por debajo de 900 cm^{-1} pueden ser asociadas con frecuencias de vibración de las uniones -C-H , lo que podría sugerir que se ha producido una modificación en la estructura de la cadena o cadenas laterales de los polímeros. También es importante señalar la reducción de la banda de los grupos carbonilos en el caso Aradit sometido a envejecimiento cíclico por SO_2 , así como el ensanchamiento y complicación del perfil de la banda a $1100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ asociada a frecuencias Si-O en el caso de la silicona Durasil. Es también significativa la reducción de una banda débil a 2280 cm^{-1} en Desmodur/Viacryl y en Loctite 350 después de envejecimiento por luz UV. Esto sería indicativo de un claro efecto de alteración de los grupos -N=C=O presentes en estos polímeros bajo la acción de la luz UV.

6. Adhesión de fragmentos

Nombre del polímero	Principales bandas de absorción IR identificadas (cm^{-1})		
	Envejecimiento térmico	Envejecimiento por luz UV	Envejecimiento en cámara de gases contaminantes (SO_2)
Araldit XW396/XW397	Bandas que incrementan su intensidad: ν O-H (3400 cm^{-1}), ν CH ₂ -, -CH ₃ , -O-CH ₂ - (2966, 2853 cm^{-1}), δ C-H (720, 699 cm^{-1}), ν C=O (1731 cm^{-1}) Bandas que no cambian su intensidad: ν C-H (3051 cm^{-1})	Bandas que incrementan su intensidad: ν O-H (3400 cm^{-1}), ν CH ₂ -, -CH ₃ , -O-CH ₂ - (2966, 2853 cm^{-1}), δ C-H (720, 699 cm^{-1}), ν C=O (1731 cm^{-1}) Bandas que no cambian su intensidad: ν C-H (3051 cm^{-1})	Bandas que incrementan su intensidad: ν O-H (3400 cm^{-1}), ν CH ₂ -, -CH ₃ , -O-CH ₂ - (2966, 2853 cm^{-1}) Bandas que disminuyen su intensidad: ν C=O (1731 cm^{-1}), δ C-H (720, 699 cm^{-1})
Vitralit 7256	Bandas que incrementan su intensidad: ν O-H (3500, 3350 cm^{-1}), ν CH ₂ -, -CH ₃ (2948, 2865 cm^{-1}), δ C-H (840 cm^{-1}) Bandas que disminuyen su intensidad: δ C-H (753, 699 cm^{-1})	Bandas que incrementan su intensidad: ν O-H (3500, 3350 cm^{-1}), ν CH ₂ -, -CH ₃ (2948, 2865 cm^{-1}), δ C-H (840, 753, 699 cm^{-1})	Bandas que incrementan su intensidad: ν O-H (3500, 3350 cm^{-1}), ν CH ₂ -, -CH ₃ (2948, 2865 cm^{-1}) Bandas que disminuyen su intensidad: δ C-H (840 cm^{-1})
Loctite 350	Bandas que incrementan su intensidad: ν -CO-NH- (3500 cm^{-1}), ν O-H (3450, 3300 cm^{-1}) Bandas que disminuyen su intensidad: ν -N=C=O (2280 cm^{-1}) δ C-H (830 cm^{-1})	Bandas que incrementan su intensidad: ν -CO-NH- (3500 cm^{-1}), ν O-H (3450, 3300 cm^{-1}) Bandas que disminuyen su intensidad: ν -N=C=O (2280 cm^{-1}) δ C-H (830 cm^{-1})	Bandas que incrementan su intensidad: ν -CO-NH- (3500 cm^{-1}), ν O-H (3450, 3300 cm^{-1}) Bandas que disminuyen su intensidad: ν -N=C=O (2280 cm^{-1}) δ C-H (830 cm^{-1})
Desmodur N 75/ Viacryl SM 564/65	Bandas que incrementan su intensidad: ν O-H (3600, 3375 cm^{-1}), ν CH ₂ -, -CH ₃ (2946, 2867 cm^{-1}), ν =C-H _{metileno} (3043, 3055, 3087 cm^{-1}) Bandas que disminuyen su intensidad: ν -N=C=O (2280 cm^{-1}) δ C-H (830 cm^{-1})	Bandas que incrementan su intensidad: ν O-H (3600, 3375 cm^{-1}), ν CH ₂ -, -CH ₃ (2946, 2867 cm^{-1}), ν =C-H _{metileno} (3043, 3055, 3087 cm^{-1}) Bandas que disminuyen su intensidad: ν -N=C=O (2280 cm^{-1}) δ C-H (830 cm^{-1})	Bandas que incrementan su intensidad: ν O-H (3600, 3375 cm^{-1}), ν CH ₂ -, -CH ₃ (2946, 2867 cm^{-1}), ν =C-H _{metileno} (3043, 3055, 3087 cm^{-1}) Bandas que disminuyen su intensidad: ν -N=C=O (2280 cm^{-1}) δ C-H (830 cm^{-1})
Silicona Durasil	Bandas que aparecen: bandas anchas y débiles que se superponen con ν Si-O (1100, 1000 cm^{-1}) Bandas que incrementan su intensidad: δ C-H (699 cm^{-1})	Bandas que incrementan su intensidad: pequeño incremento de δ C-H (699 cm^{-1})	Bandas que aparecen: bandas anchas y débiles que se superponen con ν Si-O (1100, 1000 cm^{-1}) Bandas que incrementan su intensidad: δ C-H (699 cm^{-1})

Tabla 6.13.: Principales bandas de absorción IR identificadas en los polímeros antes y después de envejecimiento acelerado.

D) Comparación de resultados

- La comparación de los espectros IR de los adhesivos antes y después del envejecimiento acelerado permite deducir que el envejecimiento térmico y el cíclico en cámara de agentes contaminantes con SO_2 son los dos métodos de envejecimiento más efectivos, provocando una gran disminución del % de los valores de transmitancia en la región IR y visible.
- Araldit se ve más afectado por el envejecimiento térmico. Muestra un incremento en las bandas de absorción a 840, 753 y 699 cm^{-1} en la región IR.
- Desmodur/Viacryl reduce su luminosidad de manera apreciable y amarillea ligeramente después del envejecimiento con agentes contaminantes. Por otra parte, es observado una notable reducción de una banda débil a 2270-2280 cm^{-1} asociada a grupos C=N en la IR region.
- De los polímeros aplicados como adhesivos, Loctite es el que da mayores muestras de alteración en la región visible, siendo los factores que más le afectan los cambios de humedad relativa y temperatura. El envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes con SO_2 es significativamente visible en este polímero como muestra el incremento en las bandas de absorción a 840 and 709 cm^{-1} .
- Durasil es especialmente sensible a la luz UV, debido a la pérdida de luminosidad y al incremento de su componente b^* . También se puede observar un gran incremento del % de sus valores de transmitancia en la región amarillo-naranja-roja del espectro. El envejecimiento térmico y cíclico en cámara de agentes contaminantes produce una reducción de la intensidad de las vibraciones de estiramiento de los grupos Si-O en el caso de Durasil a 1200-1000 cm^{-1} .
- El adhesivo acrílico Vitralit es especialmente sensible a la acción de luz UV, tanto por su pérdida de luminosidad como por el incremento de su componente b^* . Se puede observar un gran incremento del % de sus valores de transmitancia en la región amarillo-naranja-roja del espectro, lo que explicaría el amarilleamiento que esta clase de adhesivos muestran después de este específico envejecimiento. El envejecimiento térmico es también significantemente visible en Vitralit como muestra el incremento de las bandas de absorción a 835 y 704 cm^{-1} , así como la disminución de la banda de estiramiento de C=O a 1732 cm^{-1} .

6.5.2. Ensayo de reversibilidad química

La tabla 6.14 indica las mediciones realizadas utilizando la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier. Las X en la tabla 6.14 indican las condiciones en las que fueron obtenidos los espectros de absorción IR para cada una de las diferentes muestras preparadas. Como se puede observar, los cuatro tipos de probetas fueron monitorizadas en los diferentes momentos del ensayo: antes de ser corroídas en solución acuosa, tras el proceso de corrosión, después de aplicar el adhesivo, después del envejecimiento acelerado en cámara climática y, por último, después de eliminar el adhesivo químicamente. Las muestras también fueron examinadas en cada etapa mediante microscopio óptico. Dicho examen aporta información acerca de la morfología del proceso de corrosión y de la posterior fijación del adhesivo sobre el sustrato, y corrobora su total o parcial eliminación tras el ensayo de reversibilidad.

Probetas (Referencia)	Antes del proceso de corrosión	Después del proceso de corrosión	Después de aplicación del adhesivo	Después de envejecimiento acelerado	Después de eliminación del adhesivo
Sin corrosión (N)	X		X		X
Sin corrosión + Envejecimiento (NE)	X		X	X	X
Con corrosión (C)	X	X	X		X
Con corrosión + Envejecimiento (CE)	X	X	X	X	X

Tabla 6.14.: Recapitulación de las medidas realizadas por medio de Espectroscopía IR durante los diferentes etapas del ensayo en los diferentes tipos de probetas.

A) Investigación de las muestras antes de retirar la película de adhesivo

- *Muestras no sometidas a envejecimiento acelerado.*

En esta etapa se centró la atención del estudio en examinar las propiedades de adhesión de los polímeros, su aspecto y su posible reacción con el sustrato.

También se han considerado las diferencias existentes entre probetas corroídas previamente y aquellas que no lo han sido. Araldit y Desmodur/Viacryl presentan buenas propiedades de adhesión cuando son aplicados sobre las probetas (ver Fig. A.1 a A.4 en el Apéndice 1). En ambos casos la superficie es lisa y la capa de adhesivo es fina y transparente, sobre todo en el caso del segundo. Por el contrario, las muestras preparadas con Durasil y Loctite no presentan tan buen aspecto visual (ver Fig. A.5 y A.6 en el Apéndice 1). Durasil permanece bastante transparentes después del secado, su baja fluidez es responsable de la formación de una capa gruesa y rugosa. Loctite tampoco proporciona un buen resultado: después de dos horas bajo el efecto de luz UV (necesaria para su secado) el film no ha solidificado completamente, y la superficie permanece "pegajosa". Durante el curado se produce una migración del adhesivo desde las zonas periféricas de vidrio hacia la parte central, creando un efecto de superficie irregular e inhomogénea, con aparición de lagunas sin adhesivo, totalmente indeseable en restauración. (Ver Fig. A.7 a A.12 en el Apéndice 1).

- *Muestras sometidas a envejecimiento acelerado.*

Después del envejecimiento en cámara climática, Desmodur/Viacryl y Durasil han permanecido casi inalterables. El color es prácticamente el mismo que antes del envejecimiento. Contrariamente, las películas de adhesivo preparadas con Araldit se han desprendido totalmente del sustrato, dejando al mismo sin protección. Loctite ha presentado un elevado amarilleamiento después del envejecimiento, en particular en el caso de las probetas corroídas previamente en solución acuosa. (Ver Fig. A.13 a A.24 en el Apéndice 1).

B) Investigación de las muestras después de realizar el ensayo de reversibilidad

- *Muestras no sometidas a envejecimiento acelerado.*

- *Araldit XW396/397*: La reversibilidad de este adhesivo en acetona y tolueno es total en el caso de las probetas corroídas previamente. En el caso de ambos disolventes, la efectividad es la misma. El cloruro de metileno es menos efectivo y necesita más tiempo de aplicación para "reblandecer" la película de adhesivo. En las figuras B.36, B.37 y B.38 del Apéndice 2 se observa como el espectro IR correspondiente a la probeta antes de aplicar el adhesivo es prácticamente igual al correspondiente a la probeta después

de eliminar el adhesivo. Esto muestra la alta "reversibilidad" de este adhesivo.

Los espectros IR que muestran las figuras B.39, B.40 y B.41 del Apéndice 2, muestran que la intensidad de la banda correspondiente a los grupos OH ($3300-3500\text{ cm}^{-1}$) se ha reducido después de la eliminación del adhesivo. Este efecto es aun más evidente cuando se utiliza acetona o tolueno. Este hecho es indicativo de que se podría haber producido una ligera interacción entre el disolvente y la capa de corrosión del vidrio.

- *Desmodur N75/Viacryl SM564/65*: Este adhesivo es totalmente reversible con todos los disolventes ensayados. En probeta no corroídas, la solubilidad es muy alta y los disolventes actúan sin que sea necesario realizar ninguna clase de acción mecánica con el hisopo. Los espectros de absorción IR (ver Figs. B.42 a B.47 de Apéndice 2) muestran una banda de absorción a 2270 cm^{-1} que aparece solamente en las muestras corroídas.

- *Durasil W15*: Este adhesivo presenta baja solubilidad tanto en muestras corroídas como en muestras no corroídas. En acetona y cloruro de metileno es totalmente insoluble. La solubilización sólo es parcialmente posible utilizando tolueno, además es necesario aplicar simultáneamente una acción mecánica. (Ver Figs. B.48 a B.53 del Apéndice 2).

- *Loctite 350*: El disolvente que da mejor resultado con este adhesivo es cloruro de metileno. Con acetona es también posible su eliminación, pero hace falta aplicar una acción mecánica durante cierto tiempo. (Ver Figs. B.54 a B.59 del Apéndice 2).

La siguiente tabla muestra a modo de resumen los resultados del ensayo de solubilidad en probetas que no han sido envejecidas previamente.

Probetas (Referencia)	acetona	tolueno	cloruro de metileno
Araldit (AN)	S	S	PS
Araldit(AC)	S	BS	S
Loctite (LN)	PS	BS	PS
Loctite (LC)	PS	BS	MS
Desmodur/Via. (DN)	S	S	S
Desmodur/Via. (DC)	MS	MS	MS
Durasil (SN)	I	BS	I
Durasil (SC)	I	BS	I

Tabla 6.15.: Tabla de solubilidad de los adhesivos ensayados en probetas no envejecidas artificialmente, donde:(-N)=Probetas sin corrosión;(-C)=Probetas corroídas previamente; S=Totalmente soluble; MS=Muy soluble; BS=Baja solubilidad; I=Insoluble; P=Parcialmente soluble.

- *Muestras sometidas a envejecimiento acelerado.*

- *Araldit XW396/397*: Después del ensayo de envejecimiento acelerado por luz UV, las películas de Araldit presentan un alto amarilleamiento, y después de envejecimiento en cámara de gases contaminantes, el adhesivo se ha desprendido totalmente del sustrato. Por esta razón las probetas de vidrio se quedan desprotegidas ante el ataque de agentes externos y sufren un proceso de corrosión. Esto sucede tanto en probetas corroídas previamente o no.

El ensayo de reversibilidad química no se llevó a cabo en este caso dado ya que el adhesivo ya se había desprendido previamente del vidrio.

- *Desmodur N75/Viacryl SM564/65*: El grado de solubilidad en este caso sigue siendo excelente. El adhesivo puede ser eliminado con todos los disolventes ensayados, aunque en el caso de tolueno, permanecen algunos restos locales de adhesivo (ver Figs. B.67 y B.70 del Apéndice 2), tanto en probetas corroídas como no corroídas. El espectro IR muestra una banda característica a 2270 cm^{-1} al igual que en las muestras sin envejecer.
- *Durasil W15*: La reversibilidad es parcial, pero mejor que en las probetas sin envejecimiento acelerado. Así se puede deducir que el envejecimiento de este adhesivo tiene un efecto directo en su grado de reversibilidad. (Ver Figs. B.72 a B.77 del Apéndice 2).

- *Loctite 350*: La solubilidad en este caso es mucho menor en probetas sin envejecer: el envejecimiento del adhesivo lo hace más difícil de eliminar. Sólo con cloruro de metileno puede ser disuelto parcialmente, pero siempre permanecen restos del mismo. El peor resultado en este ensayo de reversibilidad se obtiene con tolueno. (Ver Figs. B.78 a B.83 del Apéndice 2).

La tabla 6.16 muestra a modo de resumen los resultados del ensayo de solubilidad en probetas que han sido envejecidas previamente.

Probetas (Referencia)	acetona	tolueno	cloruro de metileno
Araldit (ANE)	-	-	-
Araldit(ACE)	-	-	-
Loctite (LNE)	PS	BS	S
Loctite (LCE)	PS	BS	PS
Desmodur/Via. (DNE)	MS	S	MS
Desmodur/Via. (DCE)	MS	S	MS
Durasil (SNE)	PS	S	PS
Durasil (SCE)	S	S	S

Tabla 6.16.: Tabla de solubilidad de los adhesivos ensayados en probetas envejecidas artificialmente, donde: (-NE)=Probetas sin corrosión; (-CE)=Probetas corroídas previamente; S=Totalmente soluble; MS=Muy soluble; BS=Baja solubilidad; I=Insoluble ; P=Parcialmente soluble.

6.5.3. Ensayo de reversibilidad mecánica

En general, se puede afirmar que la eliminación mecánica del adhesivo es más difícil cuanto más corrosión presenta el sustrato, ya que el adhesivo penetra parcialmente en la capa de corrosión del vidrio. La reversibilidad mecánica decrece en el siguiente orden: Durasil \gg Desmodur/Viacryl \gg Araldit \geq Loctite. Durasil es el adhesivo más reversible mecánicamente. Desmodur/Viacryl puede ser eliminado también con relativa facilidad, sin embargo, Araldit y Loctite son prácticamente irreversibles mecánicamente. Este último es el menos reversible de todos los adhesivos estudiados. Si bien, en el caso de probetas con un alto grado de corrosión, es decir, aquellas corroídas previamente en una solución acuosa de (FeCl_3) al 0.1% en agua destilada ($\Delta E=1.4$) sólo Durasil es parcialmente reversible. Es importante puntualizar también que estas probetas no han sido envejecidas en cámara climática, por tanto es de suponer que el envejecimiento de los adhesivos también afectaría la

reversibilidad mecánica de los mismos.

La tabla 6.17 sintetiza los resultados expuestos anteriormente.

Probetas	Loctite 350	Araldit XW396/397	Durasil	Desmodur N75/Viacryl
Sin corrosión	B	Ac	A	Ac
Corrosión Tipo I	B	B-Ac	A	Ac
Corrosión Tipo II	B	B	A	B

Tabla 6.17.: Reversibilidad mecánica de los adhesivos ensayados, donde: B=Baja reversibilidad; Ac= Reversibilidad aceptable; A=Reversibilidad alta; Corrosión Tipo I= Muestras corroídas en solución acuosa de MnSO_4 al 10 % ($\Delta E=1$); Corrosión Tipo II= Muestras corroídas en solución acuosa de FeCl_3 al 0.1 % ($\Delta E=1.4$).

6.5.4. Ensayo de adhesión

La evaluación de la adherencia se realiza frecuentemente estudiando la fuerza para retirar una fina capa de polímero de un substrato rígido [49]. Otros estudios acometen el análisis del módulo elástico en ensayos de tracción y del estudio de la fractura de un material compuesto de matriz polimérica y relleno de microesferas de vidrio. Los resultados mostrados en medidas mecánicas. muestran un incremento de módulo elástico con el porcentaje de relleno dependiente de la adhesividad entre la matriz y el relleno [65]. Si los módulos elásticos de la matriz y el relleno tienen valores similares, la variación del módulo elástico será de difícil apreciación. No sucede lo mismo con la matriz en estado goma y rellena de partículas rígidas. En este estado, la diferencia entre el módulo elástico del polímero y del relleno es grande y la acción de refuerzo del relleno es considerable [49].

La posibilidad de medir el módulo elástico en medidas mecánicas alternativas a temperaturas superiores a la transición vítrea debe permitirnos visualizar la acción de refuerzo debida a la presencia de microesferas de vidrio dispersas en el interior del polímero. Esta acción de refuerzo depende, entre otros factores, de la adhesividad entre el polímero y las microesferas. Una pérdida de adhesividad importante debe llevar consigo un descenso en el valor del módulo elástico a temperaturas superiores a la transición vítrea.

La existencia o no de una respuesta mecánica de un polímero a temperaturas superiores a la transición vítrea, depende de la capacidad que tengan las moléculas de este polímero de "enredarse" unas con otras o a la existencia de puntos de entrecruzamiento entre las distintas moléculas del polímero. En el caso de polímeros que tras pasar la transición vítrea fluyen sin dar respuesta mecánica, la presencia de un material de relleno que muestre adhesividad con el polímero, puede dar lugar en esos "puntos de enlace" necesarios para dar consistencia al material. De darse este fenómeno, debe ser visible en medidas mecánicas alternativas y dado que su existencia depende de la adhesividad entre polímero y muestra, puede servir asimismo para caracterizar cambios de adhesividad tras distintos tratamientos.

Una vez hechas estas aclaraciones, a continuación se sintetizan los principales resultados del ensayo de adhesión en los adhesivos objeto de estudio.

Araldit XW396/397

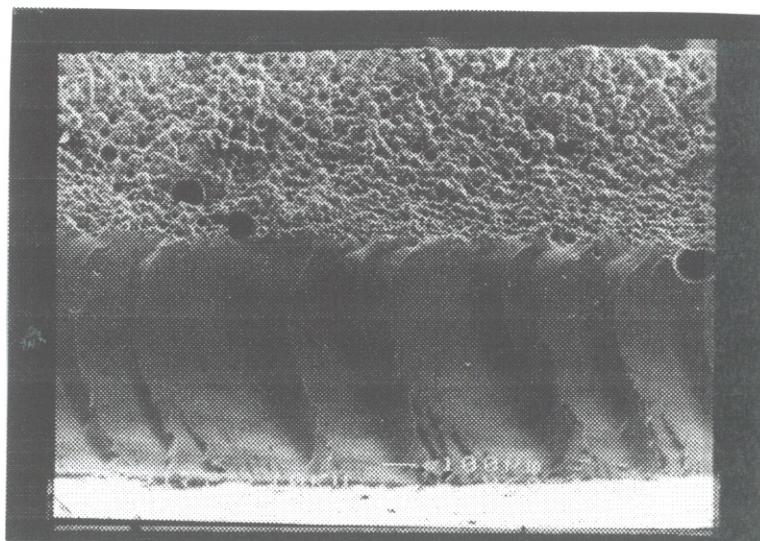


Figura 6.37.: Imagen en electrones secundarios mostrando la estructura que presenta la mezcla de Araldit al 40% con microesferas de vidrio (X60; 10kV).

- Morfología de las muestras.

Las muestras preparadas muestran una distribución no uniforme de microesferas de vidrio, producto del proceso de preparación de las muestras. Por consiguiente, en todas las muestras preparadas encontramos dos fases perfectamente diferenciadas y situadas en dos capas paralelas a la superficie de las mismas: una capa es Araldit puro y la otra una mezcla de Araldit con un 80% (aproximadamente)

en volumen de microesferas. La Figura 6.37 muestra la sección vista por SEM para la muestra de Araldit con un 40% de microesferas. La existencia de burbujas en la capa de mezcla está relacionada con el proceso de preparación de las muestras. Dado que el Araldit se ha formado ocupando el espacio libre entre las microesferas, estas forman un entramado continuo, lo que nos impide evaluar la dependencia de la respuesta mecánica con el porcentaje de microesferas en la muestra.

La adherencia del polímero al vidrio se puede conocer cualitativamente en función de la imagen del contorno de las microesferas que se obtiene en la fractura: si el polímero tiende a cubrir la muestra, esto supone que la adherencia es buena; si por el contrario la bola parece suelta o el contorno muestra una imagen convexa, podemos deducir la existencia de una peor adhesión [113].

En el caso del Araldit, las imágenes obtenidas tras el proceso de envejecimiento acelerado no difieren de manera significativa con las obtenidas antes del mismo (ver Figs.6.38 y 6.39).

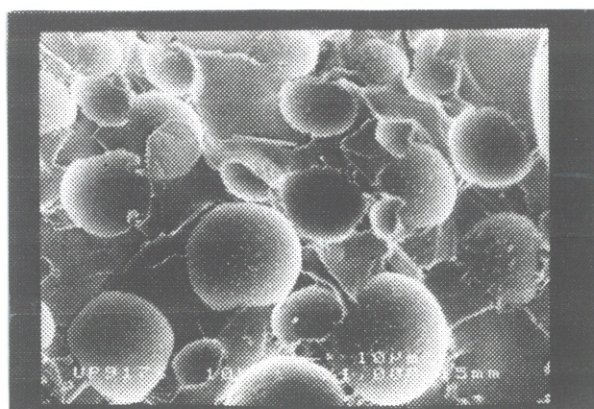


Figura 6.38.: Imagen en electrones secundarios mostrando en detalle la estructura que presenta la mezcla de Araldit al 20% con microesferas de vidrio (X1000; 10kV).

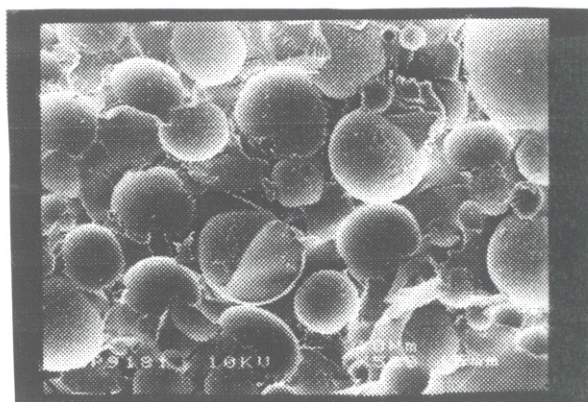


Figura 6.39.: Imagen en electrones secundarios mostrando en detalle la estructura que presenta la mezcla de Araldit al 20% con microesferas de vidrio después de envejecer (X500; 10kV).

- Barrido DSC.

Las medidas calorimétricas sobre el polímero puro, antes y después del proceso

de envejecimiento acelerado muestran la presencia de una transición vítrea que se presenta a un valor de 10°C por debajo del tratamiento. Esto puede ser debido a la eliminación con el envejecimiento de restos de algún material disuelto de bajo peso molecular que actúe como plastificante o que haya continuado el proceso de polimerización durante el envejecimiento. (Ver Fig 6.40).

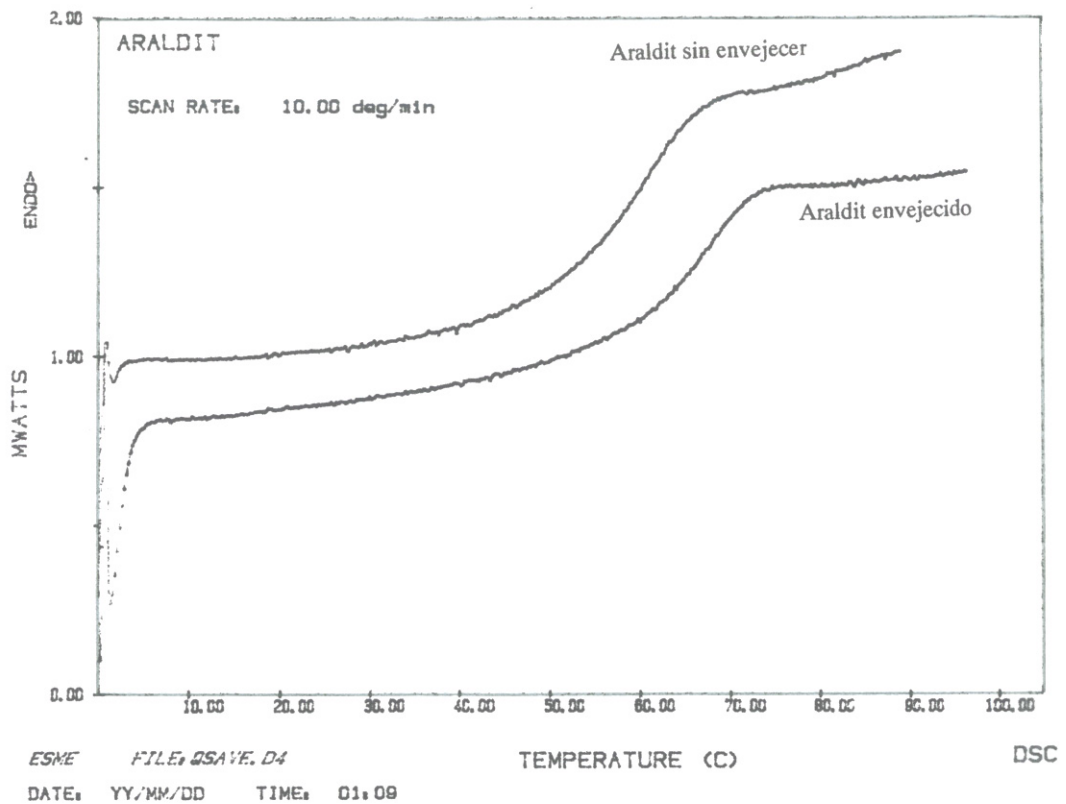


Figura 6.40.: Barrido DSC de muestras preparadas con Araldit, con y sin tratamiento de envejecimiento acelerado.

- Medidas mecánicas.

En medidas mecánicas, la existencia del relleno de microesferas de la matriz polimérica se manifestará fundamentalmente en un refuerzo de su respuesta mecánica. En estado vítreo el efecto de refuerzo de las microesferas de vidrio es de difícil valoración dado que el módulo de ambos materiales es semejante a la propia imprecisión de la medida, íntimamente sujeta a las características geométricas de la muestra, hace difícil comparar muestras de diferente composición. Donde mejor se evalúa el efecto de refuerzo debido al relleno es cuando la matriz

se encuentra en estado vítreo. En estas condiciones, las diferencias entre las propiedades mecánicas de ambos componentes dan como resultado la posibilidad de relacionar el contenido en relleno con la variación en la propiedades mecánicas. La normalización de las curvas de la componente real del módulo de Young vs. temperatura, (E'/E'_0) , siendo E'_0 el valor medio de una misma temperatura), permitirá relacionar entre sí el paso de estado vítreo a líquido de las distintas muestras eliminando los errores debidos a las diferencias geométricas.

El tratamiento de climatización afecta a los procesos de relajación estructural en el este polímero. De este modo, tiene lugar un incremento de intensidad en la relajación β , un desplazamiento de la transición vítrea a temperaturas más altas y una disminución del pico α asociado a esta transición. El incremento en temperatura de la T_g podría relacionarse con una pérdida de algún elemento plastificante o con la continuidad de proceso de entrecruzamiento durante el tratamiento térmico. El incremento en magnitud de la relajación β parece señalar modificaciones de tipo estructural: elementos que adquieren movilidad local y por tanto dejan de participar en la T_g , por lo que disminuye la relajación α . (Ver Fig. 6.41).

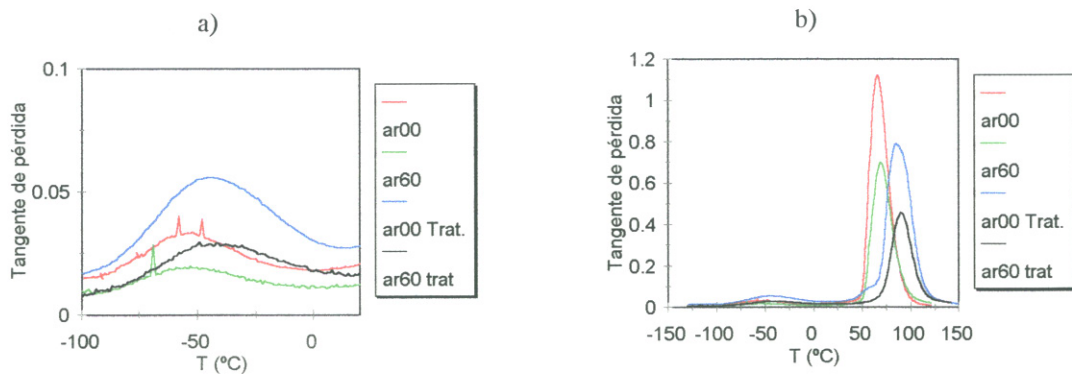


Figura 6.41.: Resultados de tangente de pérdida versus temperatura, a 10 Hz, obtenidos para Araldit puro y con un 60% de microsferas, con y sin envejecimiento acelerado: a) pico β ; b) gráfica completa.

Si analizamos la componente real del módulo de Young, observamos que el comportamiento de las microsferas de vidrio como refuerzo se mantiene tras el envejecimiento.

6. Adhesión de fragmentos

Las diferencias observadas en la Figura 6.42 pueden estar relacionadas con la modificación observada en la temperatura de la transición vítrea.

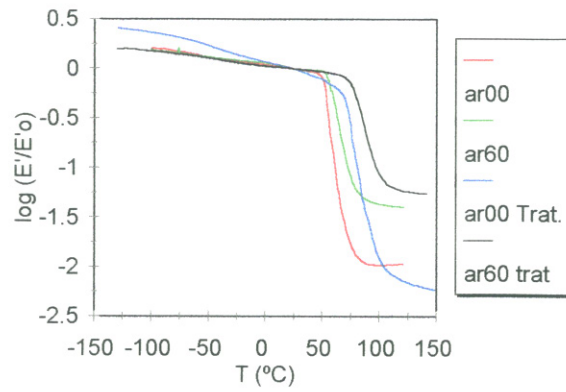


Figura 6.42.: Resultados de componente real del módulo de Young normalizado a 25°C versus temperatura, a 10 Hz, obtenidos para Araldit puro y con un 60% de microesferas, con y sin envejecimiento acelerado.

Desmodur N75/Viacryl SM564/65

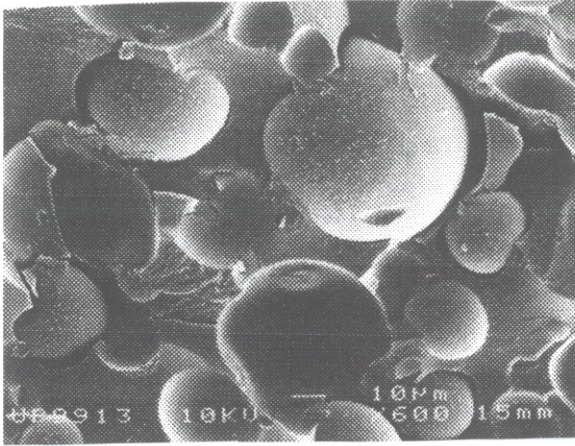


Figura 6.43.: Imagen en electrones secundarios mostrando en detalle la estructura que presenta la mezcla de Desmodur/Viacryl al 60% con microesferas de vidrio (X600; 10kV).

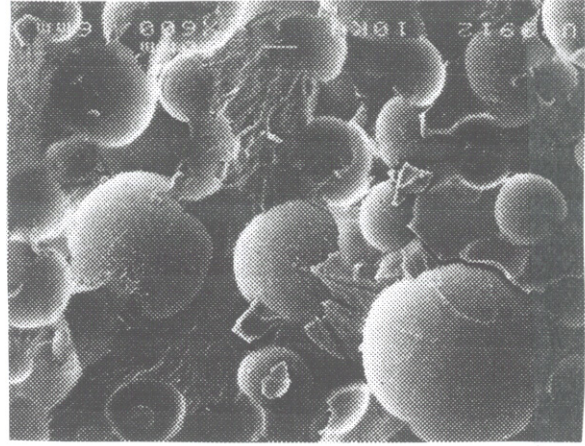


Figura 6.44.: Imagen en electrones secundarios mostrando en detalle la estructura que presenta la mezcla de Desmodur/Viacryl al 60% con microesferas de vidrio, después del proceso de envejecimiento (X600; 10kV).

- Morfología de las muestras.

Las micrografías de SEM muestran que un resultado irregular en términos de adherencia, sin que se observen cambios significativos debidos al tratamiento de envejecimiento acelerado (ver Figs. 6.43 y 6.44). La fractura muestra una distribución no uniforme de la mezcla. Las microesferas se han concentrado en la proximidad de una de las superficies, por lo que en todas las muestras tenemos una disposición en dos capas perfectamente diferenciadas, una con el polímero puro y otra con una mezcla de polímeros y microesferas en una proporción aproximada del 80 %.

- Barrido DSC.

Desmodur/Viacryl ha mostrado en medidas de espectroscopía infrarroja cambios apreciables tras el envejecimiento, en concreto la existencia de un pico a 2270cm^{-1} , que desaparece después del proceso de envejecimiento (Véase resultados del ensayo de reversibilidad química). Este hecho parece indicar la presencia de monómero libre en la muestra antes de envejecer, lo que tiene relación con las medidas de DSC en este caso. Estas muestran un incremento apreciable en la temperatura de

6. Adhesión de fragmentos

transición vítrea tras el envejecimiento, lo que podría relacionarse con la evaporación del monómero residual y/o con la continuación del proceso de formación del polímero (Fig. 6.45).

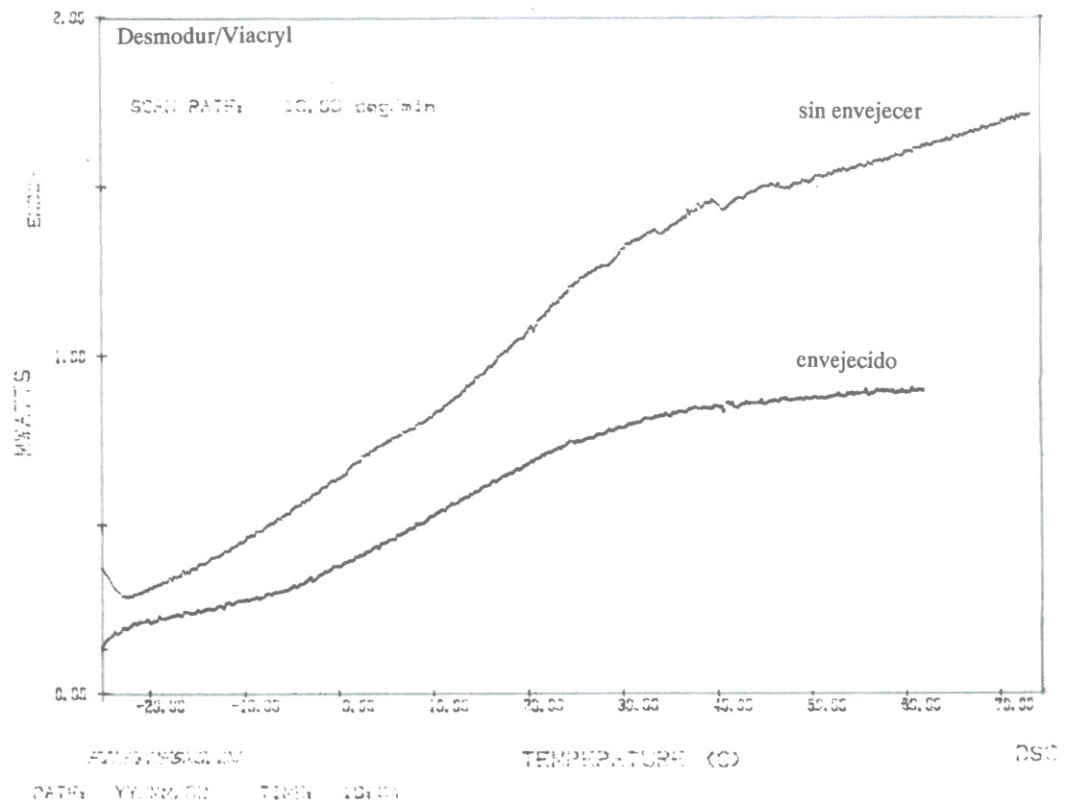


Figura 6.45.: Barrido DSC de muestras preparadas con Desmodur/Viacryl, con y sin tratamiento de envejecimiento acelerado.

- Medidas mecánicas.

El resultado obtenido en las medidas mecánicas realizadas en las muestras sin tratamiento da como resultado una relajación que sucede en un rango amplio de temperaturas, indicativo de la posible existencia de monómero residual que al actuar como plastificante desplaza la T_g a temperaturas más bajas o a un proceso incompleto de entrecruzamiento.

La Figura 6.46 muestra dos medidas realizadas sobre una misma muestra de

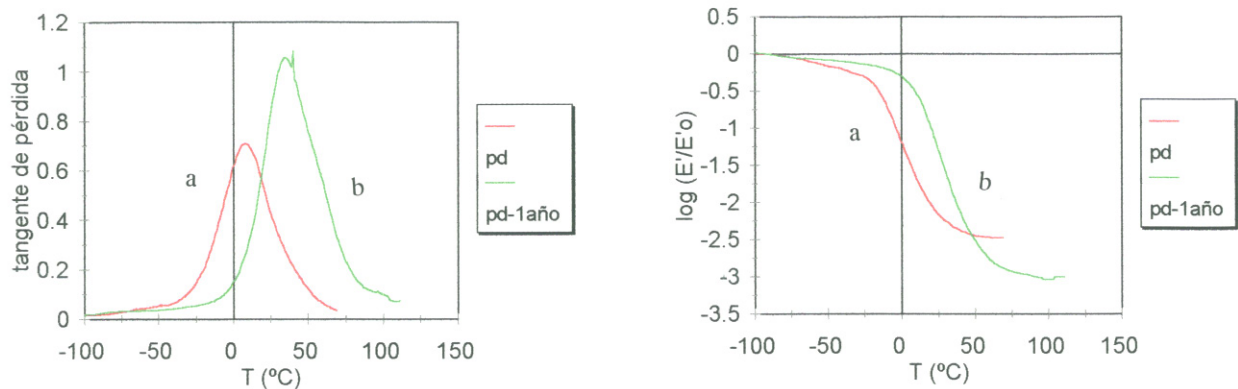


Figura 6.46.: Resultados mecánicos obtenidos en medidas mecánicas de Desmodur/Viacryl puro a una frecuencia de 10 Hz. Se muestra la tangente de pérdida vs. temperatura: a) tras la preparación de la muestra; b) tras un año a presión y temperatura ambiente, sin ningún tratamiento adicional.

monómero puro, tras su preparación y transcurrido un año, en condiciones ambientales y sin ningún tratamiento adicional: el desplazamiento de la transición a temperaturas más altas y el crecimiento de la intensidad del pico de T_g se puede relacionar con la eliminación de monómero por evaporación. La variaciones observadas en las medidas mecánicas en esta muestra puede atribuirse a este fenómeno. La presencia del porcentaje de microesferas supone una disminución de la intensidad de la relajación, debido a la menor presencia de matriz polimérica en la muestra, y un refuerzo del módulo mecánico a temperaturas superiores a la transición, debido al refuerzo que suponen las microesferas de vidrio entre ambos compuestos.

Las muestras de polímero tratadas con proceso de envejecimiento acelerado muestran la transición a una misma temperatura. Si comparamos estas medidas con las obtenidas de las muestras sin tratamiento observamos que no existen cambios significativos entre las muestras antes y después del envejecimiento. (Ver Fig. 6.47). Así, las muestras con un 60% de esferas de vidrio, que tienen la T_g a temperaturas próximas, muestran un comportamiento similar a la componente real del módulo de Young, y el incremento de la intensidad en la T_g que aparece en la muestra envejecida se puede asignar a la evaporación de restos de monómero residual, con comportamiento similar al obtenido en la Figura 6.46. Las diferen-

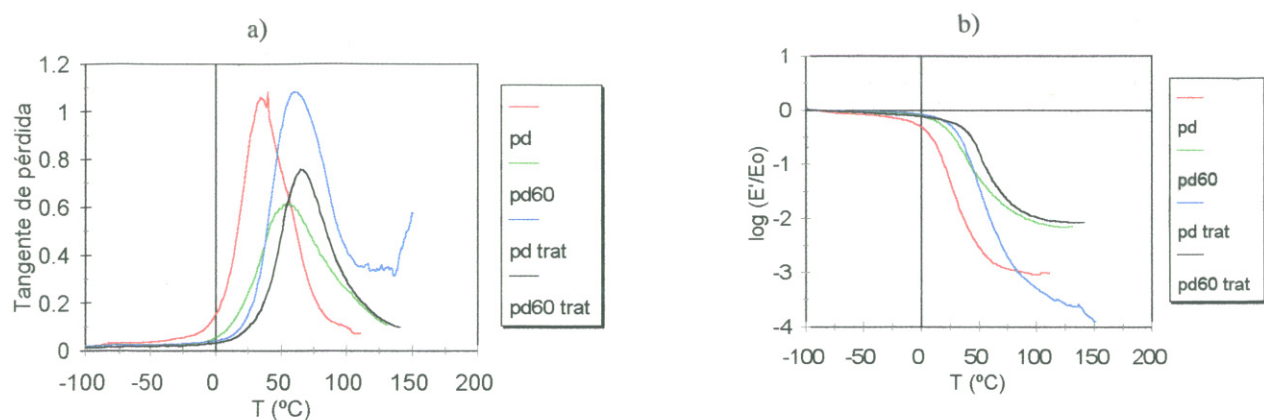


Figura 6.47.: Resultados mecánicos obtenidos en medidas mecánicas de Desmodur/Viacryl puro y con un 60% de microesferas y en el Desmodur/Viacryl después de haber estado sometido envejecimiento acelerado: a) tangente de pérdida vs. temperatura; b) componente real del módulo de Young normalizado a -90° vs. temperatura.

Las variaciones observadas en el polímero puro, con y sin el tratamiento de envejecimiento acelerado, se pueden asociar al mismo proceso.

Loctite 350

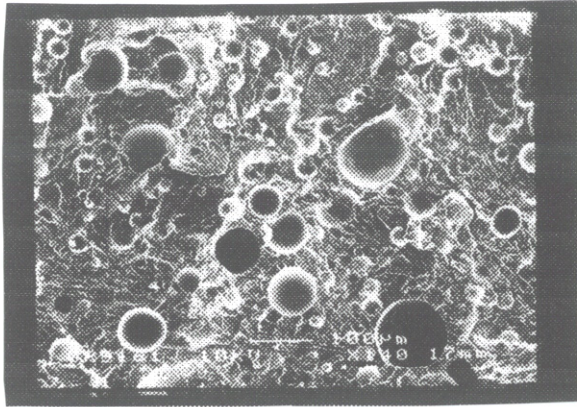


Figura 6.48.: Imagen en electrones secundarios mostrando la estructura que presenta la mezcla de Loctite 350 al 30% con microesferas de vidrio (X140; 10kV).

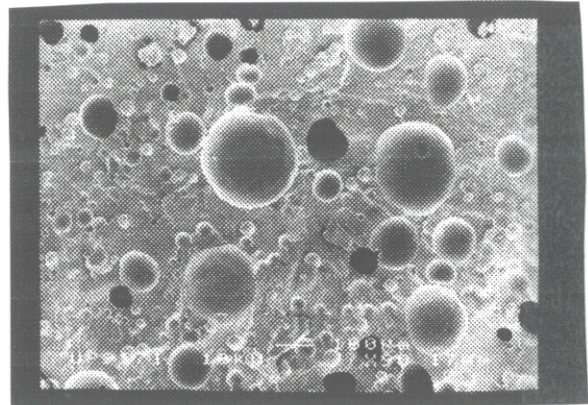


Figura 6.49.: Imagen en electrones secundarios mostrando la estructura que presenta la mezcla de Loctite 350 al 30% con microesferas de vidrio después de envejecer (X90; 10kV).

- Morfología de las muestras.

Las imágenes obtenidas por SEM indican una mezcla homogénea de las microesferas de vidrio en la muestra. Agujeros del orden de 0.1 mm indican la presencia de burbujas de aire, distribuidas a su vez uniformemente en la muestra. Estas burbujas aparecen tanto en las muestras no envejecidas como en las muestras envejecidas, por lo que su presencia no es atribuible al proceso de envejecimiento acelerado sino al proceso de preparación de las muestras. A modo de ejemplo se presenta el resultado obtenido para la muestra con un 30% de contenido de vidrio, antes y después del tratamiento (ver Figs. 6.48 y 6.49).

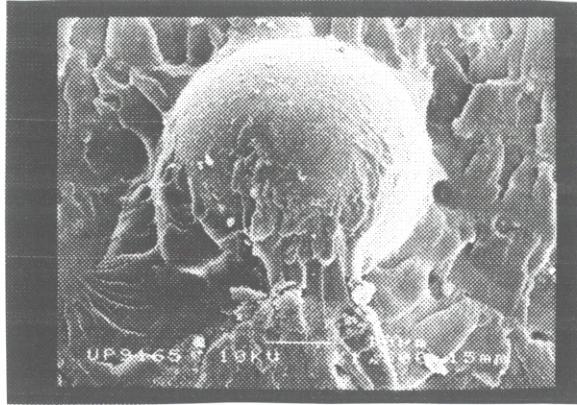


Figura 6.50.: Imagen en electrones secundarios mostrando en detalle la mezcla de Loctite 350 al 10% con microesferas de vidrio (X1500; 10kV).

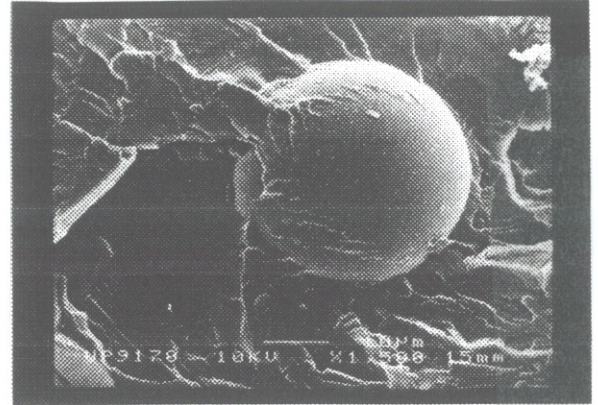


Figura 6.51.: Imagen en electrones secundarios mostrando en detalle la mezcla de Loctite 350 al 10% con microesferas de vidrio, después de envejecimiento (X1500; 10kV).

En el caso de Loctite 350, la muestra sin envejecer exhibe una buena adhesión, tal como se observa en la Fig. 6.50, que parece perder valor después del envejecimiento. Así, en la Fig. 6.51 se observa que el contorno de la bola cambia respecto de la imagen anterior, mostrando como el polímero tiende a rodear las microesferas sin "montarse".

- Medidas mecánicas.

En el caso de Loctite 350 se observan los siguientes factores:

- Las curvas de la tangente de pérdida $Tg(\varphi)$, en el rango medio, muestran dos relajaciones que denominamos α y β en sentido de temperaturas decrecientes. La relajación α se corresponde con la relajación estructural asociada a la transición vítrea. Las ligeras variaciones en la posición de los picos α , que se manifiestan en las gráficas, se corresponde con la existencia de monómero en la muestra medida, que actúa como plastificante, facilitando la movilidad de la cadenas principales y desplazando, por lo tanto, la transición vítrea a

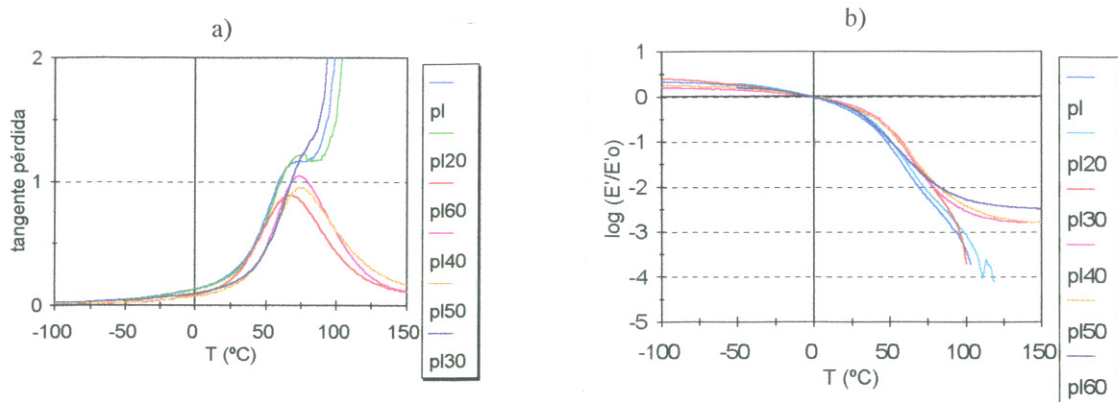


Figura 6.52.: Resultados mecánicos obtenidos a una frecuencia de 10 Hz en muestras de Loctite 350 sin envejecer: a) tangente de pérdida versus temperatura; b) componente real normalizada. E_0 es el valor obtenido a una temperatura de 0°C .

temperaturas más bajas [85]. La caída de magnitud del pico α se debe a la menor cantidad de matriz polimérica, responsable de la transición, presente en la muestra. El pico β también decrece al disminuir el porcentaje de polímero presente en la muestra (ver Fig. 6.52).

- En las muestras envejecidas, uno de los efectos del envejecimiento ha sido la eliminación de monómero, lo que supone situar los picos de relajación α en situación de poder compararlos. Así observamos como (en los tres porcentajes 40, 50 y 60 %) aparece un ligero desplazamiento a temperaturas más altas a medida que aumentamos el porcentaje de relleno. La posible existencia de una interfase entre el polímero y el vidrio, con un incremento en la transición vítrea de la misma debido a una pérdida de movilidad, podría ser la causante de esta variación (ver Fig. 6.53).
- Si analizamos las curvas de la componente del módulo de Young, vemos que en el polímero puro o con bajos porcentajes de relleno, al pasar a estado líquido, la muestra pierde la capacidad de dar una respuesta mecánica. Esto se debe a que las cadenas poliméricas no son lo suficientemente largas como para enredarse unas con otras, dando lugar a una malla que de una cierta consistencia al polímero, y a la ausencia de ligaduras entre las cadenas

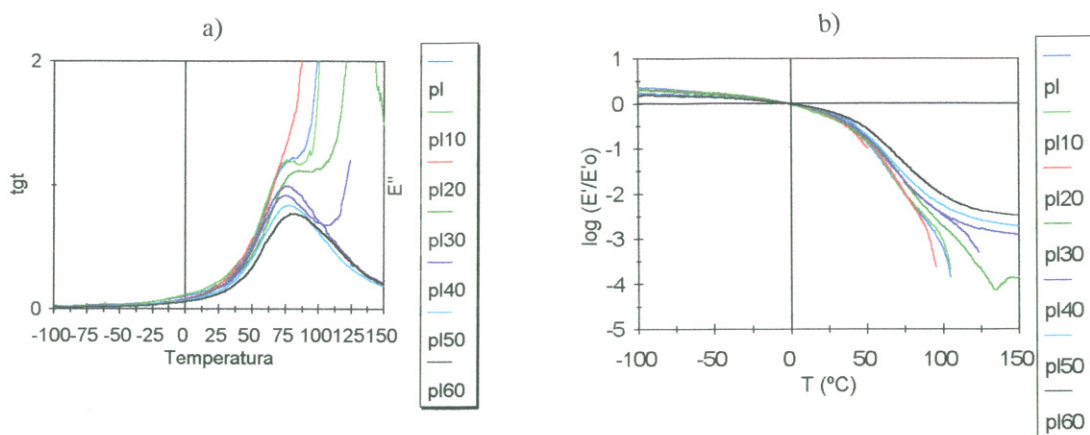


Figura 6.53.: Resultados mecánicos obtenidos a una frecuencia de 10 Hz en muestras de Loctite 350 después de envejecer: a) tangente de pérdida versus temperatura; b) componente real normalizada. E_o es el valor obtenido a una temperatura de 0°C .

poliméricas. Sin embargo, la presencia de un porcentaje mínimo de relleno (40%) da consistencia a la muestra en estado vítreo. Esto implica que la presencia de las microesferas aporta "puntos de enlace" entre las distintas moléculas del material y a lo largo de toda la muestra. La creación de una interfase entre el polímero y las microesferas de vidrio, con propiedades modificadas, da lugar a ese fenómeno.

- El material sometido a envejecimiento acelerado en cámara climática tiene un comportamiento similar al descrito anteriormente. Si lo comparamos con las muestras sin envejecer, observamos que el envejecimiento supone un ligero desplazamiento de la T_g a temperaturas más altas y un descenso de la intensidad del pico α (ver Fig. 6.54).
- Por su parte el pico β crece con el tratamiento y decrece con la cantidad de polímero presente en la muestra. Su incremento con el envejecimiento, lo mismo que la disminución del pico α con el mismo, parece indicar que han sucedido algunos cambios estructurales en el polímero que han supuesto un aumento de la movilidad de grupos voluminosos, facilitando su movimiento a bajas temperaturas y eliminando su participación, por consiguiente, en el proceso de relajación estructural a la transición vítrea. (Ver Fig. 6.55).

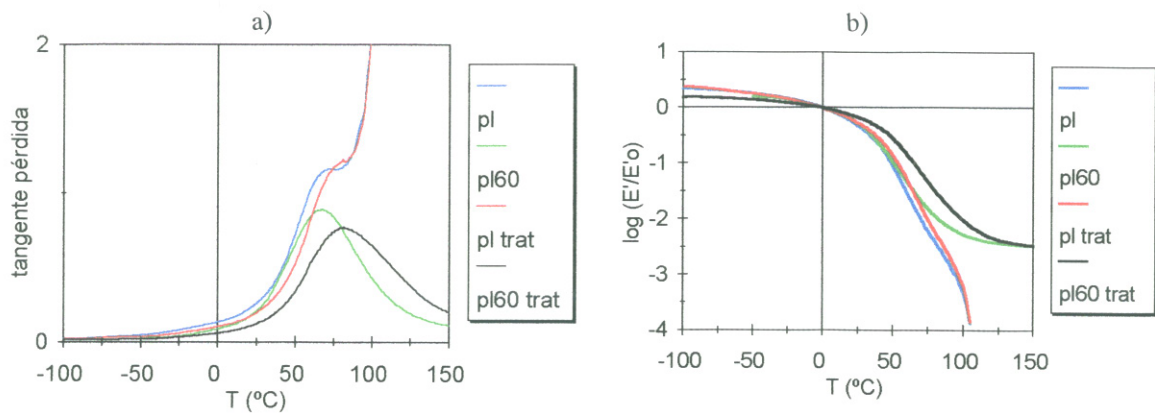


Figura 6.54.: Comportamiento de los resultados mecánicos obtenidos a una frecuencia de 10 Hz en muestras de Loctite 350 antes y después de envejecer: a) tangente de pérdida versus temperatura; b) componente real normalizada. E_0 es el valor obtenido a una temperatura de 0°C .

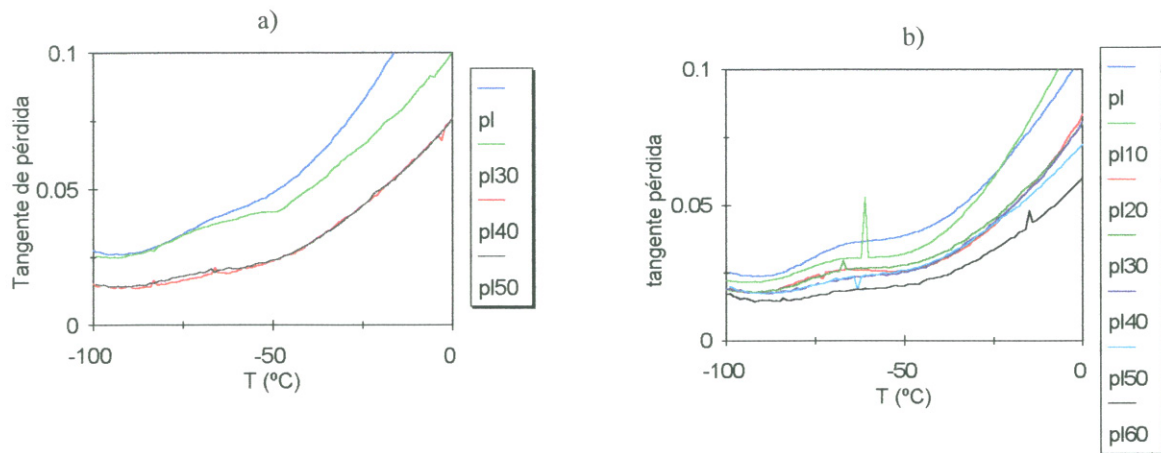


Figura 6.55.: Tangente de pérdida obtenida a una frecuencia de 10 Hz para muestras de Loctite con diferentes porcentajes de contenido en esferas de vidrio: a) muestra sin envejecer; b) muestra envejecida.

Durasil W15

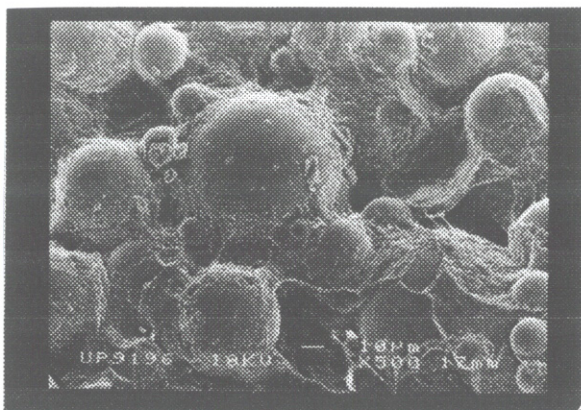


Figura 6.56.: Imagen en electrones secundarios mostrando en detalle la estructura que presenta la mezcla de Durasil W15 al 60% con microesferas de vidrio (X500; 10kV).

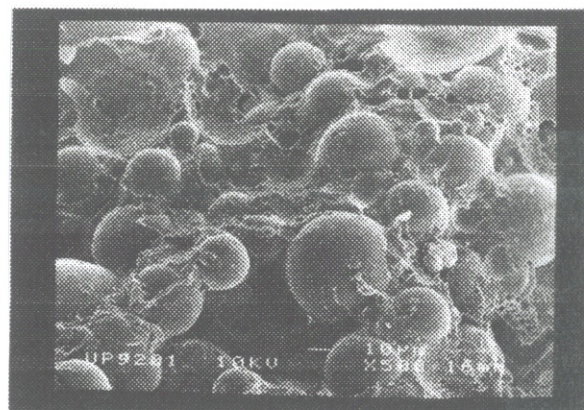


Figura 6.57.: Imagen en electrones secundarios mostrando en detalle la estructura que presenta la mezcla de Durasil W15 al 60% con microesferas de vidrio después de envejecer (X500; 10kV).

- Morfología de las muestras.

Las micrografías obtenidas por SEM muestran una distribución homogénea de microesferas de vidrio en todas las muestras. La imagen de la superficie de fractura muestra como en el contorno de la bola, el polímero matriz tiende a montarse sobre la bola de vidrio, indicativo de una buena adherencia entre el polímero y el relleno (ver Fig. 6.56). Las imágenes obtenidas tras el tratamiento de envejecimiento acelerado parecen indicar una cierta pérdida de adhesividad, si bien en términos absolutos esta continua siendo buena (ver Fig. 6.57).

- Barrido DSC.

La Figura 6.58 muestra la gráfica DSC donde se aprecia un pico de cristalización que tiene un valor máximo a -46°C .

- Medidas mecánicas.

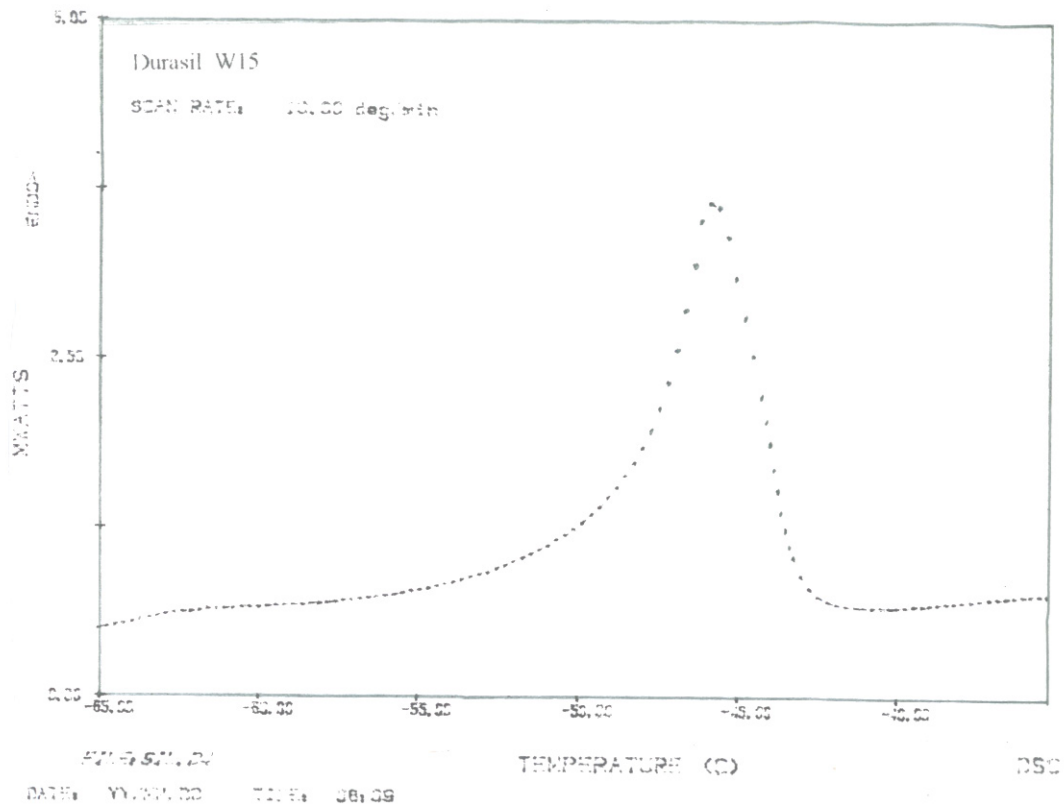


Figura 6.58.: Barrido DSC de muestras preparadas con Durasil.

A temperatura ambiente el polímero se encuentra en estado goma. Las medidas con el DMTA en las muestras sin envejecer muestran un comportamiento irregular. En todas ellas aparece una doble caída del módulo de Young, quedando asignada la segunda de ellas al proceso de fusión detectado en medidas DSC. La temperatura a la que aparece este fenómeno en el polímero sin envejecer varía de unas muestras a otras, lo que es indicativo de una composición o estructura irregular del mismo asociada al proceso inicial de formación de la muestra, o a la presencia de aditivos. Con el tratamiento de envejecimiento, estos elementos "perturbadores" desaparecen y el comportamiento en las distintas muestras se vuelve más uniforme (Ver Fig. 6.59).

Tras con el tratamiento de climatización, la respuesta mecánica muestra una transición principal que sucede a una única temperatura para todas las muestras, y la acción de refuerzo debida a la presencia de microesferas de vidrio en la muestra se manifiesta con claridad, siendo este refuerzo mayor, cuanto mayor es

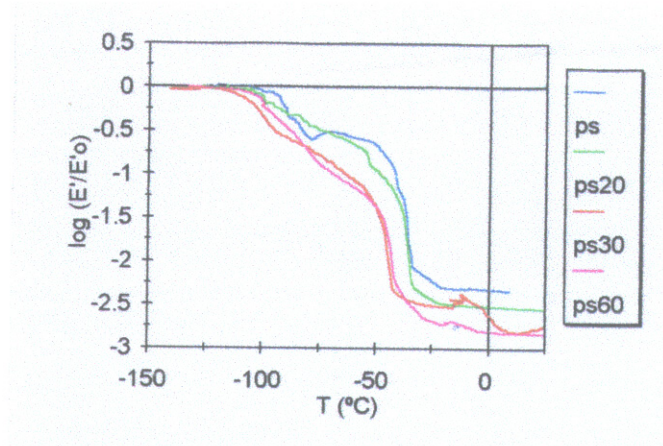


Figura 6.59.: Componente real del módulo de Young vs. temperatura, obtenido a una frecuencia de 10 Hz, para un conjunto de muestras de silicona con distintos contenidos en microesferas de vidrio.

el contenido de relleno en la muestra. (Ver Fig. 6.60).

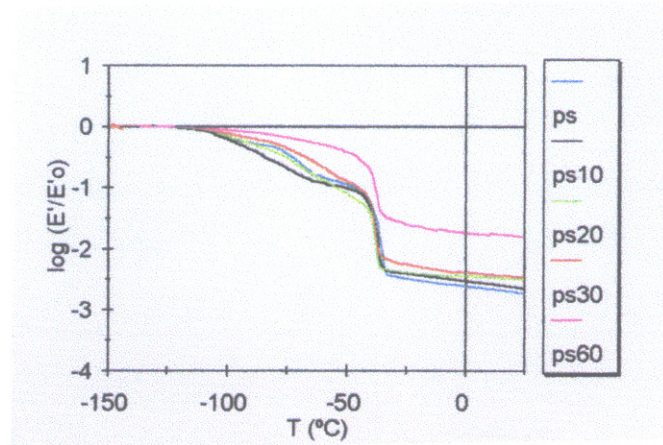


Figura 6.60.: Componente real del módulo de Young vs. temperatura, obtenido a una frecuencia de 10 Hz, para un conjunto de muestras de silicona con distintos contenidos en microesferas de vidrio y tras haber sido sometidas a un tratamiento de envejecimiento acelerado.

Vitalit 7515

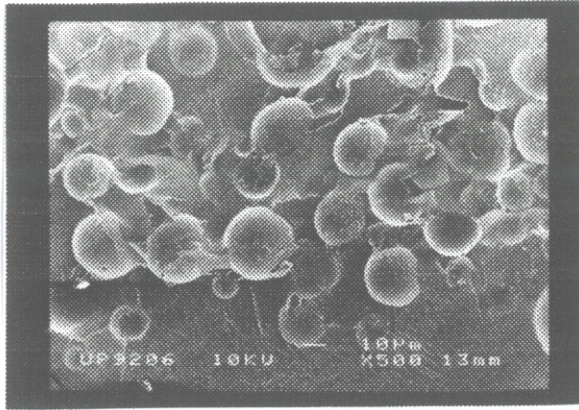


Figura 6.61.: Imagen en electrones secundarios mostrando la estructura de que presenta la mezcla de Vitralit 7515 al 10% con microesferas de vidrio (X500; 10kV).

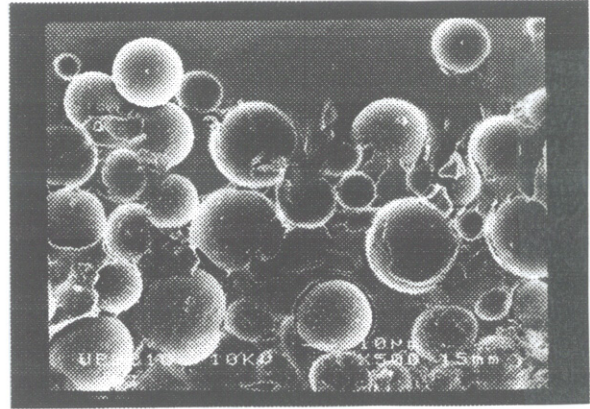


Figura 6.62.: Imagen en electrones secundarios mostrando en detalle la estructura que presenta la mezcla de Vitralit 7515 al 10% con microesferas de vidrio después de envejecer (X500; 10kV).

- Morfología de las muestras.

La distribución de microesferas no es homogénea. Así la muestra con un 10% de microesferas muestra en SEM la presencia de dos capas plenamente diferenciadas al concentrarse las microesferas en las proximidades de una de las superficies. En el resto de muestras la concentración tiende a ser mayor en las proximidades de una de las dos caras, disminuyendo progresivamente a medida que nos alejamos de ella.

Las fotografías obtenidas por SEM no muestran ninguna variación apreciable de la adhesividad tras el tratamiento como observamos en las Figuras 6.61 y 6.62 (ambos se corresponden con el 10%).

- Barrido DSC.

Los barridos DSC, muestran un ligero desplazamiento en la temperatura de la transición vítrea a temperaturas más bajas en muestras envejecidas (Fig. 6.63). Dado que del tratamiento de envejecimiento no pueden deducirse la incorporación de ningún tipo de material que pueda actuar como plastificante, debe asignarse

6. Adhesión de fragmentos

este comportamiento a otro tipo de proceso, como pueden ser cambios estructurales debidos al envejecimiento.

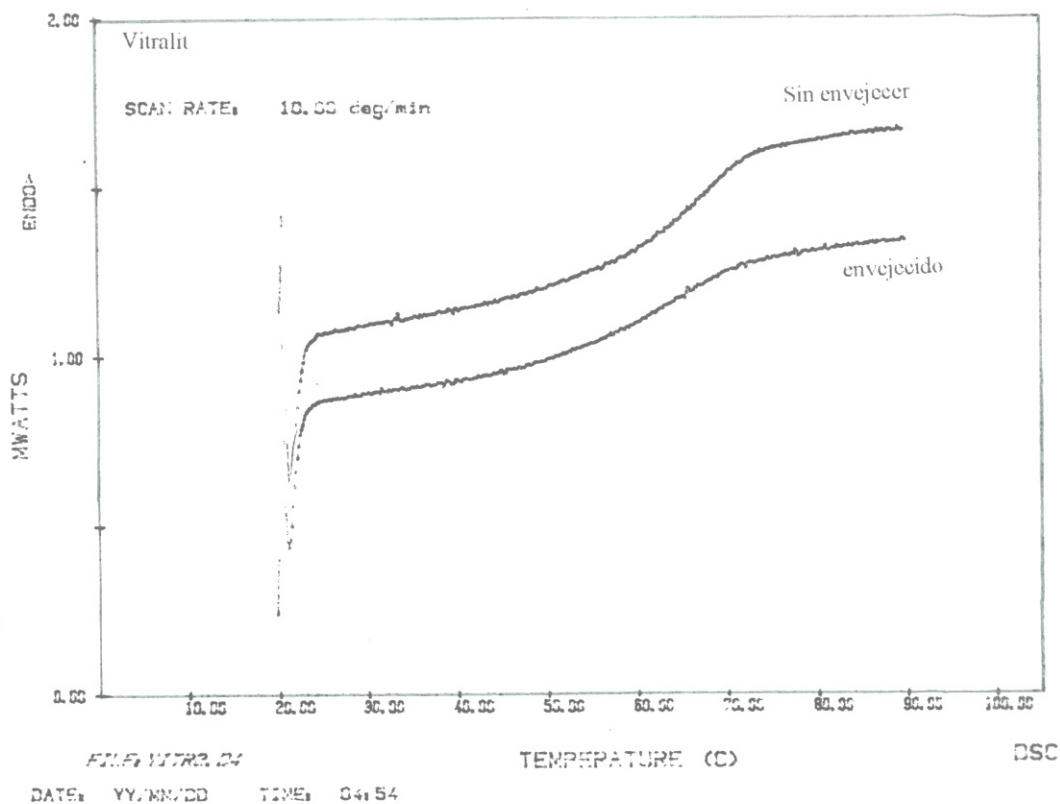


Figura 6.63.: Barrido DSC de muestras preparadas con Vitralit, con y sin tratamiento de envejecimiento acelerado.

- Medidas mecánicas.

Estos materiales se han mostrados difíciles de medir, frágiles a la medida y con problemas de fijación en las mordazas, por lo que las medidas se han realizado únicamente en la zona de la transición vítrea, como se aprecia en la Figura 6.64.

Tanto Vitralit puro como las muestras con bajo contenido de microesferas muestran una pérdida total de respuesta mecánica una vez pasada la T_g . En la Figura 6.64 se observa como la acción de las microesferas en la muestra del 20% retrasa esta pérdida de propiedades. Concentraciones mayores de microesferas

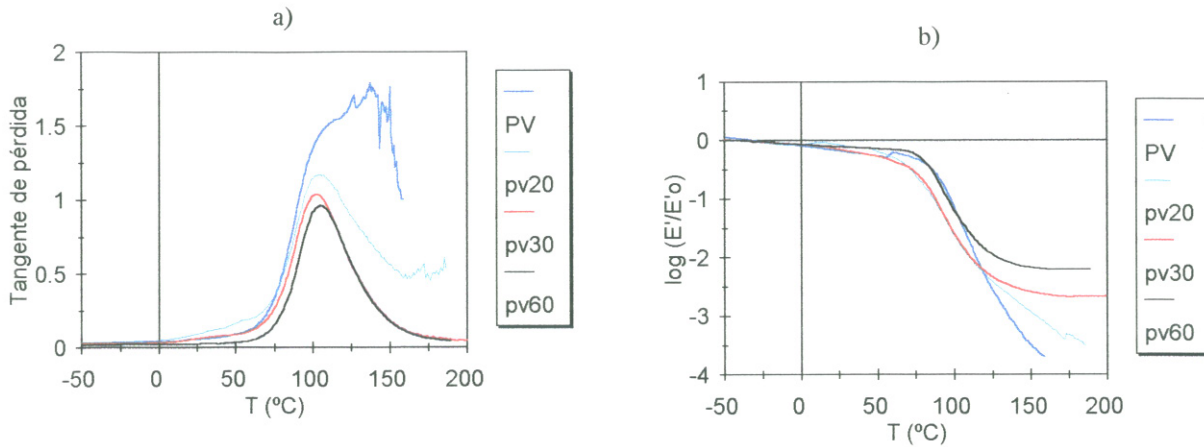


Figura 6.64.: Resultados obtenidos en el DMTA a una frecuencia de 10 Hz para muestras con matriz de vitralit con diferentes porcentajes de microesferas: a) tangente de pérdida vs temperatura; b) componente real del módulo de Young normalizado a -29°C vs temperatura.

permiten una respuesta mecánica de forma análoga a lo que sucede con Loctite 350.

El proceso de envejecimiento tiene una primera consecuencia significativa sobre las propiedades del vitralit: las muestras de Vitralit puro sometidas a este procedimiento muestran a temperaturas superiores a la transición vítrea una respuesta mecánica que antes no poseían. Asimismo, la temperatura de la transición desciende ligeramente y el pico α se ensancha, lo que parece indicar que el tratamiento de envejecimiento ha supuesto cambios en la estructura química del polímero.

Al comparar los resultados normalizados vemos que el tratamiento en cámara climática no supone ninguna pérdida o mejora en las propiedades mecánicas de la muestra con un 60% de microesferas de vidrio. Esto supone que si bien el tratamiento afecta a aspectos que son propios del polímero puro, su adhesividad al vidrio no parece haber sido modificada.

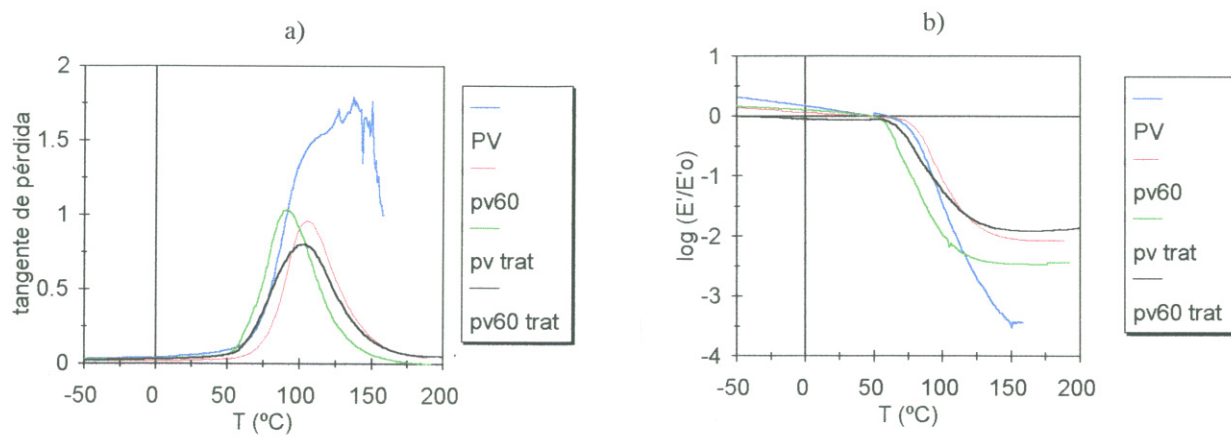


Figura 6.65.: Comparación de los resultados mecánicos obtenidos a una frecuencia de 10 Hz en muestras Vitralit 7515 antes y después del tratamiento de envejecimiento acelerado: a) tangente de pérdida versus temperatura; b) componente real normalizada -29°C .

6.6. Conclusiones

Araldit XW396/397 presenta un alto grado de amarilleamiento después de ser envejecido artificialmente, sobre todo se ve especialmente afectado por el envejecimiento térmico y en cámara de gases contaminantes. Este adhesivo es reversible por medios químicos y parcialmente reversible por medios mecánicos. La solubilidad del adhesivo es mejor en las probetas sin corrosión previa, ya que en éstas, la película de adhesivo no es tan heterogénea y rugosa como en las corroídas, aunque este hecho se detecta también con el resto de adhesivos estudiados. En el ensayo de amarilleamiento se ha observado a su vez una pérdida total de adhesión entre el adhesivo y el sustrato después del envejecimiento acelerado. El ensayo de adhesión no ha reflejado una pérdida tan drástica de adhesión, si bien las medidas calorimétricas parecen mostrar que el adhesivo sigue completando su proceso de polimerización durante los ensayos de envejecimiento acelerado.

Desmodur N75/Viacryl SM564/65 permanece transparente después de los ensayos de envejecimiento. Sólomente se ve ligeramente afectado por el más agresivo de ellos (en cámara climática de agentes contaminantes). Este adhesivo es totalmente reversible tanto química como mecánicamente. En el ensayo de adhesión no presenta cambios significativos entre antes y después del envejecimiento acelerado. Las medidas calorimétricas han mostrado que tiene un punto de transición vítrea relativamente bajo comparado con los demás adhesivos, lo que supone que puede ser eliminado de la pieza restaurada con la aplicación de calor local moderado y controlado.

Durasil W15 se vuelve opaco después de los ensayos de envejecimiento. Este adhesivo es irreversible químicamente, si bien es muy reversible mecánicamente. Los ensayos de adhesión muestran que existe una pérdida de adhesión entre el adhesivo y el vidrio después del envejecimiento acelerado.

Loctite 350 también amarillea notablemente después del ensayo de envejecimiento, sobre todo en el caso del envejecimiento en cámara climática con gases contaminantes. Los ensayos de reversibilidad muestran que es parcialmente soluble químicamente y poco reversible mecánicamente. Los ensayos de adhesión confirman que existe una pérdida de adhesión entre el vidrio y el adhesivo tras el envejecimiento acelerado. Las medidas mecánicas y calorimétricas indican que han sucedido cambios estructurales en el polímero que afectan en el proceso de relajación estructural del mismo.

Vitralit 7515 se mantiene aceptablemente transparente después de los ensayos de envejecimiento acelerado, viéndose ligeramente más afectado por el efecto de la luz UV. Este hecho podría guardar relación con que este adhesivo se activa (polimeriza) con luz UV. Los ensayos de adhesión han puesto de manifiesto que su grado de adhesión con el vidrio se mantiene o incluso mejora después del envejecimiento acelerado.

7. Consolidación

7.1. Introducción

Cuando los fragmentos de vidrio arqueológicos son extraídos de la excavación, se vuelven extremadamente frágiles, debido en parte a un proceso de rápida deshidratación. Algunos de ellos muestran tantas capas de corrosión sucesivas que sólo con una mínima manipulación, se desprenden fragmentos de vidrio o partes de estas finas capas. Cuando hay problemas de delaminaciones y pérdidas de material, un tratamiento de consolidación inmediato se hace necesario. En casos muy problemáticos, este tratamiento puede ser aplicado como último paso en el tratamiento de la restauración, como método de conservación y para evitar que continúe el proceso de corrosión.

Siempre que se trata el problema de consolidación de vidrio, hay dos factores importantísimos a tener en cuenta, las propiedades intrínsecas del consolidante y la adhesión de éste con el sustrato.

Los ensayos de laboratorio hacen posible reproducir artificialmente algunas de las condiciones más significativas que nos encontramos en casos reales de tratamientos de consolidación de vidrio. Estos ensayos aportan resultados objetivos y fiables que llevan a un mejor entendimiento del fenómeno de consolidación, necesario en muchas ocasiones. Al igual que ocurría con los ensayos con adhesivos, la realización de probetas, sobre las cuales llevar a cabo los ensayos, es imprescindible para obtener resultados comparables sin destruir los originales.

El objetivo de la investigación realizada en este capítulo fue evaluar la efectividad de cinco materiales polímeros aplicados como consolidantes de vidrio. Los ensayos se realizaron considerando las principales funciones que debe realizar un consolidante, esto es la restitución de su integridad por medio de una buena adhesión con el sustrato vítreo, la restitución de una buena apariencia del vidrio y la conservación de la pieza en el futuro. Para ello, como se explica en los siguientes apartados, se utilizaron diferentes métodos para evaluar el nivel de consolidación y de posible amarilleamiento del polímero.

7.2. Elección de consolidantes

7.2.1. Propiedades de consolidantes para restauración de vidrio

Cuando la superficie de un objeto de vidrio se está fragmentando o se desprende del núcleo de la pieza en forma pulverulenta, es necesario aplicar un tratamiento permanente de refuerzo. Este tratamiento normalmente consiste en la introducción de un material en la misma estructura de la pieza, que actúe como un aglutinante o sustentante de las partes o zonas con mayor grado de decohesión y friabilidad. Este tipo de productos son denominados consolidantes y su aplicación, consolidación [22].

Algunas publicaciones sobre la consolidación de vidrio y cerámica [22, 96] indican que el material utilizado como consolidante funciona de dos maneras: uniendo químicamente las partículas al sustrato o bien formando una estructura que actúe como un mero soporte mecánico sin interactuar químicamente con el vidrio. Hasta hace poco, los únicos consolidantes utilizados pertenecían al segundo tipo. Pero hoy en día, ciertos isocianatos, silanos, siloxanos y metilmetacrilatos proporcionan buenas uniones con el sustrato. Estos materiales fueron inicialmente utilizados en restauración de material pétreo, para extender posteriormente sus aplicaciones a la restauración de vidrio y cerámica [96, 24, 42]. Sin embargo, aunque algunos de estos productos son en principio considerados como reversibles, en la práctica pueden ser muy difíciles de eliminar por haber penetrado muy profundamente y haber reaccionado con la misma estructura del vidrio. Por esta razón, y aceptando el hecho de que al menos parte del consolidante puede permanecer en la pieza indefinidamente, es muy importante que su elección sea considerada cuidadosamente.

En un correcto tratamiento de consolidación, es deseable que los productos elegidos muestren las siguientes propiedades:

- *Adhesión y penetración*

Es esencial la penetración del consolidante a través de la capa de corrosión del objeto de vidrio provocando la adhesión de la capa de gel con el núcleo de vidrio inalterado. De otro modo la capa de vidrio corroído acabaría por desprenderse de la pieza tarde o temprano. La resina elegida debe actuar como adhesivo y como consolidante a la vez [96]. La velocidad de penetración y la difusión del producto a través de la red de poros, fracturas y fisuras del vidrio dependerá del tamaño de sus moléculas, del disolvente utilizado y de la concentración del polímero en el disolvente. También dependerá de las características físico-químicas de la pieza original y del método de aplicación utilizado [22].

- *Transparencia*

El material utilizado como consolidante no debe alterar la apariencia del objeto. Esto es particularmente importante en objetos de vidrio transparente. Algunos materiales oscurecen la superficie de la pieza al ser aplicados sobre vidrio extremadamente frágil, o producen un efecto brillante a modo de barniz. En este sentido, la concentración del polímero en solución puede ser un parámetro crítico a la hora de conseguir el efecto deseado. Principalmente y teniendo en cuenta que al menos parte del consolidante permanecerá en la pieza indefinidamente, el consolidante debe permanecer transparente con el paso del tiempo.

- *Durabilidad ante las condiciones medioambientales*

Es importante que el consolidante sea capaz de mantener estable sus propiedades en diferentes condiciones medioambientales. Sería conveniente que presentase cierta resistencia a los cambios frente a modificaciones de temperatura, humedad, luz e incluso en el caso de ataque biológico. Como apunta Buys [22], la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero es un factor muy importante, y la influencia de la temperatura en su comportamiento debe ser evaluada cuidadosamente. Del mismo modo debe ser considerada su estabilidad ante la luz.

- *Bajo grado de toxicidad*

Análogamente a como ocurre con los polímeros utilizados como adhesivos de fragmentos (ver Cap.6.1), es recomendable que los consolidantes sean lo menos tóxico posible, o al menos, que las condiciones de utilización de los mismos (siempre bajo niveles de seguridad extremos) garanticen el cumplimiento de la normativa establecida.

7.2.2. Consolidantes utilizados

Seguidamente se enumeran los materiales polímeros ensayados en este capítulo:

- Paraloid B-72
- Desmodur N 75 + Viacryl SM 564/565
- ORMOCER OR G
- Estel 1100
- Tegovakon V

Como se puede observar en la tabla 7.1, tres diferentes concentraciones de Paraloid B-72 en tolueno fueron ensayadas. ORMOCER OR G fue aplicado en disolución con Paraloid B-72, sin embargo, Estel 1100 y Tegovakon V fueron utilizados tal y como son suministrados. Desmodur N 75/Viacryl SM 564/565 fue utilizado de manera análoga a como ya se preparó para su uso como adhesivo.

7. Consolidación

Material consolidante	Naturaleza química	Concentración de la mezcla
Paraloid B-72	Acrilcopolímero	Tolueno: 95% (% peso) Paraloid: 5%
		Tolueno: 90% (% peso) Paraloid: 10%
		Tolueno: 67% (% peso) Paraloid: 33%
Desmodur N 75 + Viacryl SM 564/65	Poliisocianato + Acrilcopolímero	Desmodur: 90% (% vol.) Viacryl: 80%
ORMOCER OR G	Heteropolisiloxano	ORMOCER OR G: 5% (% peso) Paraloid B-72: 5% Ester de etilo: 90%
Estel 1100	Ortosilicato	Resina: 75% (% peso) Disolvente: White Spirit 25%
Tegovakon V	Ortosilicato	Resina: 75% (% peso) Disolvente: White Spirit 25%

Tabla 7.1.: Clasificación de los consolidantes ensayados.

La siguiente sección considera este grupo de consolidantes y muestra de manera esquemática algunos aspectos vinculados con sus propiedades (Figs. 7.1 a 7.4). La hoja de datos técnicos de Desmodur N 75 + Viacryl SM 564/65 se encuentra ya especificada en el Cap.6 (Figs. 6.2 y 6.3), ya que este polímero fue ensayado también como adhesivo en la unión de fragmentos de vidrio.

Paraloid ® B-72**Identificación**

Fabricante Carl Roth GmbH + Co. Schoemperlenstraße 1-5 76185 Karlsruhe-Deutschland	Composición Acrilcopolímero > 98% Monómero residual < 0.15% Tolueno < 1%
Distribuidor Carl Roth GmbH + Co	Forma de distribución Granulado

Propiedades

Color transparente	Consistencia Más o menos fluido dependiendo de la concentración de la mezcla	Olor Ligero olor a producto acrílico
Presión de Vapor Depende del disolvente en el que se disuelva la resina	Punto de ignición 393 °C	Compatibilidad con otros materiales Evitar la mezcla con sustancias fuertemente oxidantes
Tiempo de polimerización Depende del disolvente y de la concentración de la mezcla	Tiempo de trabajo Depende del disolvente y de la concentración de la mezcla	Concentración de la mezcla Puede ser mezclado con disolventes en diferentes concentraciones
Viscosidad Depende del disolvente	Condiciones de almacenamiento Mantener en un lugar fresco, seco y alejado de la luz.	Solubilidad Reversible en tolueno
Penetrabilidad Depende de la concentración	Toxicidad LD50>5g/Kg	Otros

Figura 7.1.: Hoja de datos técnicos de Paraloid B-72. Facilitada por el fabricante en 1998.

ORMOCER OR G**Identificación**

Fabricante Fraunhofer Institut für Silicatforschung Würzburg – Alemania	Composición Heteropolisiloxano
Distribuidor No se distribuye comercialmente	Forma de distribución Líquido

Propiedades

Color transparente	Consistencia Fluido líquido	Poder de adhesión Moderado
Presión de Vapor Depende del disolvente	Punto de ignición Depende del disolvente	Compatibilidad con otros materiales Buena compatibilidad con Paraloid B-72 y otros acrilatos
Tiempo de polimerización 5-30 min	Tiempo de trabajo Depende del disolvente y la proporción	Concentración de la mezcla ORMOCER OR G: 5% (% peso) Paraloid B-72: 5% Ester de Etilo: 90%
Viscosidad Aprox. 3 mm ² /s respecto a 60s a 25 °C	Condiciones de almacenamiento Mantener el recipiente bien cerrado.	Solubilidad Reversible en tolueno o ester acético
Penetrabilidad Buena penetrabilidad debido a su consistencia líquida	Toxicidad	Otros Puede ser diluido con los disolvente mencionados

Figura 7.2.: Información privada facilitada por el Fraunhofer Institut für Silicatforschung (ISC) en 1998.

Estel 1100**Identificación**

Fabricante Wacker – Alemania	Composición Resina: Tetraetilortolilicato y oligomero siloxáno (75%) Disolvente: White Spirit D-40 (25%)
Distribuidor Dumi-Restauro, S.L. C/ del Mar, 43 bajo (46003) Valencia	Forma de distribución Líquido

Propiedades

Color transparente	Consistencia Fluido líquido	Valor de pH
Tiempo de polimerización Aprox. 4 días	Tiempo de trabajo Aprox. ½ h.	Concentración de la mezcla Resina (75%):Disolvente (25) % = 3:1
Viscosidad 5,1 cp a 20 °C	Condiciones de almacenamiento Puede ser conservado hasta 6 meses en el recipiente original. Guardar en un lugar seco.	Cambios en la forma de suministro Botellas de 1,5 o 25 l.
Penetrabilidad Buena penetrabilidad en superficies porosas y grietas debido a su consistencia líquida	Toxicidad Evitar el contacto con la piel y los ojos	Otros

Figura 7.3.: Hoja de datos técnicos de Estel 1100. Facilitada por el fabricante en 1998.

7. Consolidación

Tegovakon V

Identificación

Fabricante Th. Goldschmidt, SA Departamento de Siliconas Via Agustina, 153-157, 6º, 2º 08021 – Barcelona (Spain)	Composición Resina: Ortosilicato y metilsiloxano (75%) Disolvente: White Spirit D-40 (25%)
Distribuidor Dumi-Restauro, S.L. C/ del Mar, 43 bajo (46003) Valencia	Forma de distribución Líquido

Propiedades

Color transparente	Consistencia Fluido líquido	Densidad 0,95 g/cm ³
Tiempo de polimerización Aprox. 4 días	Tiempo de trabajo Aprox. ½ h.	Concentración de la mezcla Resina (75%):Disolvente (25) % = 3:1
Viscosidad 5 cp a 20 °C	Condiciones de almacenamiento Puede ser conservado hasta 6 meses en el recipiente original. Guardar en un lugar seco. Nunca almacenar a más de 30 °C	Punto de Ignición Aprox. 130 °C
Penetrabilidad Buena penetrabilidad en superficies porosas y grietas debido a su consistencia líquida	Toxicidad Evitar el contacto con la piel y los ojos Clasificación para líquidos inflamables: A1	Otros

Figura 7.4.: Hoja de datos técnicos de Tegovakon V. Facilitada por el fabricante en 1998.

7.3. Probetas para ensayos de laboratorio

7.3.1. Tipos de muestras

Los materiales consolidantes han sido ensayados sobre tres clases de sustratos: láminas portaobjetos de vidrio, láminas de vidrios modelo M1.0 artificialmente corroídos y fragmentos de vidrio arqueológico original. Las láminas portaobjetos han sido elegidas como primer grupo de muestras por presentar un modelo fácil, muy útil para obtener una visión general de las propiedades de los materiales ensayados (adhesión, amarilleamiento, cambios ópticos después de envejecimiento). Estas probetas han sido también muy apropiadas a la hora de llevar a cabo los diferentes tipos de medidas instrumentales. El siguiente grupo (vidrios modelo artificialmente corroídos) han sido utilizados con el fin de realizar las experiencias con un modelo más cercano a los vidrios originales. Sin embargo, su utilización ha sido también más limitada que en el caso del primer grupo y algunas mediciones necesarias para la evaluación de consolidantes no pudieron ser realizadas sobre estas probetas (por ejemplo espectros en la región visible obtenidos por espectrofotometría UV-Vis) debido a su opacidad. Por último, se han realizado algunas experiencias concretas aplicando consolidantes sobre algunos fragmentos originales seleccionados a tal fin. Con esta metodología, se ha obtenido nueva información de forma progresiva, que ha conducido, en último término, a decidir qué consolidantes ofrecen un mejor resultado.

La siguiente sección explica en detalle la preparación de estos tres grupos de muestras.

7.3.1.1. Vidrios portaobjetos

Este grupo de muestras ha sido preparado utilizando como sustrato láminas portaobjetos. Esta clase de vidrio no presenta ningún tipo de corrosión y es muy estable incluso bajo condiciones extremas de humedad y temperatura. Las láminas son completamente transparentes y su tamaño (7 x 2.5 cm) y grosor (1.5 mm) las hacen muy apropiadas para este tipo de experimentos. Otra ventaja añadida es que no necesitan ningún tipo de preparación preliminar. Sólo ha sido necesario limpiarlas cuidadosamente antes de aplicar el material polímero en forma de película protectora sobre la lámina.

7.3.1.2. Vidrios modelo

Este tipo de probetas han sido preparadas de acuerdo con el método utilizado en el Fraunhofer Institut für Silicatforschung para la preparación de vidrios modelo (ver Cap.6.2). Una vez preparados los vidrios modelo se les somete a un proceso de corrosión artificial con el fin de imitar una capa de gel similar a la existente en el vidrio arqueológico original. Esta capa se obtiene como resultado de un proceso

progresivo de lixiviación del vidrio. Cada vidrio modelo ha sido sumergido en una solución de 5% Tris-HCl en agua destilada. La preparación consta de los siguientes pasos:

- Cada ejemplar es cubierto por su cara posterior con un film adhesivo (tipo Time Med labelling Systems, Inc) para evitar el proceso de corrosión en la superficie que no está pulida al fuego (cara posterior).
- Se utiliza siempre 40 ml de la solución preparada para corroer cada probeta.
- Es necesario calentar la solución a 40°C como mínimo una hora antes de empezar el proceso de corrosión.
- Cada muestra se introduce individualmente en un recipiente de vidrio de laboratorio (muy estable) con la solución (previamente calentada). El recipiente es herméticamente cerrado con una tapa de vidrio e introducido en el horno a 40°C durante 60 minutos.
- Después de esto, la muestra es lavada con agua destilada y dejada secar a temperatura ambiente durante 15 minutos.
- Todo el proceso es repetido tres veces más, utilizando solución nueva cada vez.

Este método de corrosión artificial produce en cada muestra una capa de gel constituida a su vez por 4 capas de lixiviación, como se puede apreciar en las Fig. 7.5 y 7.6. La capa de gel presenta el mismo grosor en todas las muestras. Cada capa de lixiviación es producida cada vez que se introduce la muestra en la solución corrosiva (4 veces en total) y tiene un espesor aproximado de 7 μm , de manera que la capa de gel obtenida tiene un espesor aproximado de 30 μm .

Al final de proceso, las probetas han sido almacenadas en un desecador hasta el momento de aplicar los consolidantes.

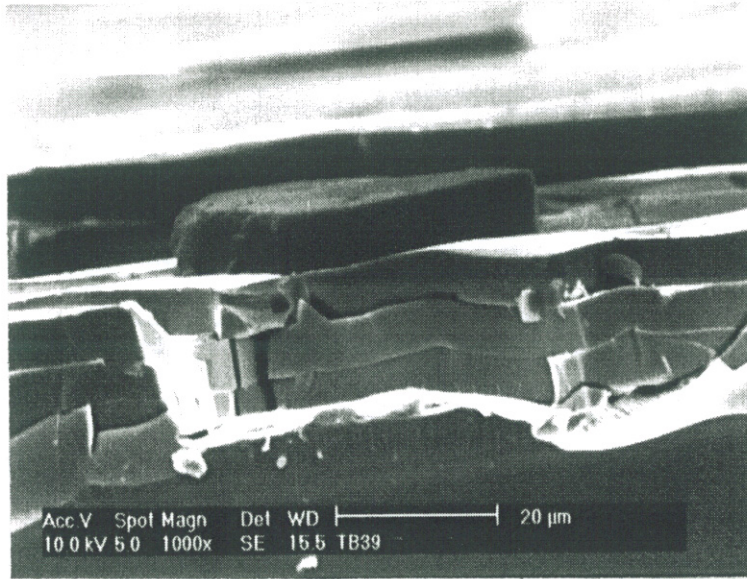


Figura 7.5.: Microfotografía en electrones secundarios realizada en una zona de la sección transversal de un vidrio modelo previamente corroído artificialmente en Tris-HCl al 5% (X1000; 10kV). Se observan cuatro capas de corrosión producidas artificialmente.

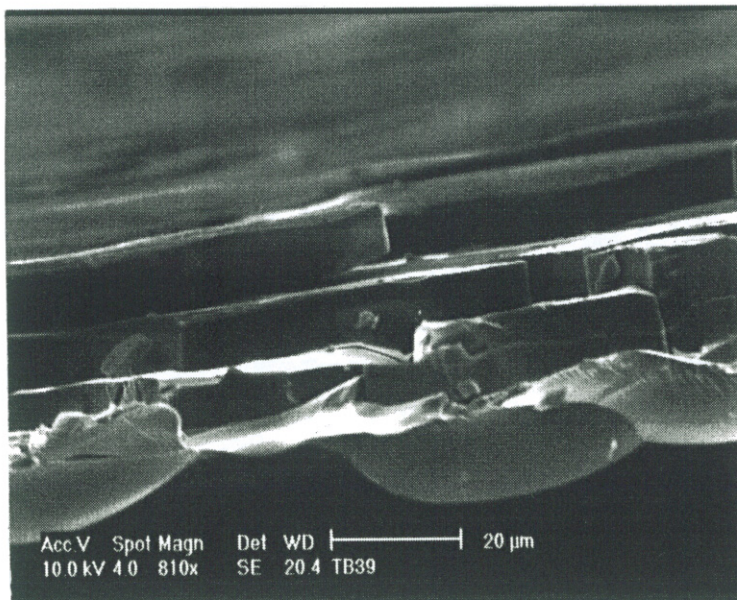


Figura 7.6.: Microfotografía en electrones secundarios realizada en otra zona de la sección transversal del vidrio modelo después de corrosión artificial (X810; 10kV).

7.3.1.3. Fragmentos originales

Se han seleccionado dos fragmentos de vidrio original de Manises. Cada uno de ellos presenta un tipo diferente de corrosión, como puede apreciarse en la Fig. 7.7, correspondiente al fragmento F4I (corrosión iridiscente) y en la Fig. 7.9, correspondiente al fragmento F6II (microcraquelado de la capa de gel). Se seleccionaron estas piezas por poseer el tamaño suficiente para permitir probar en ambas cada uno de los consolidantes. A su vez cada fragmento mostraba un estado homogéneo en su tipo de corrosión por toda la superficie, lo que hace posible hacer una comparación entre diferentes materiales aplicados en el mismo fragmento.



Figura 7.7.: Microfotografía de la superficie del fragmento de vidrio arqueológico Ref. F4I antes de ser consolidado. Tipo de corrosión: multicapa de tipo iridiscente.

A continuación figuran algunos de los datos técnicos de los fragmentos originales utilizados como sustrato para el ensayo de los consolidantes:

- **Fragmento F4I**

- Datación: siglo XVI - XVII.
- Procedencia: Colección de vidrio del Museo de Cerámica de Manises, Valencia.
- Excavación: Calle del Angel.
- Tipo de objeto: Botella (parte media).
- Grosor promedio: 2 mm.

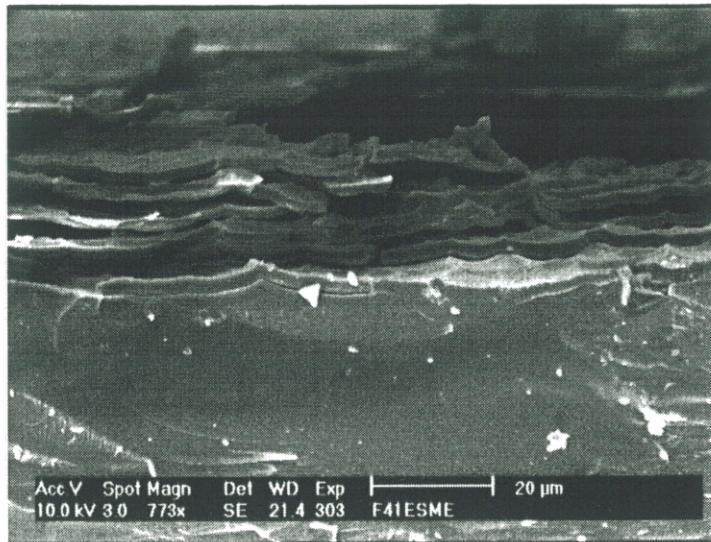


Figura 7.8.: Microfotografía en electrones secundarios realizada en una zona de la sección transversal de la muestra de referencia F4I (X773; 10kV). Se observa las múltiples láminas de corrosión iridiscente que forman la capa de gel.

- Tipo de corrosión: Costra de corrosión blanquecina por su cara interior y multicapa de tipo iridiscente por su cara exterior.

• **Fragmento F6II**

- Datación: siglo XVI - XVII.
- Procedencia: Colección de vidrio del Museo de Cerámica de Manises, Valencia.
- Excavación: Calle del Angel.
- Tipo de objeto: Botella (parte media).
- Grosor promedio: 1 mm.
- Tipo de corrosión: Microcraquelado de la capa de gel con costra de corrosión superficial por su cara exterior.



Figura 7.9.: Microfotografía de la superficie del fragmento de vidrio arqueológico Ref. F6II antes de ser consolidado. Tipo de corrosión: microcraquelado de la capa de gel con costra de corrosión superficial. Se aprecia redes de fracturación localizadas en la superficie del vidrio con orientaciones variadas.

La Figura 7.8 muestra las diferentes capas de corrosión que presenta el fragmento F4I, resultado del proceso de lixiviación que sufrió la pieza en condiciones de enterramiento. Como puede observarse por SEM, cada capa es extremadamente delgada, con un espesor promedio de $1 \mu\text{m}$. Pese a la diferencia de grosor de las láminas de corrosión de los fragmentos originales (Fig. 7.8) y de las muestras corroídas artificialmente (Figs. 7.5 y 7.6), la morfología de corrosión obtenida artificialmente reproduce bastante satisfactoriamente a la de los fragmentos originales.

7.3.2. **Distribución de las probetas a ensayar**

Como muestra la Tabla 7.2, se han preparados un total de 10 series o grupos de muestras: 5 con láminas portaobjetos, 3 con vidrios modelo M1.0 y 2 con fragmentos originales.

En el caso de las muestras preparadas con láminas portaobjetos, una primera serie ha sido utilizada para llevar a cabo el ensayo de adhesión, 3 series para ensayar la influencia de tres tipos de envejecimiento acelerado (luz, temperatura y humedad) en los consolidantes, y por último, una serie ha sido utilizada como referencia. Los ensayos de adhesión y amarilleamiento se han realizaron en todas las series que han sido envejecidas artificialmente (con el fin de comparar resultados antes y después del envejecimiento).

En el caso de las muestras preparadas sobre vidrios modelo corroídos, sólo han sido necesarias 3 series: una como referencia, otra para los ensayos de adhesión y amarilleamiento antes de envejecer y la última para comparar después del envejecimiento acelerado (en condiciones extremas de humedad). En este grupo de muestras se han utilizado 7 probetas por serie, una para cada formulación del consolidante.

Con respecto a los fragmentos originales, sólo se han utilizado dos series: para cada una se ha empleado un fragmento original con un tipo específico de corrosión. En cada serie se ha realizado en principio una evaluación visual y posteriormente el ensayo de adhesión.

7. Consolidación

Número de Serie	Sustrato	Ensayos y medidas antes del envejecimiento	Clase de envejecimiento acelerado	Ensayos y medidas después del envejecimiento
1	Lámina portaobjetos	- Cortes cruzados - Ensayo de pelado		
2	Lámina portaobjetos	- Espectro UV-Vis - Espectro IR - Examen visual	Luz	- Espectro UV-Vis - Espectro IR - Examen visual - Cortes cruzados - Ensayo de pelado
3	Lámina portaobjetos	- Espectro UV-Vis - Espectro IR - Examen visual	Temperatura	- Espectro UV-Vis - Espectro IR - Examen visual - Cortes cruzados - Ensayo de pelado
4	Lámina portaobjetos	- Espectro UV-Vis - Espectro IR - Examen visual	Humedad	- Espectro UV-Vis - Espectro IR - Examen visual - Cortes cruzados - Ensayo de pelado
5	Lámina portaobjetos	Referencia		
6	Vidrio modelo corroído	- Cortes cruzados - Ensayo de pelado		
7	Vidrio modelo corroído	- Espectro UV-Vis - Espectro IR - Examen visual	Humedad	- Espectro UV-Vis - Espectro IR - Examen visual - Cortes cruzados - Ensayo de pelado
8	Vidrio modelo corroído	Referencia		
9	Fragmento original ref. F6II	- Examen visual - Cortes cruzados - Ensayo de pelado		
10	Fragmento original ref. F4I	- Examen visual - Cortes cruzados - Ensayo de pelado		

Tabla 7.2.: Visión general de los ensayos y las medidas realizadas en cada serie de muestras.

7.3.3. Aplicación de los consolidantes: formulaciones y procedimientos

Con el primer grupo de muestras, elaboradas con láminas portaobjetos, no ha sido necesario realizar ningún tipo de preparación previa, excepto una exhaustiva limpieza de la superficie con acetona antes de aplicar el consolidante. Cada uno de los consolidante es preparado en su correcta proporción (ver hojas de datos técnicos) unos minutos antes de su aplicación. En el caso de Paraloid B-72, se han realizado 3 mezclas o formulaciones con diferente concentración de resina en tolueno (5, 10 y 33%). Todos los consolidantes excepto Desmodur/Viacryl son aplicados a pincel sobre la lámina de vidrio. Este último es aplicado con escalpelo por ser un poco más viscoso que el resto. En total, han sido preparadas 35 probetas con soporte de *lámina portaobjetos*: 5 series con 7 probetas por serie, una para cada formulación de consolidante. A cada probeta se le ha adjudicado un número de referencia y se ha etiquetado para evitar posibles confusiones.

Después de aplicar los consolidantes, las probetas se han dejado secar durante 5 días a temperatura ambiente antes de realizar ningún tipo de medida.



Figura 7.10.: Microfotografía de la superficie de la probeta realizada con vidrio modelo, ref. 1MP10. Se aprecia la red de fracturación provocada por el proceso de corrosión artificial (campo claro; X100). Imagen adquirida antes de realizar la consolidación.

Las mismas formulaciones de consolidantes y técnicas de aplicación se han utilizado con las probetas tipo *vidrios modelo*. Como ya se ha apuntado anteriormente, en este caso se han preparado 3 series: una como referencia y las otras dos para comparar los resultados de los ensayos (adhesión y amarilleamiento) antes y después del envejecimiento.



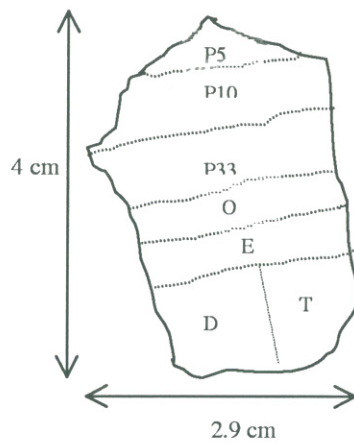
Figura 7.11.: Microfotografía de la superficie de la probeta tipo vidrio modelo, ref. 1MP10. Imagen adquirida después de consolidar con Paraloid B-72 al 10% en tolueno (campo claro; X100). Se observa la penetración del consolidante a través de la red de fracturación.

La Figura 7.10 muestra superficialmente el aspecto de la capa de corrosión producida artificialmente en uno de los vidrios modelo. Es interesante ver la comparación entre esta imagen y otra (Fig. 7.11) adquirida después de realizar la consolidación de esta probeta con Paraloid B-72 al 10% en tolueno. El consolidante penetra principalmente por las microcraqueladuras de la superficie. Este tipo de penetración ha sido observada también en el resto de probetas consolidadas con las otras formulaciones.

La preparación de los dos *fragmentos originales* se ha llevado a cabo de manera totalmente diferente que en el resto de las probetas. En este caso, una zona de la parte exterior de cada fragmento ha sido consolidada con cada una de las siete diferentes formulaciones de polímeros. La figura 7.12 aporta información sobre el modo de distribución de las zonas consolidadas en cada una de las piezas. Cada zona de trabajo se ha delimitado, antes de aplicar el consolidante, dibujando una serie de líneas de puntos con un lápiz de grafito.

Fragmento ref.

F6II



Fragmento ref.

F4I

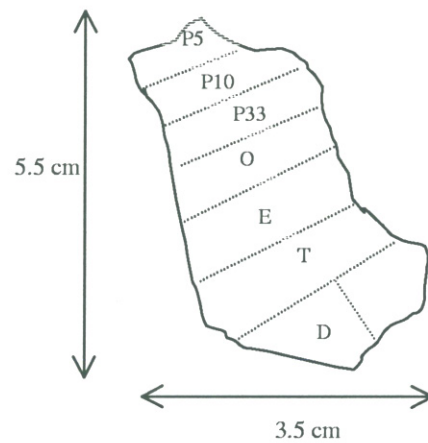


Figura 7.12.: Esquema de la aplicación de los consolidantes sobre los fragmentos originales, donde:

- P5= Paraloid B-72 al 5% en tolueno
- P10= Paraloid B-72 al 10% en tolueno
- P33= Paraloid B-72 al 33% en tolueno
- O= ORMOCER OR G
- E= Estel 1100
- T= Tegovakon V
- D= Desmodur/Viacryl

7.4. Métodos de envejecimiento acelerado

Han sido utilizados tres métodos de envejecimiento acelerado para estudiar y predecir el comportamiento a largo plazo de los materiales consolidantes. La investigación de los parámetros que influyen la degradación y el envejecimiento de los consolidantes, la luz, la temperatura y la humedad, ha sido considerada separadamente con el propósito de determinar, en la medida de lo posible, la influencia de cada uno de ellos. Para llevar a cabo este ensayo, se han usado tres procedimientos diferentes envejecimientos acelerados, en los cuales, el parámetro evaluado (luz UV, temperatura o humedad) se incrementa, mientras que los otros se mantienen constantes y con valores bajos. En todos los casos, las probetas fueron consolidadas al menos 20 días antes de ser sometidas a envejecimiento.

Las probetas preparadas con láminas portaobjetos han sido sometidas los tres procesos de envejecimiento para estudiar las reacciones de los consolidantes por sí mismos. La evaluación del comportamiento de los consolidantes aplicados sobre vidrio sensible a la corrosión (vidrios modelo), sólo se llevó a cabo por envejecimiento en atmósfera húmeda.

• Exposición a la luz UV

Para llevar a cabo este tipo de envejecimiento, ha sido utilizada una cámara climática, tipo SB 11/160 (Compañía: Weiss Umwelttechnik GmbH). Dentro de esta cámara, las muestras preparadas con los consolidantes en estudio fueron envejecidas con el siguiente programa:

- *Condiciones:* Luz UV (300W) a 35 cm de distancia entre la fuente de luz y las muestras + 20°C (temperatura constante) + 40% humedad relativa (constante).
- *Tiempo de exposición:* 14 días.

• Térmico

En este caso se introdujeron las probetas en un horno eléctrico Marca Memmert, tipo U15, precalentando al menos con una hora de antelación. Se utilizó el siguiente programa:

- *Condiciones:* 40°C (temperatura constante) + 10% humedad relativa (constante).
- *Tiempo de exposición:* 14 días.

- **Humedad**

Un desecador con depósito de agua fue preparado algunos días antes de empezar con el proceso de envejecimiento. De esta manera se creó en su interior una atmósfera con una humedad relativa aproximadamente del 100%. Las probetas fueron introducidas en su interior y el desecador fue herméticamente cerrado y colocado sobre una mesa en condiciones ambientales, alejado de la acción de cualquier foco de luz intensa. Las condiciones mantenidas fueron:

- *Condiciones:* 20°C + 100% humedad relativa.
- *Tiempo de exposición:* 14 días.

7.5. Procedimientos de evaluación de propiedades

7.5.1. Examen de adhesión

Han sido seleccionados dos clases de ensayos para probar la propiedades de adhesión de los consolidantes con el sustrato: ensayo de *cortes cruzados* y ensayo de *pelado*. Ambos fueron realizados sobre las probetas antes y después del envejecimiento acelerado. A continuación se describe cada uno de ellos.

7.5.1.1. Ensayo de cortes cruzados

Este ensayo ha sido aplicado de dos maneras diferentes dependiendo del tipo de probetas: las probetas tipo láminas portaobjetos han sido probadas con un instrumento llamado originalmente "Cross cut tester" o lo que en español podría ser traducido como "instrumento para la realización de ensayos de cortes cruzados", sin embargo, en las probetas tipo vidrios modelo, debido a su extrema fragilidad, los cortes se realizaron manualmente. Las dos variantes son explicadas a continuación.

- ENSAYO DE CORTES CRUZADOS

El instrumento utilizado es distribuido por la casa BIK-Gardner GmbH y ha sido recomendado en las normas DIN 53, ISO 2409, ASTM 3002, ASTM D 3359, EN 39, ECCA Meth. N°6, NCCA N°II – 5 y X-1 NCC N°II – 16. Este instrumento ha sido diseñado para examinar o probar la adhesión de sistemas de una sólo capa así como de sistemas multicapa. Básicamente es un herramienta con 6 cuchillas que permita realizar cortes en la superficie examinada en forma de retícula (ver Fig. 7.13). La distancia existente entre los cortes es de 1 mm de anchura. A continuación se describe su utilización.

- Cogiendo la herramienta por el mango, se sitúa sobre la superficie de la muestra y se hace presión realizando los cortes en una dirección. Las cuchillas deben penetrar la capa de consolidante hasta llegar al vidrio.
- Se realiza la misma operación de manera perpendicular a los cortes ya realizados con el fin de obtener una retícula o cuadrícula.
- Con un pincel o cepillo se cepilla la superficie 5 veces de manera diagonal.
- En este momento se compara la retícula resultante con la tabla de cortes (ver tabla 7.3)

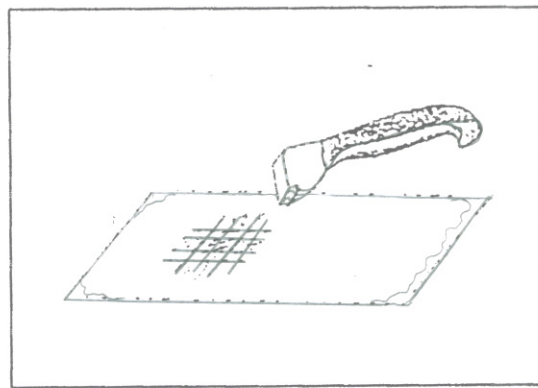


Figura 7.13.: Esquema de la utilización del instrumento utilizado para la realización del ensayo de cortes cruzados.






Categoría de cortes	Descripción
	C 0 Los bordes están completamente limpios. Ninguna parte (cuadrado) ha desaparecido.
	C 1 Se han desprendido pequeños trozos en los puntos de corte. El área de la superficie que se ha desprendido es aproximadamente del 5% del total de la superficie de la retícula.
	C 2 El consolidante se ha desprendido por los bordes o por los puntos de corte. Área desprendida: 15%.
	C 3 El consolidante se ha desprendido por los bordes, incluso ha desaparecido algún cuadrado entero de la retícula. Área desprendida: 35%.
	C 4 El consolidante se ha desprendido en forma de tiras, completamente en algunas zonas y parcialmente en otras. Área desprendida: 65%.
	C 5 Ha desaparecido más del 65% de la superficie total.

Tabla 7.3.: Tabla para la evaluación de resultados en el ensayo de cortes cruzados.

- CORTES CRUZADOS DE MODO MANUAL

En el caso de las probetas tipo vidrio modelo, el método descrito anteriormente no resultó operativo, ya que, debido a la extrema fragilidad de este vidrio, las probetas se rompían. Por esta razón el ensayo se realizó manualmente, sin utilizar el "Cross cut tester", sino imitando la retícula de cortes con la ayuda de un escalpelo.

Para la evaluación de resultados, se utilizó la misma tabla de evaluación de resultados, pero, en el apartado de resultados, la categorías en este caso fueron llamadas Cm en vez de C.

Después de realizar este ensayo, todas las probetas fueron caracterizadas mediante microscopio óptico.

7.5.1.2. Ensayo de pelado

Como muestra la Figura 7.14, el llamado *ensayo de pelado* es un método para comprobar la adhesión del consolidante con el vidrio. En este ensayo varias tiras de cinta adhesiva (tipo Tesafilm) de aproximadamente 0,5 cm de grosor se adhieren sobre la probeta por la cara consolidada. Después de 24h se retiran, y de este modo se puede evaluar en qué zonas el consolidante ha permanecido y en qué otras ha sido despegado. De este modo se puede establecer también una comparación entre la capacidad de fijación al sustrato que exhiben los diferentes consolidantes.

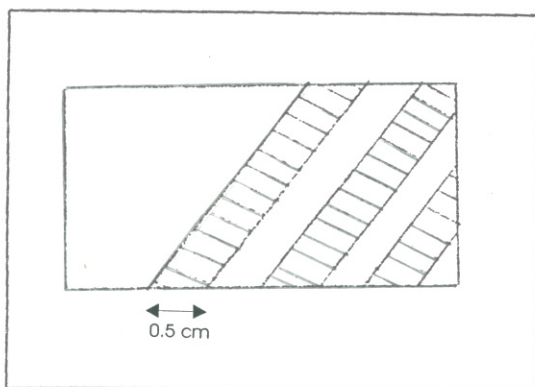


Figura 7.14.: Esquema de una probeta donde se ha realizado ensayo de pelado.

7.5.2. Examen de amarilleamiento

El posible cambio cromático de las probetas estudiadas tras ser sometidas a envejecimiento acelerado, fue evaluado utilizando 3 métodos: Espectrofotometría UV-Vis, Espectroscopía FTIR e inspección visual.

- *Medidas por Espectrofotometría UV-Vis*

Las probetas fueron medidas antes y después de ser sometidas a ensayos de envejecimiento acelerado, en las siguientes condiciones: Espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu, tipo UV-3100. Espectros obtenidos entre 300 y 800 nm, en modo transmisión. Velocidad de registro: media. Apertura de la columna: 2.0. Obtención de registro: cada 0.5 nm.

- *Medidas por Espectroscopía FTIR*

Las probetas fueron medidas antes y después de ser sometidas a ensayos de envejecimiento acelerado, en las siguientes condiciones: Espectrómetro infrarojo por transformada de Fourier, marca Nicolet, tipo 510P. Los espectros se obtuvieron en modo de transmisión entre 2000 y 4000 cm^{-1} . Número de registros: 16, resolución: 2 cm^{-1} .

- *Inspección visual por microscopía óptica*

Se realizó una inspección visual de todas las probetas mediante microscopio óptico, antes y después del proceso de envejecimiento acelerado. De esta manera se realizó una comparación no sólo de los cambios de color sino también de otras propiedades intrínsecas en cada consolidante, como la tendencia a aumentar o reducir el brillo. Esta evaluación visual fue especialmente importante en el caso de los consolidantes probados sobre fragmentos originales, ya que estos no pudieron ser examinados por espectroscopía UV-Vis o FTIR dada su forma irregular y la elevada opacidad tanto a la radiación visible como a la radiación infrarroja de las capas de corrosión.

7.6. Resultados y discusión

7.6.1. Probetas tipo láminas portaobjetos

7.6.1.1. Ensayo de adhesión

La tabla 7.4 muestra los resultados obtenidos utilizando el "Cross cut tester" como se ha descrito en el Cap. 8.5. Se ha observado que Paraloid B-72, ORMOCER OR G y Desmodur/Viacryl presentan una buena adhesión antes del envejecimiento (C 0), mientras que Tegovakon V (C 2-3) y especialmente Estel 1100 (C 5) presentan una baja adhesión en este tipo de sustrato. En estos casos, el consolidante ha cristalizado en algunas zonas, y se ha desprendido parcialmente después de algún tiempo.

Después del envejecimiento por luz UV, Paraloid B-72 (5%) y ORMOCER OR G han reducido su nivel de adhesión en una unidad (según la tabla de categorías de cortes), y como era de esperar, Estel 1100 y Tegovakon V han perdido totalmente sus propiedades de adhesión (C 5). Por el contrario, Paraloid B-72 en altas concentraciones (10 y 33%) así como Desmodur/Viacryl muestran buena adhesión con las láminas portaobjetos incluso después del envejecimiento.

Después del envejecimiento térmico, todas las disoluciones de Paraloid B-72 en tolueno han reducido su nivel de adhesión en 1-2 unidades, y el resto de materiales presentan los mismos resultados que en el caso de envejecimiento por luz UV.

Los resultados del ensayo de adhesión después de envejecimiento por humedad indican para Estel 1100 y Tegovakon V el mismo nivel bajo de adhesión que con los otros envejecimientos. ORMOCER OR G también demuestra ser sensible al ataque de la humedad (C 2-3), lo que significa que después del envejecimiento, se ha desprendido entre un 15 y un 35% del consolidante que cubría la probeta. Paraloid B-72 (5%) y Desmodur/Viacryl reducen también su adhesión pero sólo en una unidad.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el ensayo de pelado, (ver tabla 7.5), antes del envejecimiento, todos los productos exhiben buen grado de consolidación (no son despegados) excepto en el caso de Este 1100 y Tegovakon V, que son parcialmente despegados por acción de la cinta adhesiva. Estos mismos polímeros presentan los peores resultados independientemente del proceso de envejecimiento aplicado. Contrariamente, Paraloid B-72 a bajas concentraciones y Desmodur/Viacryl han obtenido, en conjunto, los mejores resultados pudiendo considerarse en este caso óptimo su comportamiento.

Referencia de la probeta	Consolidante	Categoría de corte antes del envejecimiento (C)	Categoría de corte después del envejecimiento por luz UV (C)	Categoría de corte después del envejecimiento térmico (C)	Categoría de corte después del envejecimiento por humedad (C)
SP5	Paraloid B-72 (5%)	0	1	2	1
SP10	Paraloid B-72 (10%)	0	0	1	0
SP33	Paraloid B-72 (33%)	0	0	1-2	0
SO	ORMOCER OR G	0	1	1	2-3
SD	Desmodur + Viacryl	0	0	0	1
SE	Estel 1100	5	5	5	5
ST	Tegovakon V	2-3	5	5	5

Tabla 7.4.: Resultados del ensayo de cortes cruzados en probetas tipo lámina portaobjetos, antes y después de ser sometidas a los 3 diferentes procesos de envejecimiento acelerado (de acuerdo con la tabla de categorías de cortes del Cross cut tester).

Referencia de la probeta	Consolidante	Antes del envejecimiento	Después del envejecimiento por luz UV	Después del envejecimiento térmico	Después del envejecimiento por humedad
SP5	Paraloid B-72 (5%)	-	-	-	-
SP10	Paraloid B-72 (10%)	-	-	-	-
SP33	Paraloid B-72 (33%)	-	-	+	-
SO	ORMOCER OR G	-	+	+	+
SD	Desmodur + Viacryl	-	-	-	-
SE	Estel 1100	+	++	++	++
ST	Tegovakon V	+	++	++	++

- El consolidante no se despega con la cinta adhesiva, permanece estable

+ El consolidante es parcialmente despegado

++ El consolidante es totalmente despegado

Tabla 7.5.: Resultados del ensayo de pelado en probetas tipo lámina portaobjetos, antes y después de ser sometidas a los 3 diferentes procesos de envejecimiento acelerado.

7.6.1.2. Ensayo de amarilleamiento

La inspección visual no ha permitido establecer una clara diferencia entre el comportamiento de los consolidantes ante los diferentes envejecimientos a que han estado sometidos. Para que el amarilleamiento se hiciera evidente a simple vista, sería necesario incrementar el tiempo de exposición en las cámaras climáticas. Por esta razón, los resultados expuestos en este apartado corresponden a los valores obtenidos mediante Espectroscopía UV-Vis y FTIR de las muestras antes y después de ser envejecidas.

Los espectros de absorción obtenidos se muestran en el Anexo A.3 de la presente memoria.

Después de someter a las muestras a envejecimiento acelerado por luz UV, los espectros de absorción en la región UV-Vis muestran que Paraloid B-72 al 5% y al 10% presenta un mayor grado de absorción de luz después del envejecimiento. Paraloid B-72 al 33% muestra un pequeño incremento en la banda de absorción en la región comprendida entre 360 y 380 nm. Desmodur/Viacryl incrementa su absorción en el área comprendida entre 360 y 400 nm, que está en el rango del violeta dentro de la zona de luz visible. Esta disminución de la componente violeta justificaba el desplazamiento de la tonalidad hacia el amarillo observado en estas muestras tras el envejecimiento. ORMOCER OR G presenta un pequeño incremento en su banda de absorción en el rango de 360 a 380 nm, comparable al que experimenta Paraloid B-72 al 33%. Estel 1100 y Tegovakon V modifican sus bandas de absorción de manera considerable incrementando en 0.03 y 0.02 unidades los valores de absorción respectivamente en todo el intervalo de longitudes de onda correspondiente a la región visible. Este resultado podría ser debido a la opacificación de las probetas debido a la formación de microcraqueladuras por toda la superficie que se produce después del envejecimiento.

Con respecto a los resultados después del envejecimiento térmico, todas las formulaciones de Paraloid B-72 en tolueno permanecen estables, así como Desmodur/Viacryl. Sin embargo ORMOCER OR G se ha vuelto más opaco que en el anterior envejecimiento, y su espectro presenta un incremento ligeramente superior de su grado de absorción en el rango de luz visible del espectro. Así mismo, Estel 1100 incrementa su banda de absorción en 0.03 unidades y Tegovakon V presenta un incremento menor.

Los resultados después de envejecimiento por humedad son muy similares a los obtenidos después de envejecimiento térmico. Sólomente cabe reseñar que Estel 1100 en este caso presenta un alto incremento en su banda de absorción (0.06 unidades de abs.).

La comparación entre los espectros IR antes y después del envejecimiento no ha dado información adicional. Es interesante, sin embargo, comentar que Desmodur/Viacryl presenta una banda intensa a 2270 cm^{-1} , solamente en el caso de las probetas no

envejecidas. Esta banda que ya ha sido observada cuando este polímero fue estudiado como un adhesivo, se asocia a las vibraciones de tensión del grupo isocianato ($-C=N=O$) de Desmodur y se reduce tras someter la probeta a envejecimiento. También es interesante comentar que después del envejecimiento por humedad, los espectros obtenidos en las probetas consolidadas con Estel 1100 y Tegovakon V muestran una intensa banda a 3300 cm^{-1} asociada a las vibraciones de tensión de los consolidantes. Este hecho podría tener relación con el proceso de polimerización de este tipo de polímeros. Ambos son ortosilicatos, y son susceptibles de ser atacados por la humedad, produciéndose entonces una hidrólisis que conlleva a la aparición de grupos alcohol.

Para finalizar señalaremos que según los resultados obtenidos por espectroscopía UV-Vis, el envejecimiento por luz UV ha resultado un poco más efectivo que los otros, aunque a simple vista no puede observarse diferencia apreciable entre los tres tipos de envejecimiento. Cabe suponer que mayores períodos de exposición de las muestras en cámara climática harían estos cambios más evidentes.

7.6.2. Probetas tipo vidrios modelo

7.6.2.1. Ensayo de adhesión

La tabla 7.6 muestra que, de acuerdo con los resultados obtenidos en el ensayo de cortes cruzados tipo manual, solamente Paraloid B-72 al 5% y 33% y Desmodur/Viacryl presenta muy buena adhesión después del envejecimiento por humedad. En el caso de Paraloid B-72 al 10% y ORMOCER OR G, la adhesión es buena (Cm 1) y finalmente, Tegovakon V (Cm 2) y Estel 1100 (Cm 3) presentan una adhesión media-baja.

Comparando los resultados antes y después del envejecimiento, se observa que la adhesión en el caso de Paraloid B-72 al 5 y 33% decrece en una y dos unidades respectivamente, Desmodur/Viacryl también reduce su adhesión en 3 unidades y Tegovakon V y Estel 1100 no presentan cambios en sus propiedades de adhesión, ya que incluso antes del envejecimiento muestran poca adhesión con el sustrato.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el ensayo de pelado, (ver tabla 7.7), antes del envejecimiento todos los consolidantes presentan buena adhesión excepto Estel 1100 y Tegovakon V, donde el consolidante puede ser despegado parcial o totalmente. Después de envejecimiento, se puede observar una gran pérdida de adhesión en el caso de Desmodur lo que coincide con el resultado en el ensayo de cortes cruzados. En contraste, Paraloid B-72 en todas sus formulaciones y ORMOCER OR G permanecen estables.

Referencia de la probeta	Consolidante	Categoría de corte antes del envejecimiento (Cm)	Categoría de corte después del envejecimiento por humedad (Cm)
SP5	Paraloid B-72 (5%)	0	1
SP10	Paraloid B-72 (10%)	1	1
SP33	Paraloid B-72 (33%)	0	2
SO	ORMOCER OR G	1	1
SD	Desmodur + Viacryl	0	3
SE	Estel 1100	3	3
ST	Tegovakon V	2	2

Tabla 7.6.: Resultado del ensayo de cortes cruzados manual en probetas tipo vidrios modelo, antes y después de envejecimiento por humedad (de acuerdo con la tabla de categorías de cortes del Cross cut tester).

Referencia de la probeta	Consolidante	Antes del envejecimiento	Después del envejecimiento por humedad
SP5	Paraloid B-72 (5%)	-	-
SP10	Paraloid B-72 (10%)	-	-
SP33	Paraloid B-72 (33%)	-	-
SO	ORMOCER OR G	-	-
SD	Desmodur + Viacryl	-	++
SE	Estel 1100	+	++
ST	Tegovakon V	++	++

- El consolidante no se despeg con la cinta adhesiva, permanece estable
- + El consolidante es parcialmente despegado
- ++ El consolidante es totalmente despegado

Tabla 7.7.: Resultado del ensayo de pelado en probetas tipo vidrios modelo, antes y después de envejecimiento por humedad.

7.6.2.2. Ensayo de amarilleamiento

Los espectros (tanto IR como UV-Vis) obtenidos en este tipo de probetas después del envejecimiento no han dado resultados claros acerca del amarilleamiento de los consolidantes. La capa de corrosión producida artificialmente hace que las probetas sean demasiado opacas para ser medidas por espectroscopía UV-Vis y en todos los casos el nivel de absorción es demasiado alto para poder ver diferencias entre los consolidantes. En el caso las medidas con espectroscopía IR la banda de absorción correspondiente a la capa de corrosión del vidrio es tan alta que no se puede observar ninguna otra banda significativa procedente del consolidante.

7.6.3. Fragmentos originales

7.6.3.1. Evaluación visual

- **Fragmento F4I**

Todas las zonas consolidadas con diferentes formulaciones de Paraloid B-72 muestran una apariencia similar: el efecto iridiscente de la superficie de la pieza desaparece. La penetración del consolidante parece ser un poco mejor en el caso Paraloid B-72 al 5% en tolueno, mientras que la formulación de esta resina al 33% confiere al fragmento una apariencia excesivamente brillante. Por el contrario, la zona consolidada con ORMOCER OR G mantiene el efecto iridiscente original de manera bastante aceptable. Las zonas consolidadas con Estel 1100 y Tegovakon V tienen la misma apariencia, similar a la de ORMOCER OR G, pero tienen un aspecto más mate que las consolidadas con este último. Además de esto, la penetración parece bastante buena para estos 3 consolidantes. La superficie consolidada con Desmodur/Viacryl presenta un brillo excesivo, lo cual parece sugerir que el consolidante ha permanecido en superficie sin penetrar en la capa de gel.

- **Fragmento F6II**

A primera vista, los resultados son bastantes similares a los obtenidos en el fragmento F4I, con la diferencia de que en este caso no existe ningún efecto iridiscente, lo que hace más difícil evaluar las propiedades de los consolidantes examinados.

Las zonas consolidadas con Paraloid B-72 al 33% y Desmodur/Viacryl aparecen muy brillantes. En contraste, aquellas consolidadas con Estel 1100 y Tegovakon V tienen una apariencia satinada al igual que aquellas tratadas con Paraloid B-72

al 5% y 10% en tolueno. La apariencia de la zona tratada con ORMOCER OR G se podría situar entre la que presentan Estel 1100 y Paraloid B-72 al 33%.

7.6.3.2. Ensayo de adhesión

- **Fragmento F4I**

Este fragmento presenta un aspecto laminado, con numerosas capas de corrosión, lo que hace aun más importante la penetración de consolidante en profundidad. Con una sólo capa de aplicación, ninguno de los consolidantes ha conseguido penetrar, ya que después de hacer el ensayo de cortes cruzados (tipo manual), los rectángulos resultantes se desprenden completamente del sustrato, como se observa en la Fig. 7.15.

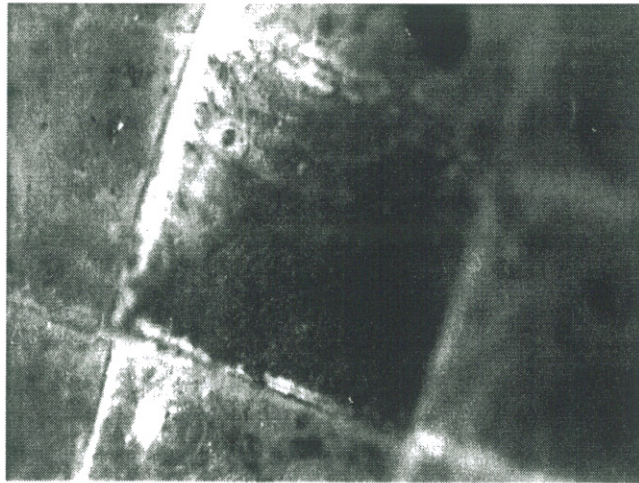


Figura 7.15.: Microfotografía de la superficie del fragmento original (Ref. F4I) después de ser consolidado con Desmodur/Viacryl (campo claro, X50). Se observa el desprendimiento de fragmentos del consolidante -con pérdida de parte del sustrato- en el examen de adhesión por cortes cruzados.

Con respecto al ensayo de pelado, coincidiendo con los resultados obtenidos con el ensayo de cortes cruzados, todos los consolidantes pueden ser arrancados o pelados totalmente con suma facilidad. Sin embargo, la capa de corrosión se despega también del sustrato, quedando adherida en la cinta adhesiva.

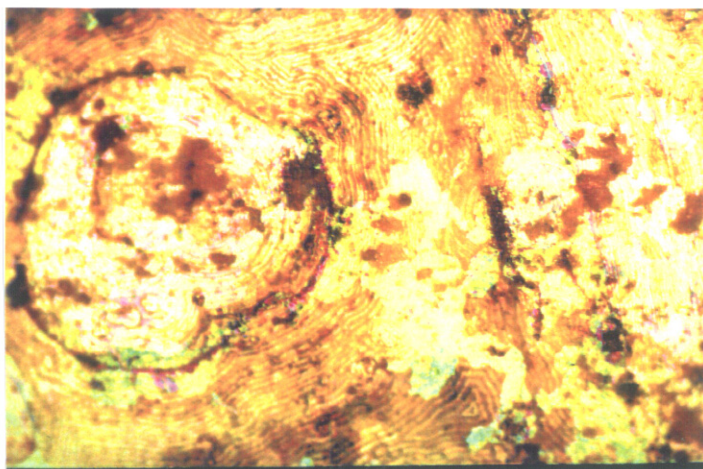


Figura 7.16.: Microfotografía de la superficie del fragmento original (Ref. F4I) después de ser consolidado con Estel 1100 (campo claro, X100). Se observa que el efecto iridiscente se ha mantenido después de la consolidación.

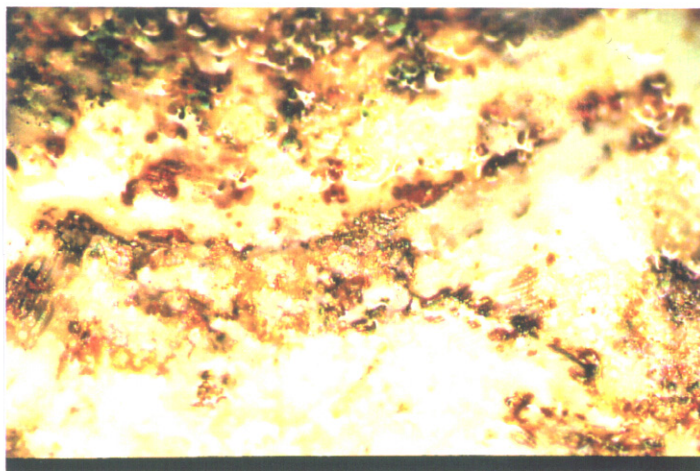


Figura 7.17.: Microfotografía de la superficie del fragmento original (Ref. F4I) después de ser consolidado con Desmodur/Viacryl (campo claro, X100). Se observa que el efecto iridiscente ha desaparecido casi completamente después de la consolidación.

Repetidas aplicaciones del consolidante sobre el mismo fragmento facilitaría su penetración a través de las capas de corrosión del vidrio. En este sentido, los consolidantes más fluidos se configuran como los más apropiados: ORMOCER OR G, Paraloid B-72 al 5%, Estel 1100 (ver Fig. 7.16) o Tegovakon V.

- **Fragmento F6II**

Este fragmento no es tan frágil como el anterior, ya que no presenta un grado tan elevado de corrosión. Microcraqueladuras en la capa de gel y costras de corrosión superficial son los efectos más significativos observados. Dado el mejor estado que presenta esta pieza, los materiales consolidantes ensayados han dado buenos resultados en general, y ninguno de ellos se ha desprendido del sustrato durante los ensayos de adhesión. De todos modos debería ser puntualizado que las zonas consolidadas con Estel 1100 y Tegovakon V son más resistentes ante una posible acción externa de tipo mecánico como arañazos o rascaduras. Cuanto más brillante aparece la superficie -zonas consolidadas con Desmodur/Viacryl (ver Fig. 7.18) y Paraloid B-72 al 33%- , más fácil es marcar rayas o líneas con el bisturí en el ensayo de pelado.

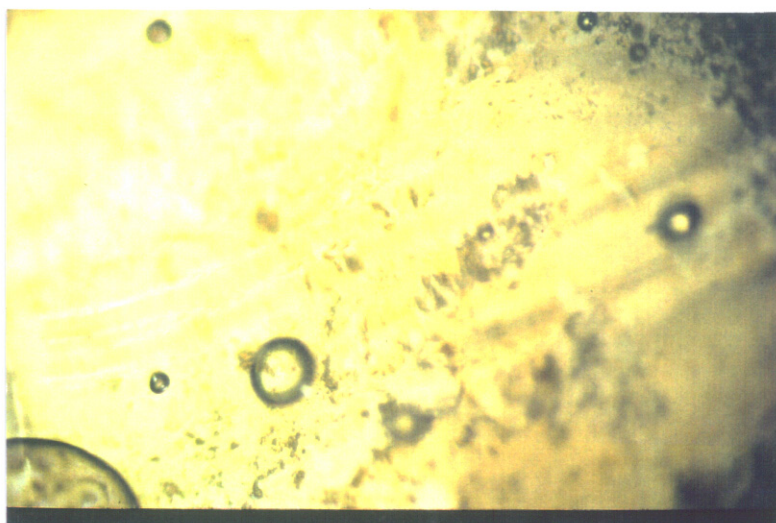


Figura 7.18.: Microfotografía de la superficie del fragmento original (Ref. F6II) después de ser consolidado con Desmodur/Viacryl (campo claro, X50). Se observa el excesivo brillo que este consolidante confiere a la superficie del fragmento.

7.7. Conclusiones

Todas las formulaciones preparadas con **Paraloid B-72** en tolueno presentan en general buenos resultados. El examen de adhesión en probetas tipo láminas portaobjetos muestra que este consolidante se ve más afectado por el efecto de la temperatura que por otras clases de envejecimientos. En contraste con estos resultados, los obtenidos en probetas tipo vidrios modelo indican un mayor efecto de la humedad. En el caso de su aplicación sobre fragmentos originales, las formulaciones en bajas concentraciones (5 y 10%) dan mejores resultados, tienen más penetración y confieren mejores propiedades visuales a la pieza.

ORMOCER OR G también proporciona aceptables resultados, siendo más sensible al envejecimiento en atmósfera húmeda. Después de este envejecimiento sus propiedades de adhesión decrecen ligeramente, sobre todo en el caso de las probetas tipo láminas portaobjetos. Aplicado en los vidrios modelo muestra mejor adhesión que en las láminas portaobjetos, aunque pierde un poco de transparencia después del envejecimiento. Sin embargo, los fragmentos originales consolidados con este material tienen una apariencia muy buena ya que se mantiene casi totalmente el aspecto original del vidrio. Incluso en la pieza con corrosión iridiscente, el resultado es mejor que para el resto de consolidantes.

En el caso de **Desmodur/Viacryl**, su adherencia con el sustrato es buena antes del envejecimiento, pero ésta decrece apreciablemente después del mismo. Incluso mediante examen visual, la película de consolidante muestra la formación de pequeñas burbujas después del envejecimiento por temperatura y del envejecimiento por humedad. Este fenómeno es más evidente en probetas preparadas con vidrios modelo, donde el consolidante se desprende fácilmente del sustrato en algunas zonas. La penetración no llega a ser aceptable en las probetas tipo vidrio modelo ni en las piezas originales. Además, este material confiere al sustrato un carácter extremadamente brillante.

Estel 1100 y Tegovakon V presentan similares resultados. La adhesión con el sustrato es baja en el caso de las láminas portaobjetos. La película de consolidante se craquea y se desprende casi totalmente en este tipo de probetas. Sus propiedades de adhesión mejoran ligeramente en el caso de las probetas tipo vidrios modelo y de manera considerable en los fragmentos originales. Se puede decir que este tipo de consolidantes presentan mejor adhesión cuanto más corroído está el sustrato. El amarilleamiento de este polímero una vez aplicado en un fragmento original resulta difícil de estimar ya que no ha podido medirse esta propiedad a causa de la opacidad resultante del craquelamiento del material. Es interesante reseñar también que el efecto visual de las piezas originales consolidadas con estos productos es excelente. En ambos casos la capa de consolidante no afecta la apariencia original de la capa de corrosión.

8. Conclusiones

En primer lugar cabría señalar el gran interés de la investigación realizada acerca de los mecanismos de corrosión y metodología de restauración del vidrio objeto de estudio.

En este trabajo se ha puesto a punto diferentes métodos analíticos para estudiar fragmentos de vidrio arqueológico así como probetas preparadas en laboratorio con el fin de reproducir la problemática de los fragmentos originales. Estos métodos de análisis están basados en técnicas instrumentales tales como microscopía electrónica de barrido combinada con microanálisis de rayos X (SEM/EDX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV). Todas ellas fueron seleccionadas basándose en el hecho de que son técnicas no destructivas, o que sólo requieren de pequeños fragmentos de material.

Las piezas objeto del presente estudio pertenecen a dos yacimientos arqueológicos situados en la ciudad de Manises. Los fragmentos de vidrio del primero de estos yacimientos situado en la calle de En Bou fueron hallados en el sector II, nivel 232 (perteneciente al siglo XV) de una de las fosas junto con numerosos objetos cerámicos y diversas piezas de metal. Los fragmentos de vidrio del segundo yacimiento hallados en la calle del Angel fueron extraídos del silo S.I-11 (perteneciente al siglo XVI-XVII) de la fosa principal.

Todas las piezas estudiadas provienen de objetos multifragmentados, que han podido ser determinados en algunos casos por la extrapolación de la forma de un único fragmento preservado. Según la morfología de algunas piezas se ha propuesto una lista de objetos a los cuales podrían pertenecer los fragmentos: vasos troncocónicos lisos, vasos decorados, vasos con impronta helicoidal, botellas, perfumeros y jarras con asas.

El estudio de daños, previo al examen analítico del material artístico, ha puesto de manifiesto, en primer lugar, una serie de alteraciones superficiales causadas por un enterramiento de cientos de años. Los deterioros más frecuentemente observados han sido la corrosión blanca opaca, delaminaciones iridiscentes, punteaduras, microcraquelado y formaciones dendríticas pardo-oscuros.

La inspección de las secciones transversales de los fragmentos estudiados revela la

existencia de varias regiones desde el interior del vidrio hasta el exterior: en primer lugar una zona central de vidrio inalterado, seguidamente una capa de corrosión que se transforma en una capa de exfoliación totalmente opaca, de color blanco a ocre conforme avanza hacia el exterior, a continuación una capa de delaminaciones iridiscentes y por último una zona más externa salpicada por manchas pardas y negras con estructura dendrítica, que en algunos casos penetra hacia el interior y comienza a constituir un inicio de punteadura.

Los resultados obtenidos en el análisis semicuantitativo efectuado utilizando el método ZAF para la corrección de efectos interelementales, han permitido determinar la composición química del vidrio inalterado en ambas colecciones. En ambos casos se trata de vidrios de tipo sódico, siendo el contenido en sílice de los vidrios de la calle En Bou ligeramente mayor con respecto a los vidrios de la calle del Angel (63.07 y 61.7 % respectivamente).

Además de la composición del vidrio inalterado, también ha sido estudiado el fenómeno de corrosión producido durante el proceso de enterramiento. Comparando entre sí la composición química de los diferentes estratos, se ha deducido que el mecanismo de corrosión que ha tenido lugar en estos fragmentos de vidrio arqueológico ha estado determinado por una migración de iones alcalinos y alcalinotérreos en las capas superficiales, que consecuentemente ha conducido al enriquecimiento de la composición química de las mismas en sílice y alúmina. Por otra parte, las formaciones cristalinas dendríticas, se han asociado a formaciones de compuestos de manganeso en la excavación de la calle del Angel y hierro, manganeso, cobre y plomo en la excavación de la calle En Bou, posiblemente óxidos, a partir de las correspondientes especies iónicas, que muy probablemente provienen del entorno, aunque también podrían haber migrado desde el núcleo inalterado (o simultáneamente, tener lugar los dos fenómenos).

La obtención de imágenes a grandes aumentos mediante microscopía electrónica ha permitido realizar la medición de la capa de corrosión de las piezas. Dicha capa tiene un espesor promedio de 150-200 μm , correspondiente a un tiempo de contacto aproximado de 500 años en la colección de la Calle En Bou y 400 en la de la calle del Angel. Esto nos proporciona un grado de corrosión de 0.30- 0.40 y 0.38-0.50 μm /año respectivamente. Ya que el proceso de corrosión no es lineal, esta cifra constituye simplemente una aproximación teórica que aporta un promedio de corrosión para un tiempo de exposición determinado.

Se han aplicado también dos modelos establecidos para la predicción de la estabilidad del vidrio, el modelo del diagrama triangular propuesto por Illife y Newton y el modelo termodinámico propuesto por Newton y Paul. En ambos casos, los resultados coinciden en establecer que los vidrios de la colección de la calle En Bou parecen ser ligeramente más estables que los de la calle del Angel.

En lo referente a la investigación sobre materiales y tratamientos de conservación y restauración, se han propuesto varios métodos de limpieza, dependiendo de la clase de sustrato de vidrio y del tipo de suciedad en cuestión. Se ha propuesto la utilización de limpieza mecánica con pincel para la limpieza de depósitos superficiales y la aplicación de acetona con hisopo en el caso de depósitos fuertemente adheridos. Para la eliminación de formaciones dendríticas constituídas por compuestos de hierro y manganeso, se ha propuesto la limpieza con AB57, reservándose disoluciones de EDTA de mayor concentración para la limpieza puntual de aquellas zonas totalmente oscurecidas y opacas. Esta clase de limpieza debe ser estrictamente controlada y limitada en tiempo y espacio de aplicación, ya que el EDTA puede penetrar dañando el vidrio inalterado. La eliminación de depósitos superficiales de tierra en fragmentos frágiles con delaminaciones iridiscentes supone un gran problema ante el peligro de pérdida de material original con la manipulación de las piezas. Por este motivo, es imprescindible realizar una consolidación previa. En este caso se ha recomendado la consolidación con Paraloid B-72 al 5% en tolueno. La limpieza posterior ha sido igualmente efectiva utilizando acetona o tolueno. De este modo se hace posible la eliminación de depósitos superficiales, quedando intactas las delaminaciones iridiscentes.

La adhesión es un tratamiento fundamental en la conservación y restauración de vidrio arqueológico, ya que la mayoría de las piezas que se hallan en las excavaciones se encuentran muy fragmentadas. El grado de amarillamiento/decoloración de los adhesivos, propuesto para evaluar su estabilidad en el tiempo, se ha evaluado mediante la comparación de resultados antes y después de un proceso de envejecimiento acelerado específico para este tipo de materiales. Este ensayo ha puesto de manifiesto una mayor estabilidad ante los diferentes agentes de envejecimiento por parte de los adhesivos Desmodur N75/Viacryl SM564/65 y Vitralit 4515, con respecto al resto de adhesivos ensayados (Loctite 350, Araldit XW369/397 y Durasil W15), que se ven más afectados por los ensayos de envejecimiento acelerado.

Otro aspecto de interés relacionado con las operaciones de adhesión se refiere a la reversibilidad de los adhesivos empleados. El ensayo de reversibilidad química ha indicado que el adhesivo más reversible químicamente es Desmodur N75/Viacryl SM564/65, seguido de Loctite 350. En cuanto al ensayo de reversibilidad mecánica, tanto Desmodur N75/Viacryl SM564/65 como Durasil W15 han presentado buenos resultados.

Por consiguiente, se sugiere que Desmodur N75/Viacryl SM564/65 podría ser el adhesivo más apropiado para la adhesión de estos fragmentos de vidrio, dado su aceptable estabilidad en los ensayos de envejecimiento acelerado y su alta reversibilidad química y mecánica.

Los ensayos propuestos para evaluar las propiedades de estabilidad y adherencia

de materiales consolidantes, han reflejado diferentes resultados dependiendo del grado de corrosión del sustrato de vidrio donde han sido aplicados. En el caso de vidrio con grandes problemas de corrosión (craquelados, punteaduras o delaminaciones), se ha puesto de manifiesto el buen resultado de ORMOCER OR G, así como el de las formulaciones preparadas con Paraloid B-72 en bajas concentraciones (5 y 10 %) en tolueno. Ambos materiales han mantenido el aspecto original del vidrio después del proceso de consolidación, y han exhibido una buena estabilidad ante el ataque producido por los ensayos de envejecimiento acelerado. En el caso de la consolidación de vidrio en buen estado, sin grandes problemas de corrosión, solamente las formulaciones preparadas con ORMOCER OR G y Paraloid B-72 en bajas concentraciones han dado resultados aceptables. Por el contrario, la utilización de Desmodur N75/Viacryl SM564/65 así como de Paraloid B-72 al 33% en tolueno como consolidantes ha quedado descartada, ya que confieren a la pieza un brillo excesivo, alterando su aspecto.

Para concluir señalaremos que, es evidente que tanto el estudio de las alteraciones del vidrio arqueológico como la investigación de procedimientos para su conservación y restauración son temas extremadamente complejos. Aunque las conclusiones aquí expuestas únicamente pueden ser consideradas aplicables al caso estudiado, con ellas se ha abierto una serie de líneas de investigación de gran interés que podrían ser la base de posteriores trabajos.

Conclusions

The results achieved from the present investigation are of interest because they led to a better understanding of the corrosion mechanisms and the appropriate restoration methodology of the studied archaeological glass.

In this Thesis different analytical methods have been used to study fragments of archaeological glass as well as samples, which were prepared under laboratory conditions in order to reproduce the problematic of the original glass. These analytical methods are based on instrumental technics like scanning electron microscopy coupled with X-ray microanalysis (SEM/EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) or ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis). All of them were selected basically for being non destructive technics, or because they need only small fragments of the analysed material.

All the studied fragments came from two archaeological sites, both located in the city of Manises. The first group of glass from En Bou Street was retrieved from sector II, level 232 (belonging to XV century) in one of the hollows, close to a large number of ceramic and metallic objects. The second group of glass from Angel Street was retrieved from level S.I-11 (belonging to XVI-XVII centuries) in the main hollow.

All the glass pieces came from multi fragmented objects, whose morphology could be determined in some cases by studying the form of one single preserved fragment. The list of objects to which the fragments probably belong includes truncated cone glasses without decoration, decorated glasses, glasses with helicoidal impression, bottles, perfume bottles and pitchers with handles.

The study of damages carried out previous to the analytical examination of the artistic material has shown the superficial alterations caused by a burial of hundred of years. The most frequent damages observed have been white opaque corrosion, iridescent laminae, pitting, microcracking and dendritic brown-dark formations.

The investigation carried out on the cross sections of the fragments reveals the existence of several regions from the bulk of the glass to the exterior: in the first place a central zone of unaltered glass, after this, a corrosion layer that turns into a totally

opaque exfoliation layer (white or ochre in colour) as it goes towards the exterior, next a multi-layer of iridescent laminations and in the last place, an external zone, sprinkled with brown and black spots or stains, with dendritic structure, which in some cases, penetrate towards the inner part and start constituting the first stage of pitting.

The results obtained from semiquantitative analysis carried out by using the ZAF method for the correction of inter-elemental effects, have permitted the determination of the chemical composition of the bulk of the glass. In both collections, we dealt with sodium glasses. The content of silica was slightly higher in glasses from En Bou Street than in glasses from Angel Street (63.07 and 61.7 % respectively).

Besides the composition of the unaltered glass, the corrosion phenomena produced during the burial process have also been studied. Comparing the composition of the different regions of the glass, it has been deduced that the corrosion mechanism that had been taking place in these fragments was determined by a migration of alkali and earth alkali ions from the external layers, and therefore has led to the enrichment of these layers in silica and alumina. On the other hand, the dendritic formations have been associated to the formation of compounds of manganese in the glass from Angel Street and iron, manganese, copper and lead in the glass from En Bou Street, possibly oxides from the corresponding ionic species, that quite probably came from the environment, although they could have also migrated from the bulk (or simultaneously, have taken place both phenomena).

The images at high magnifications obtained by electron microscopy have permitted to carry out the measurement of the gel layer of the glasses. This layer has on average a thickness of 150-200 μm , corresponding to an approximate burial time of 500 years for the collection of En Bou Street and 400 years in case of Angel Street. This leads to a rough estimate of a corrosion rate of 0.30- 0.40 and 0.38-0.50 μm /year respectively. As the corrosion process is not linear, this is just a theoretical number, given the average rate over the exposure time.

Furthermore, there have been also applied two established methods for predicting the durability of glass, namely the model of the triangular diagram proposed by Illife and Newton and the thermodynamic model proposed by Newton and Paul. In both cases, the results agree. The glasses from En Bou Street have slightly more durability than the glasses from Angel Street.

Concerning the investigation of materials and the treatments of conservation and restoration, several cleaning procedures have been proposed, depending on the substrate of glass and on the type of dirt. It has been suggested the use of mechanical cleaning with a brush for the removal of superficial deposits, and the application of acetone with cotton buds in the case of those superficial deposits that were difficult to remove. For

the cleaning of dendritic formations of iron and manganese compounds, it has been recommended the cleaning with AB57, reserving the application of EDTA at higher concentration for the specific cleaning of zones that were totally opaque and dark. This process has to be strictly controlled and limited in time and place since it is known that EDTA may damage the bulk glass. The cleaning of superficial deposits in those fragile fragments with iridescent laminae corrosion represents a big problem, because of the danger of losing original material when handling the pieces. For this reason, it is essential to carry out a previous consolidation treatment. In this case, it has been suggested the consolidation with Paraloid B-72 at 5% in toluene. The cleaning process using acetone or toluene, takes place after. In this way, the superficial deposits can be removed without damaging the iridescent laminae.

The adhesion is a fundamental treatment in conservation and restoration of archaeological glass, because most of the objects retrieved from the archaeological sites are very fragmented. The degree of yellowing of the adhesives used, proposed to evaluate their stability in time, has been evaluated by comparing the results before and after exposing the materials to specific accelerated ageing processes. This test has shown the higher stability of the adhesives Desmodur N75/Viacryl SM564/65 and Vitralit 4515, compared with the rest of the tested adhesives (Loctite 350, Araldit XW369/397 and Durasil W15).

Another interesting side of adhesion treatments is the degree of reversibility of the used adhesives. The test of chemical reversibility has indicated that the most reversible adhesive by application of organic solvents is Desmodur N75/Viacryl SM564/65, followed by Loctite 350. In the test of mechanical reversibility, both Desmodur N75/Viacryl SM564/65 and Durasil W15 have presented good results.

Consequently, it is suggested that Desmodur N75/Viacryl SM564/65 is the most appropriate adhesive for these fragments, taking into account its acceptable stability in accelerated ageing tests and its high degree of chemical and mechanical reversibility.

The proposed tests to evaluate the stability and adhesion properties of the consolidation materials have given different results depending on the corrosion degree of the substrate of glass where they have been applied. In the case of glass with heavy corrosion (cracking, pitting or iridescent laminae corrosion) it has been shown the good result of ORMOCER OR G, and of Paraloid B-72 at low concentrations (5 and 10 % in toluene). With both materials the glass surface has maintained its original appearance after the consolidation process. These products have also presented a good stability after accelerated ageing processes. In the case of consolidation of stable glass, only these two mentioned materials have given acceptable results. On the contrary, the use of Desmodur N75/Viacryl SM564/65 and Paraloid B-72 at 33 % in toluene, used as consolidants, is not recommended, because they confer a high gloss to the object, altering its appearance.

As a concluding remark, there is left to say that the corrosion of archaeological glass and its proper conservation and restoration are extremely complex subjects, and although the methods investigated in this work were tested only on the Manises glasses, the results achieved should be applicable to most other glasses having the same or similar corrosion equally well. However, the methods worked out here have put successfully together some of the more important lines of investigation in the field of conservation and restoration of archaeological glass, and could be the motivation of promising subsequent research.

Bibliografía

- [1] Adams, P., *Glass Corrosion. A record of the Past? A Predictor of the Future?*, J. Non-Cryst. Solids, **67**, 193–205, 1984.
- [2] Aerts, A., *Microscopic Analysis of Roman Vessel Glass*, Tesis Doctoral, University of Antwerpen, 1998.
- [3] Andrés, M. S. y Tijero, M., *Amarilleamiento de barnices y fijativos por exposición a la luz ultravioleta*, en *Actas del VIII Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Valencia, 1990.
- [4] Artigas, J. M., *Medida del color*, en *Ciencia del color*, págs. 161,162, Universidad Literaria de Valencia, Burjassot, 1983.
- [5] Aura, E., *Desarrollo de procedimientos metodológicos para la caracterización, restauración y conservación de piezas cerámicas medievales (siglos XIII-XV) de Paterna y Manises*, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, p 246, 1996.
- [6] Bacon, F. y Raggon, F., *Promotion of Attack on Glass and Silica by Citrate and another Anions in Neutral Solutions*, J. Amer. Ceram. Soc., **42** (4), 199–205, 1959.
- [7] Bacon, F. R. y Calcamuggio, G. L., *Effect of Heat Treatment in Moist and Dry Atmospheres on Chemical Durability of Soda-Lime-Glass Bottles*, Am. Ceram. Soc. Bull., **46** (9), 850–855, 1967.
- [8] Baer, N. S., Sabbiani, C. y Sors, A. I., *Science, Technology and European Cultural Heritage*, Butterworth, Oxford, 1991.
- [9] Bansal, N. y Doremus, R. H., *Hand Book of Glass Properties*, Academic Press, Oxford, 1986.
- [10] Bettembourg, J., *Chemical cleaning of medieval glass*, CVMA News Letter 7,3, 1974.
- [11] Bettembourg, J., *Composition et Altération de Verre des Vitraux Anciens*, Verres Réfract, **30**, 26–29, 1976.

- [12] Bettembourg, J., Burck, J., Oriol, G. y Perez-Y-Jorba, M., *La Dégradation des Vitraux de St. Réims (Marne)*, News Letter, **35**, 10–17, 1983.
- [13] Bimson, M. y Werner, A. E., *Notes on a suggested technique for the consolidation of fragile excavated glasses*, en *Proceedings of the 9th International Congress on Glass*, págs. 63–65, Art. Hist. Comm., Versailles, 1971.
- [14] Brandi, C., *Teoría de la restauración*, Alianza Forma, Madrid, 1988.
- [15] Brewster, S., *On the Structure and Optical Phenomena of Ancient Decomposed Glass*, Studies in Conservation, **27**, 193–204, edinburgh, 1863.
- [16] Brill, R. H., *The Scientific Investigation of Ancient Glasses*, en *Proceedings of VIIIth International Congress of Glass. Society of Glass Technology, London*, págs. 47–48, Society of Glass Technology, Sheffield, 1967.
- [17] Brill, R. H., *Scientific investigations of early stained glasses*, en *Proceedings of the 9th International Congress on Glass*, págs. 307–316, 317–321, Art. Hist. Comm., Versailles, 1971.
- [18] Brill, R. H. y Hood, H., *A new method of dating ancient glass*, Nature, **189**, 12–14, 1961.
- [19] Budd, S. M. y Frackiewicz, *The mechanism of chemical reaction between silicate glass and attacking agents. Part 2. Chemical equilibria at glass-solution interfaces*, Physics and Chemistry of Glasses, **2** (4), 115–118, 1961.
- [20] Bunker, B., Arnold, G., Beauchamp, E. y Day, D., *Mechanisms for Alkali Leaching in Mixed-Na-K Silicate Glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **58**, 295–322, 1983.
- [21] Bunker, B. C., *Molecular Mechanisms for Corrosion of Silica and Silicate Glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **179**, 300–308, 1994.
- [22] Buys, S. y Oakley, V., *The conservation and restoration of ceramics*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, pp. 106–118, 1993.
- [23] Clark, D., Pantano, J. y Hench, L., *Corrosion of Glass*, Magazines for Industry, New York, 1979.
- [24] Clifton, J., *Laboratory evaluation of stone consolidants*, Studies in Conservation, **41**, 151–155, 1996.
- [25] Collongues, R., Pérez-Y-Jorba, M. y Tilloca, G., *Nouveaux aspects du phénomène de corrosion des vitraux anciens des églises françaises*, Verres Réfract, **30**, 43–45, 1977.

-
- [26] Conradt, R. y Scholze, H., *Glass Corrothion in Aqueous Media. A Still Unsolved Problem?*, Revista della Staz. Sper. Vetro, **5**, 73–79, 1984.
- [27] Coremans, P. y Thissen, J., *L' Introduction des lames minces dans l'examen des peintures*, Bulletin de l'Instiitut royal du patrimoine artistique, **II**, 41–45, 1959.
- [28] Cresser, M., Killham, K. y Edwards, T., *Soil Chemistry and its Applications. Cambridge Environmental Chemistry. Series 5*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [29] Das, C. y Douglas, R., *The reaction between Water and Glass. Part 3*, Phys. Chem. Glasses, **8**, 178–184, 1967.
- [30] Dilmore, M., *Chemical Durability of Multicomponent Silicate Glasses. Dissertation*, Tesis Doctoral, Univ. Fla, 1977.
- [31] Dilmore, M., D.E.Clak y Hench, L., *Glass Durability in Aqueous Solutions of Aluminium*, Amer. Ceram. Soc. Bull., **59** (2), 410, 1979.
- [32] Doremus, R., *Glass Science*, John Willey and Sons, London, pp.23-31, 1973.
- [33] Doremus, R., *Interdiffusion of Hydrogen and Alkali Ions in Glass Surface*, J. Non-Cryst. Solids, **19**, 137–144, 1975.
- [34] Douglas, R. y El-Shamy, T., *Reaction of Glasses with Aqueous Solutions*, J. Amer. Ceram. Soc., **50** (1), 1–8, 1967.
- [35] Dove, S., *Conservation of glass-inlaid bronzes and lead curses from Uley, Gloucestershire*, The Conservator, **5**, 31–35, 1981.
- [36] Dowman, E. A., *Conservation in Field Archaeology*, Methuen, London, (out of print), 1970.
- [37] Down, J., *The yellowing of epoxy resin adhesives; report on natural dark ageing*, Studies in Conservation, **29**, 63–76, 1984.
- [38] Down, J., *The yellowing of epoxy resin adhesives; report on high-intensity light ageing*, Studies in Conservation, **31**, 159–170, 1986.
- [39] El-Shamy, T., *The Chemical durability of $K_2O - CaO - MgO - SiO_2$ Glasses*, Phys. Chem. Glasses, **14**, 1–5, 1973.
- [40] El-Shamy, T., Lewins, J. y R.W.Douglas, *Dependence on pH of the degradation of glass by aqueous solution*, Glass Technology, **13**, 81–87, 1972.

- [41] El-Shamy, T. M., Morsi, S. E., Taki-Eldin, H. B. y Ahmed, A. A., *Chemical durability of Na₂O – CaO – SiO₂ glasses in acid solutions*, Journal of Non-Crystalline Solids, **19**, 241–250, 1975.
- [42] Erret, F., Lynn, M. y Brill, R., *The use of silanes in glass conservation*, Studies in Conservation, **41**, 185–190, 1996.
- [43] Errett, R. F., Lynn, M. y Brill, R. H., *The use of silanes on glass*, en *Adhesives and Consolidants, Proceedings of the 10th ICC Congress, Paris*, págs. 185–190, ICC, London, 1984.
- [44] Esbert, R., Grossi, C., Valdeon, L., Ordaz, J., Alonso, F. y Marcos, R., *Estudio de laboratorio sobre la conservación de la Catedral de Murcia (I)*, Materiales de Construcción, **40**, 1990.
- [45] del Fa, C. M. y Vannucci, S., *Le caratteristiche Petrografiche e tecnologiche della produzione Ceramica Pratese*, en *R.Francovich. La Ceramica Medievale a Siena e nella Toscana Meridionale (Secc. XIV-XV)*, págs. 297–322, Firenze, 1982.
- [46] Feller, R. L., Stolow, N. y Jones, E. H., *On picture varnishes and their solvents*, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 2^a ed., 1971.
- [47] Fernandez-Navarro, J. M., *El Vidrio*, CSIC, Madrid, 1991.
- [48] Fernandez-Navarro, J. M., *Constitución química de las vidrieras y métodos para su análisis y para el estudio de sus alteraciones*, en *Conservación de vidrieras*, págs. 85–113, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1994.
- [49] Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of polymers*, Jonh Willey and Sons, Inc., New York, 1980.
- [50] Fitz, S., *A new method of cleaning browned Medieval glass*, en *Proceedings of the ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting, Ottawa*, 1981.
- [51] Fowler, J., *On the Process of Decay in Glass, and Incidentally, on the Composition and Texture of Glass at Different Periods, and the History of its Manufacture*, Archaeologia, **46**, 65–162, 1880.
- [52] Francovich, R., *La Cerámica Medievale a Siena e nella Toscana Meridionale (Secc. XIV-XV)*, Ricerche di Archeologia Altomedievale e Medievale, **5-6**, 1979.
- [53] Frank, S., *Glass and Archaeology*, Academic Press, London, pp.2-10, 1982.
- [54] Furlan, V. y Pancela, R., *Examen microscopique en lumière réfléchie de ciments, bétons et mortiers*, Chantiers, **13** (11), 25–30, 1982.

-
- [55] Gettens, R., *The cross-sectioning of paint film*, Technical Studies in the Field of Fine Arts, **5** (1), 1936.
- [56] Gettens, R. y Stout, G., *Painting Materials*, Dover, 1965.
- [57] Gibson, P. y Newton, R., *A study on cleaning painted an enamelled glass in an ultrasonic bath*, en *Br. Acad. CVMA Occasional Papers, Part I*, págs. 70–78, 1974.
- [58] Gillies, K. J. S. y Cox, A., *Decay of medieval stained glass at York, Canterbury and Carlisle. Part 1. Composition of glass and its weathering products*, *Glastech. Ber.*, **61**, 75–84, 1988.
- [59] Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy, D., Romig, A., Lyman, C., Fiori, C. y Lifshin, E., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. A Text for Biologist, Material Scientists and Geologist*, Plenum Press, New York, 2ª ed., 1992.
- [60] Goldstein, J. y Takowitz, H., *Practical Scanning Electron Microscopy. Electron and Ion Microprobe Analysis*, Plenum Press, New York, 1977.
- [61] Griffiths, D., *The Deterioration of Ancient Glass*, Tesis Doctoral, University of Wales, Cardiff, 1980.
- [62] Hench, L. y Clark, D., *Physical Chemistry of Glasses Surfaces*, *J. Non-Cryst. Solids*, **28**, 83–105, 1978.
- [63] Henderson, J., *The Scientific Analysis of Ancient Glass and its Archaeological Interpretation*, Oxbow Books, Oxford, pp. 245-254, 1989.
- [64] Henderson, J., *The Analysis of Ancient Glasses Part I: Materials, Properties and Early European Glass*, *JOM: Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **47** (11), 62–64, 1995.
- [65] Heredia, A. y Martínez, A. B., *Comportamiento a la fractura de resinas de poliéster cargadas con microesferas de vidrio*, *Revista de plásticos modernos*, **363**, 331–336, 1986.
- [66] Hodges, H., *The conservation treatment of ceramics in the field*, en *Proceedings of International Institute for Conservation Mexico Congress on In Situ Archaeological Conservation*, editado por Hodges, H., Getty conservation Institute, Los Angeles, 1986.
- [67] Holloway, D., *The Physical Properties of Glass*, Wykeham, London, 1973.
- [68] Horie, C. V., *Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*, Butterworths, Heineman Ltd., Oxford, pp. 43-62, 1987.

- [69] Illife, C. J. y Newton, R., *Using triangular diagrams to understand the behaviour of medieval glasses*, *Verres Réfract*, **30** (1), 30–40, 1976.
- [70] Isard, J. y Muller, W., *Influence of alkaline-earth ions on glass corrosion*, *Glass Technology*, **27** (2), 55–58, 1986.
- [71] Isard, J. y Patel, R., *A comparison between weathering and water leaching tests on glasses of simple composition*, *Glass Technology*, **22** (6), 247–250, 1981.
- [72] Ishikawa, T., Kakagi, T., Kawamoto, Y. y Tsuchihashi, S., *J. Ceram. Ass. Jap.*, **87**, 57, 1979.
- [73] Jackson, P., *Restoration of Glass Antiquities*, en *Preprints of the 7th Triennial Meeting of ICOM*, págs. 84.20.13–17, ICOM-CC, September 1984.
- [74] Jantzen, C. y Plodinec, M., *Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability*, *J. Non-Cryst. Sol.*, **67**, 207–223, 1984.
- [75] Kingery, W. y Vandiver, P., *Ceramic Masterpieces: Art, Structure and Technology*, Free Press, New York, 1986.
- [76] Laurie, A., *The Pigments and Mediums of the Old Masters*, Macmillan, London, 1914.
- [77] Lavoisier, A., *Action of water on glass*, *Mem. Acad. Sci. Paris*, **73**, 90, 1770.
- [78] Lefève, R. y Sneyers, R., *La microchimie des peintures anciennes. Une nouvelle méthode de préparation des coupes*, *Mededelingen van de Vlaamse Chemische Vereniging*, **12**, 1950.
- [79] Malesani, P., del Fa, C. M. y Vannucci, S., *Le Caratteristiche Petrografiche e tecnologiche mineralogico-petrografiche allo studio della basilica di S. Reparata (l'antica cattedrale fiorentina)*, en *The Conservation of Stone, I. Conservación de vidrieras*, International Symposium, Bologna, June 1975.
- [80] Mannoni, T., *Ceramiche Medievali rinvenute in Liguria: produzioni locali ed importazioni Saggio di ricerca archaeologica*, en *Atti del IV Convegno del Centro Ligure di Storia della Ceramica*, págs. 439–471, Albissola, 1971.
- [81] Mannoni, T., *Analisi mineralogiche delle Ceramiche Mediterranee*, en *Nota III. Atti del IV Convegno del Centro Ligure di Storia della Ceramica*, págs. 189–202, Albissola, 1974.
- [82] March, P., *Untersuchungen zur Hydratation von Kalk-Natron-Gläsern mit Methoden der Ionenstrahlanalyse. Inaugural Dissertation*, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 1987.

-
- [83] Martínez, *Química y física de los altos polímeros y materias plásticas*, Alhambra, Madrid, págs. 14-16, 1972.
- [84] Masschelein-Kleiner, L., *Analysis of paint media, varnishes and adhesives*, en *Xth Anniversary Meeting of Pact Group at Louvain - La Neuve*, Scientific Examination of Easel Paintings, PACT 13, 1981.
- [85] McCrum, N. G., Read, B. y Williams, G., *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover Publications, Inc., New York, 1991.
- [86] Mills, J. y White, R., *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth-Heinemann, London, 1993.
- [87] Molera, J., Pradell, T., García, M., Nogués, J. y Vendrell, M., *Primers resultats sobre les anàlisis de ceràmiques medievals d'Andorra*, en *Actes del 1^{er} i 2^{on} Curs d'Arqueologia d'Andorra*, págs. 157-162, Andorra la Vella, 1991.
- [88] Molera, J., Pradell, T., Martínez-Mannent, S. y Vendrell, M., *The growth of sanidine crystals in the lead of glazes of Hispano-Moresque pottery*, *Applied Clay Science*, **7**, 483-491, 1993.
- [89] Moncrieff, A. y Weaver, G., *Science for Conservators. Book 2: Cleaning*, Crafts Council, London, 1993.
- [90] Montes, A., *Los disolventes orgánicos. Sus propiedades, aplicaciones y análisis*, EUDEBA, Barcelona, 1979.
- [91] Morey, G. W., *The Properties of Glass, Chapter IV*, John Willey and Sons, New York, 1954.
- [92] Müller, W., Pouillon, H., Bochinek, G. y Mehner, H., *Extreme Dunkelung von Glasmalereien*, *Glastech. Ber.*, **59**, 292-295, 1986.
- [93] Müller, W., Torge, M. y Adam, K., *Primary stabilization factor of the corrosion of historical glasses: the gel layer*, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, **68**, 286-292, 1995.
- [94] Müller, W., Torge, M., Kurschke, D. y Adam, K., *Sicherung, Konservierung und Restaurierung Historischer Glasmalereien*, *Forschungsbericht Förderkennzeichen Bau 5026 G5*, 1996.
- [95] Nauer, G. y Kny, E., *Korrosionsphänomene alter Gläser; ihre Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie*, *Beitr. Elektronenmik.*, **10**, 333-340, 1977.
- [96] Newton, R. y Davison, S., *Conservation of glass*, Butterworths, London, pp.3-17, 1989.

- [97] Newton, R. y Paul, A., *A new approach to predicting the durability of glasses from their chemical compositions*, *Glass Technol.*, **21**, 307–309, 1980.
- [98] Newton, R. G., *A general discussion of the scientific aspects of external protective glazing (Aussenschutzverglasung)*, *CVMA News Letter*, **28**, 1–4, 1978b.
- [99] Pallechi, P., *Nota preliminare sulle caratteristiche mineralogiche-petrografiche di alcuni frammenti ceramici*, en *Artimino, Scaavi 1974*, Carmignano, Firenze, 1987.
- [100] Paul, A., *Chemical Durability of Glasses; A Thermodynamic Approach*, *J. Mat. Science*, **12**, 2246–2268, 1977.
- [101] Pearson, C., *On-site conservation requirements for marine archaeological excavation*, en *Proceedings of the ICOM Sessions on Conservation*, p. 75/13/2, Venice, 1975.
- [102] Perez-Y-Jorba, M., Dallas, J., Bauer, C., Bahezre, C. y Martin, J., *Deterioration of Stained Glass by atmospheric Corrosion and Micro-organisms*, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1640–1647, 1980.
- [103] Pérez-Y-Jorba, M. G., Michel, D. y Dallas, J., *Quelques aspects du phénomène de corrosion des vitraux anciens des églises françaises*, *Verres Réfract.*, **29**, 53–63, 1975.
- [104] Planderleith, H., *La Conservación de antigüedades y obras de arte*, ICROA, Madrid, 1967.
- [105] Plester, J., *Cross sections and chemical analysis of paint samples*, *Studies in Conservation*, London, 1956.
- [106] Plesters, J., *The preparation and study of painting cross-sections*, *The Museums Journal*, **July**, 1954.
- [107] Rana, M. y Douglas, R., *The reaction between glass and water. Part 1. Experimental methods and observations*, *Physics and Chemistry of Glasses*, **2** (6), 179–195, 1961.
- [108] Romao, P., Alarcao, A. y Viana, C., *Human saliva as cleaning agent for dirty surfaces*, *Studies in Conservation*, **35**, 153–155, 1990.
- [109] Romero, F., *Propiedades estructurales y de relajación de poli alfa-amino cidos sintéticos*, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, p 36, 1988.
- [110] Römich, H. y Fuchs, D. R., *Evaluation of the effectiveness and the potential damage of cleaning methods for the restoration of stained glass windows*, en *Materials Issues in Art and Archaeology III*, págs. 1–6, Spring Meeting of Materials Research Society, Symposium J, San Francisco, 1992.

- [125] Tennent, N., Townsend y Joyce, H., *The relevance of preferential surface yellowing in the light-ageing of polymers for conservation*, en *Preprints, ICOM Committee for Conservation 8th. Triennial Meeting*, págs. 87.16.829–87.16.883, ICOM-CC, Australia, 1987.
- [126] Tennent, N. H., *The selection of suitable ceramic retouching media*, en *Proceedings of the Symposium Edinburgh*, pp 9.1-9.10, 1982.
- [127] Terai, R. y Hayami, R., *Ionic Diffusion in Glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **18**, 218, 1975.
- [128] Thomsen, S. y Shashoua, Y., *Evaluation of Kneadable Putty Rubber as a Mechanical Cleaning Agent for Ceramic and Paper Surfaces*, en *British Museum Conservation Research Report no.1991/45*, 1991.
- [129] Tite, M. y Bimson, M., *Faience: an investigation of the microstructures associated with the different methods of glazing*, *Archeometry*, **28**, 69–78, 1986.
- [130] Torraca, G., *Solubility and solvents for conservation problems*, ICROM, Roma, 2^a ed., pp 52-57, 1978.
- [131] Tsuchihashi, S. y Sekido, E., *On the Dissolution of Na₂O – CaO – SiO₂ Glass in Acid and in Water*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32** (8), 868–872, 1959.
- [132] Turner, W., *Studies in Ancient Glasses and Glassmaking Processes. Part III. The Chronology of the Glassmaking Constituents*, *J.Soc. Glass Tech.*, **192**, 39T–52T, 1956.
- [133] Turner, W., *Studies in Ancient Glasses and Glassmaking Processes. Part V. Raw Materials and Melting Processes*, *J.Soc. Glass Tech.*, **194**, 277–300, 1956.
- [134] Valentín, N., Sánchez, A. y Herráz, I., *Analyses of deteriorated Spanish glass windows; Cleaning methods using gel systems*, en *11th Triennial Meeting, Edinburgh*, editado por Bridgland, J., vol. 2, págs. 851–6, ICOM-CC, James and James, London, September 1996.
- [135] Vandiver, P. y Kingery, W. D., *Variations in the microstructure and microcomposition of pre-Song, Song and Yuan dynasty ceramic*, en *In Ceramics and Civilization: Ancient Technology to Modern Science*, vol. 1, The American Society, Columbus, Ohio, 1985.
- [136] Vendrell, M., Picon, M., Mateu, B., Aliaga, S. y Molera, J., *Archaeologie du midi medieval. Tome VII*, en *Etude de laboratoire des productions de saint-guilles-du-gard*, 1989.

-
- [137] Vendrell, M. y Pradell, J., *Caracterización química y mineralógica de la cerámica sigillata producida en Clunia (s. IV-VII)*, Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, **15**, 31–40, 1992.
- [138] Vendrell, M., Pradell, T., Molera, J. y Aliaga, S., *Protocampanian and a-campanian ceramics: characterization of the differences between the black coating*, Archaeometry, **33**, 109–117, 1991.
- [139] Wang, F. y Tooley, F., *Detection of Reaction Products between Water and Soda-Lime-Silica Glass*, J. Amer. Ceram. Soc., **41** (11), 467–469, 1958.
- [140] Weissmann, R. y Drewello, R., *Attack on Glass*, en *Microbially Influenced Corrosion of Materials. Scientific and Engineering Aspects*, págs. 339–352, Springer, Berlin, 1996.
- [141] Wiegel, E., *Über die Beeinflussung der Heissauslaugung von Silikatgläsern durch Metallspuren*, Glastechn., **34**, 259–268, 1961.
- [142] Wiegel, E., *Über der Heissauslaugung von Silikatgläsern durch Neutralsalzlösungen*, Glastechn., **37** (3), 141–147, 1964.
- [143] Wihr, R., *Restaurierung von Keramik und Glas*, Munich, 1977.
- [144] Yasui, I., Hasegawa, H. y Imaoka, M., *X-ray diffraction study of the structure of silicate glasses. Part 1. Alkali metasilicate glasses*, Physics and Chemistry of Glasses, **24** (3), 65–71, 1983.
- [145] Zachariasen, W., *The Structure of Glass*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3841–3846, 1932.

A. Apéndice 1. Documentación fotográfica por Microscopía Óptica

A.1. Perteneciente al Capítulo 6.

A.1.1. Ensayo de reversibilidad química

Muestras no sometidas a envejecimiento acelerado.

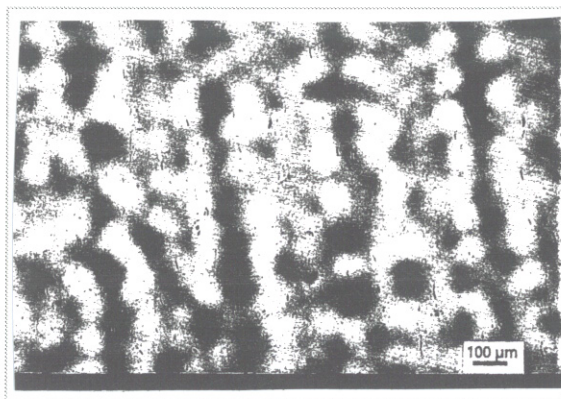


Figura A.1.: Muestra no corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 (X100).

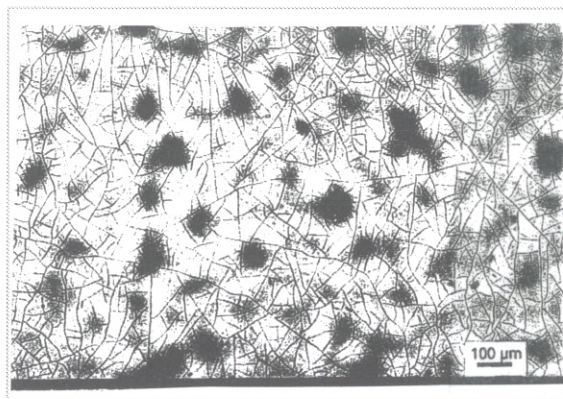


Figura A.2.: Muestra corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 (X100).

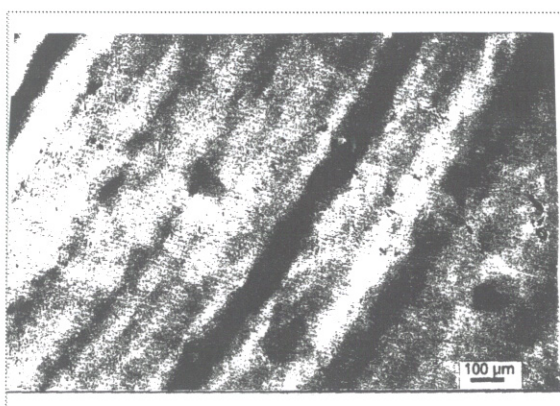


Figura A.3.: Muestra no corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 (X100).

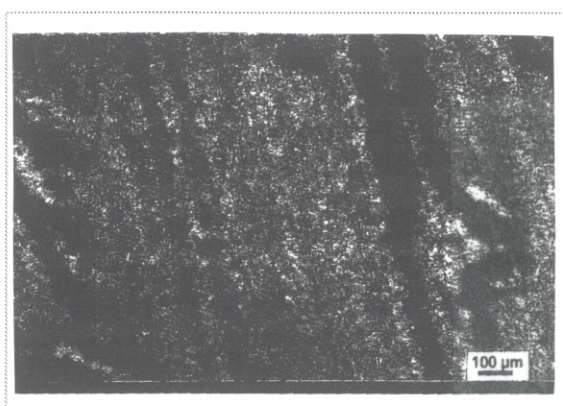


Figura A.4.: Muestra corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 (X100).

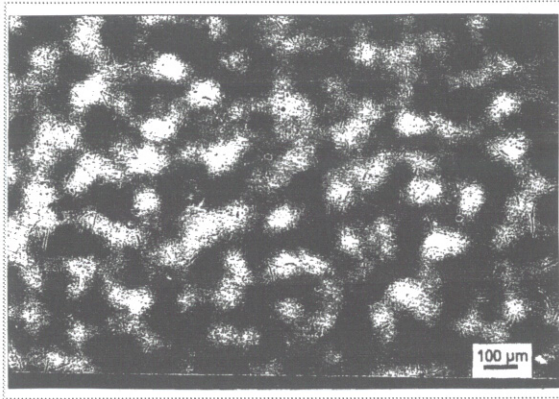


Figura A.5.: Muestra no corroída, preparada con Durasil W15 (X100).

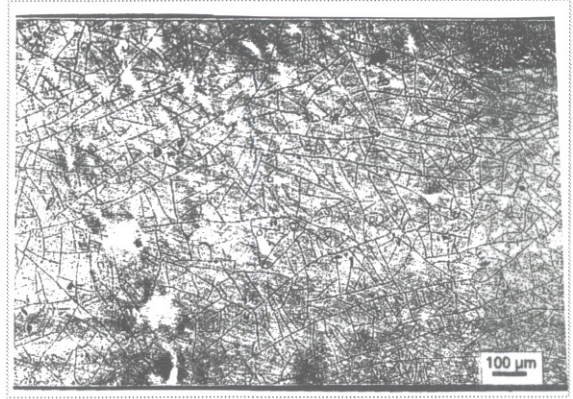


Figura A.6.: Muestra corroída, preparada con Durasil W15 (X100).

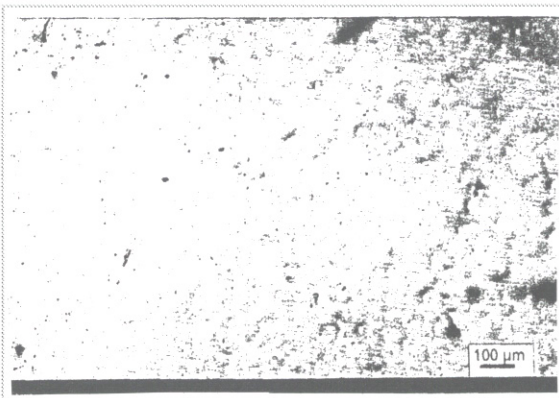


Figura A.7.: Muestra no corroída, preparada con Loctite 350 (X100). Detalle de una zona homogénea.

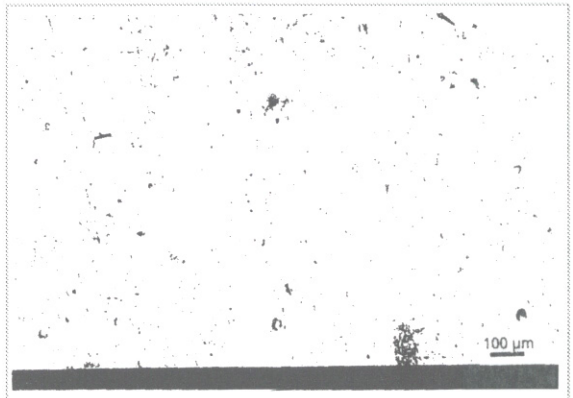


Figura A.8.: Muestra corroída, preparada con Loctite 350 (X100). Detalle de una zona inhomogénea.

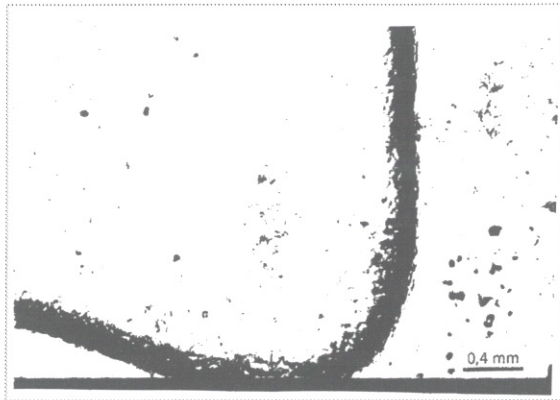


Figura A.9.: Detalle de la película de Loctite 350 sobre una muestra no corroída (X25). Se observa como el adhesivo migra desde los extremos hacia el centro.

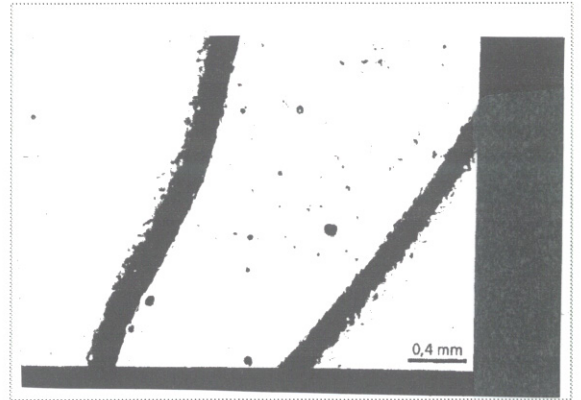


Figura A.10.: Detalle de la película de Loctite 350 sobre una muestra no corroída (X25). Se observa la inhomogeneidad de la película de adhesivo.

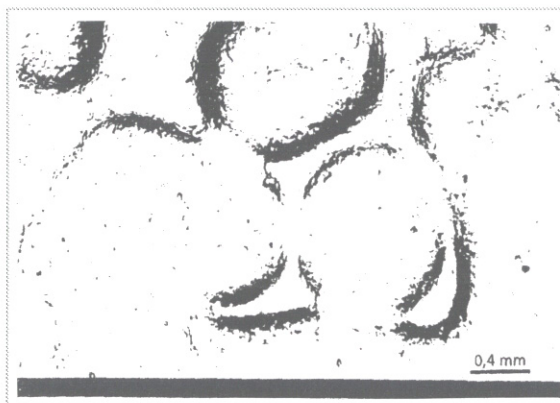


Figura A.11.: Muestra corroída, preparada con Loctite 350 (X25).

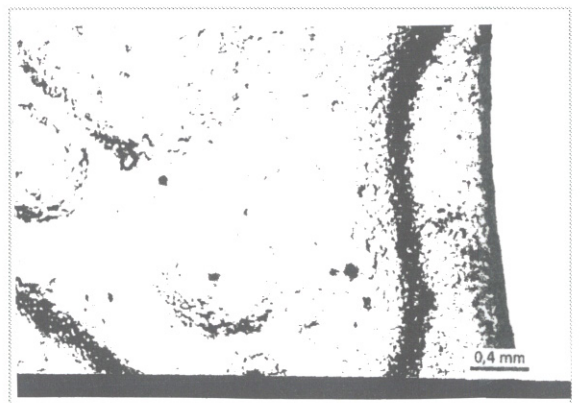


Figura A.12.: Detalle de la película de Loctite 350 sobre una muestra corroída (X25). Se observa como la retracción del adhesivo da lugar a una superficie rugosa.

Muestras sometidas a envejecimiento acelerado.

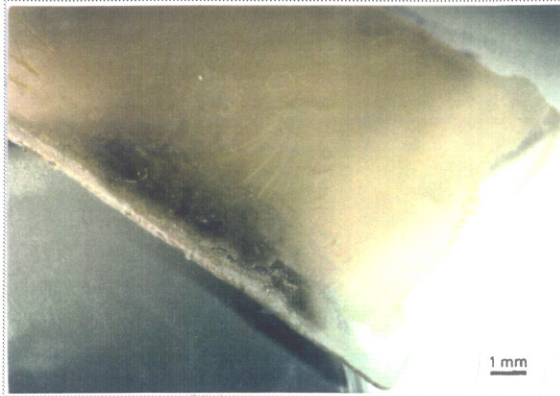


Figura A.13.: Muestra no corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 (X10).

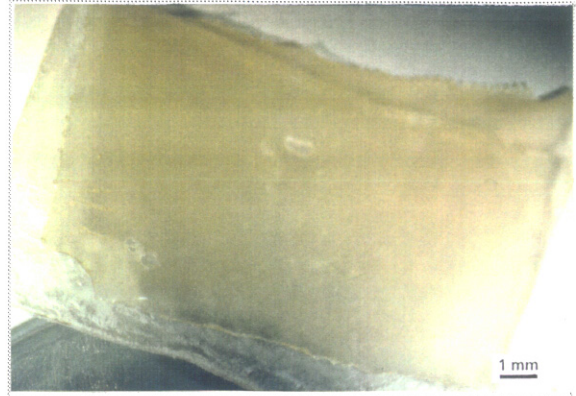


Figura A.14.: Muestra corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 (X10).

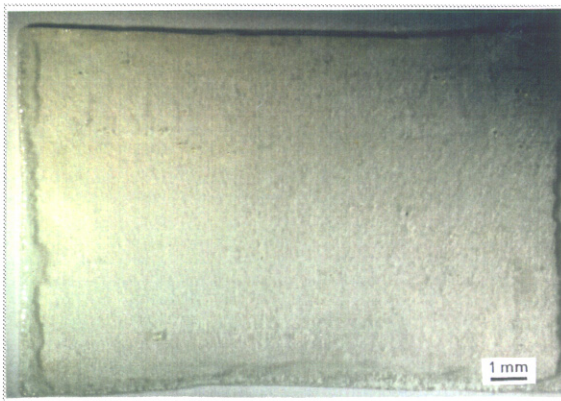


Figura A.15.: Muestra no corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 (X10).

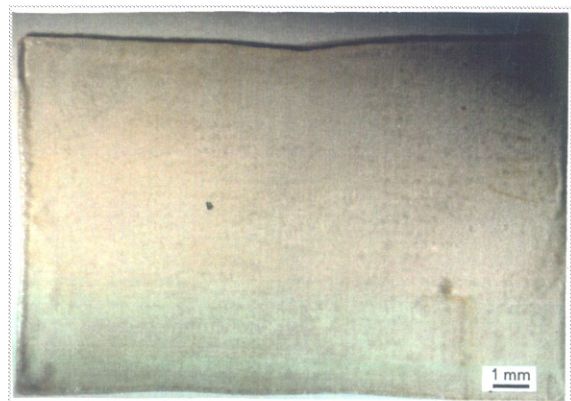


Figura A.16.: Muestra corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 (X10).



Figura A.17.: Muestra no corroída, preparada con Durasil W15 (X10).



Figura A.18.: Muestra corroída, preparada con Durasil W15 (X10).

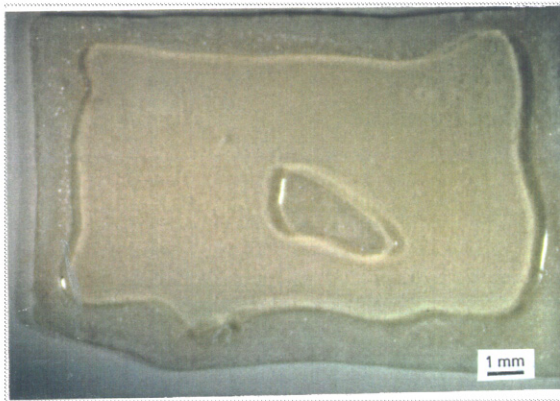


Figura A.19.: Muestra no corroída, preparada con Loctite 350 (X10).

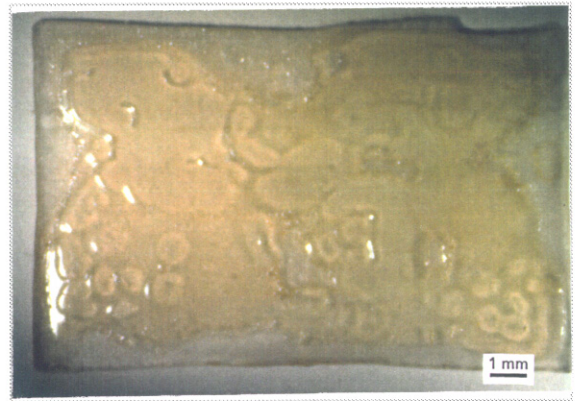


Figura A.20.: Muestra corroída, preparada con Loctite 350 (X10).

Ejemplos comparativos.

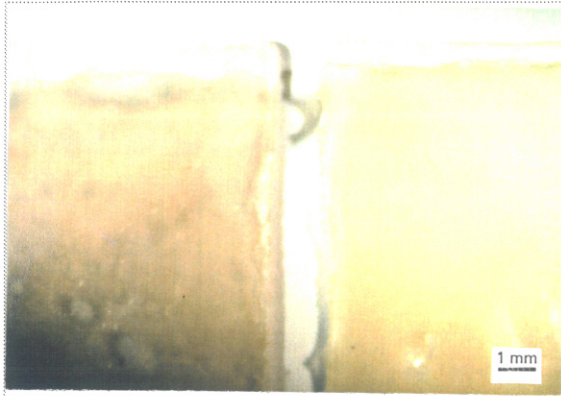


Figura A.21.: Ambas muestras están preparadas con Araldit XW396+XW397 y envejecidas (X10). Izquierda: muestra corroída; derecha: muestra no corroída.

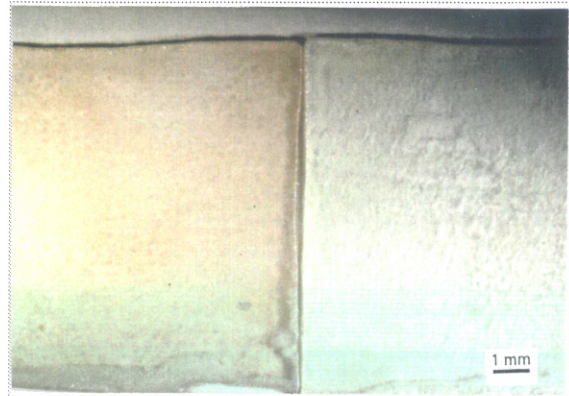


Figura A.22.: Ambas muestras están preparadas con Desmodur N75 + Viancril SM564/65 y envejecidas (X10). Izquierda: muestra corroída; derecha: muestra no corroída.



Figura A.23.: Ambas muestras están preparadas con Durasil W15 y envejecidas (X10). Izquierda: muestra corroída; derecha: muestra no corroída.

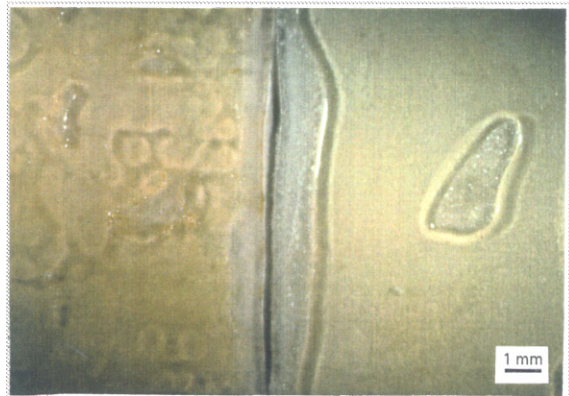


Figura A.24.: Ambas muestras están preparadas con Loctite 350 y envejecidas (X10). Izquierda: muestra corroída; derecha: muestra no corroída.

Investigación de las muestras después de realizar el ensayo de reversibilidad.

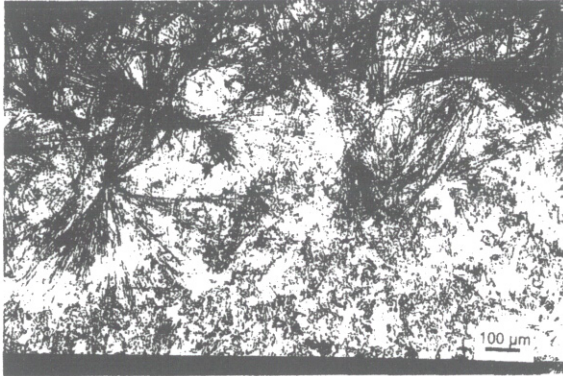


Figura A.25.: Muestra no corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 y envejecida (X100). La película de adhesivo se desprendió completamente después del proceso de envejecimiento. Se aprecia la corrosión que sufrió el sustrato de vidrio.

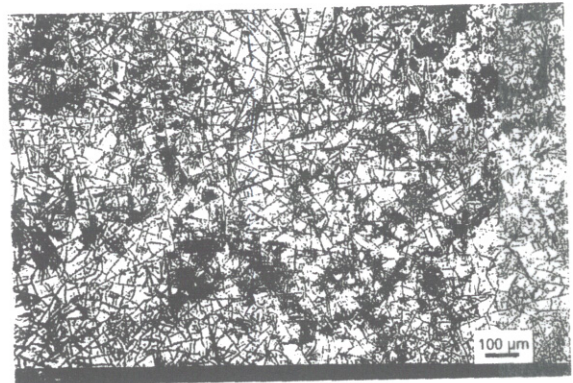


Figura A.26.: Muestra corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 y envejecida (X100). La película de adhesivo también se ha desprendido después del proceso de envejecimiento como la figura anterior.

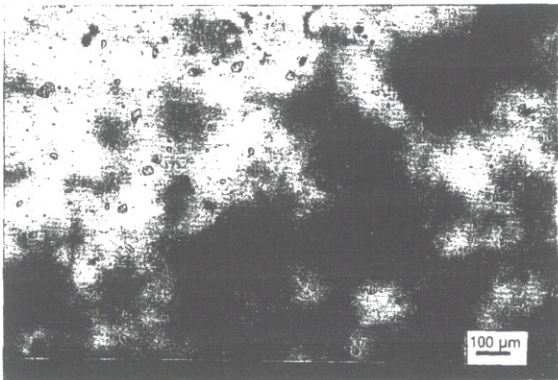


Figura A.27.: Muestra no corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 y envejecida (X100). El adhesivo ha sido eliminado con tolueno.

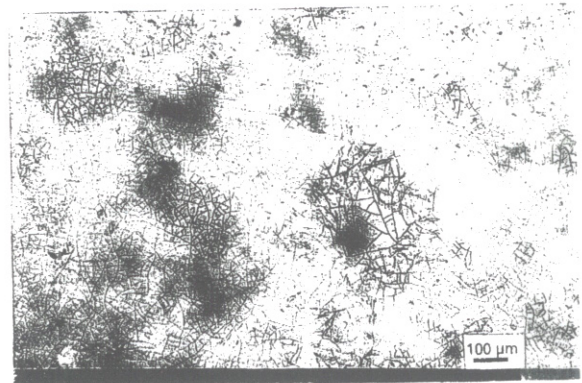


Figura A.28.: Muestra corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 y envejecida (X100). El adhesivo ha sido eliminado con tolueno. Se observa que el adhesivo ha permanecido en algunas zonas después del ensayo.

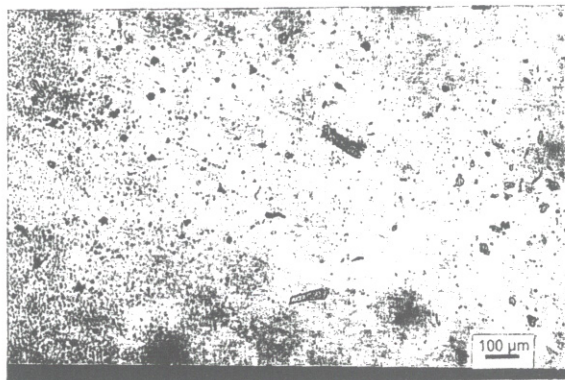


Figura A.29.: Muestra no corroída, preparada con Durasil W15 y envejecida (X100). La película de adhesivo fue eliminada con tolueno.

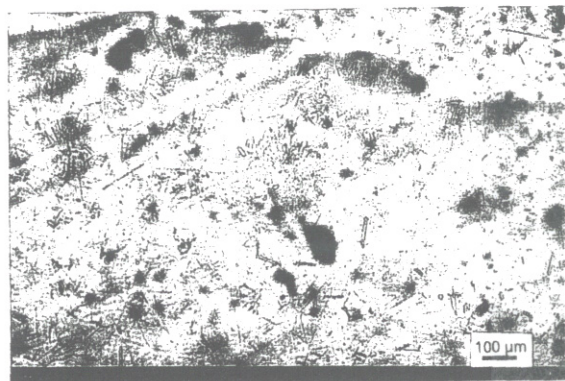


Figura A.30.: Muestra corroída, preparada con Durasil W15 y envejecida (X100). El adhesivo ha sido eliminado con tolueno. Se observan restos del mismo después del ensayo..

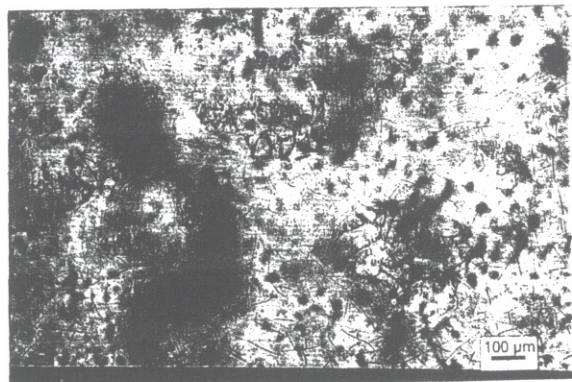


Figura A.31.: Muestra no corroída, preparada con Loctite 350 y envejecida (X100). El adhesivo ha sido eliminado con tolueno. En la parte superior derecha se puede observar parte del adhesivo que no ha sido eliminado.

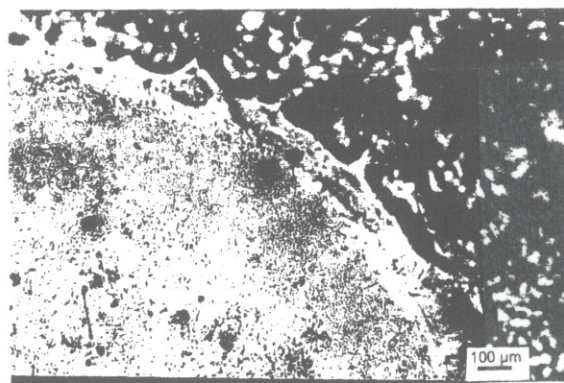


Figura A.32.: Muestra corroída, preparada con Loctite 350 y envejecida (X100). El adhesivo ha sido eliminado con tolueno. Se observan restos del mismo después de realizar el ensayo.

A.2. Perteneciente al Capítulo 7.

A.2.1. Ensayo de adhesión

Muestras tipo láminas portaobjetos antes de envejecimiento.

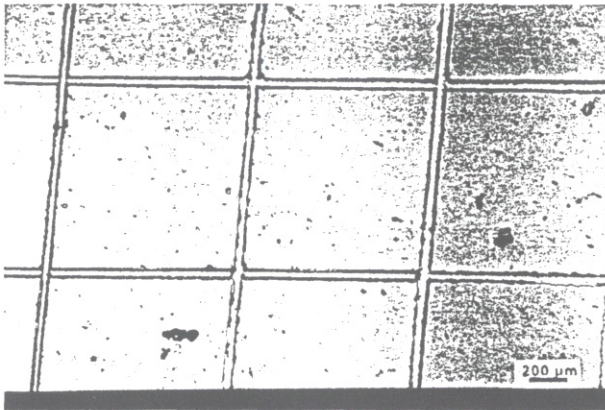


Figura A.33.: Muestra Ref. 1SP5 preparada con Paraloid B-72 al 5% en tolueno (X50). Evaluada como C0.



Figura A.34.: Muestra Ref. 1SP10 preparada con Paraloid B-72 al 10% en tolueno (X50). Evaluada como C0.

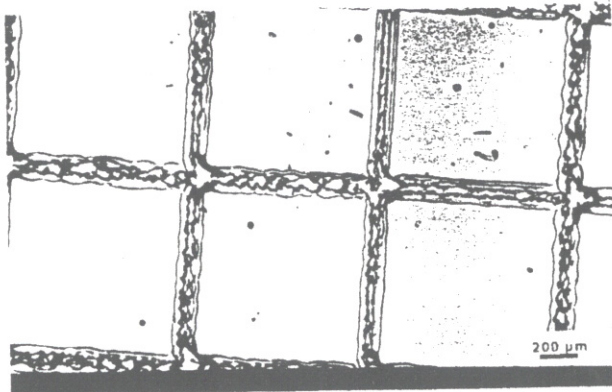


Figura A.35.: Muestra Ref. 1SP33 preparada con Paraloid B-72 al 33% en tolueno (X50). Evaluada como C0.

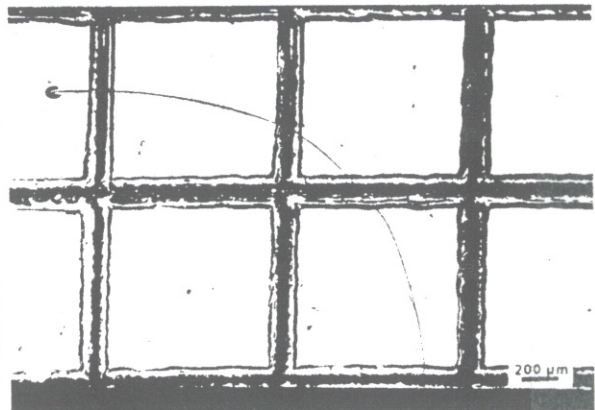


Figura A.36.: Muestra Ref. 1SD preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 (X50). Evaluada como C0.

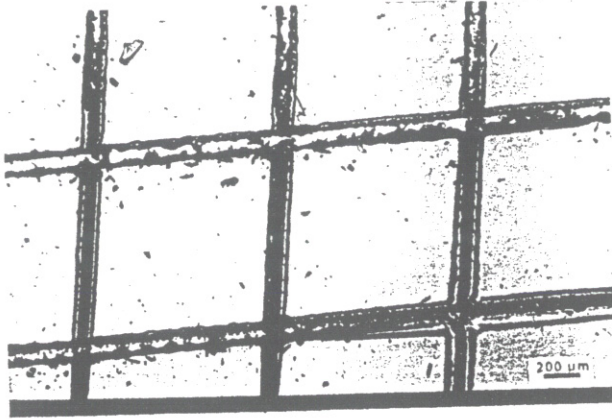


Figura A.37.: Muestra Ref. 1SO preparada con ORMOCER OR G (X50). Evaluada como C0.

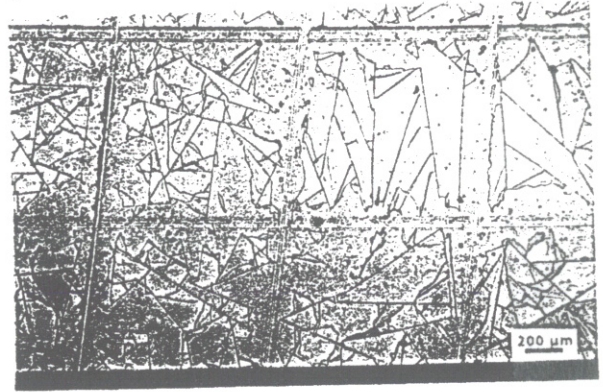


Figura A.38.: Muestra Ref. 1SE preparada con Estel 1100 (X50). Evaluada como C5.

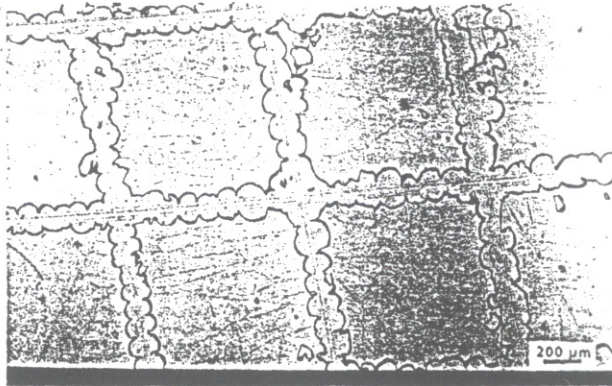


Figura A.39.: Muestra Ref. 1ST preparada con Tegovakon V (X50). Evaluada como C2-3.

Muestras tipo láminas portaobjetos después del envejecimiento por luz UV.

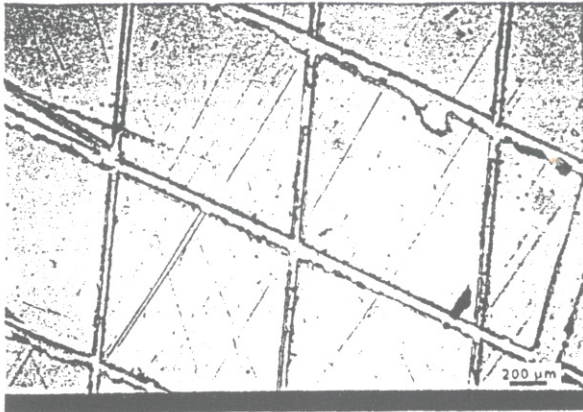


Figura A.40.: Muestra Ref. 2SP5 preparada con Paraloid B-72 al 5% en tolueno (X50). Evaluada como C1.

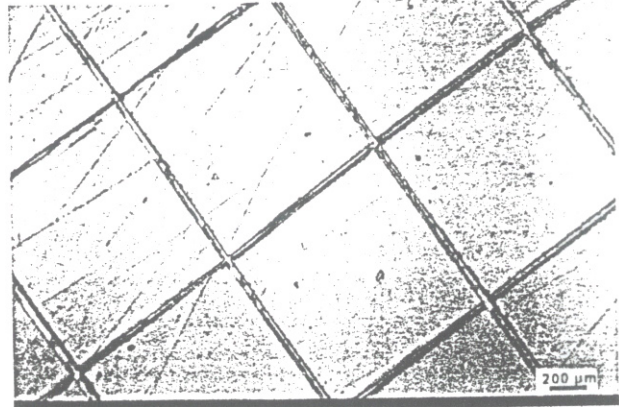


Figura A.41.: Muestra Ref. 2SP10 preparada con Paraloid B-72 al 10% en tolueno (X50). Evaluada como C0.

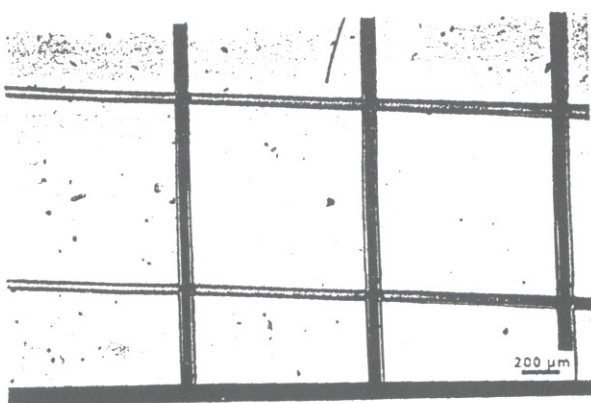


Figura A.42.: Muestra Ref. 2SP33 preparada con Paraloid B-72 al 33% en tolueno (X50). Evaluada como C0.

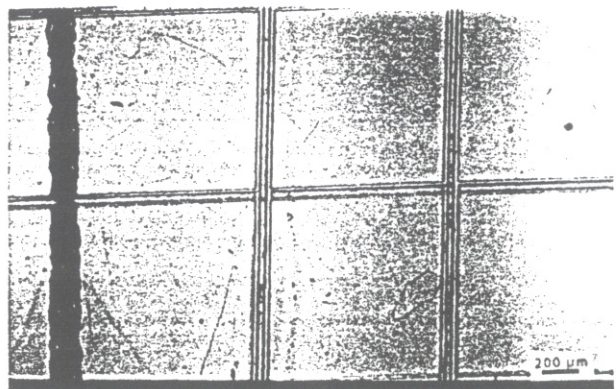


Figura A.43.: Muestra Ref. 2SD preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 (X50). Evaluada como C0.

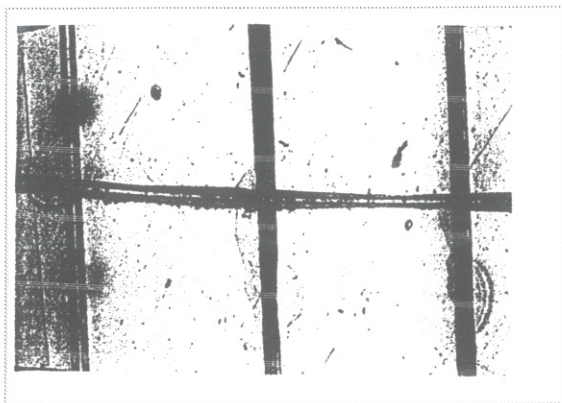


Figura A.44.: Muestra Ref. 2SO preparada con ORMOCER OR G (X50). Evaluada como C1.

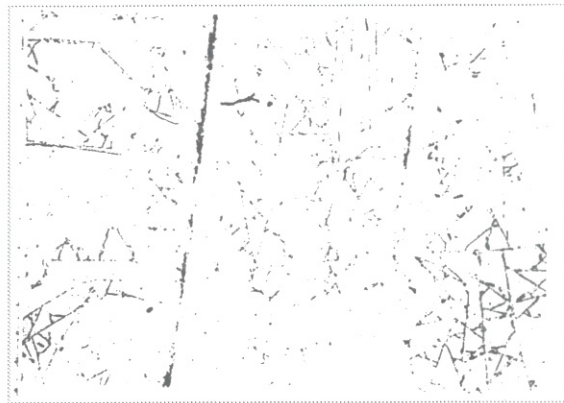


Figura A.45.: Muestra Ref. 2SE preparada con Estel 1100 (X50). Evaluada como C5.

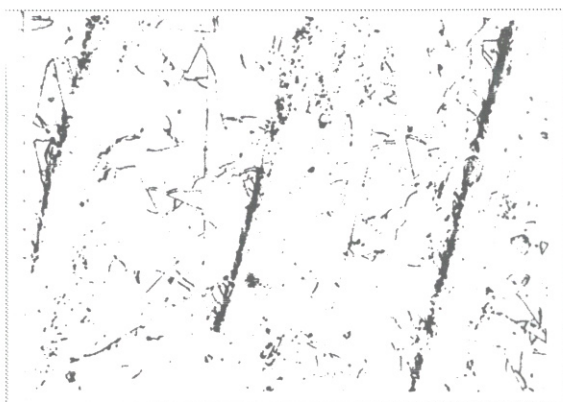


Figura A.46.: Muestra Ref. 2ST preparada con Tegovakon V (X50). Evaluada como C5.

Muestras tipo láminas portaobjetos después del envejecimiento térmico

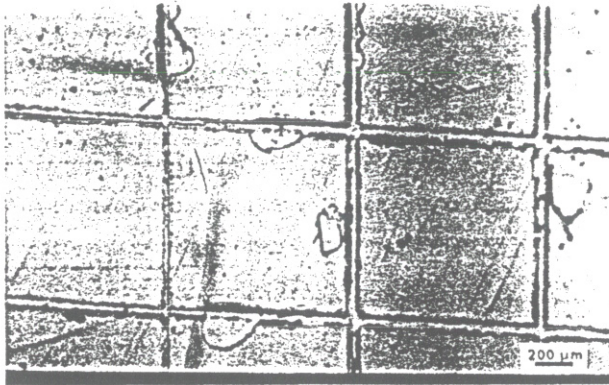


Figura A.47.: Muestra Ref. 3SP5 preparada con Paraloid B-72 al 5% en tolueno (X50). Evaluada como C2.



Figura A.48.: Muestra Ref. 3SP10 preparada con Paraloid B-72 al 10% en tolueno (X50). Evaluada como C1.

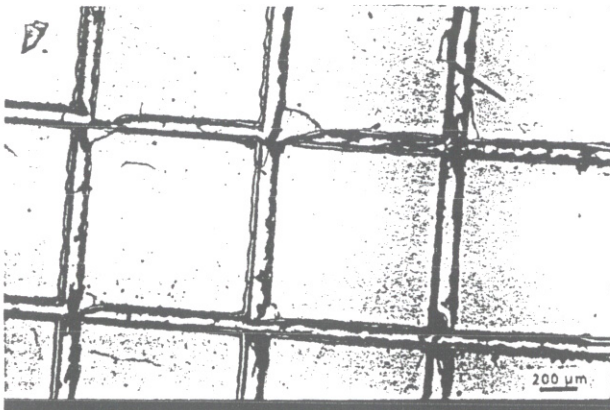


Figura A.49.: Muestra Ref. 3SP33 preparada con Paraloid B-72 al 33% en tolueno (X50). Evaluada como C1-2.

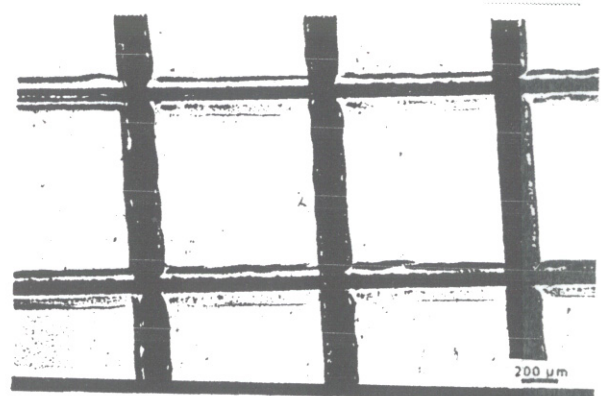


Figura A.50.: Muestra Ref. 3SD preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 (X50). Evaluada como C0.



Figura A.51.: Muestra Ref. 3SO preparada con ORMOCER OR G (X50). Evaluada como C1.

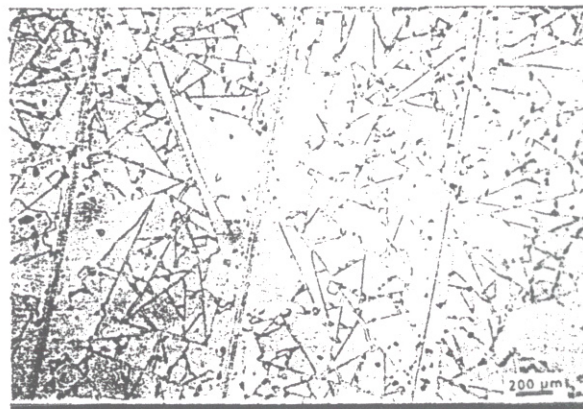


Figura A.52.: Muestra Ref. 3SE preparada con Estel 1100 (X50). Evaluada como C5.

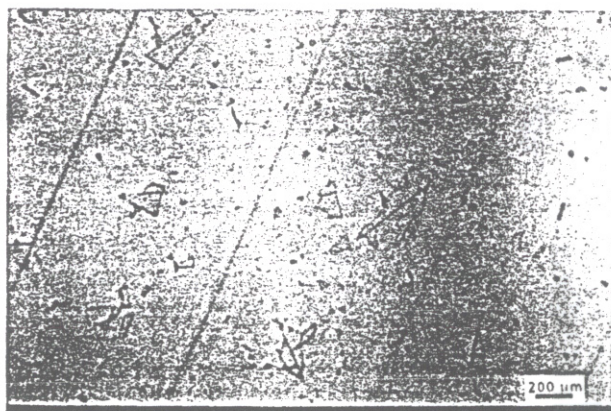


Figura A.53.: Muestra Ref. 3ST preparada con Tegovakon V (X50). Evaluada como C5.

Muestras tipo láminas portaobjetos después del envejecimiento por humedad.



Figura A.54.: Muestra Ref. 4SP5 preparada con Paraloid B-72 al 5% en tolueno (X50). Evaluada como C1.

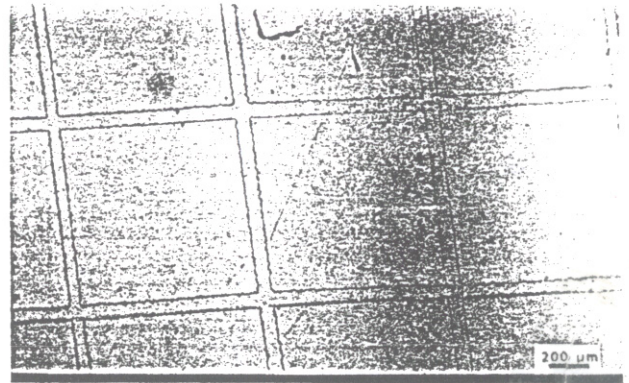


Figura A.55.: Muestra Ref. 4SP10 preparada con Paraloid B-72 al 10% en tolueno (X50). Evaluada como C0.

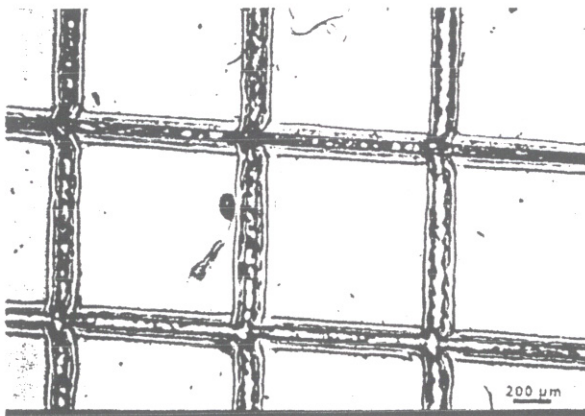


Figura A.56.: Muestra Ref. 4SP33 preparada con Paraloid B-72 al 33% en tolueno (X50). Evaluada como C0.



Figura A.57.: Muestra Ref. 4SD preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 (X50). Evaluada como C1.



Figura A.58.: Muestra Ref. 4SO preparada con ORMOCER OR G (X50). Evaluada como C2-3.

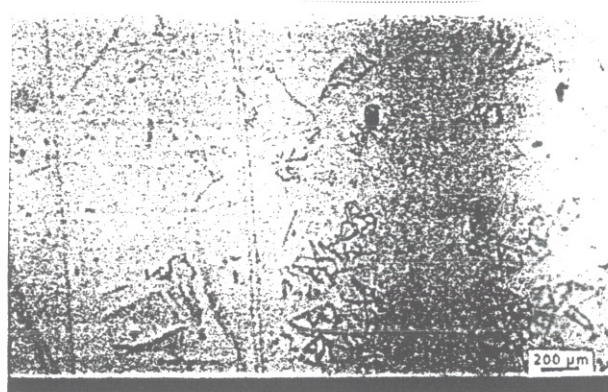


Figura A.59.: Muestra Ref. 4SE preparada con Estel 1100 (X50). Evaluada como C5.

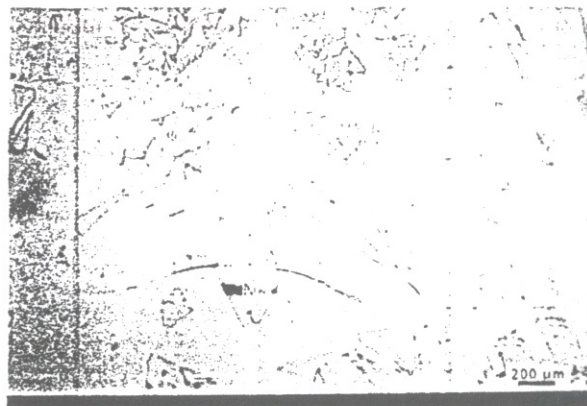


Figura A.60.: Muestra Ref. 4ST preparada con Tegovakon V (X50). Evaluada como C5.

Muestras tipo vidrios modelo antes de envejecimiento.

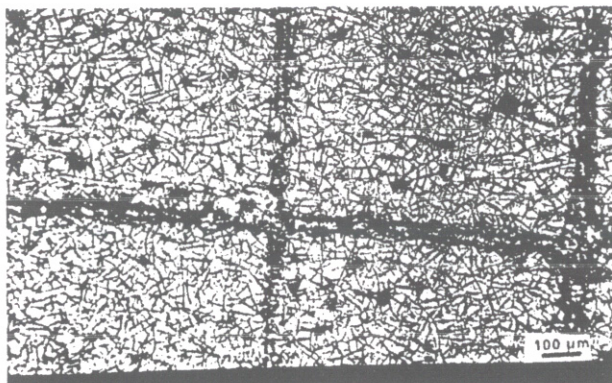


Figura A.61.: Muestra Ref. 6MP5 preparada con Paraloid B-72 al 5% en tolueno (X50). Evaluada como Cm0.

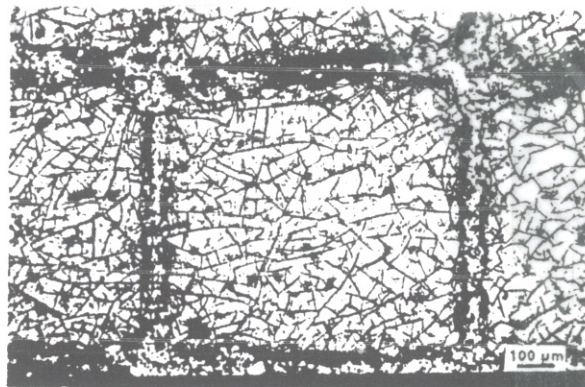


Figura A.62.: Muestra Ref. 6MP10 preparada con Paraloid B-72 al 10% en tolueno (X50). Evaluada como Cm1.

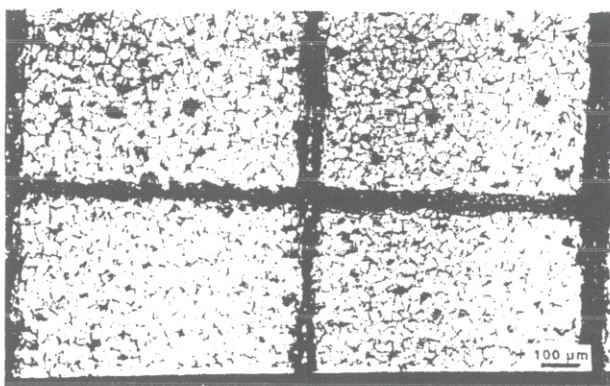


Figura A.63.: Muestra Ref. 6MP33 preparada con Paraloid B-72 al 33% en tolueno (X50). Evaluada como Cm0.

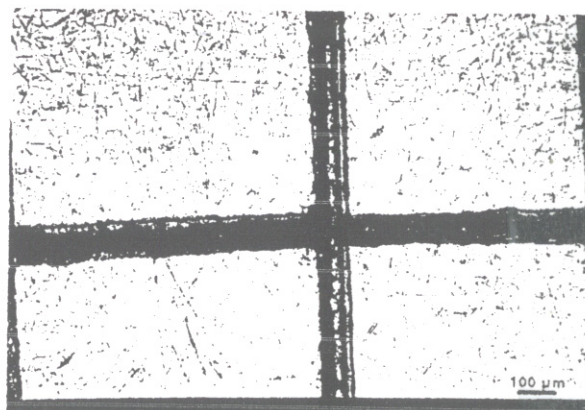


Figura A.64.: Muestra Ref. 6MD preparada con Desmodur N75 + Viancril SM564/65 (X50). Evaluada como Cm0.

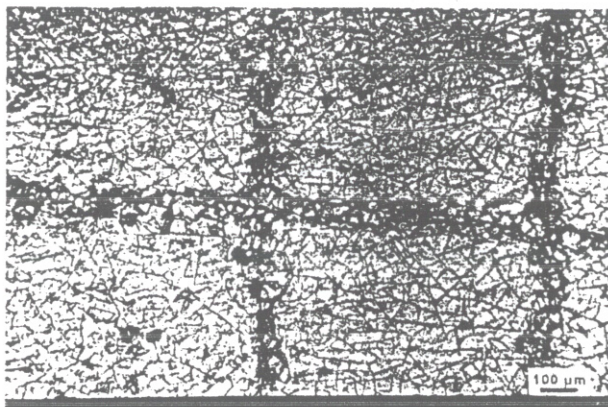


Figura A.65.: Muestra Ref. 6MO preparada con ORMOCER OR G (X50). Evaluada como Cm1.

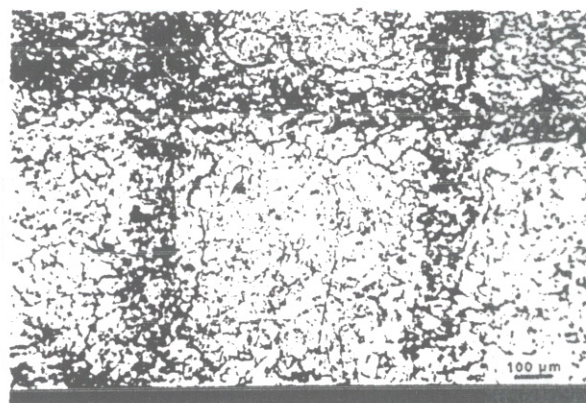


Figura A.66.: Muestra Ref. 6ME preparada con Estel 1100 (X50). Evaluada como Cm3.

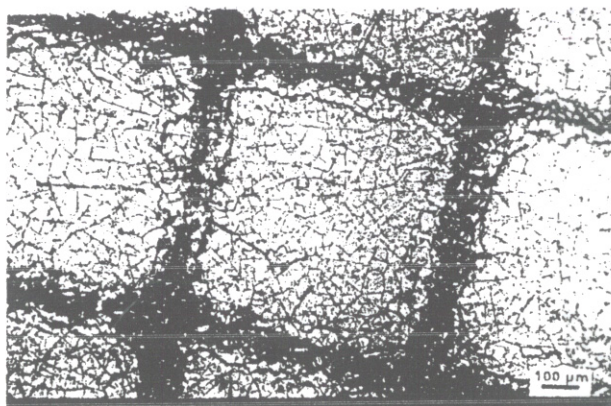


Figura A.67.: Muestra Ref. 6MT preparada con Tegovakon V (X50). Evaluada como Cm2.

Muestras tipo vidrios modelo después del envejecimiento por humedad.

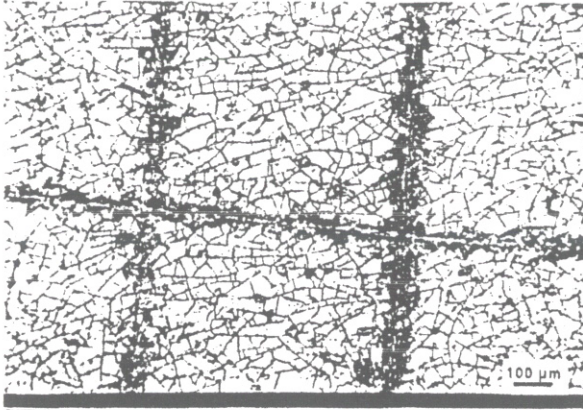


Figura A.68.: Muestra Ref. 7MP5 preparada con Paraloid B-72 al 5% en tolueno (X50). Evaluada como Cm1.

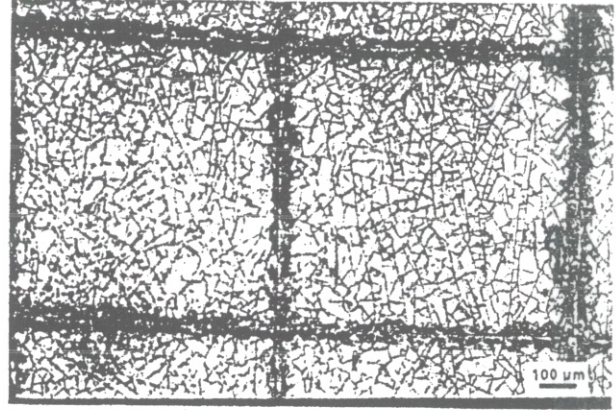


Figura A.69.: Muestra Ref. 7MP10 preparada con Paraloid B-72 al 10% en tolueno (X50). Evaluada como Cm1.

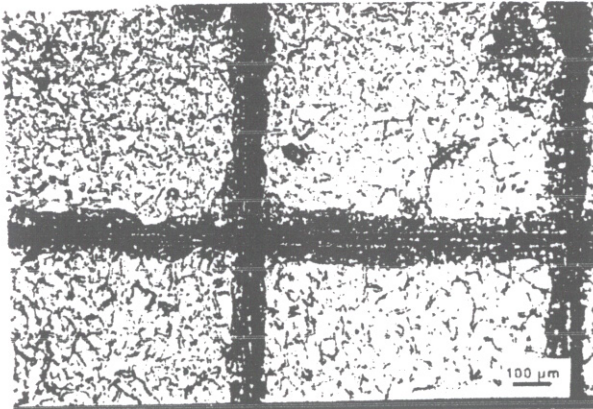


Figura A.70.: Muestra Ref. 7MP33 preparada con Paraloid B-72 al 33% en tolueno (X50). Evaluada como Cm2.

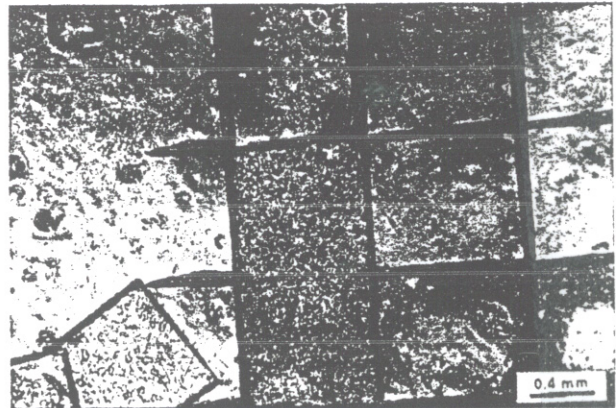


Figura A.71.: Muestra Ref. 7MD preparada con Desmodur N75 + Viancril SM564/65 (X50). Evaluada como Cm3.

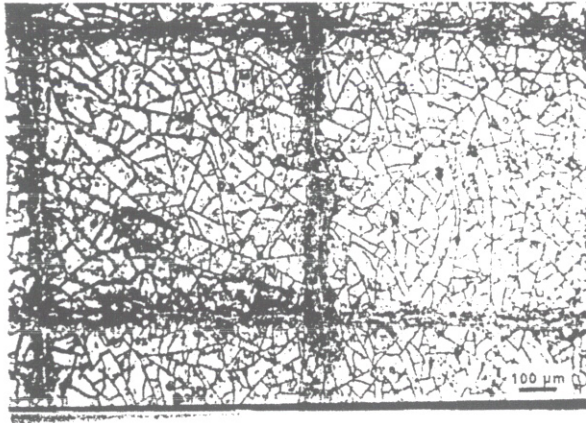


Figura A.72.: Muestra Ref. 7MO preparada con ORMOCER OR G (X50). Evaluada como Cm1.

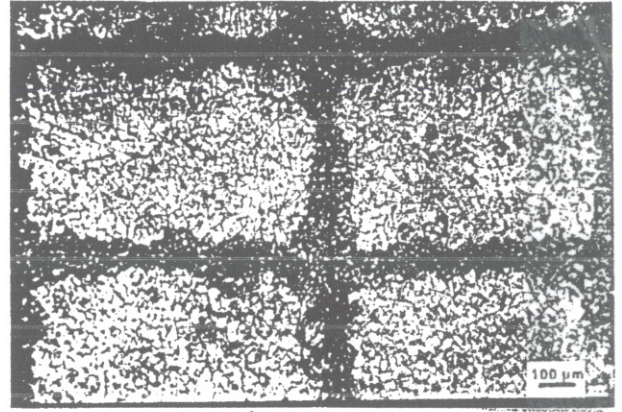


Figura A.73.: Muestra Ref. 7ME preparada con Estel 1100 (X50). Evaluada como Cm3.

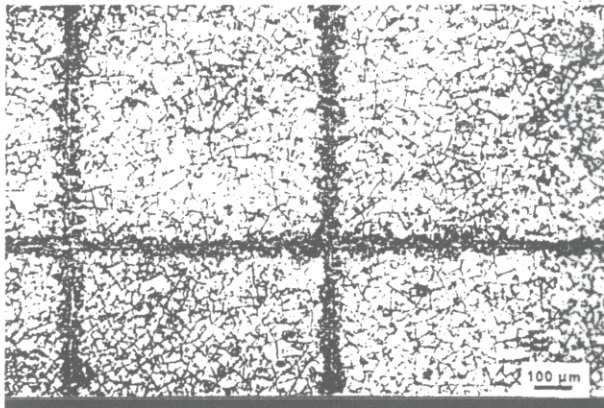


Figura A.74.: Muestra Ref. 7MT preparada con Tegovakon V (X50). Evaluada como Cm2.

B. Apéndice 2. Espectros IR

B.1. Pertenecientes al Capítulo 6.

B.1.1. Ensayo de amarilleamiento

Muestras preparadas como películas finas sobre vidrio.

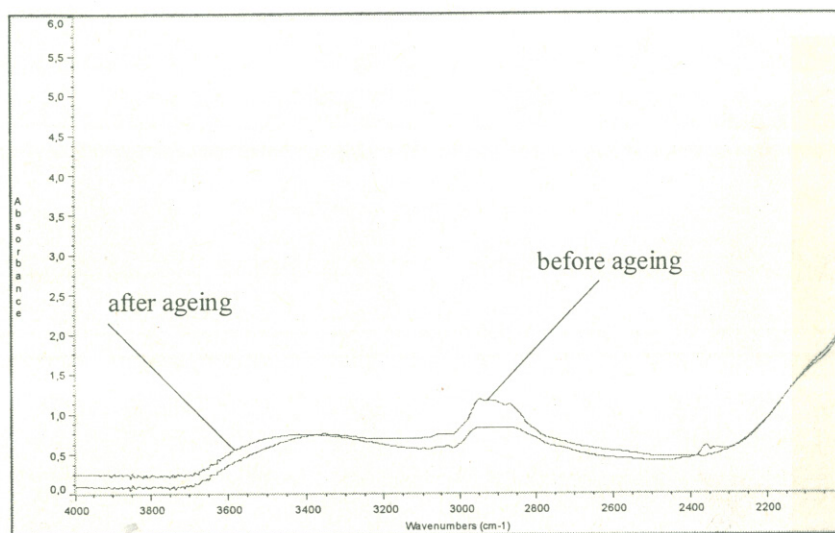


Figura B.1.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de envejecimiento térmico.



Figura B.2.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de envejecimiento por luz UV.

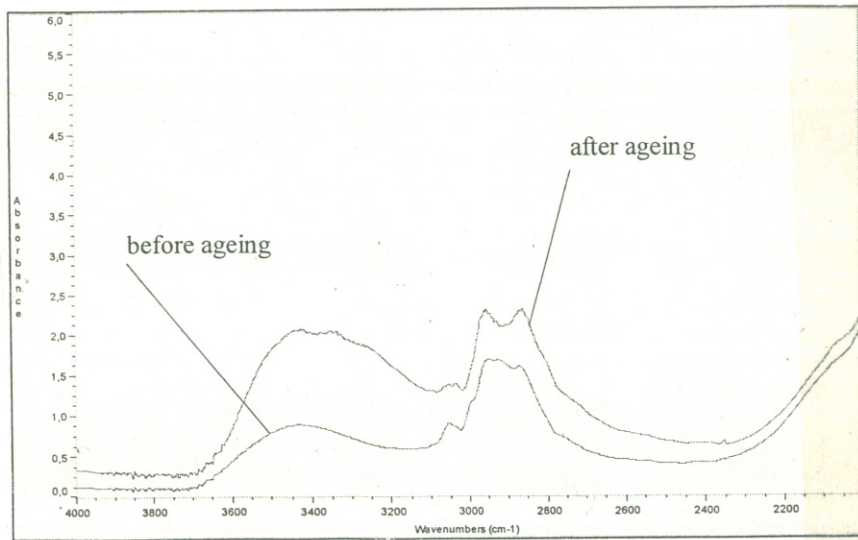


Figura B.3.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.



Figura B.4.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de envejecimiento térmico.

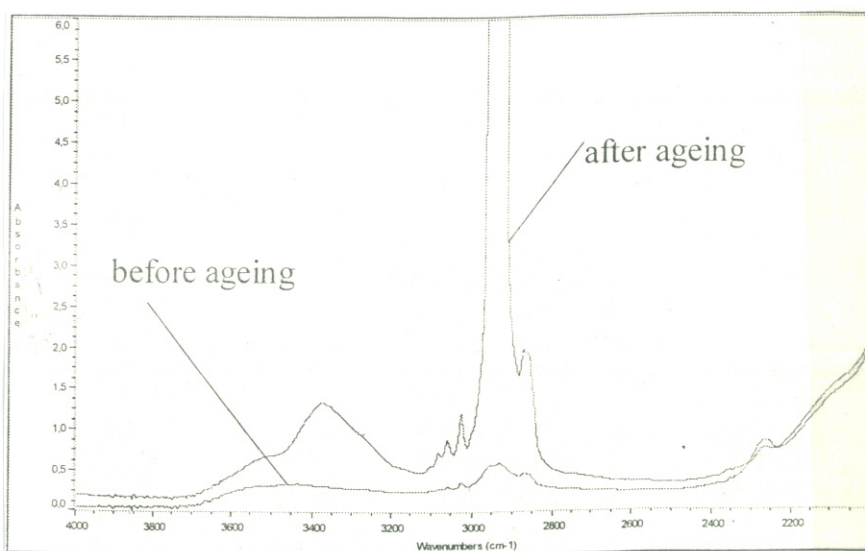


Figura B.5.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de envejecimiento por luz UV.

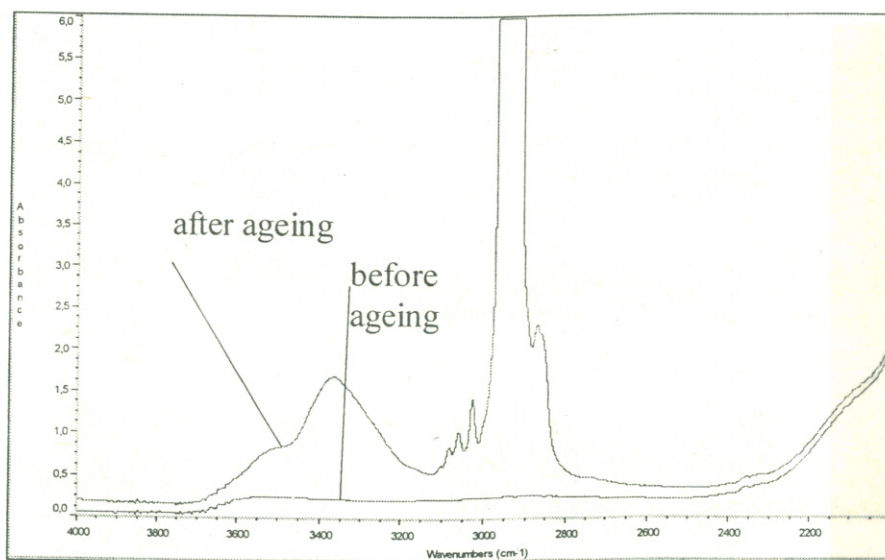


Figura B.6.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

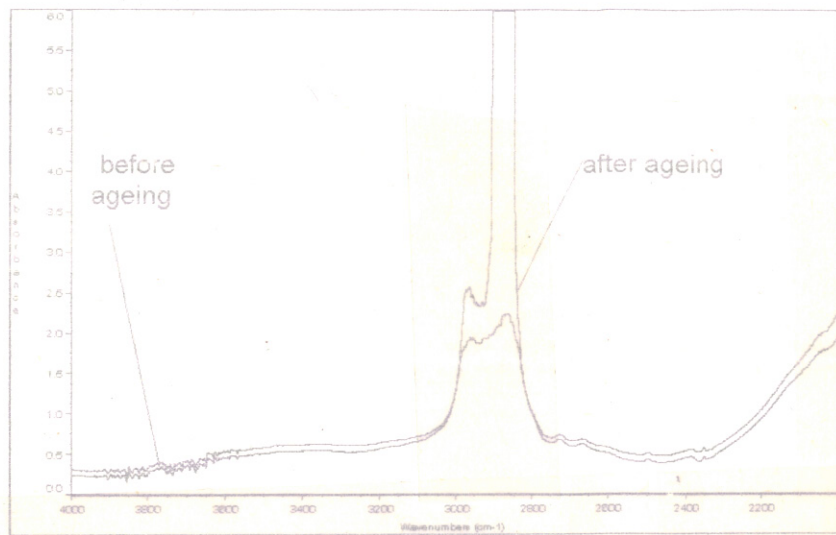


Figura B.7.: Muestra preparada con Durasil W15, antes y después de envejecimiento térmico.

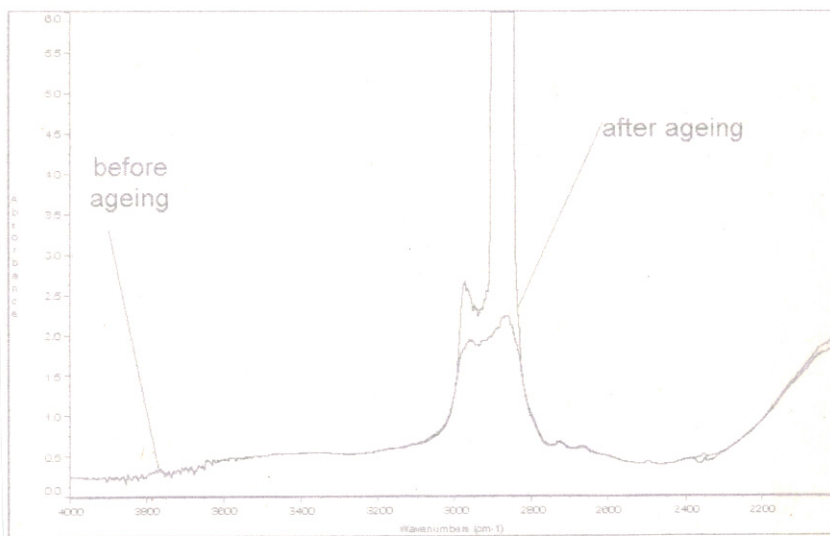


Figura B.8.: Muestra preparada con Durasil W15, antes y después de envejecimiento por luz UV.

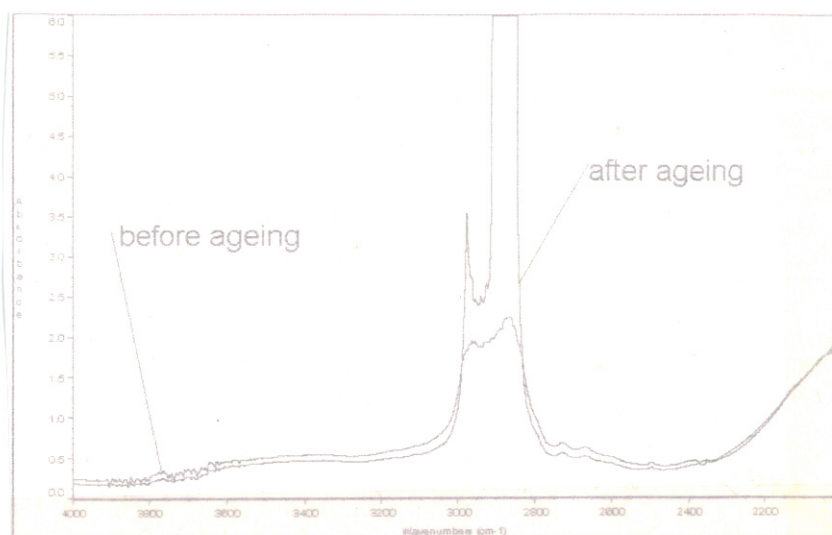


Figura B.9.: Muestra preparada con Durasil W15, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

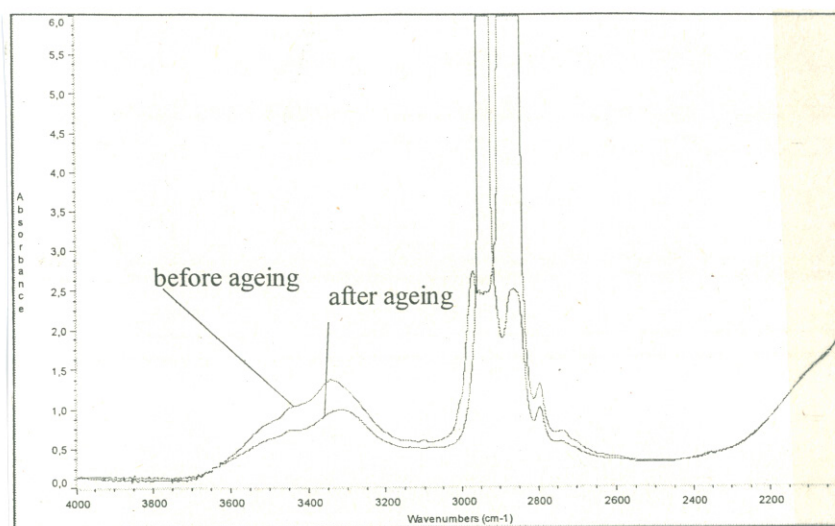


Figura B.10.: Muestra preparada con Loctite 350, antes y después de envejecimiento térmico.

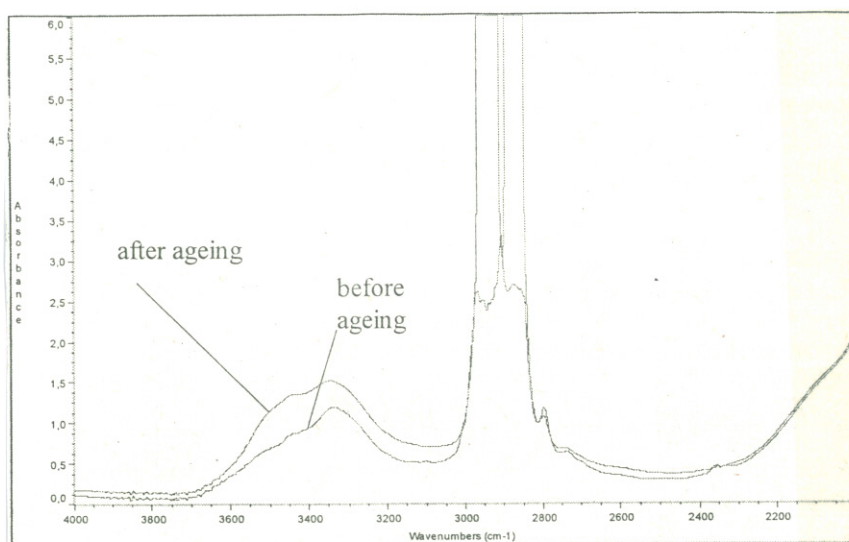


Figura B.11.: Muestra preparada con Loctite 350, antes y después de envejecimiento por luz UV.

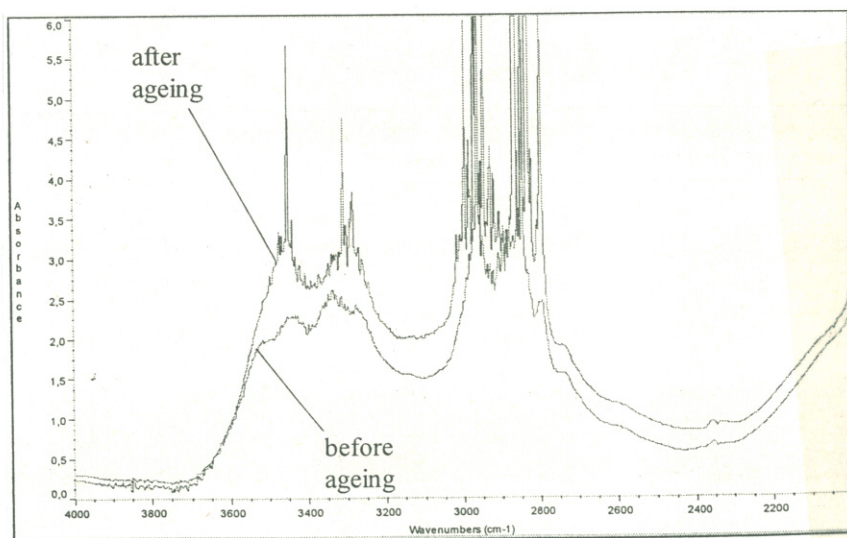


Figura B.12.: Muestra preparada con Loctite 350, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.



Figura B.13.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes y después de envejecimiento térmico.



Figura B.14.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes y después de envejecimiento por luz UV.

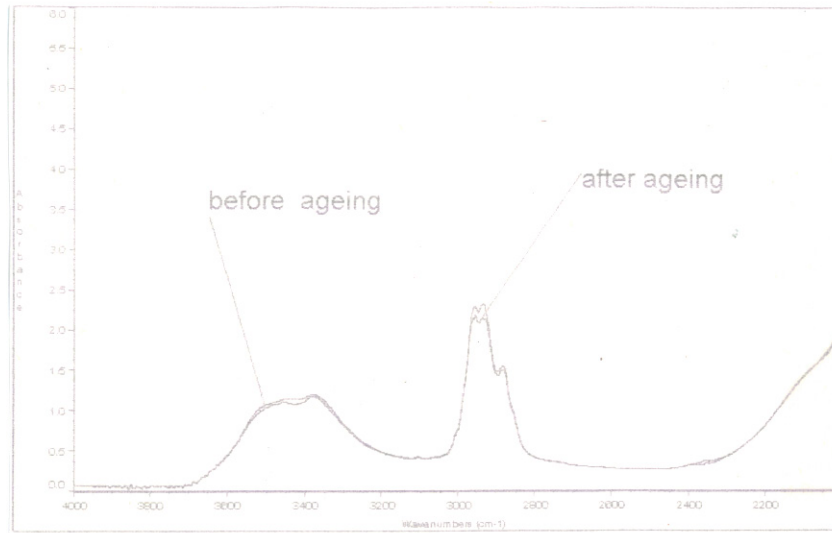


Figura B.15.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

Muestras preparadas en forma de discos de KBr.

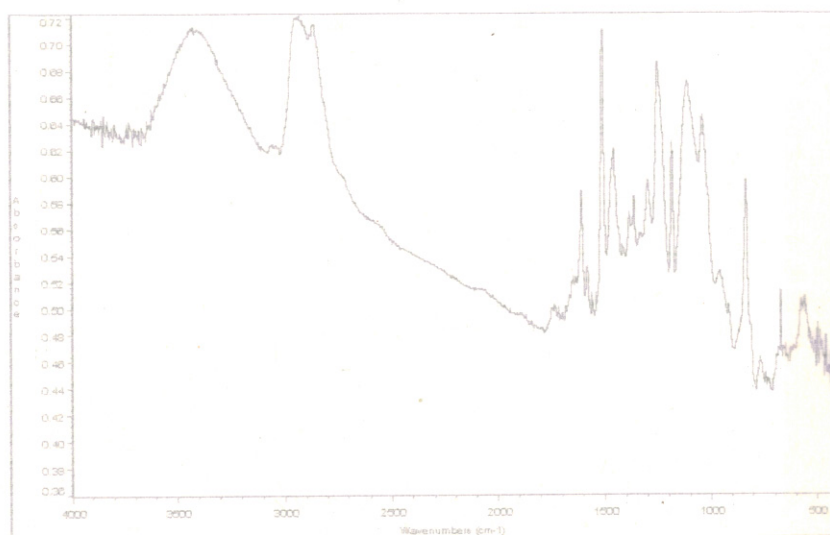


Figura B.16.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes de envejecimiento.

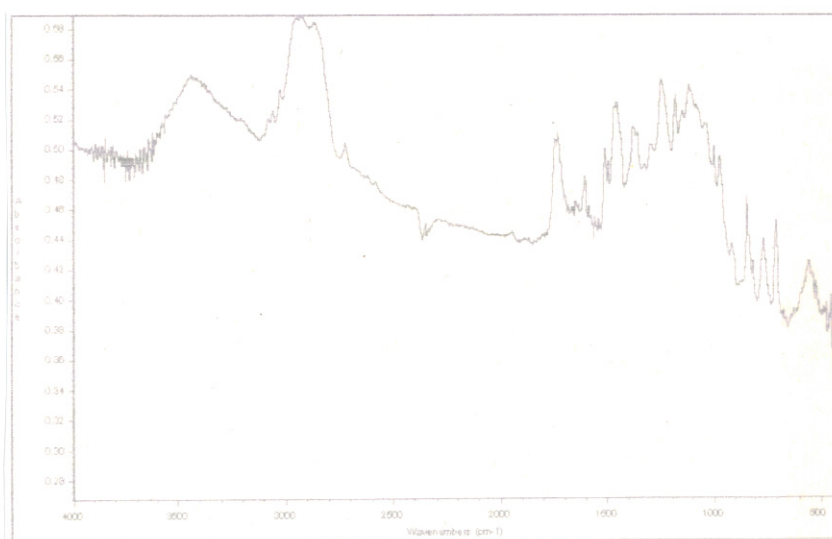


Figura B.17.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, después de envejecimiento térmico.

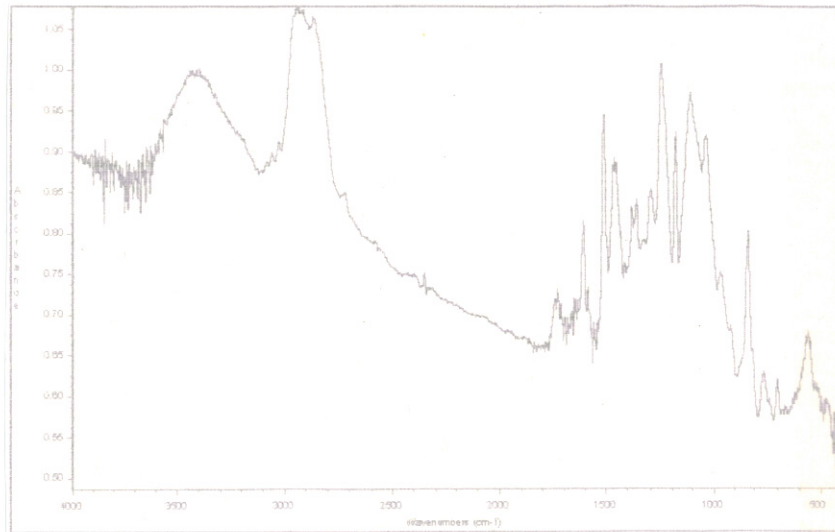


Figura B.18.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, después de envejecimiento por luz UV.

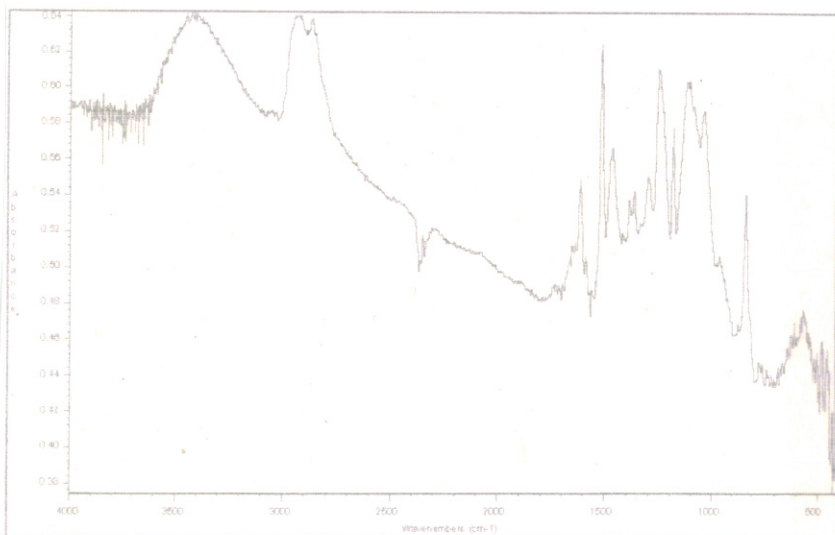


Figura B.19.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

B. Apéndice 2. Espectros IR

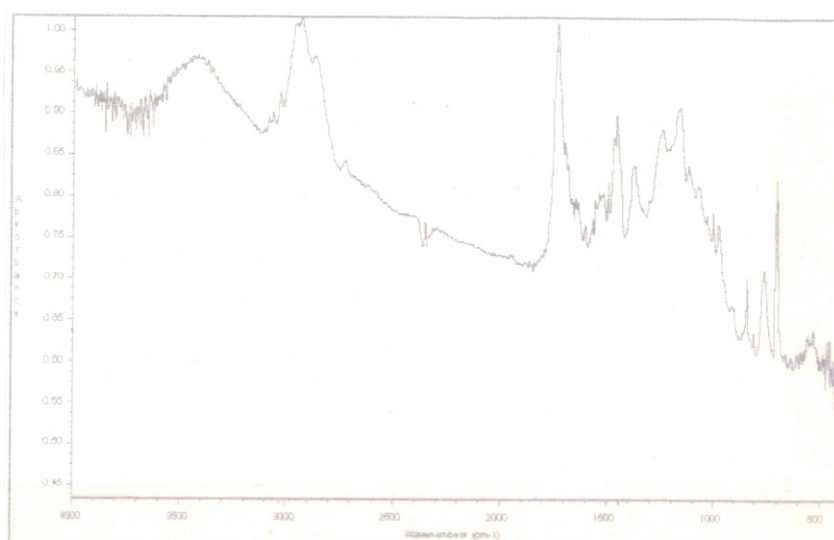


Figura B.20.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes de envejecimiento.

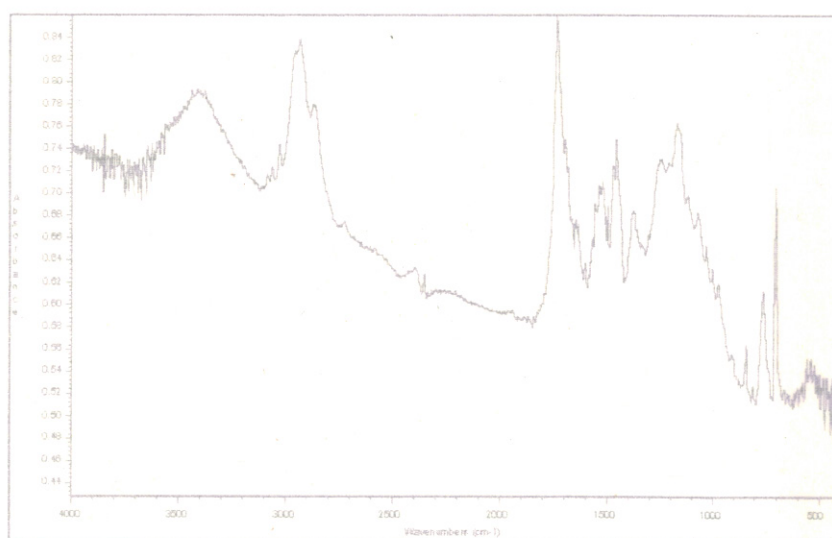


Figura B.21.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, después de envejecimiento térmico.

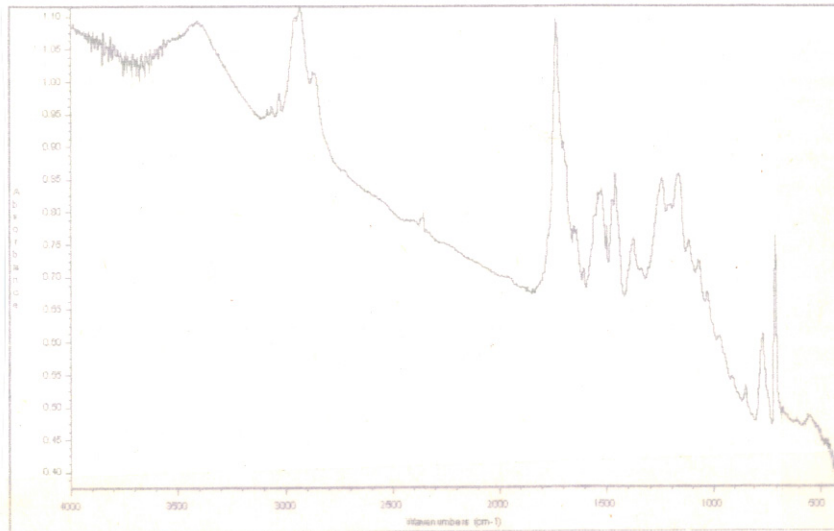


Figura B.22.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, después de envejecimiento por luz UV.

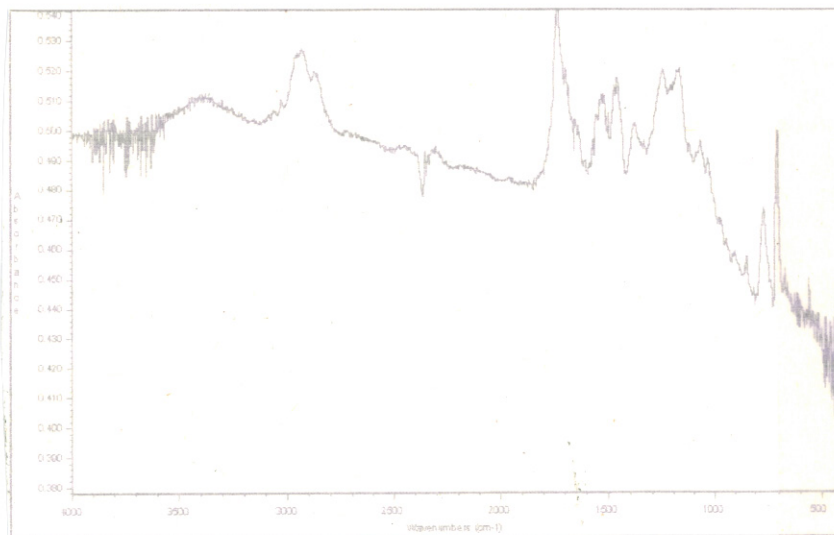


Figura B.23.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

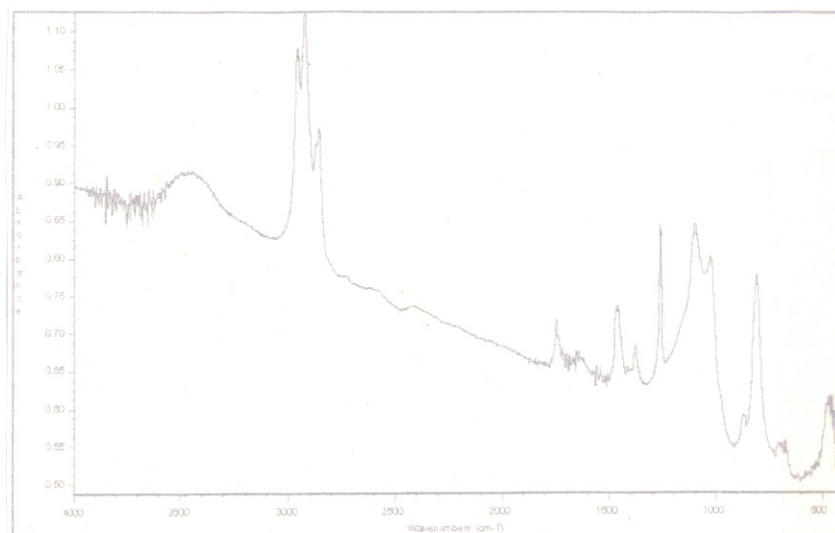


Figura B.24.: Muestra preparada con Durasil W15, antes de envejecimiento.

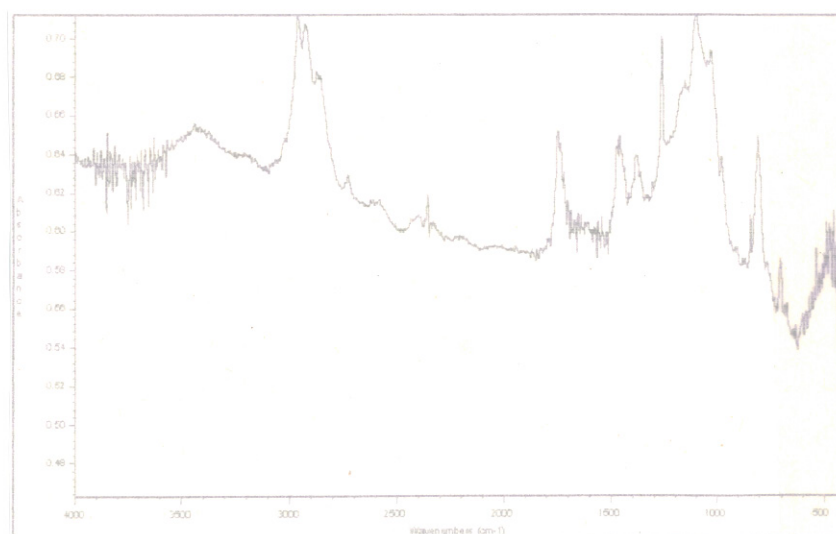


Figura B.25.: Muestra preparada con Durasil W15, después de envejecimiento térmico.

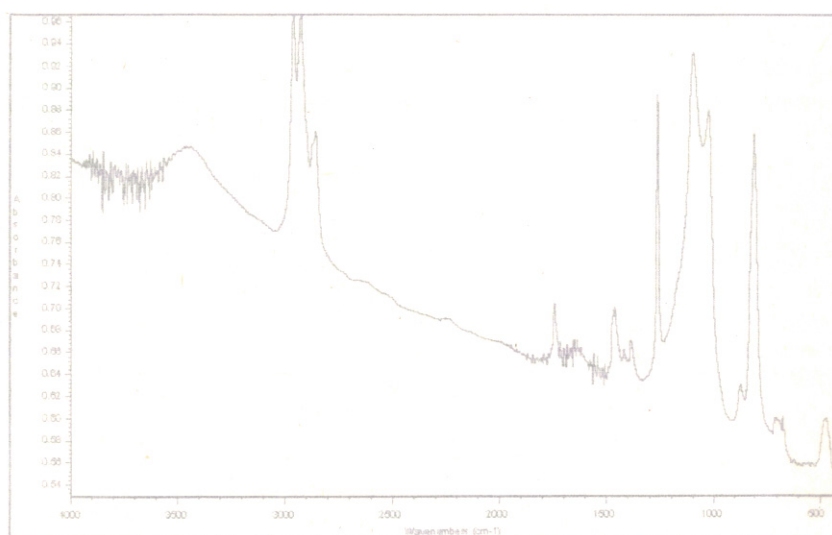


Figura B.26.: Muestra preparada con Durasil W15, después de envejecimiento por luz UV.

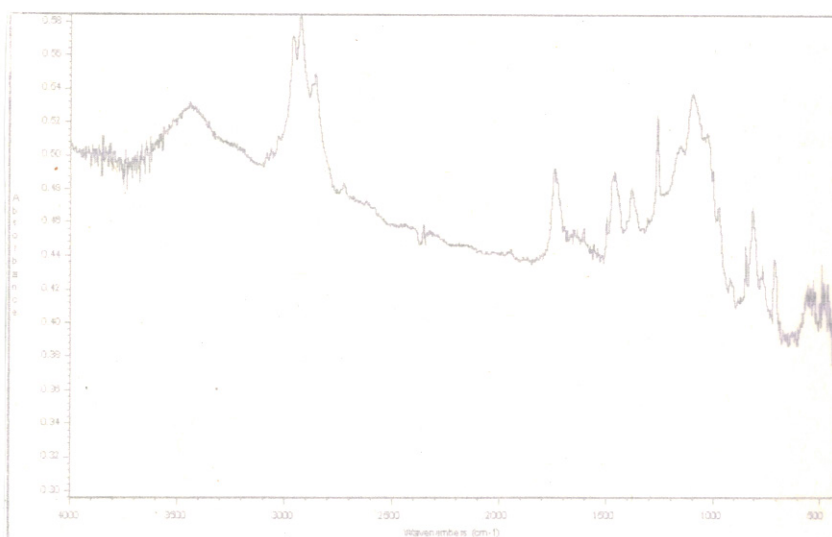


Figura B.27.: Muestra preparada con Durasil W15, después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

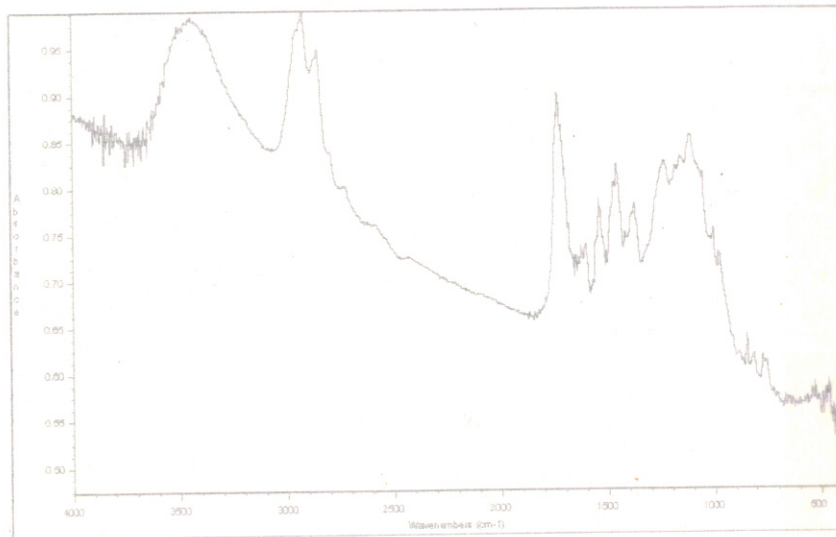


Figura B.28.: Muestra preparada con Loctite 350, antes de envejecimiento.

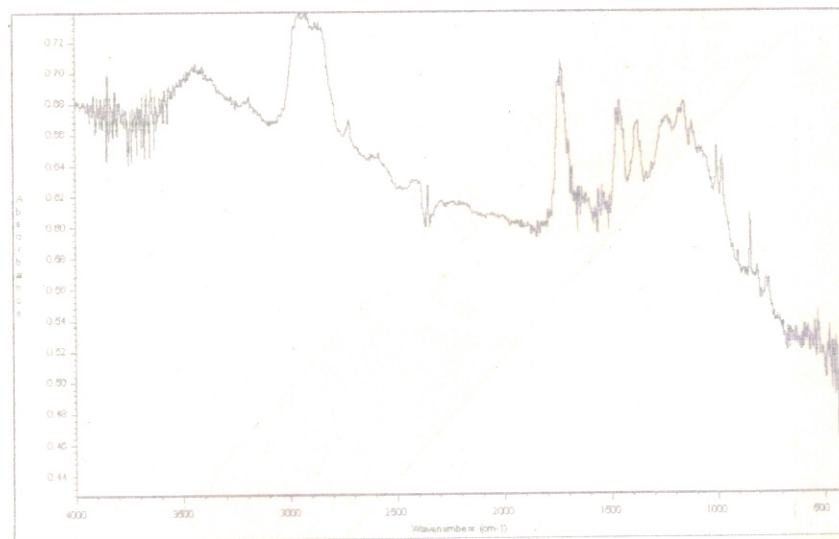


Figura B.29.: Muestra preparada con Loctite 350, después de envejecimiento térmico.

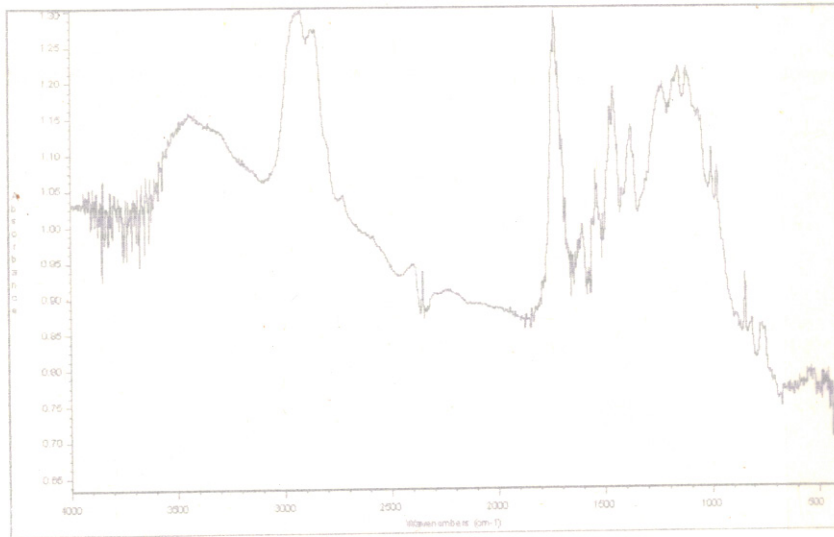


Figura B.30.: Muestra preparada con Loctite 350, después de envejecimiento por luz UV.

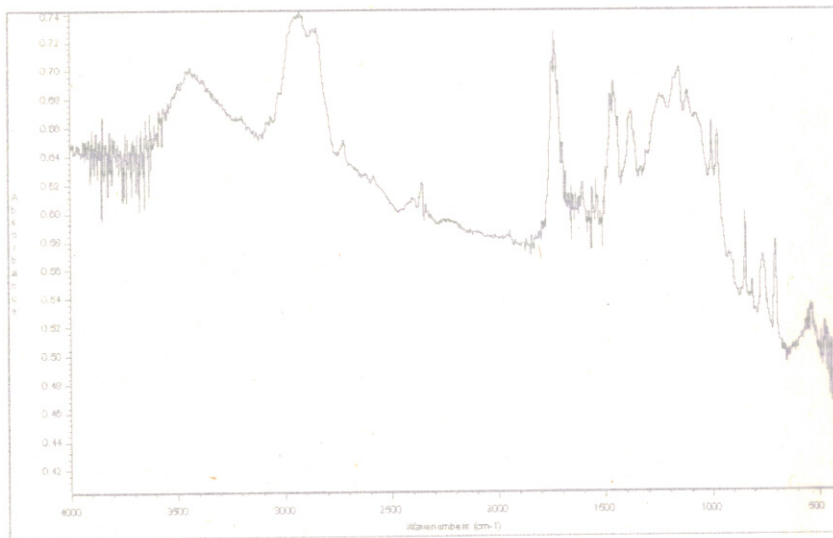


Figura B.31.: Muestra preparada con Loctite 350, después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

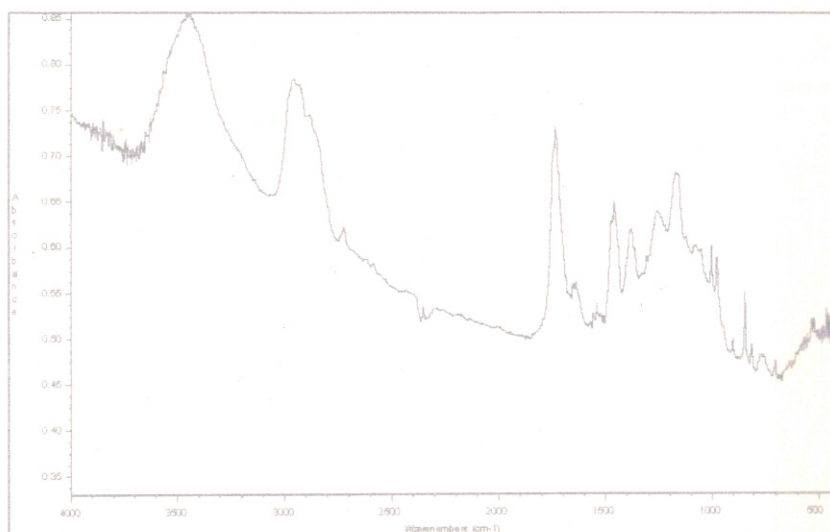


Figura B.32.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes de envejecimiento.

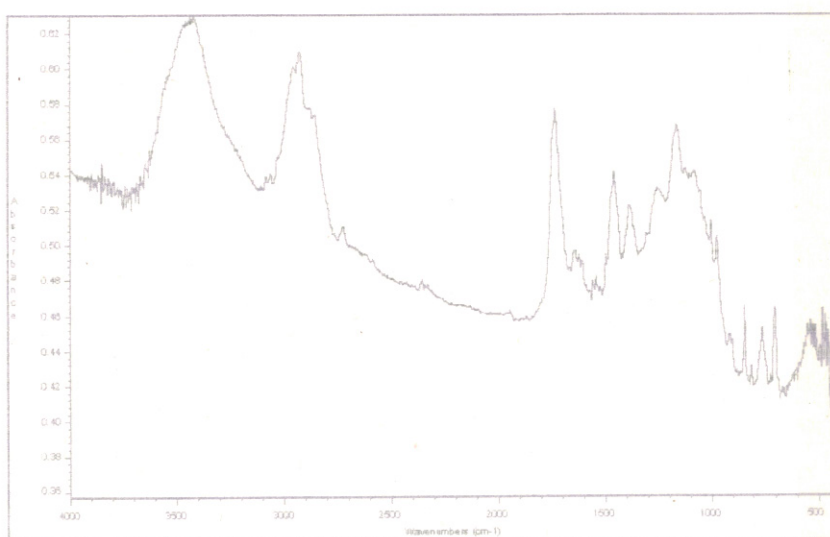


Figura B.33.: Muestra preparada con Vitralit 7515, después de envejecimiento térmico.

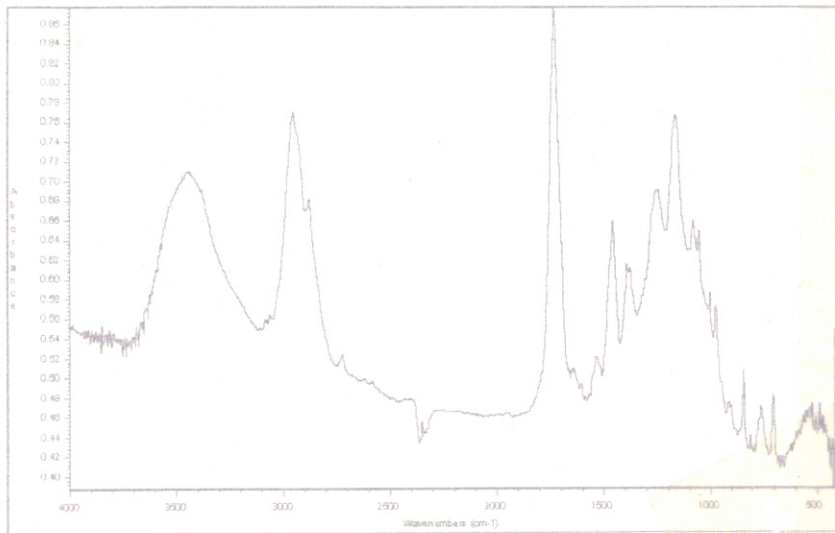


Figura B.34.: Muestra preparada con Vitralit 7515, después de envejecimiento por luz UV.

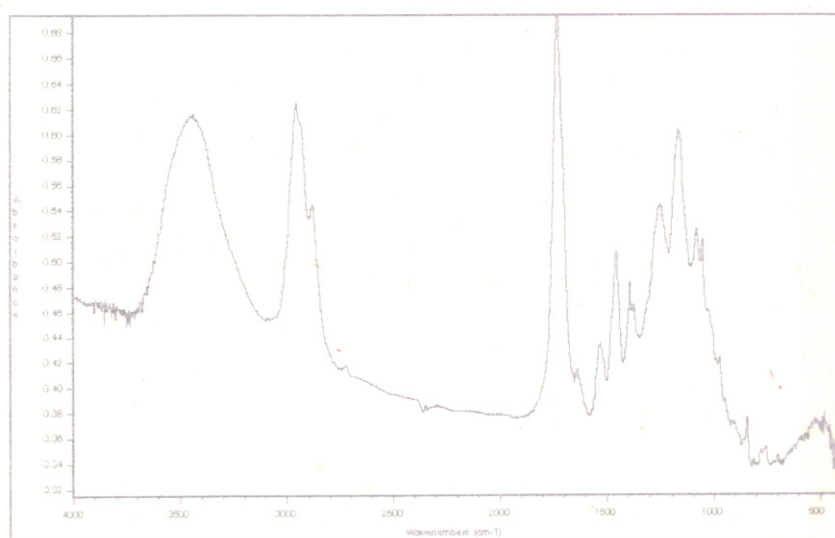


Figura B.35.: Muestra preparada con Vitralit 7515, después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

B.1.2. Ensayo de reversibilidad química

Muestras no sometidas a envejecimiento acelerado.

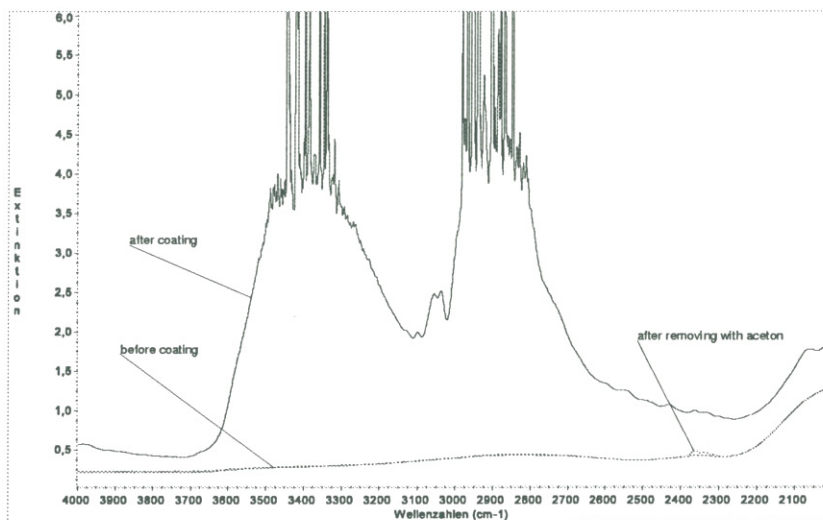


Figura B.36.: Muestra no corroída, preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

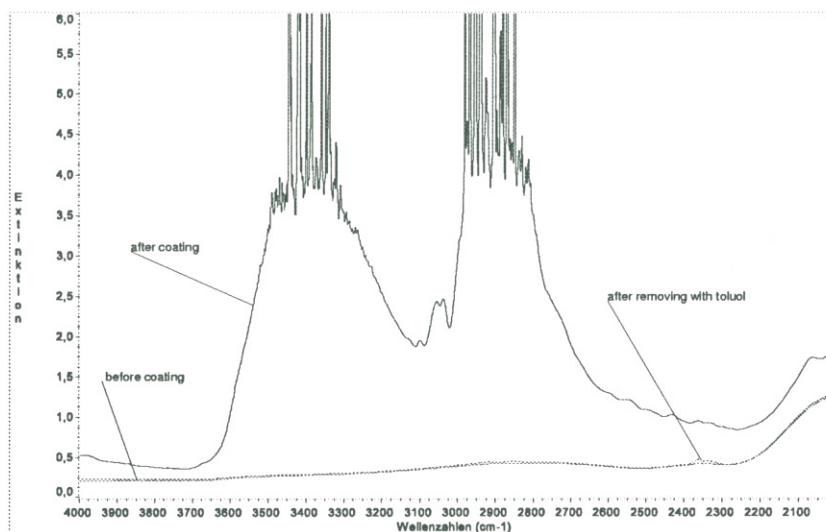


Figura B.37.: Muestra no corroída, preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

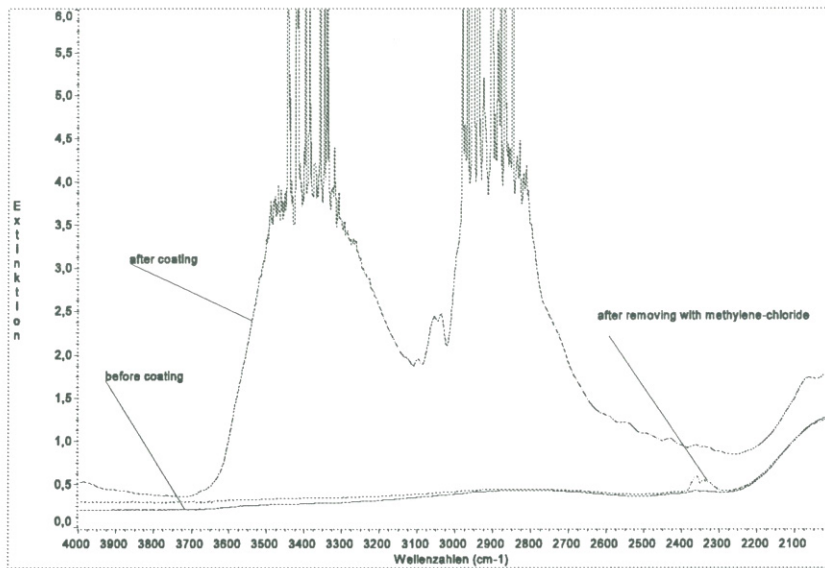


Figura B.38.: Muestra no corroída, preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

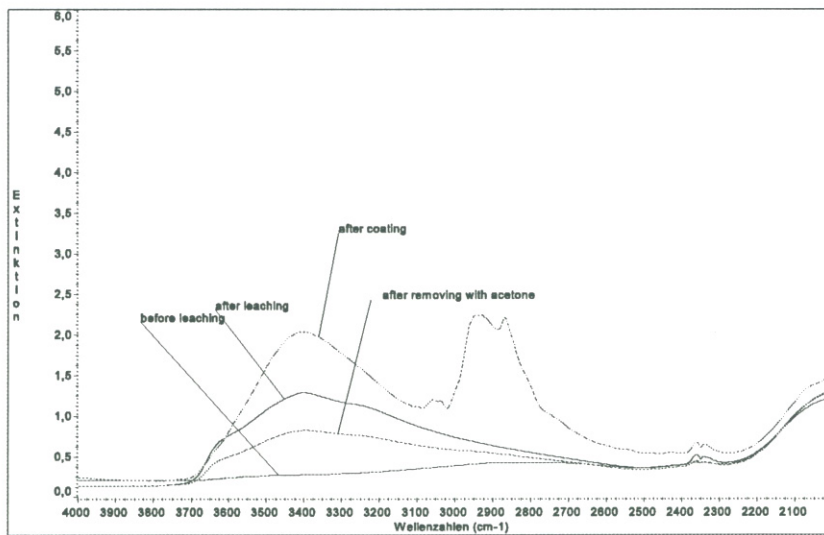


Figura B.39.: Muestra corroída, preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

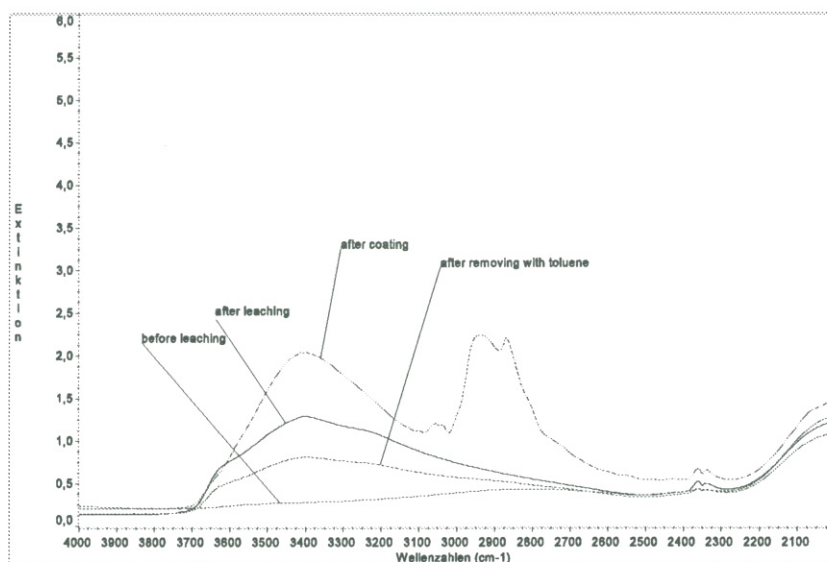


Figura B.40.: Muestra corroída, preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

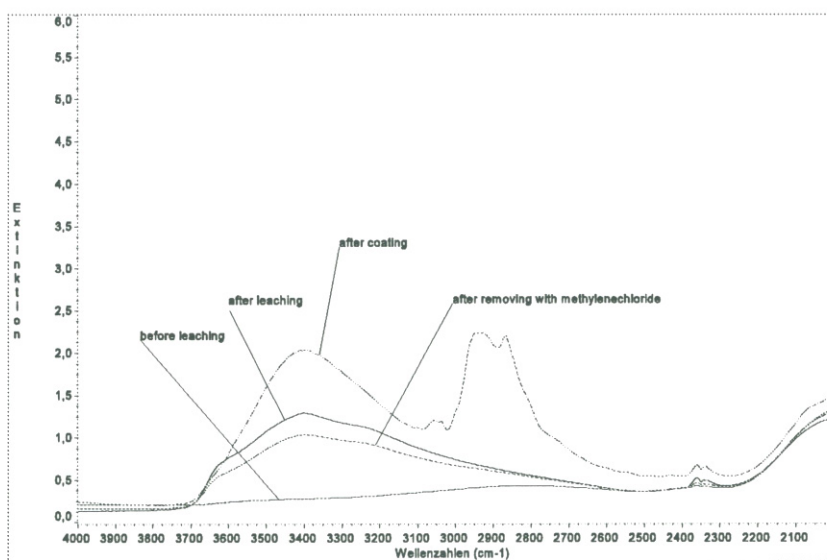


Figura B.41.: Muestra corroída, preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

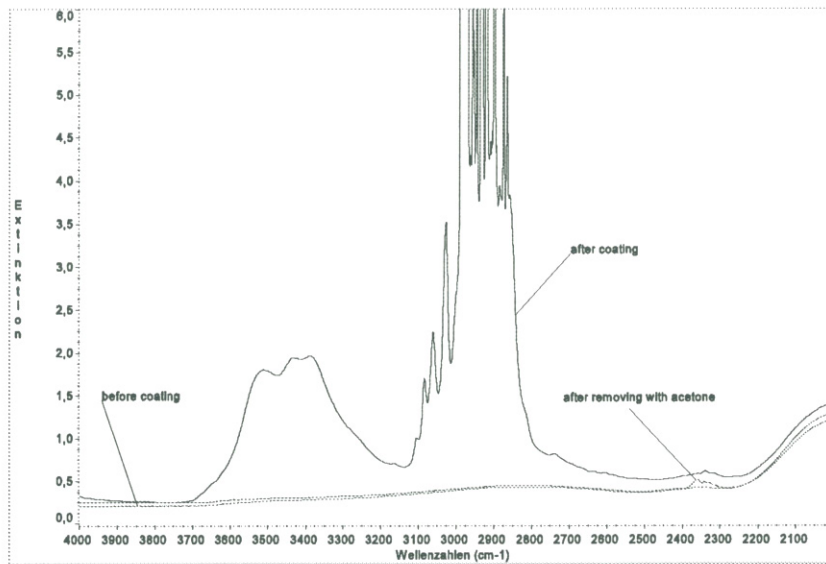


Figura B.42.: Muestra no corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

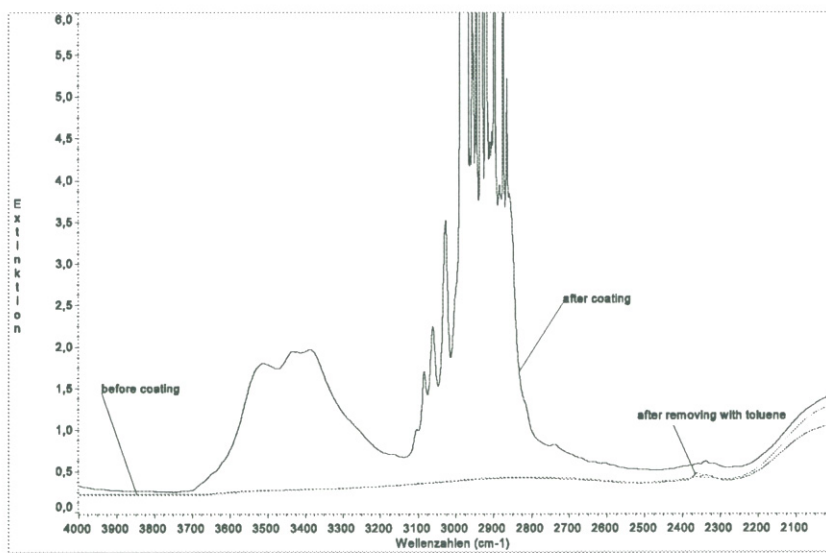


Figura B.43.: Muestra no corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

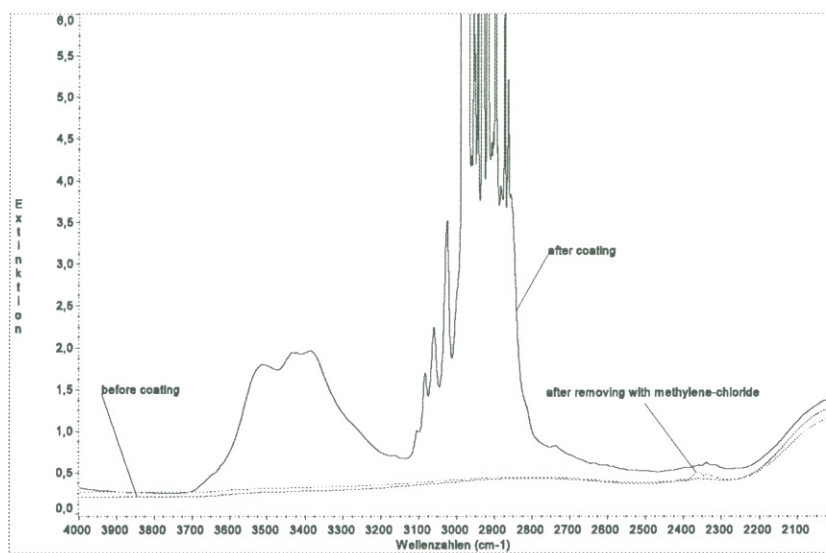


Figura B.44.: Muestra no corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

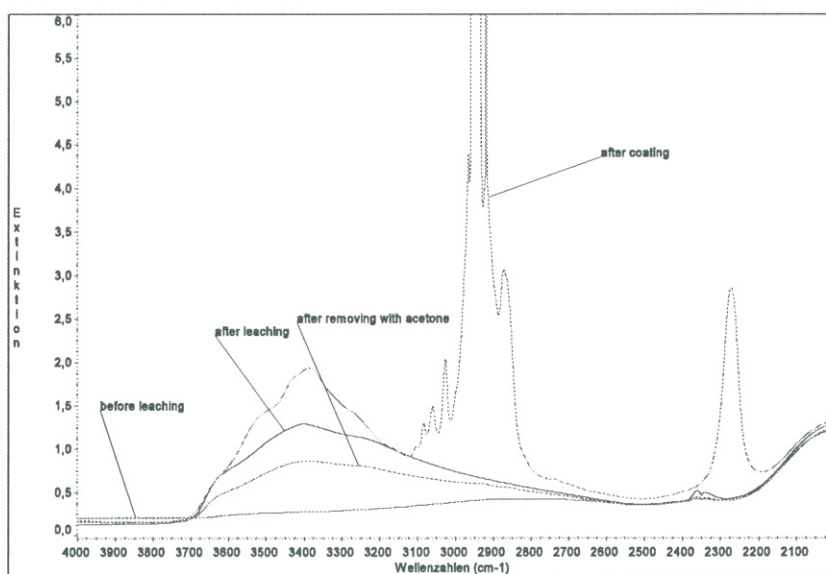


Figura B.45.: Muestra corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

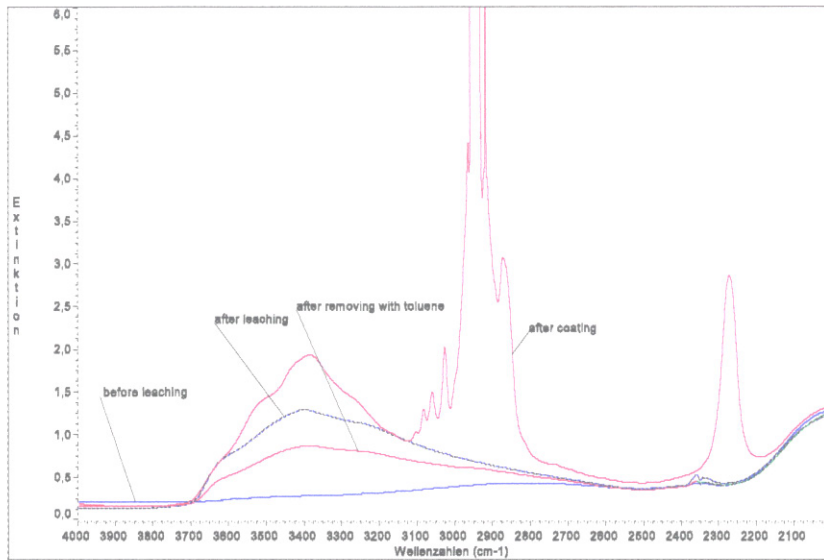


Figura B.46.: Muestra corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

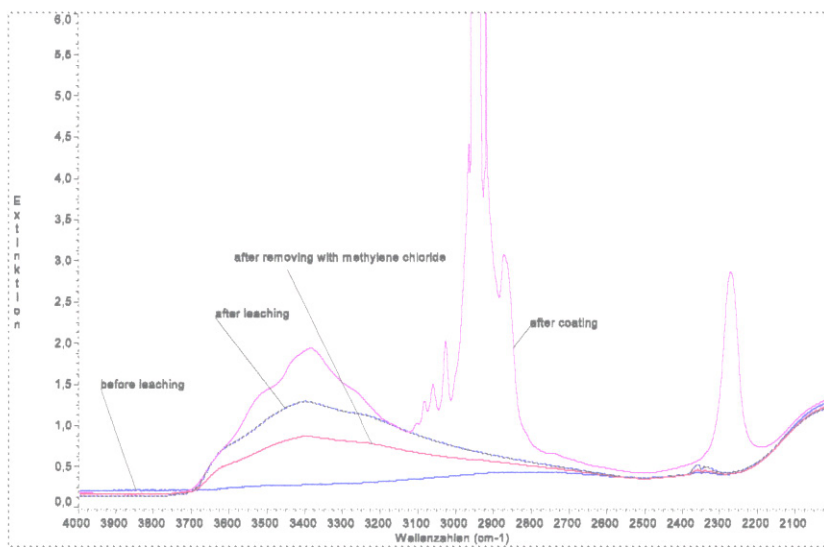


Figura B.47.: Muestra corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

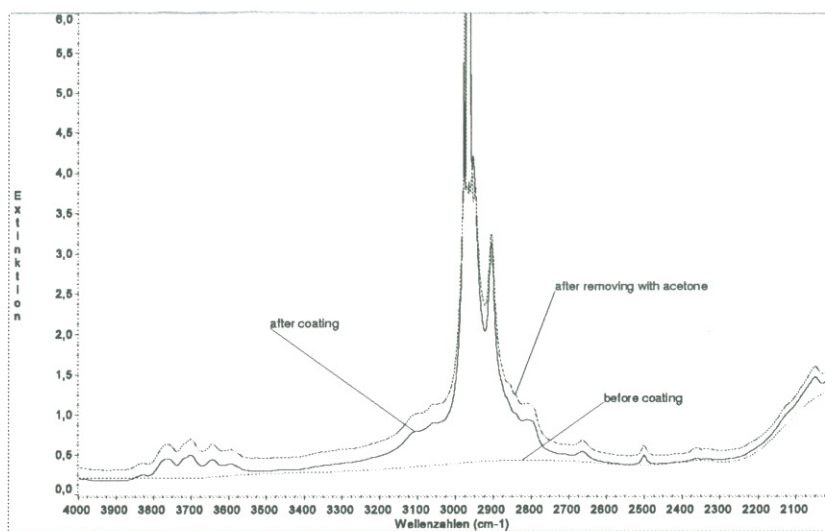


Figura B.48.: Muestra no corroída, preparada con Durasil W15, antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

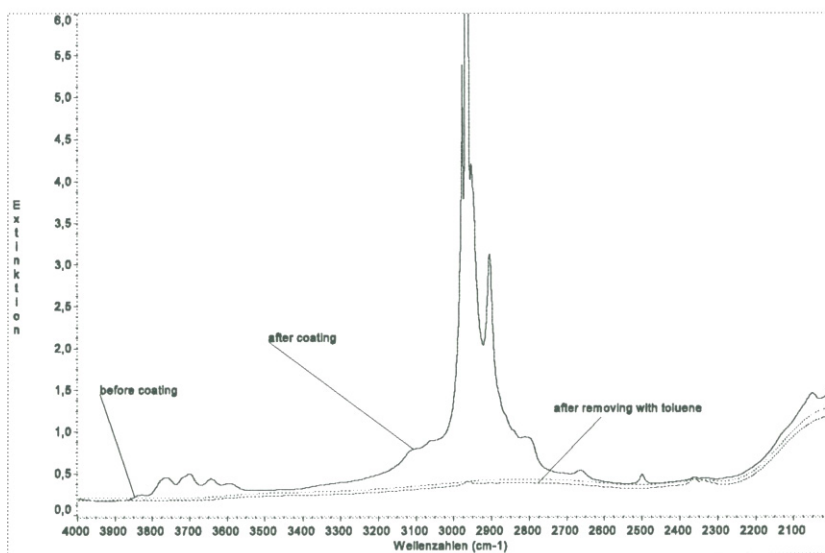


Figura B.49.: Muestra no corroída, preparada con Durasil W15, antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

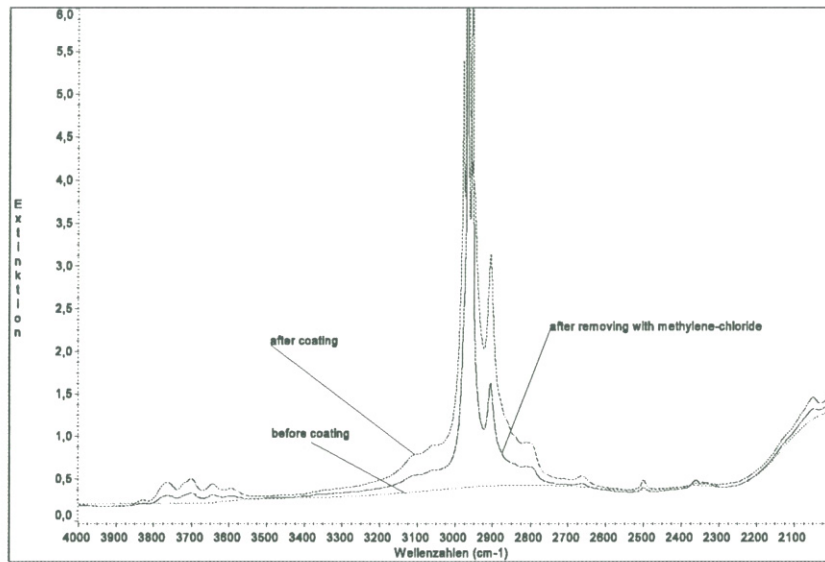


Figura B.50.: Muestra no corroída, preparada con Durasil W15, antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

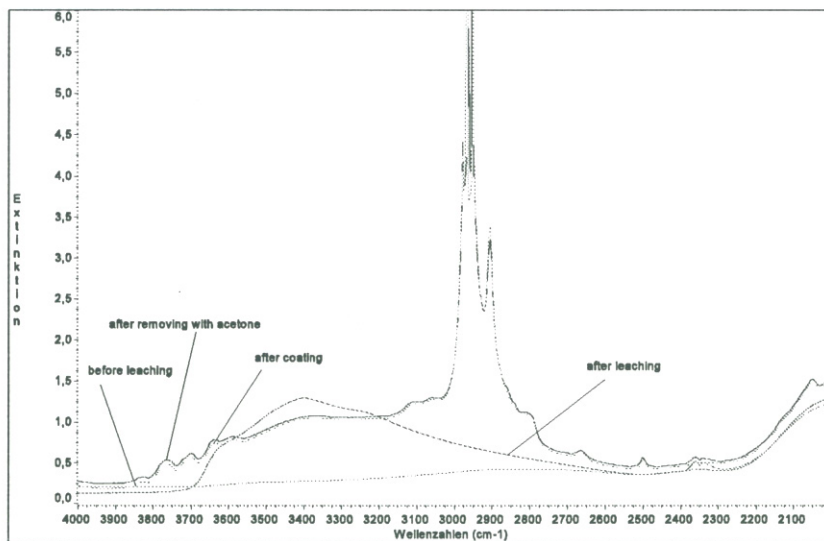


Figura B.51.: Muestra corroída, preparada con Durasil W15, antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

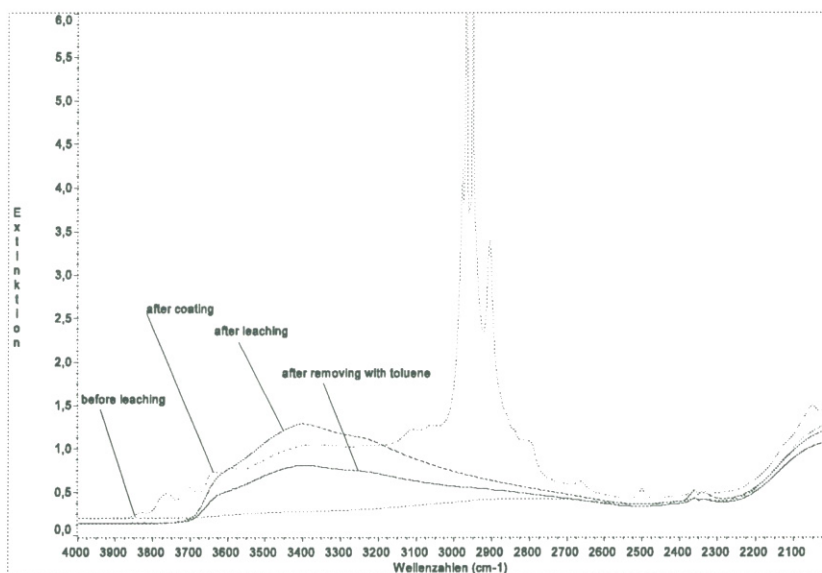


Figura B.52.: Muestra corroída, preparada con Durasil W15, antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

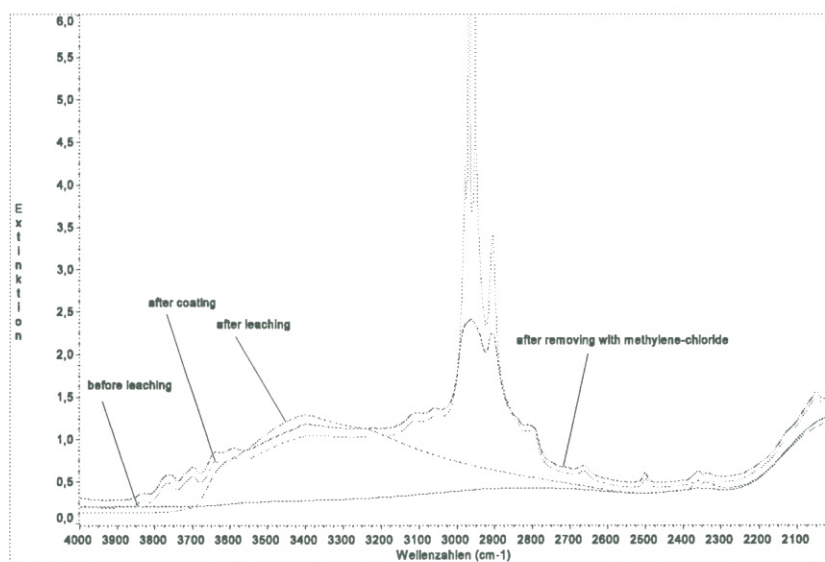


Figura B.53.: Muestra corroída, preparada con Durasil W15, antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

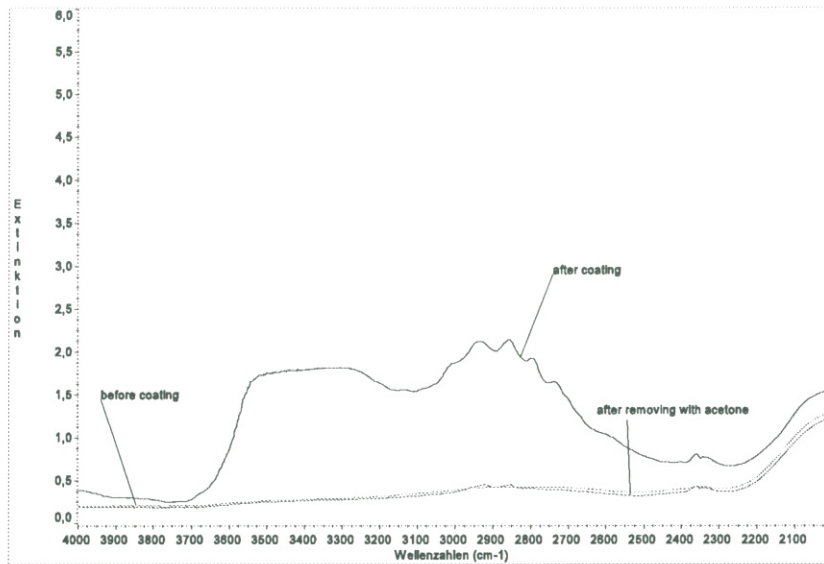


Figura B.54.: Muestra no corroída, preparada con Loctite 350, antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

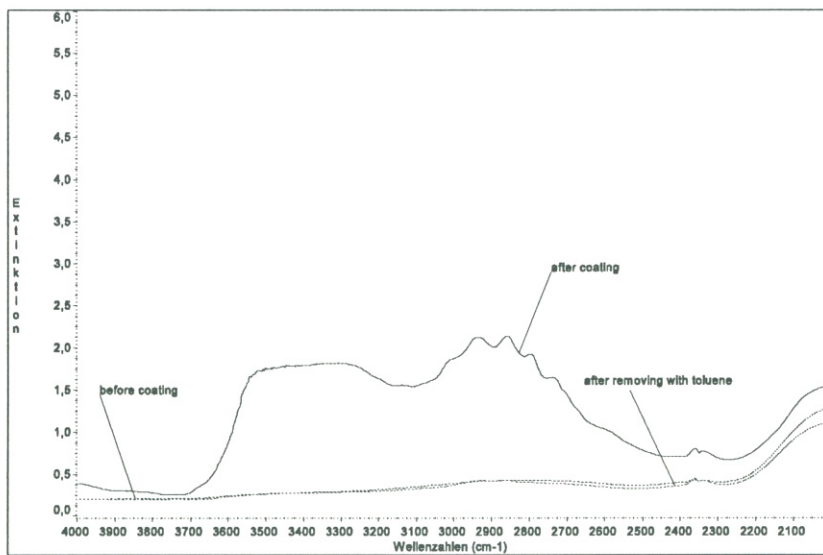


Figura B.55.: Muestra no corroída, preparada con Loctite 350, antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

B. Apéndice 2. Espectros IR

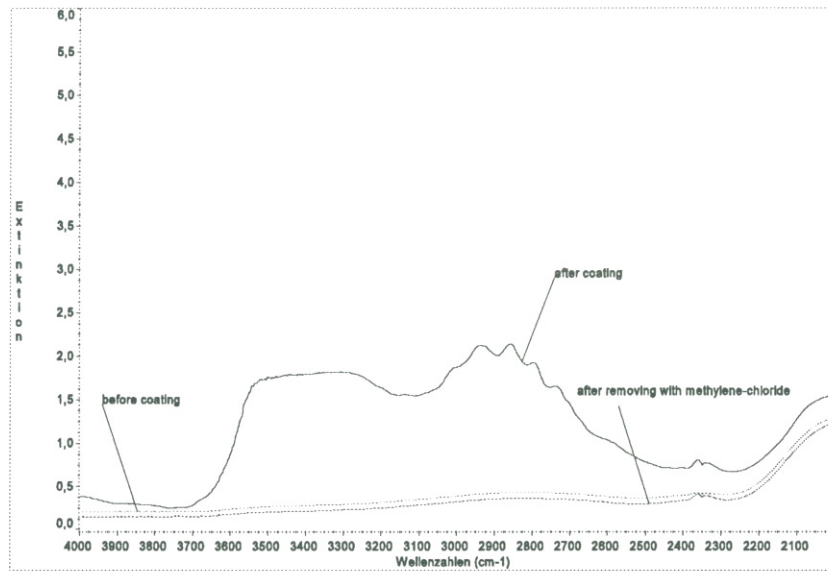


Figura B.56.: Muestra no corroída, preparada con Loctite 350, antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

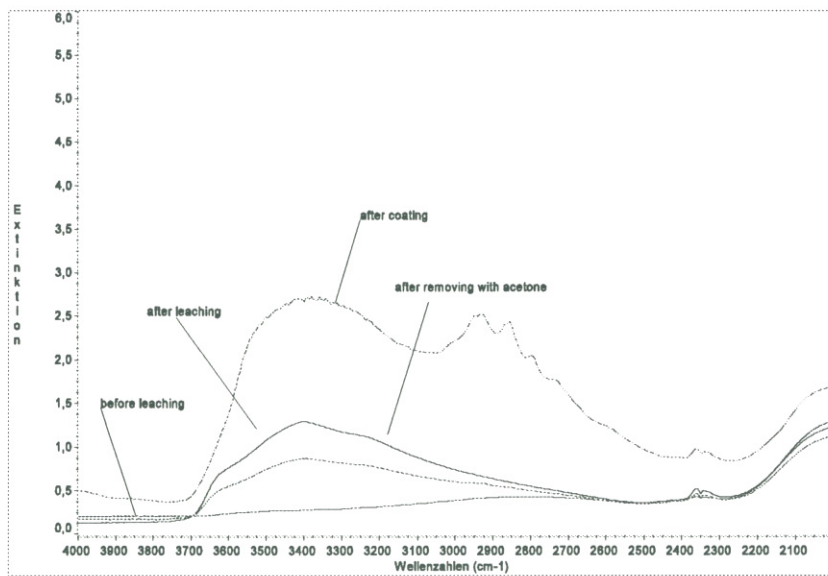


Figura B.57.: Muestra corroída, preparada con Loctite 350, antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

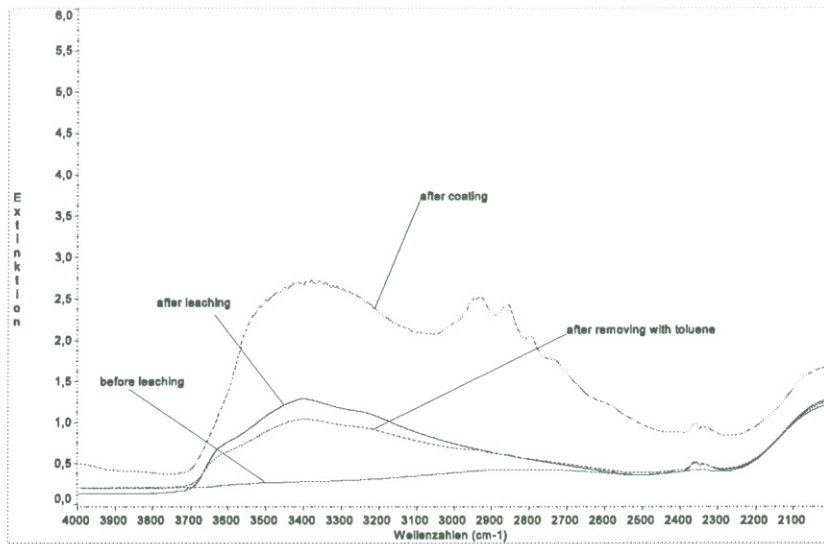


Figura B.58.: Muestra corroída, preparada con Loctite 350, antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

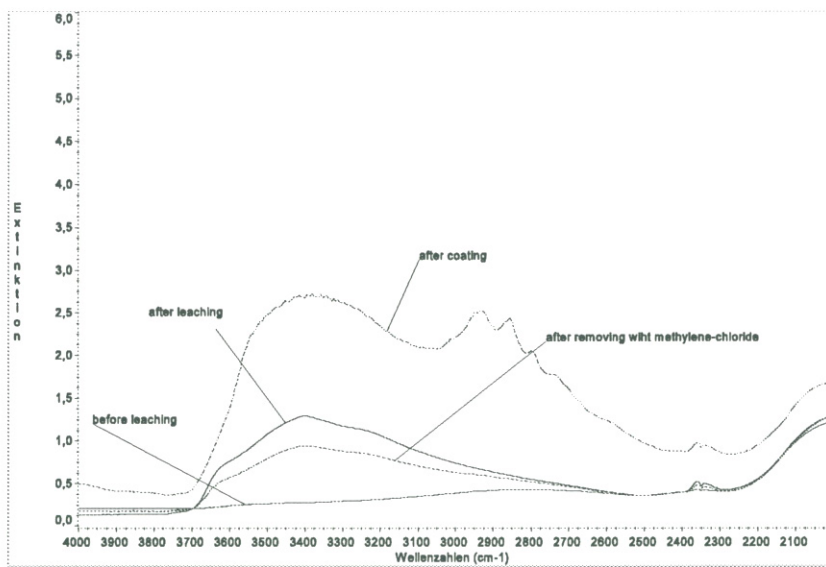


Figura B.59.: Muestra corroída, preparada con Loctite 350, antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

Muestras sometidas a envejecimiento acelerado.

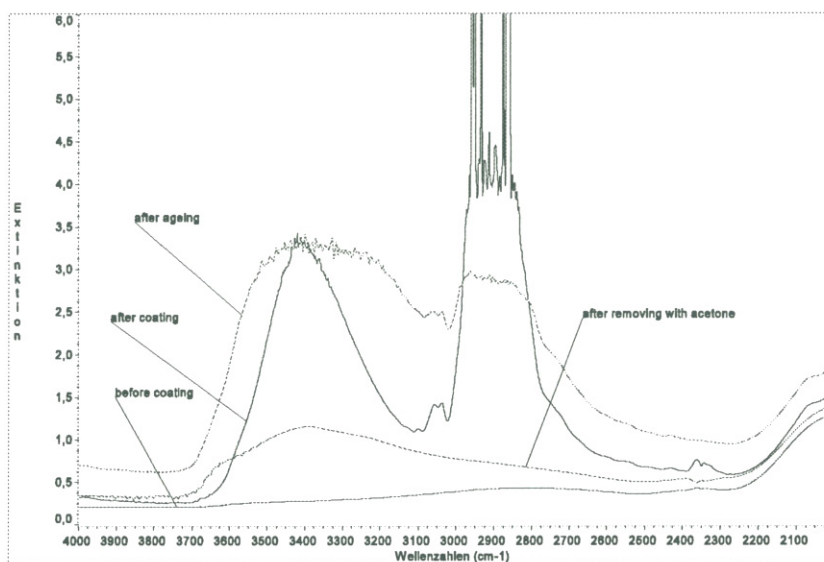


Figura B.60.: Muestra no corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

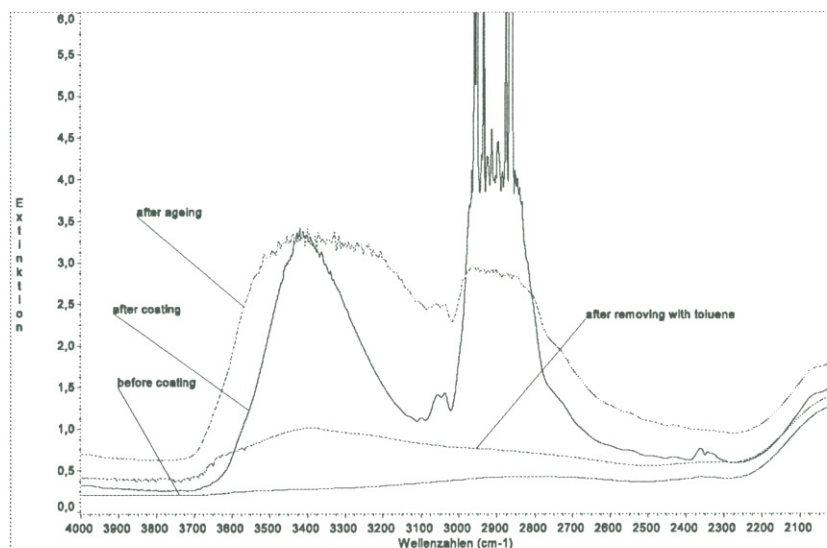


Figura B.61.: Muestra no corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

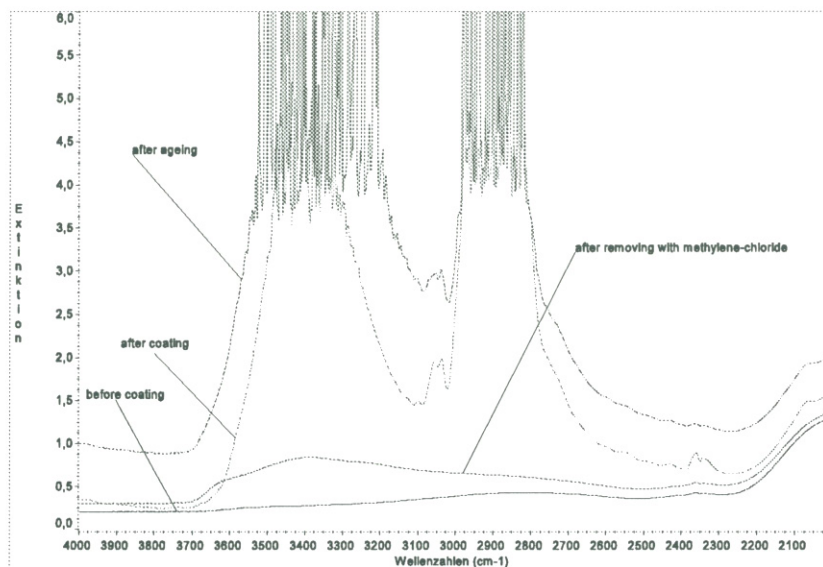


Figura B.62.: Muestra no corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

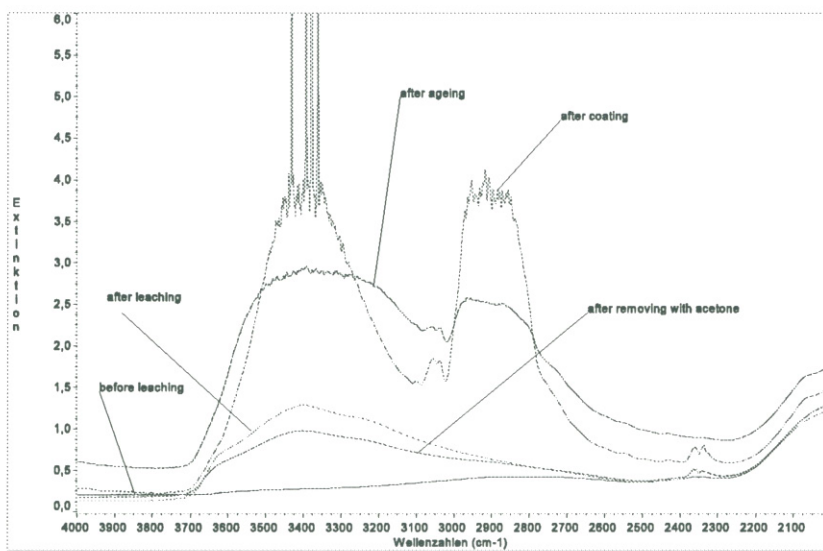


Figura B.63.: Muestra corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

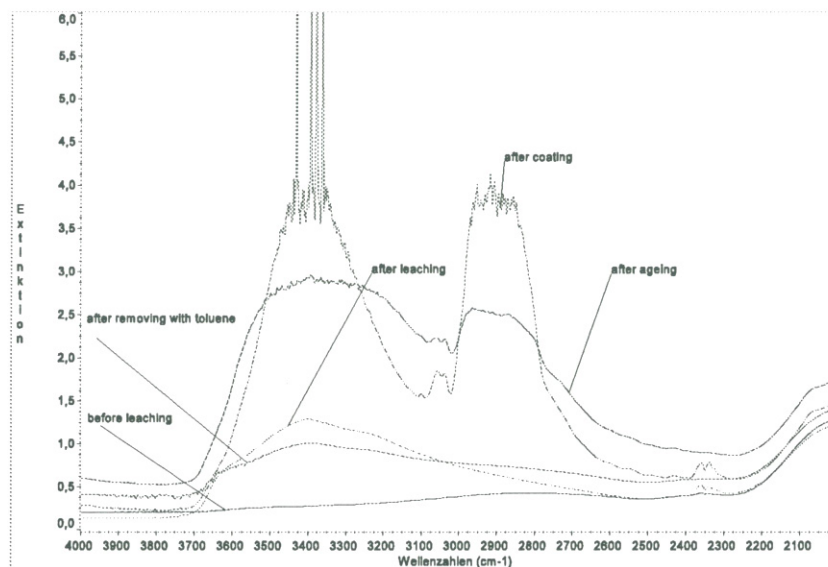


Figura B.64.: Muestra corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

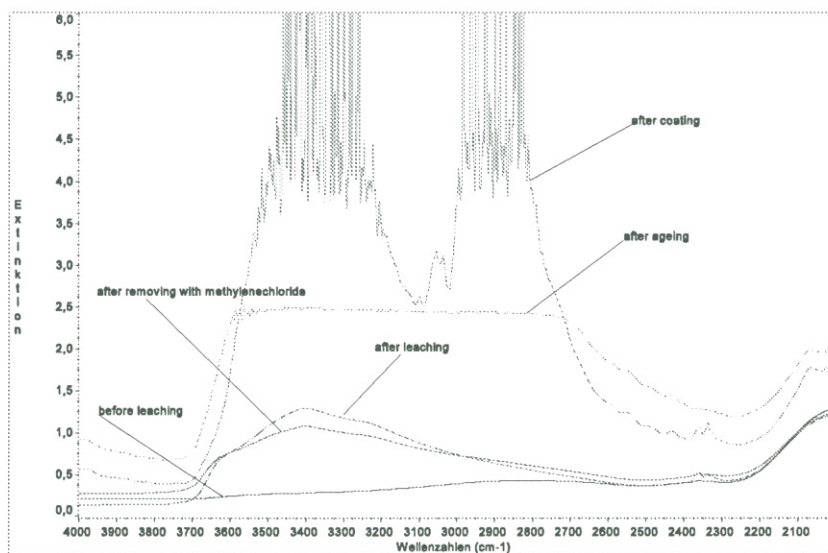


Figura B.65.: Muestra corroída, preparada con Araldit XW396+XW397 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

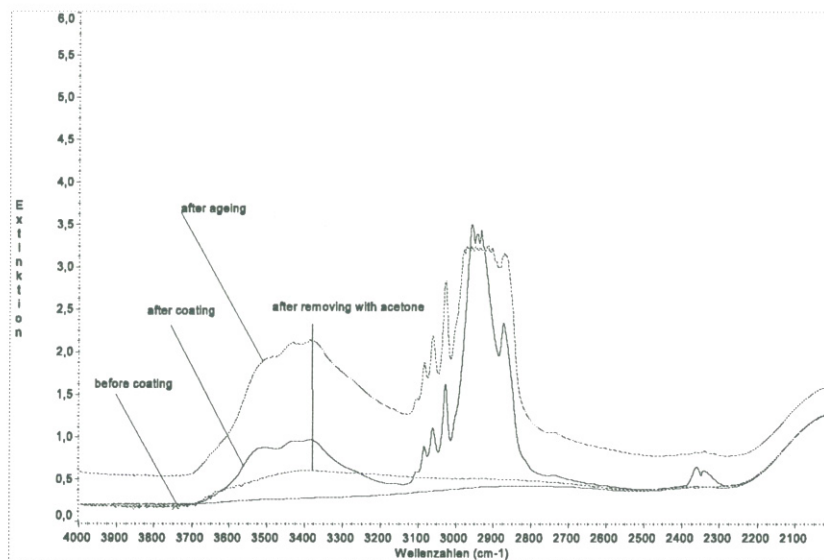


Figura B.66.: Muestra no corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

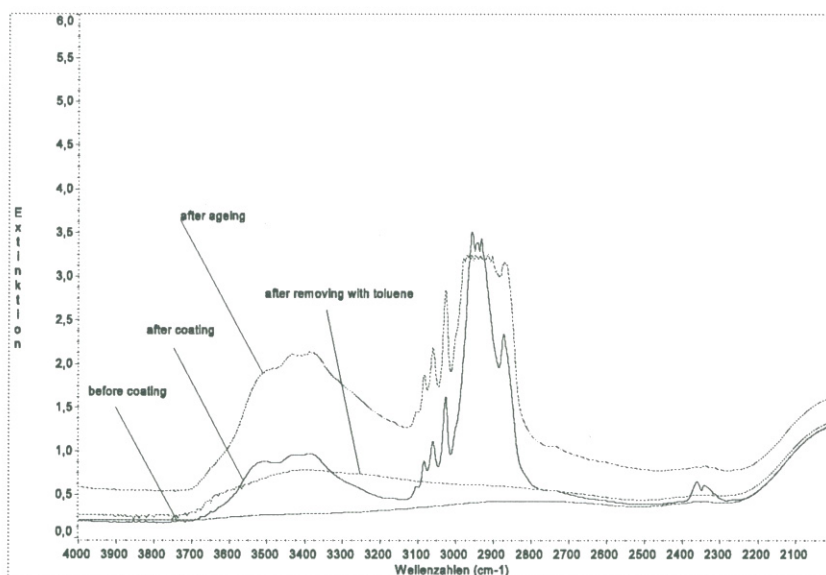


Figura B.67.: Muestra no corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

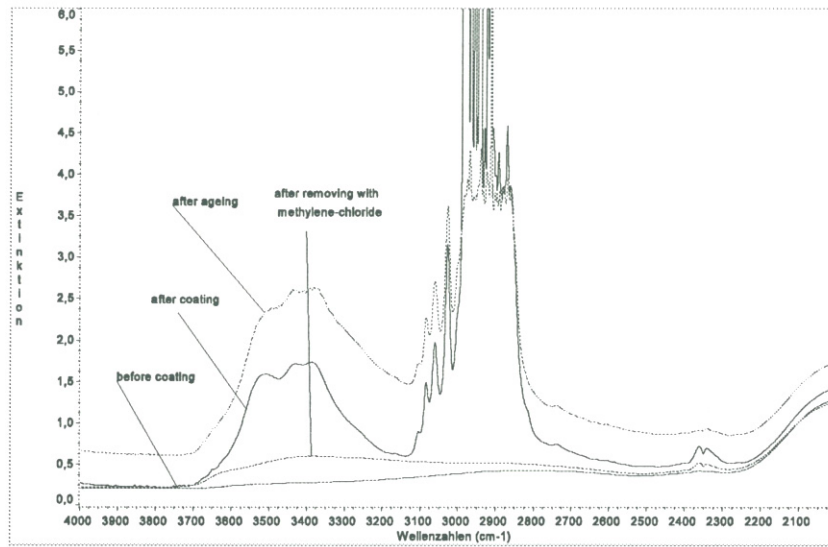


Figura B.68.: Muestra no corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

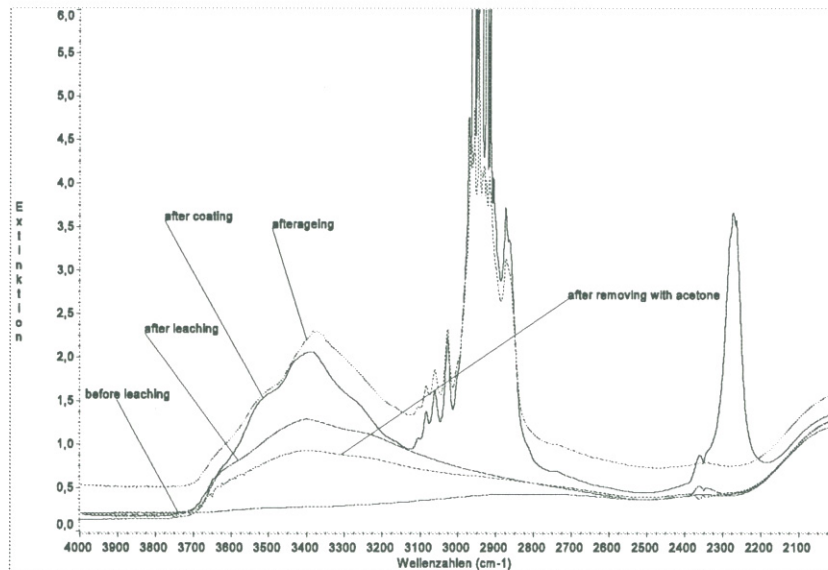


Figura B.69.: Muestra corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

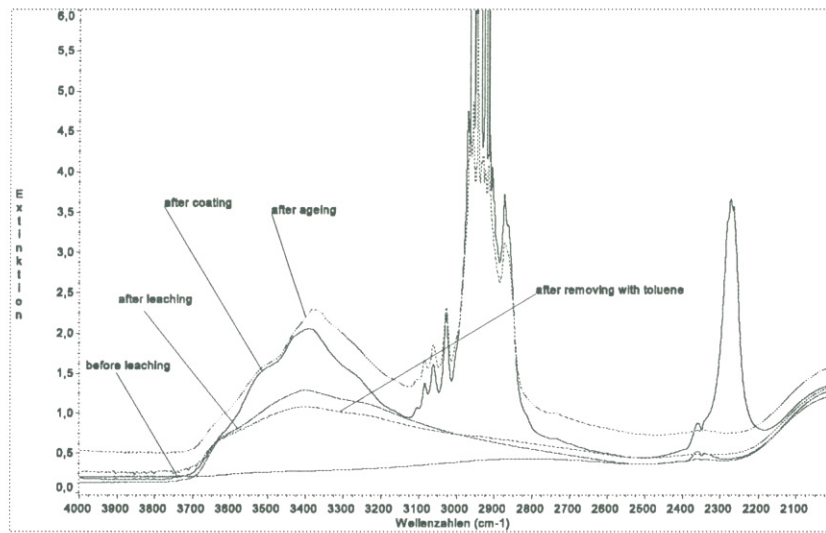


Figura B.70.: Muestra corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

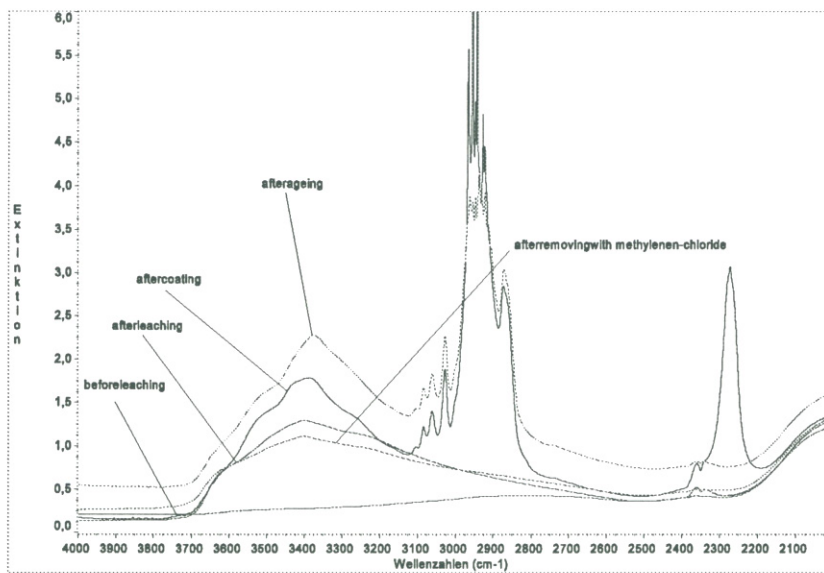


Figura B.71.: Muestra corroída, preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

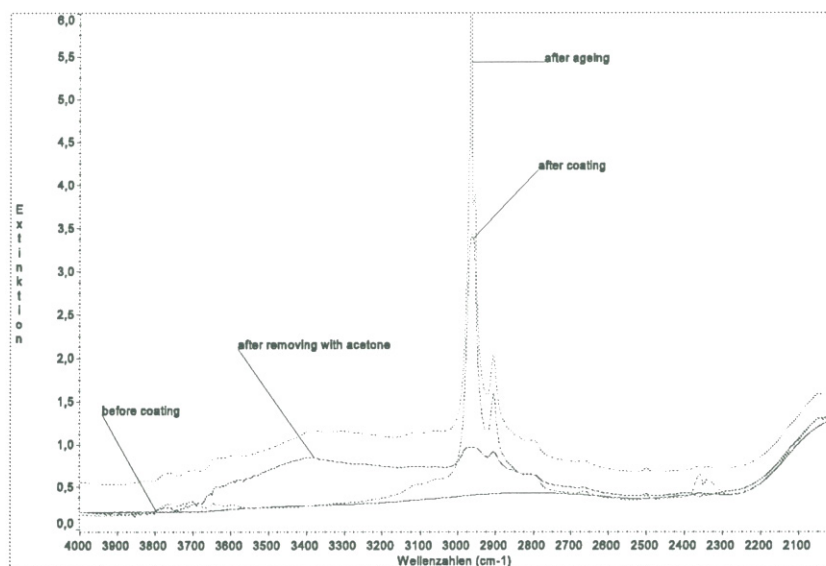


Figura B.72.: Muestra no corroída, preparada con Durasil W15 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

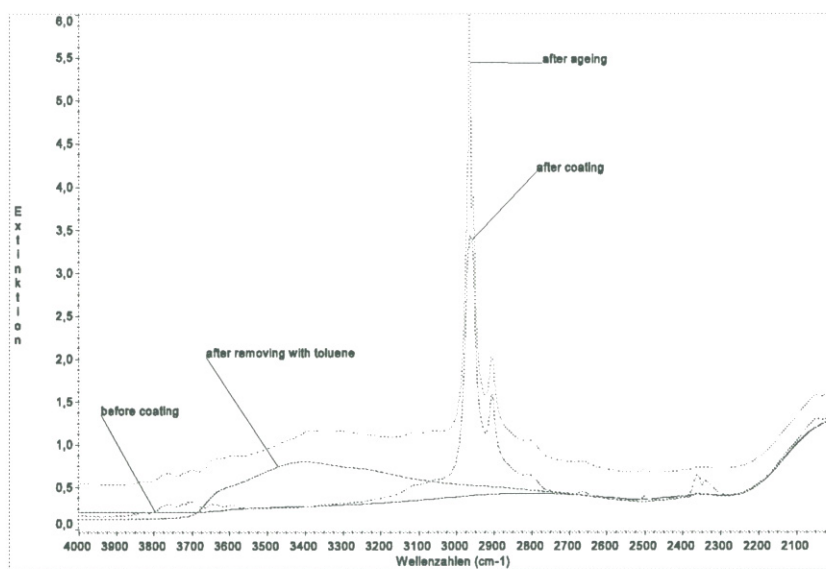


Figura B.73.: Muestra no corroída, preparada con Durasil W15 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

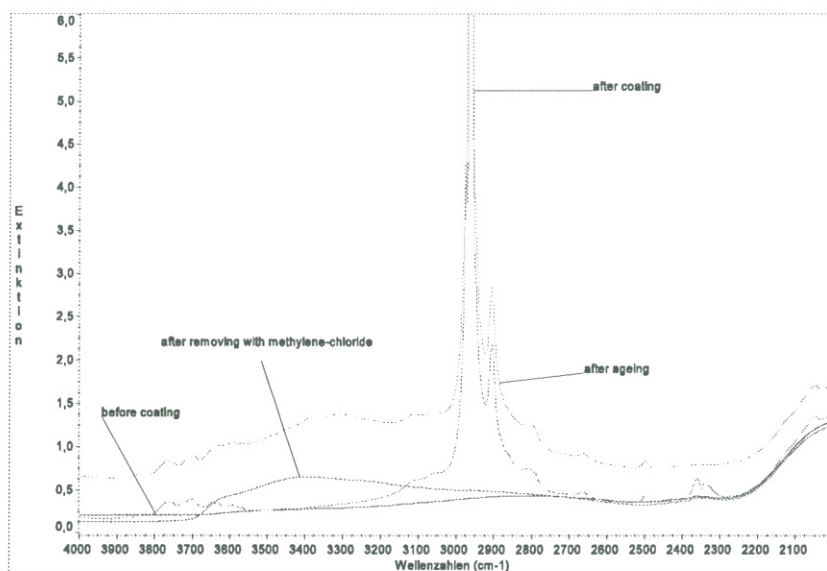


Figura B.74.: Muestra no corroída, preparada con Durasil W15 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

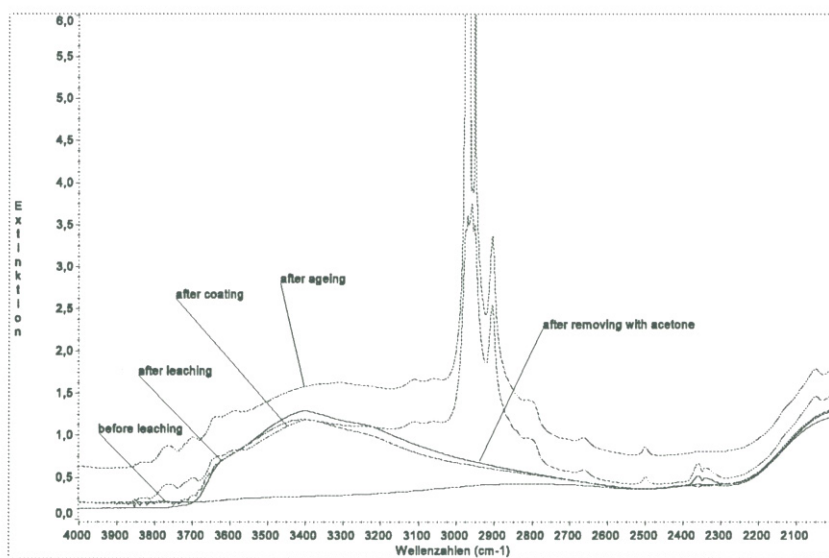


Figura B.75.: Muestra corroída, preparada con Durasil W15 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

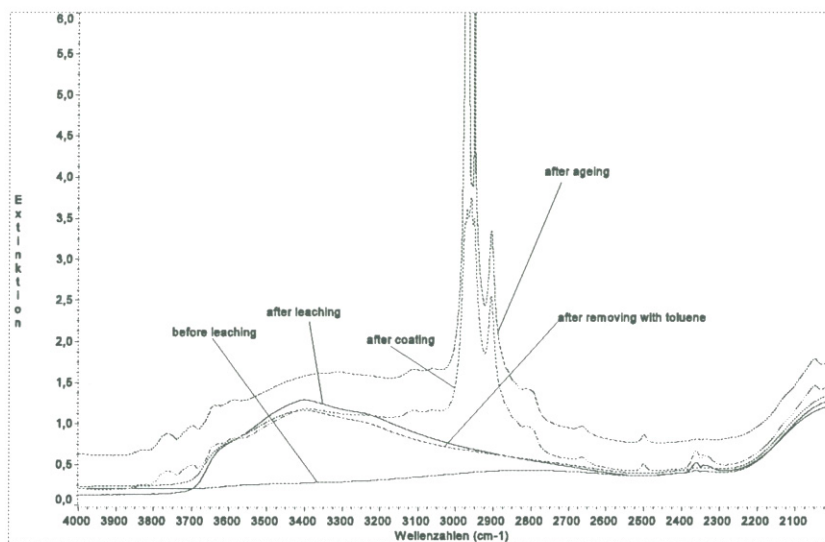


Figura B.76.: Muestra corroída, preparada con Durasil W15 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

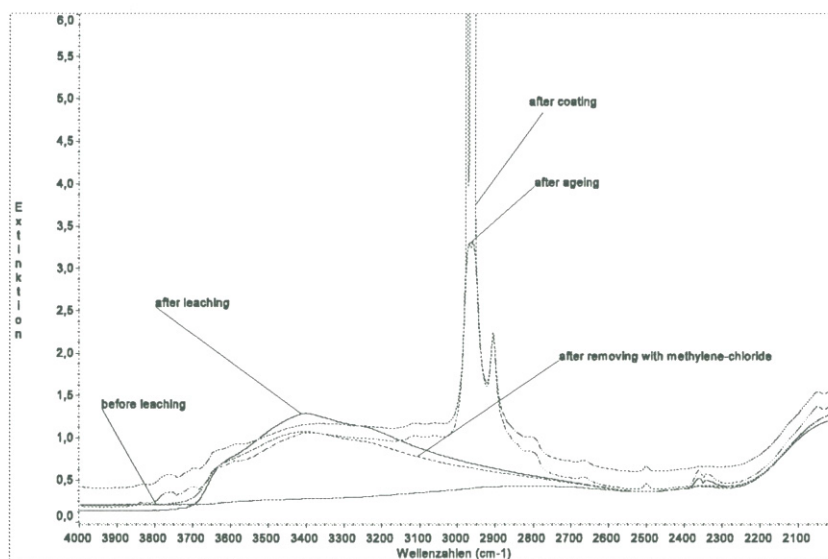


Figura B.77.: Muestra corroída, preparada con Durasil W15 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

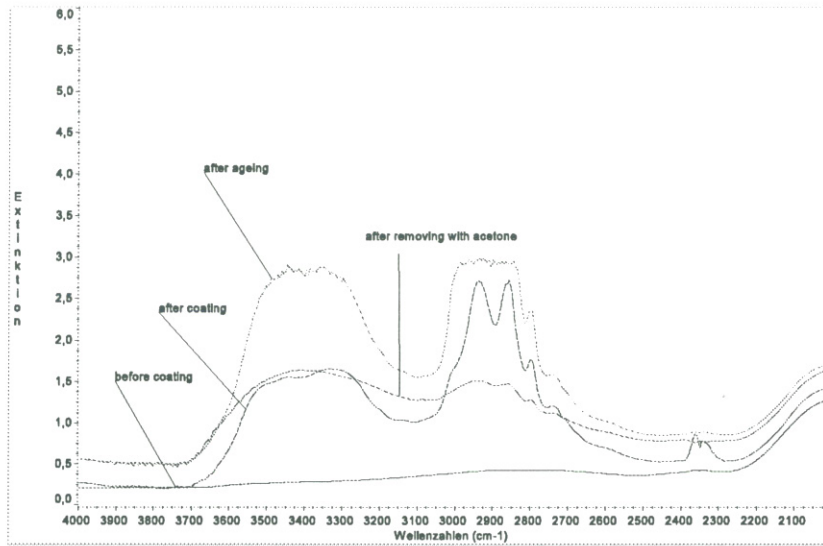


Figura B.78.: Muestra no corroída, preparada con Loctite 350 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

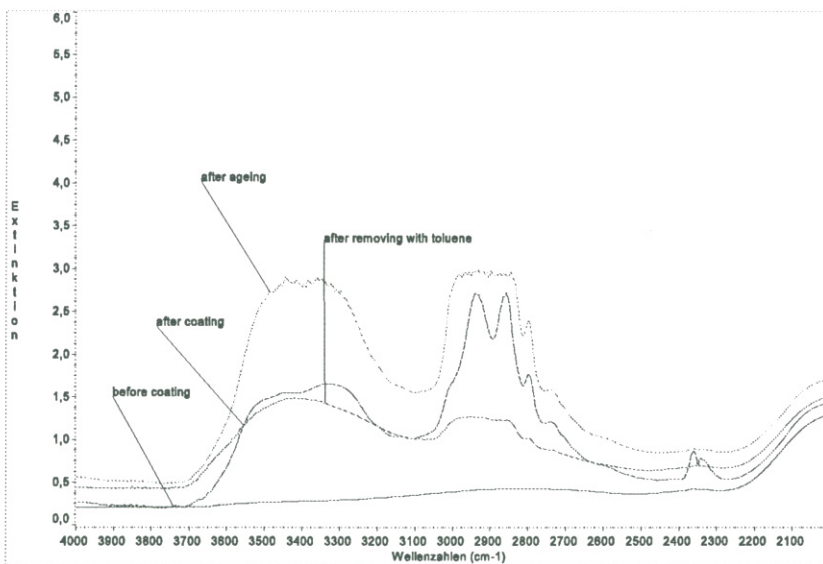


Figura B.79.: Muestra no corroída, preparada con Loctite 350 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

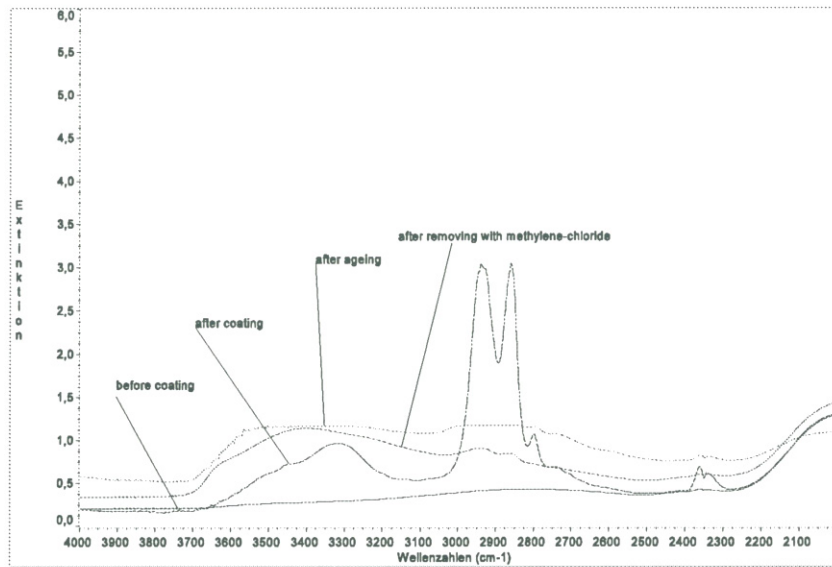


Figura B.80.: Muestra no corroída, preparada con Loctite 350 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

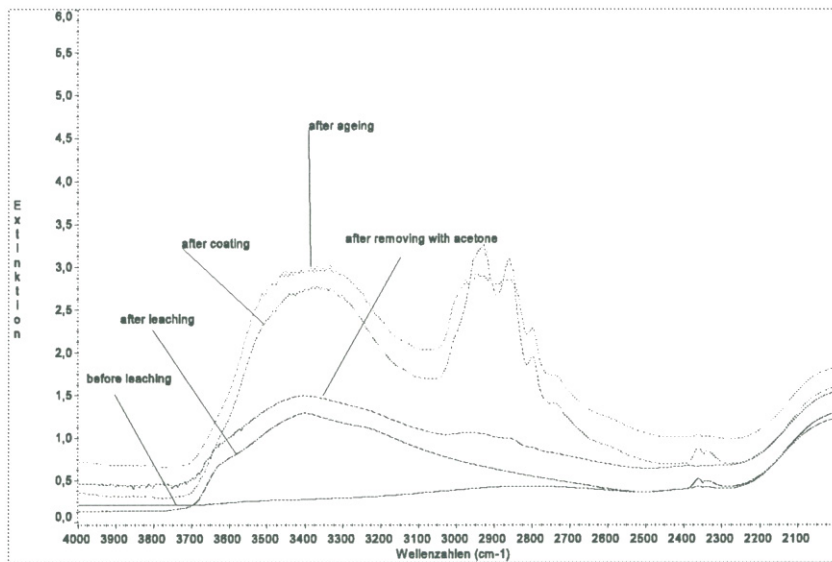


Figura B.81.: Muestra corroída, preparada con Loctite 350 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con acetona.

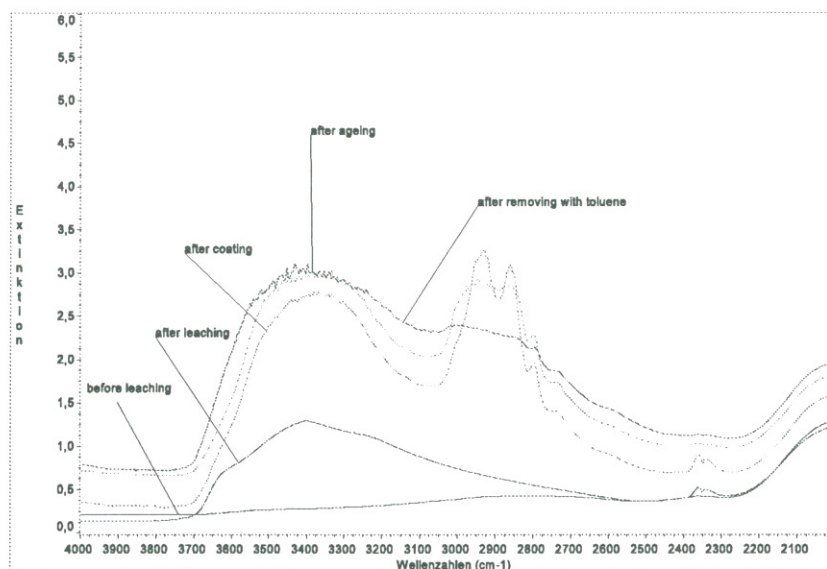


Figura B.82.: Muestra corroída, preparada con Loctite 350 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con tolueno.

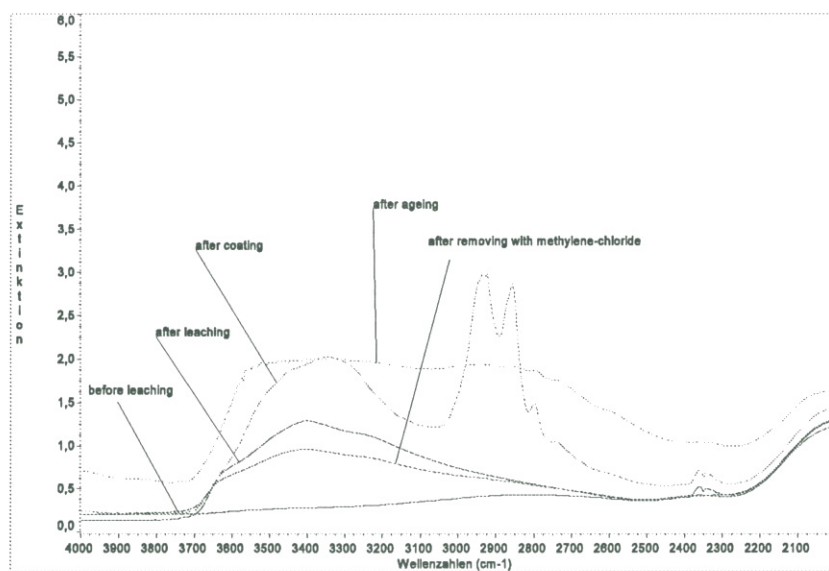


Figura B.83.: Muestra corroída, preparada con Loctite 350 y envejecida. Medidas realizadas antes y después de eliminar el adhesivo con cloruro de metileno.

B.2. Pertencientes al Capítulo 7.

B.2.1. Ensayo de amarilleamiento en probetas tipo vidrios portaobjetos

A) Medidas realizadas antes y después de envejecimiento por exposición a la luz

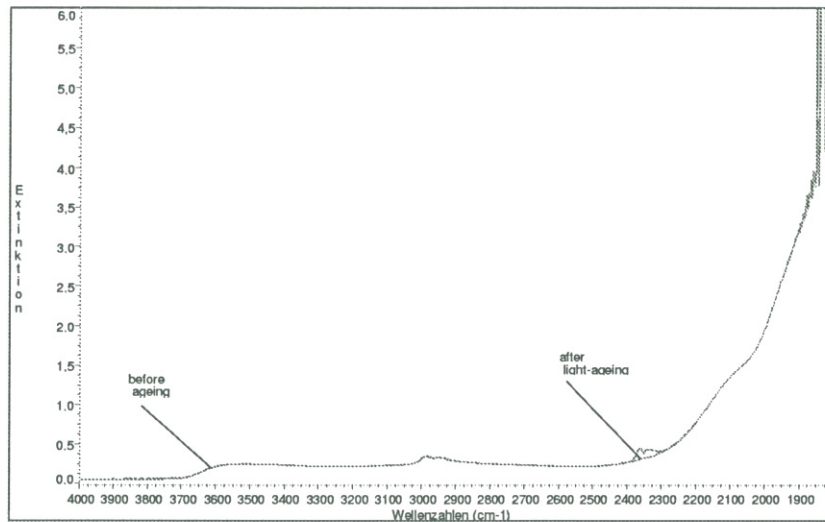


Figura B.84.: Vidrio portaobjetos preparado con Paraloid B-72 al 5%.

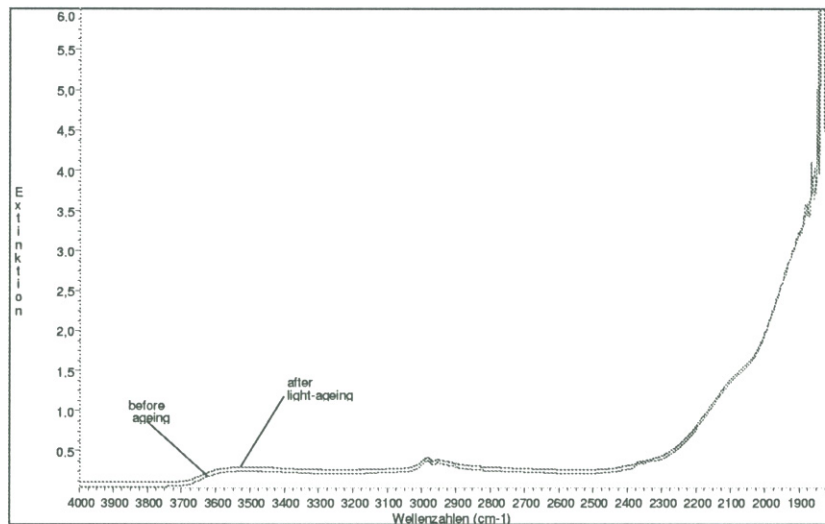


Figura B.85.: Vidrio portaobjetos preparado con Paraloid B-72 al 10%.

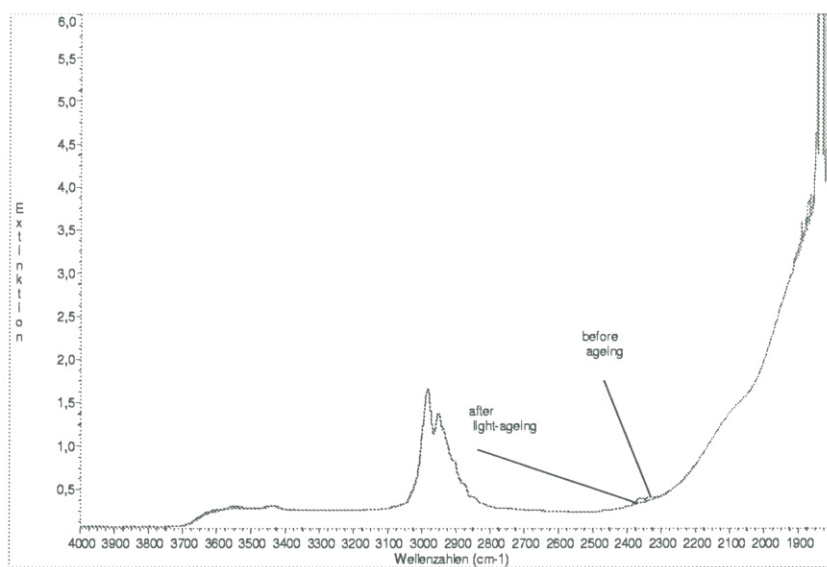


Figura B.86.: Vidrio portaobjetos preparado con Paraloid B-72 al 33%.

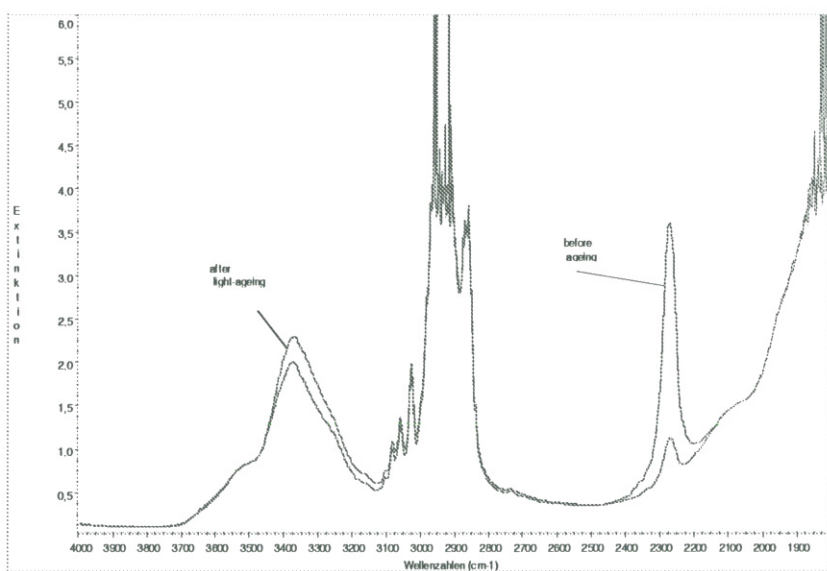


Figura B.87.: Vidrio portaobjetos preparado con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65.

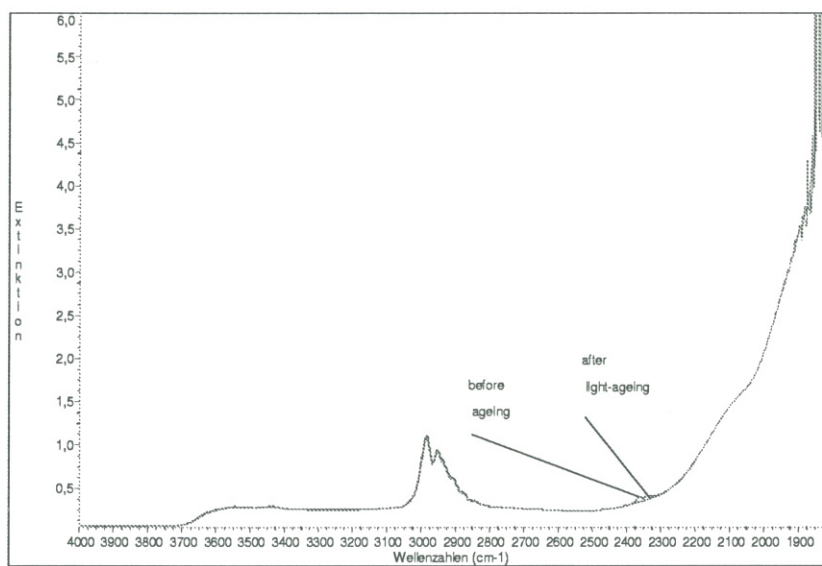


Figura B.88.: Vidrio portaobjetos preparado con ORMOCER OR G.

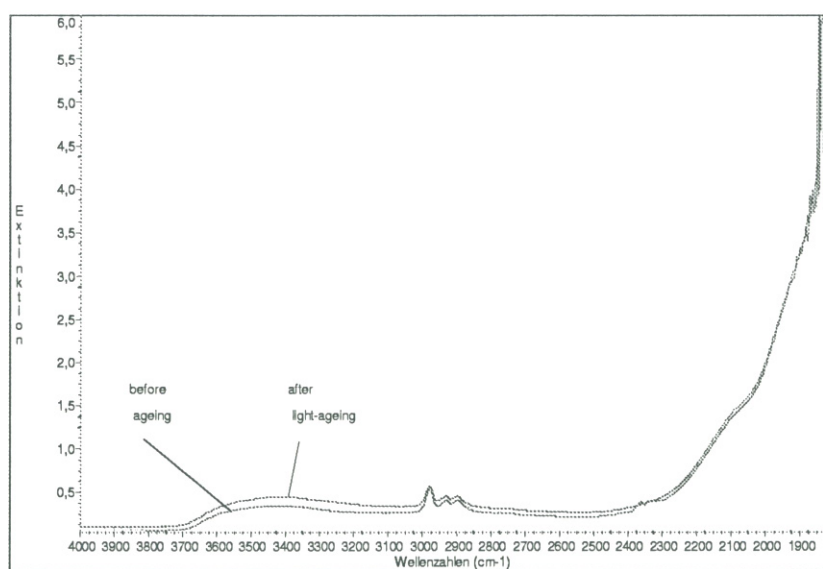


Figura B.89.: Vidrio portaobjetos preparado con Estel 1100.

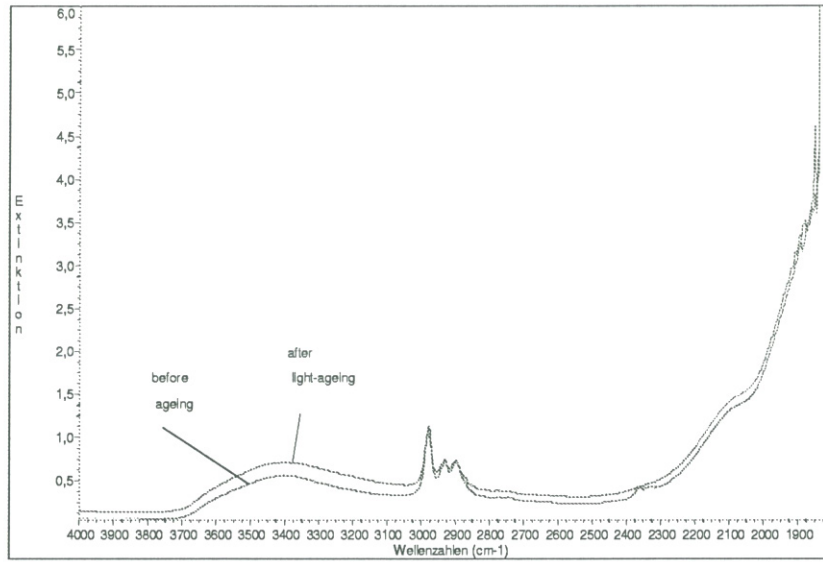


Figura B.90.: Vidrio portaobjetos preparado con Tegovakon V .

B) Medidas realizadas antes y después de envejecimiento térmico.

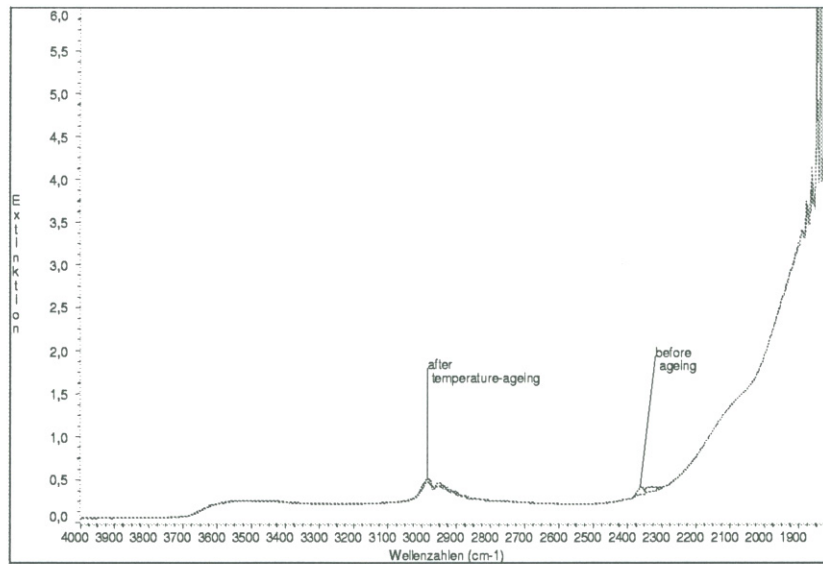


Figura B.91.: Vidrio portaobjetos preparado con Paraloid B-72 al 5%.

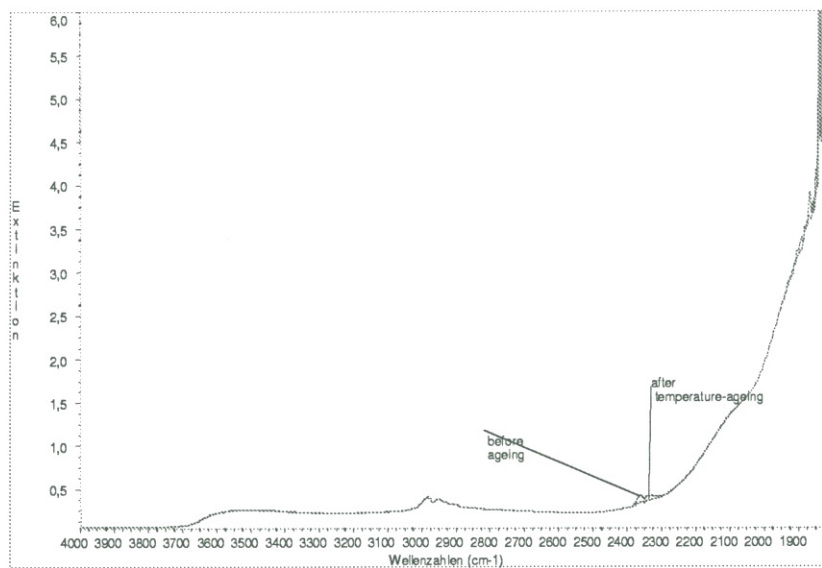


Figura B.92.: Vidrio portaobjetos preparado con Paraloid B-72 al 10%.

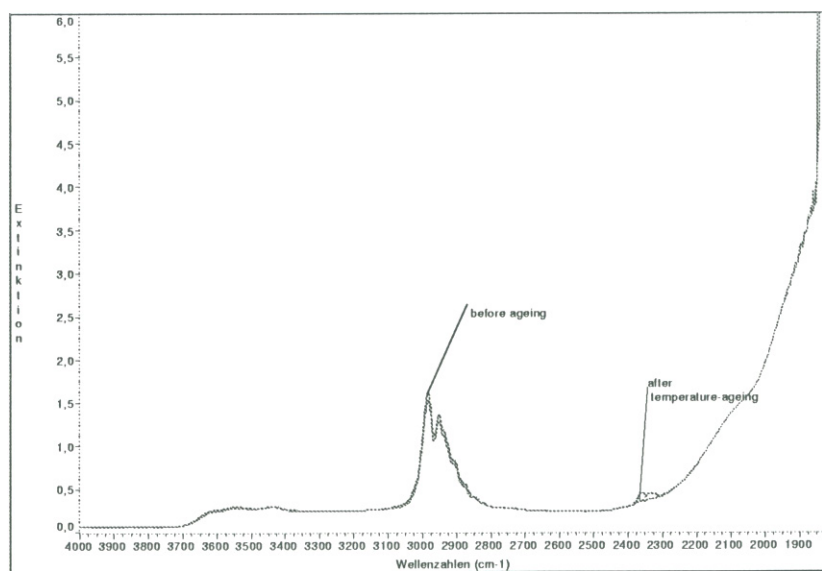


Figura B.93.: Vidrio portaobjetos preparado con Paraloid B-72 al 33%.

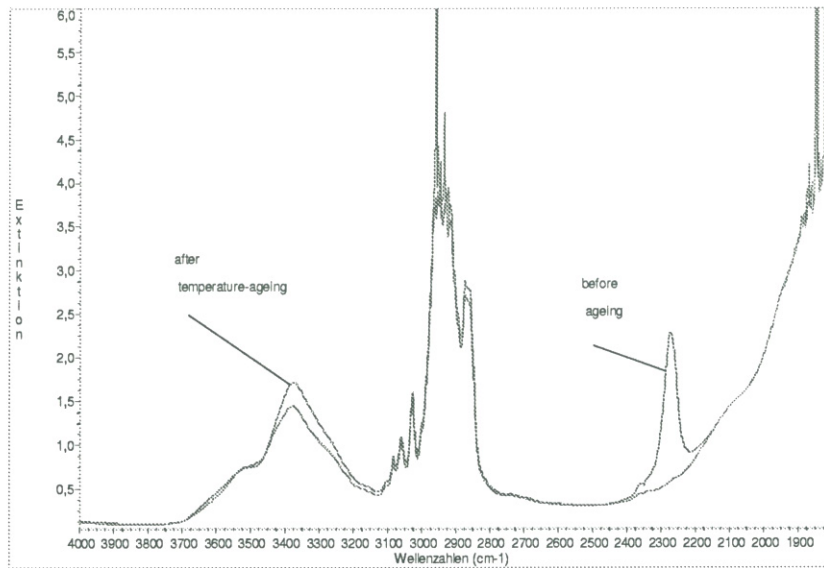


Figura B.94.: Vidrio portaobjetos preparado con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65.

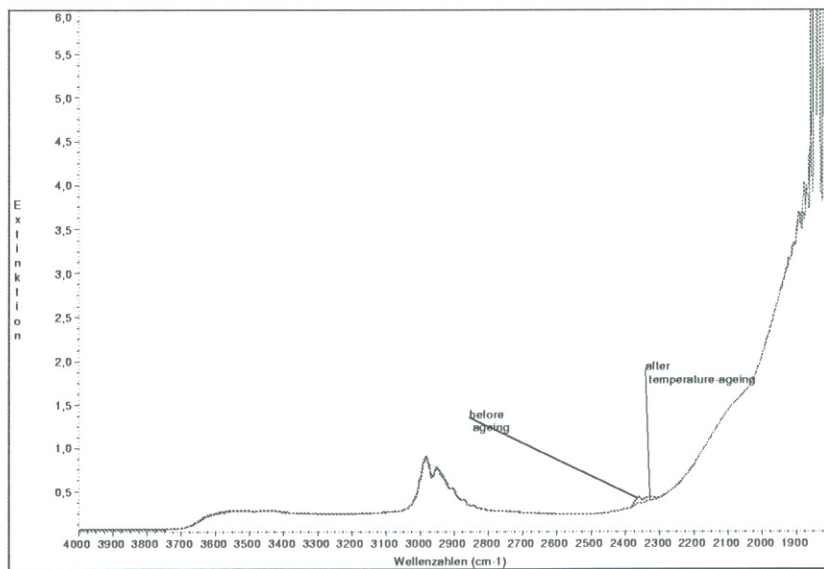


Figura B.95.: Vidrio portaobjetos preparado con ORMOCER OR G.

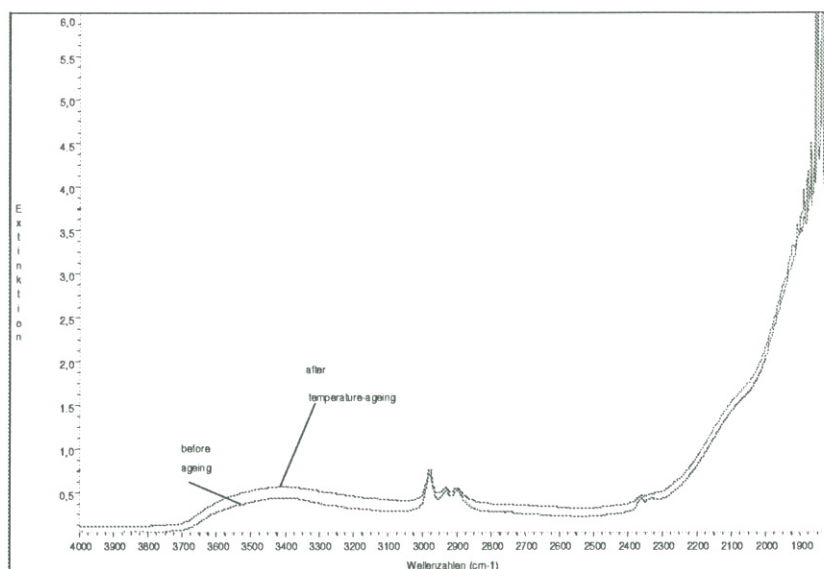


Figura B.96.: Vidrio portaobjetos preparado con Estel 1100.

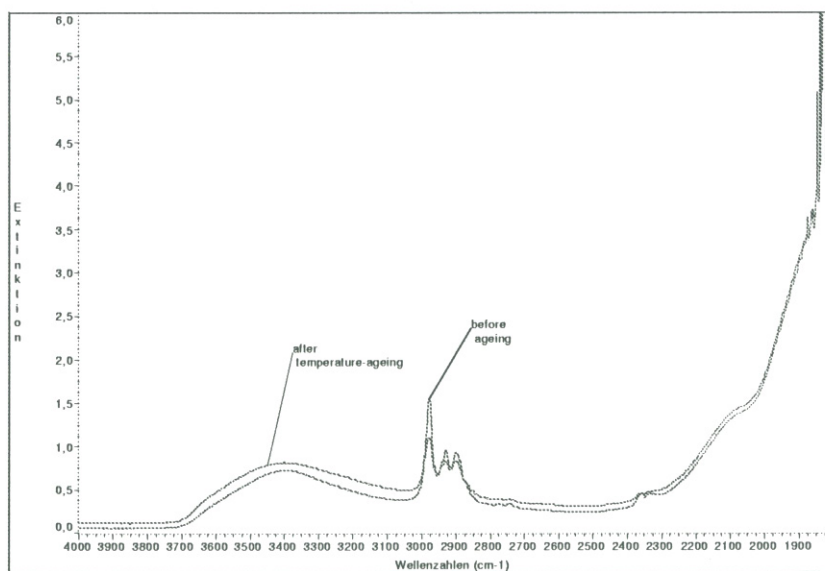


Figura B.97.: Vidrio portaobjetos preparado con Tegovakon V.

C) Medidas realizadas antes y después de envejecimiento por humedad.

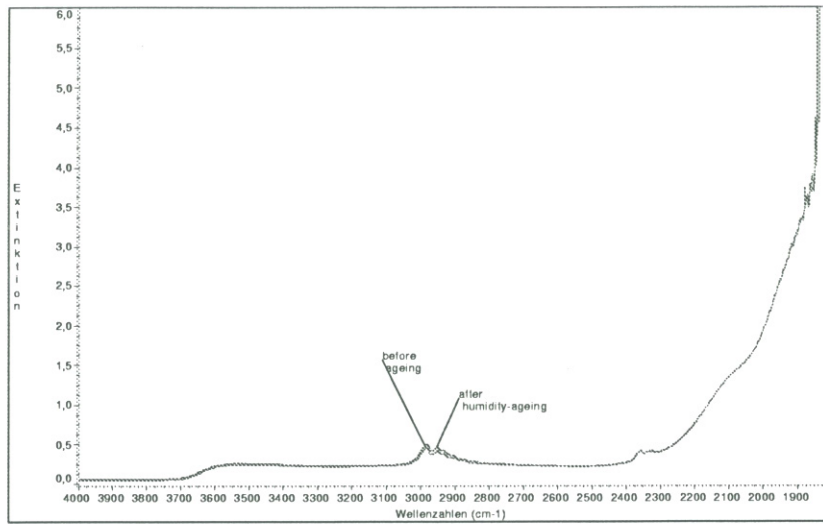


Figura B.98.: Vidrio portaobjetos preparado con Paraloid B-72 al 5%.

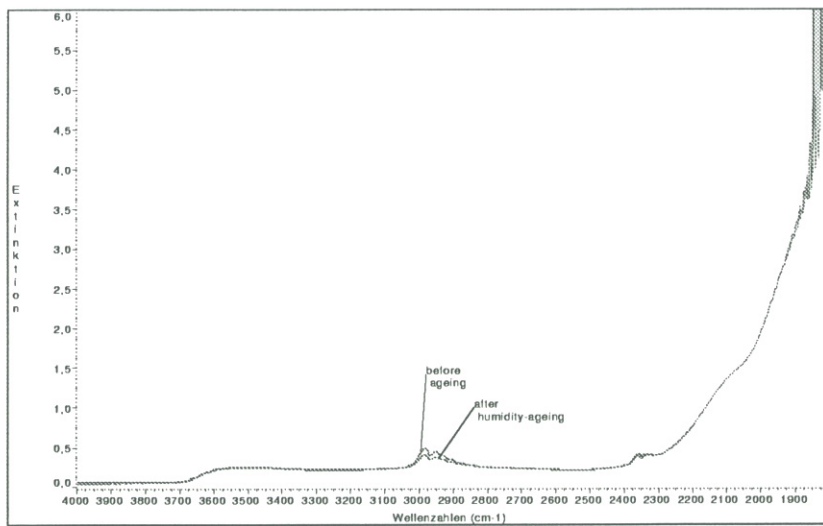


Figura B.99.: Vidrio portaobjetos preparado con Paraloid B-72 al 10%.

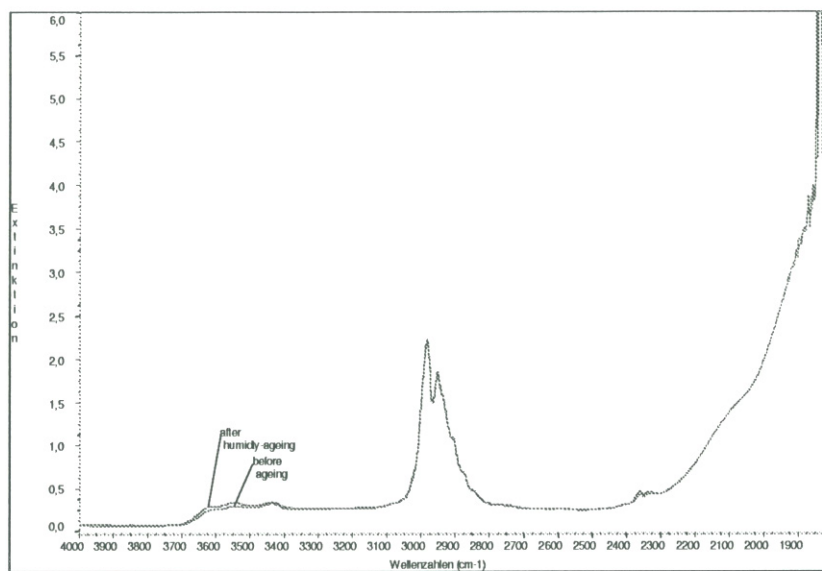


Figura B.100.: Vidrio portaobjetos preparado con Paraloid B-72 al 33%.

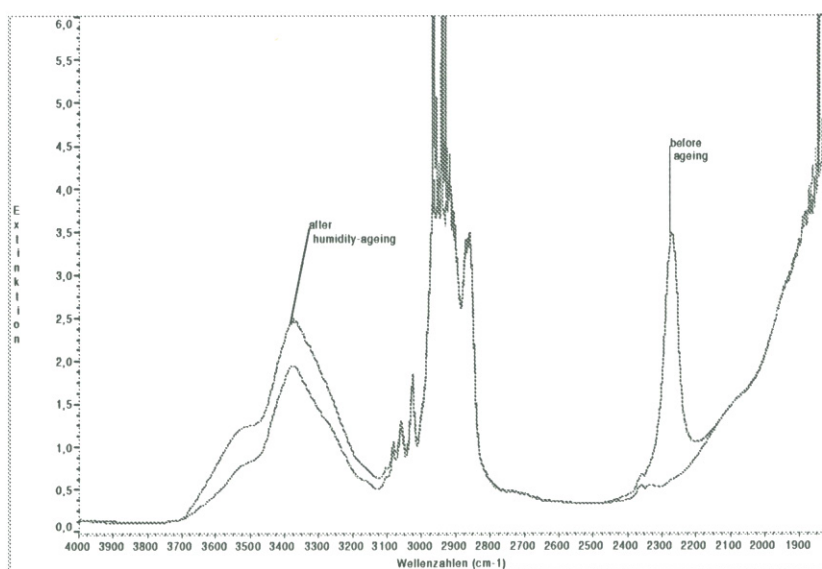


Figura B.101.: Vidrio portaobjetos preparado con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65.

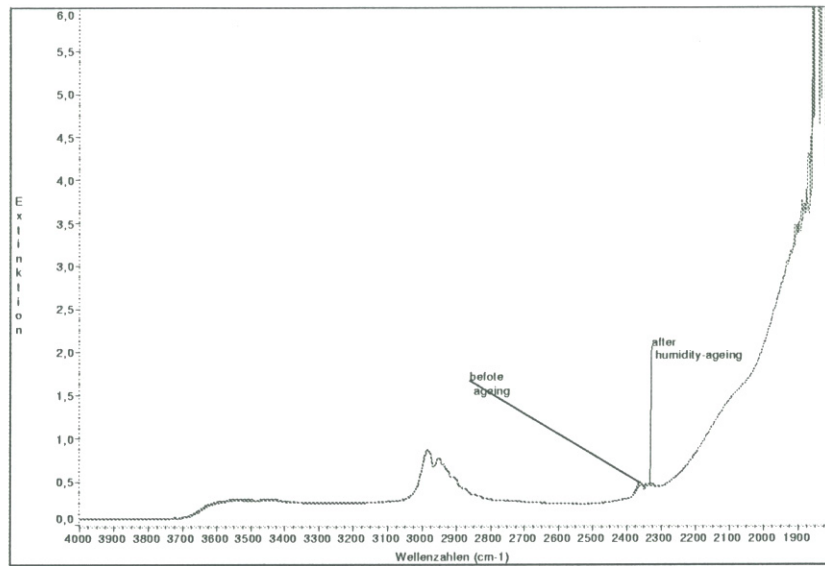
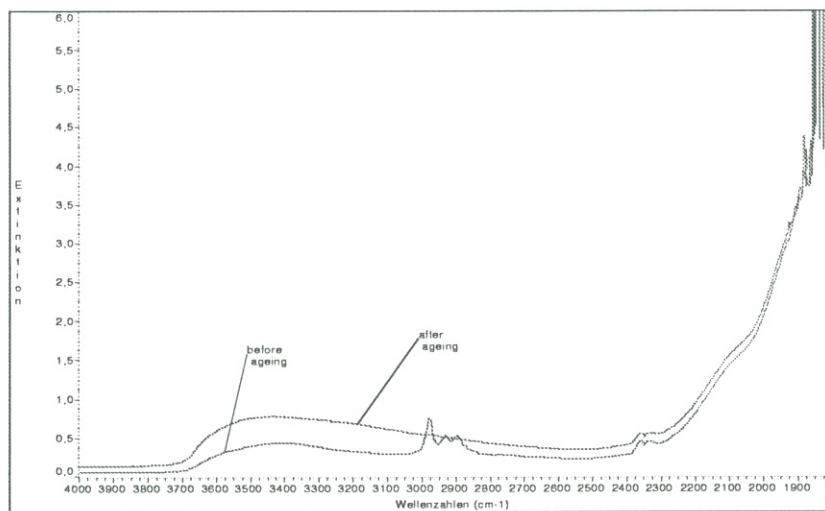


Figura B.102.: Vidrio portaobjetos preparado con ORMOCER OR G.



Glass slide coated with Estel 1100, before and after humidity ageing

Figura B.103.: Vidrio portaobjetos preparado con Estel 1100.

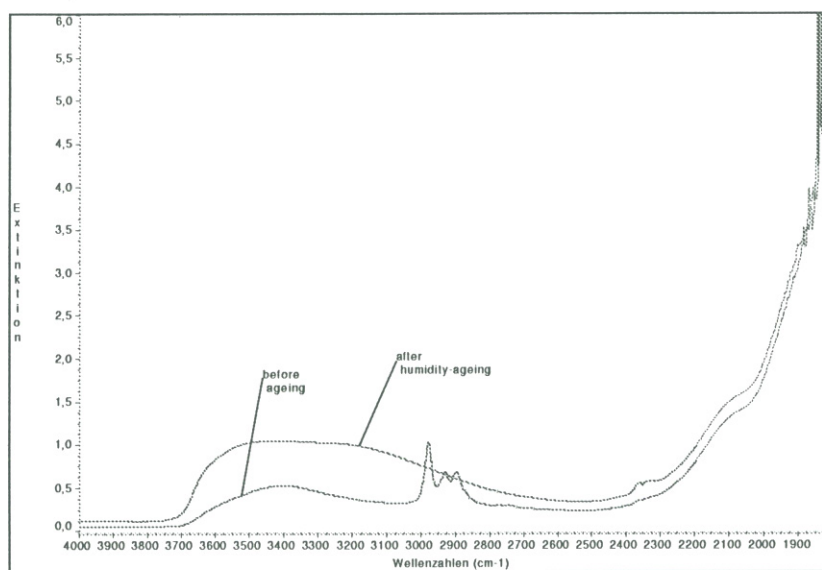


Figura B.104.: Vidrio portaobjetos preparado con Tegovakon V.

C. Apéndice 3. Espectros UV-Visible

C.1. Pertenecientes al Capítulo 6. Ensayo de amarilleamiento

C.1.1. Aplicación de los polímeros como adhesivos

Overlaid Spectra:

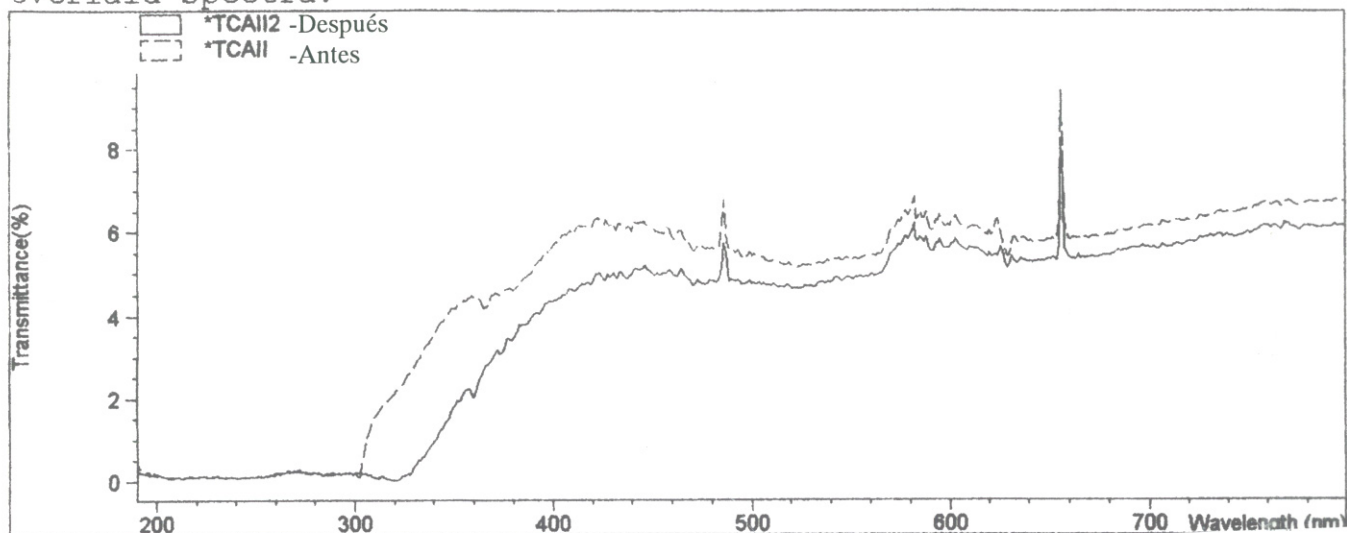


Figura C.1.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de envejecimiento térmico.

Overlaid Spectra:

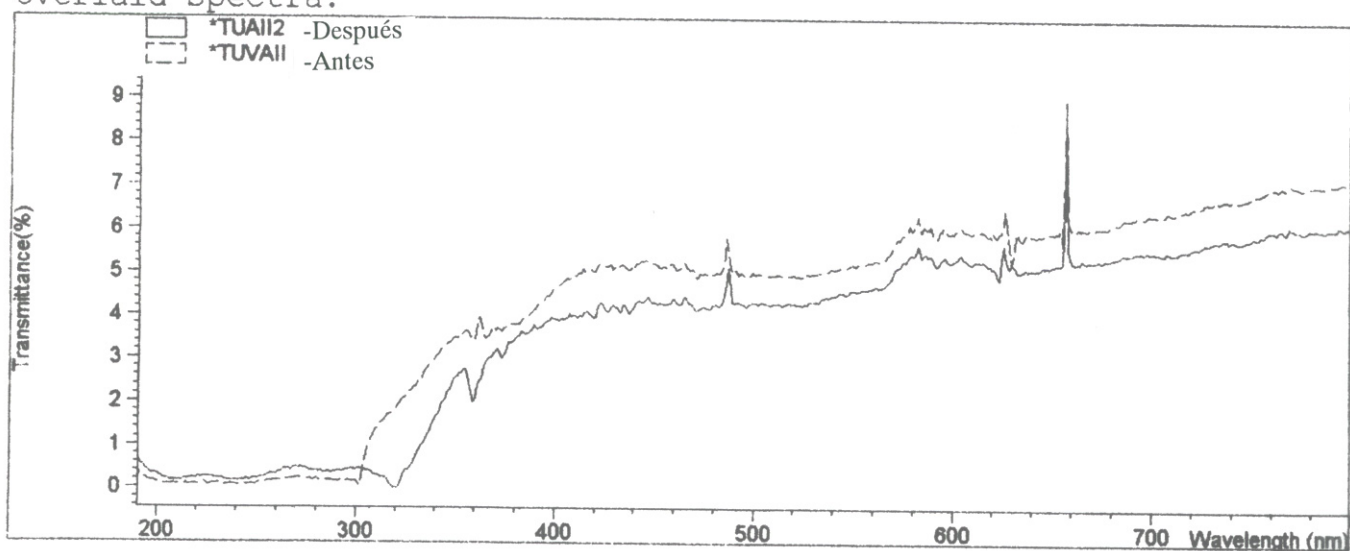


Figura C.2.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de envejecimiento por luz UV.

Overlaid Spectra:

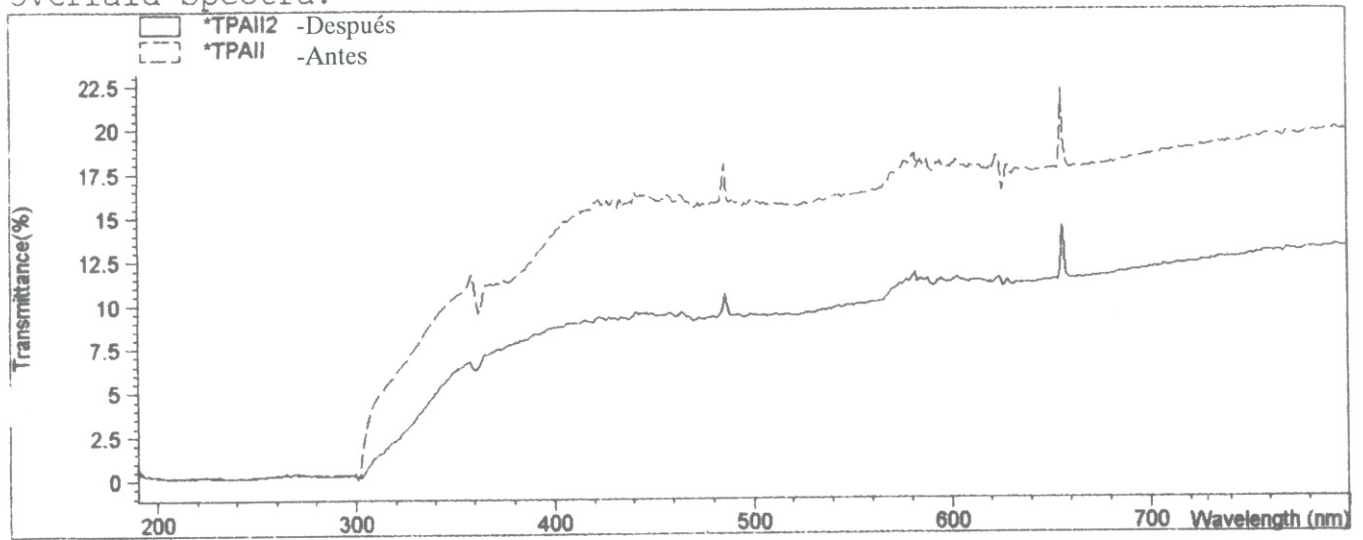


Figura C.3.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

Overlaid Spectra:

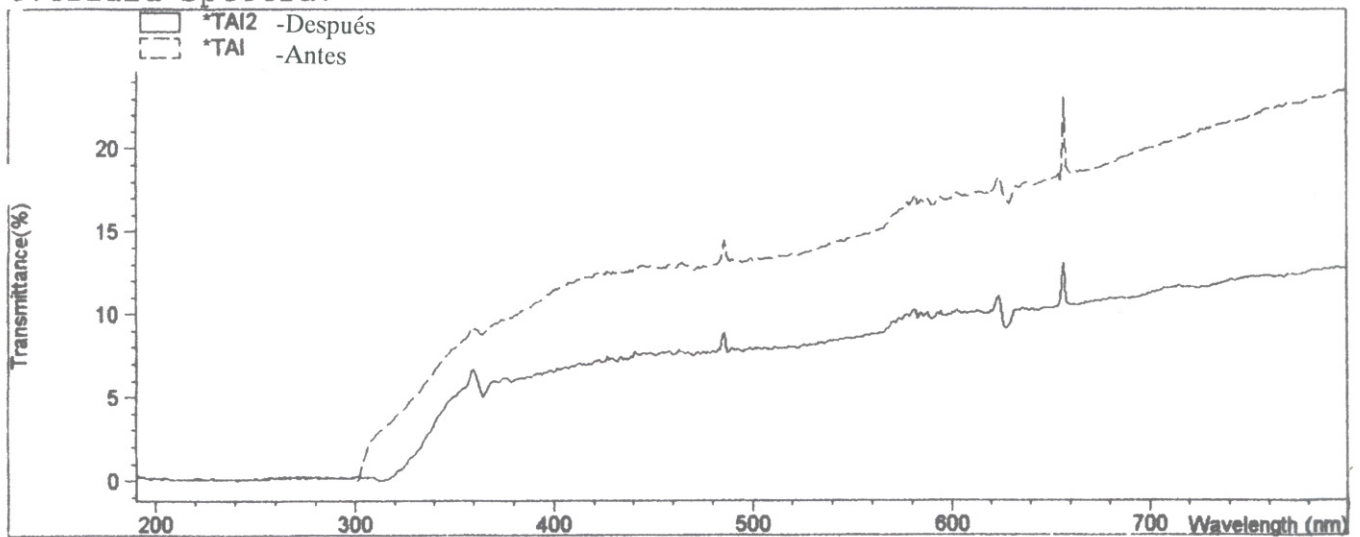


Figura C.4.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de envejecimiento combinado.

Overlaid Spectra:

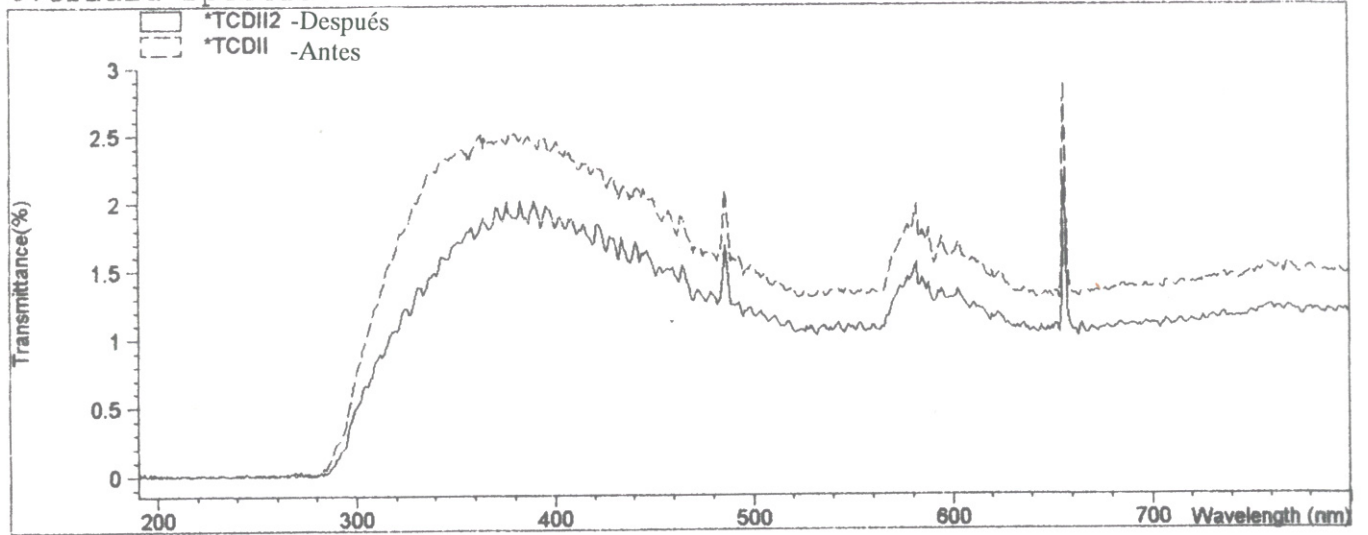


Figura C.5.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de envejecimiento térmico.

Overlaid Spectra:

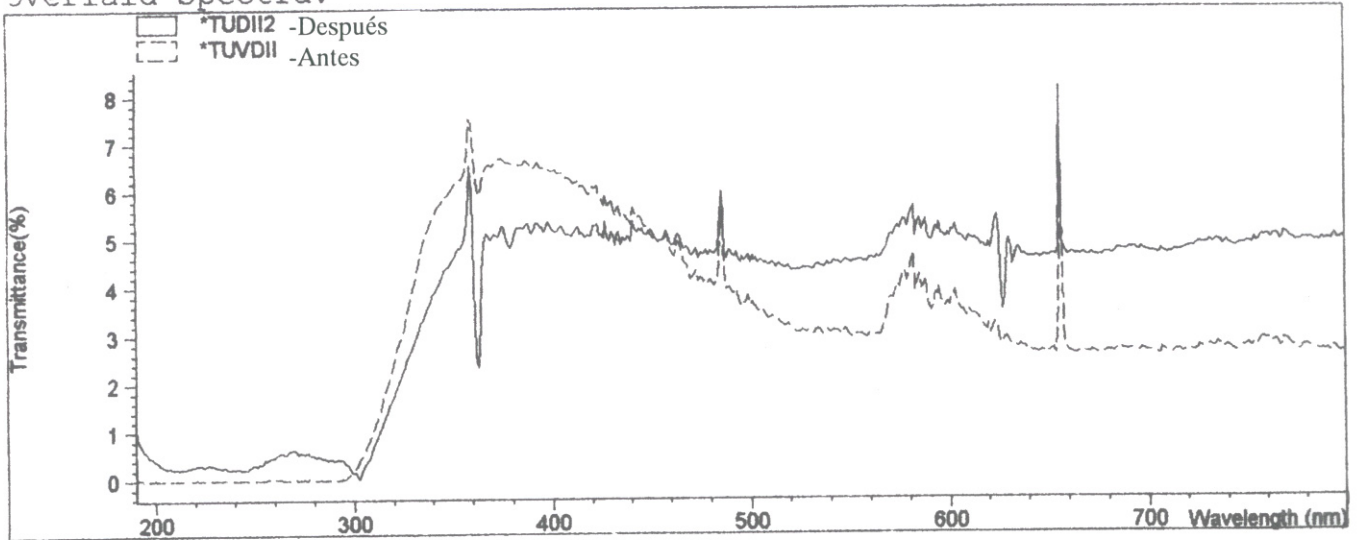


Figura C.6.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de envejecimiento por luz UV.

Overlaid Spectra:

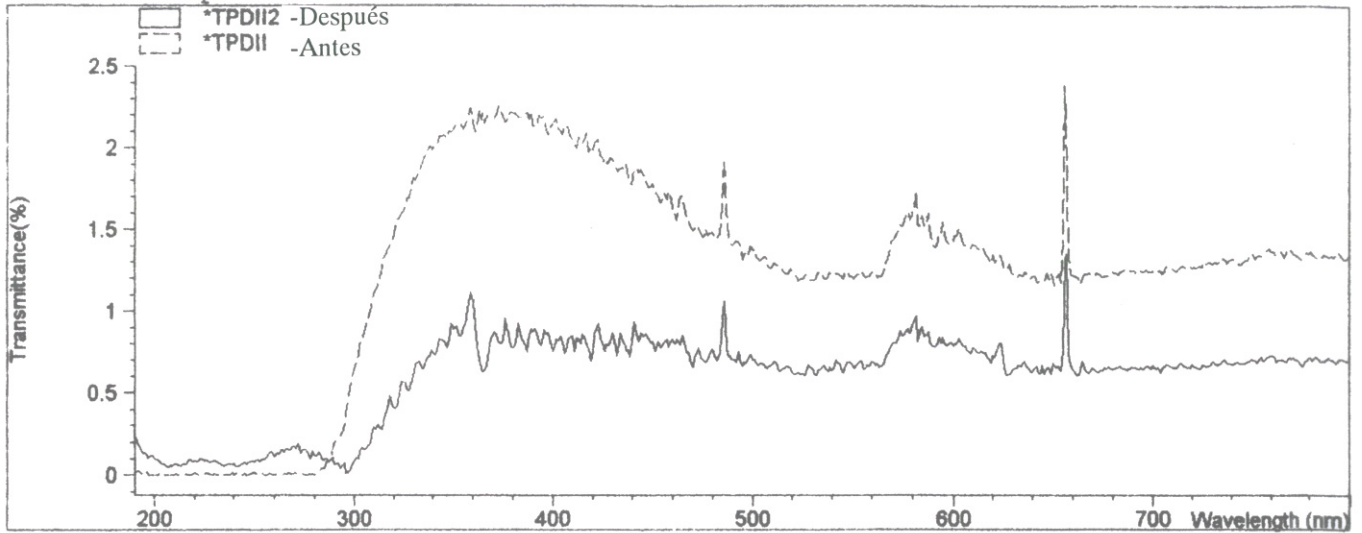


Figura C.7.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

Overlaid Spectra:

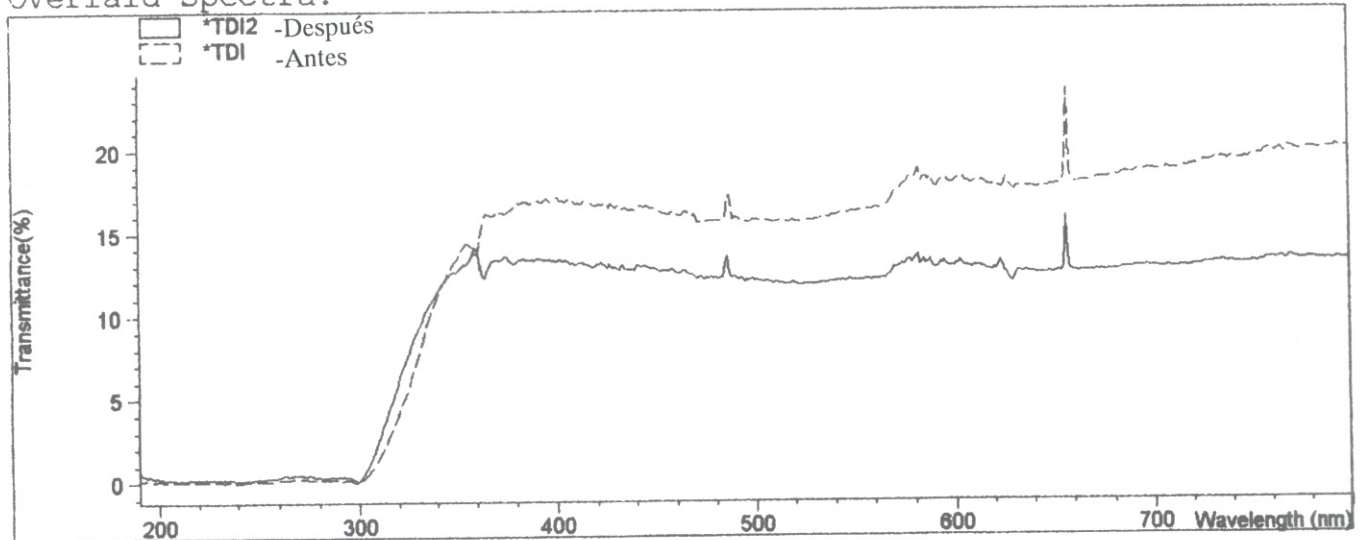


Figura C.8.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de envejecimiento combinado.

Overlaid Spectra:

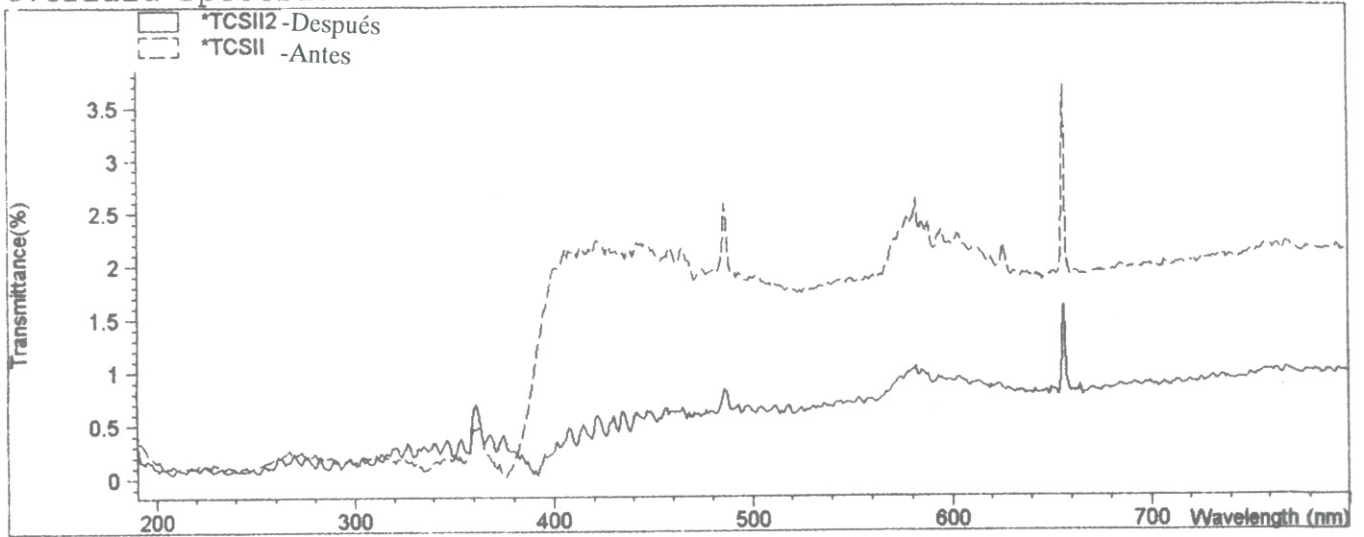


Figura C.9.: Muestra preparada con Durasil W15, antes y después de envejecimiento térmico.

Overlaid Spectra:

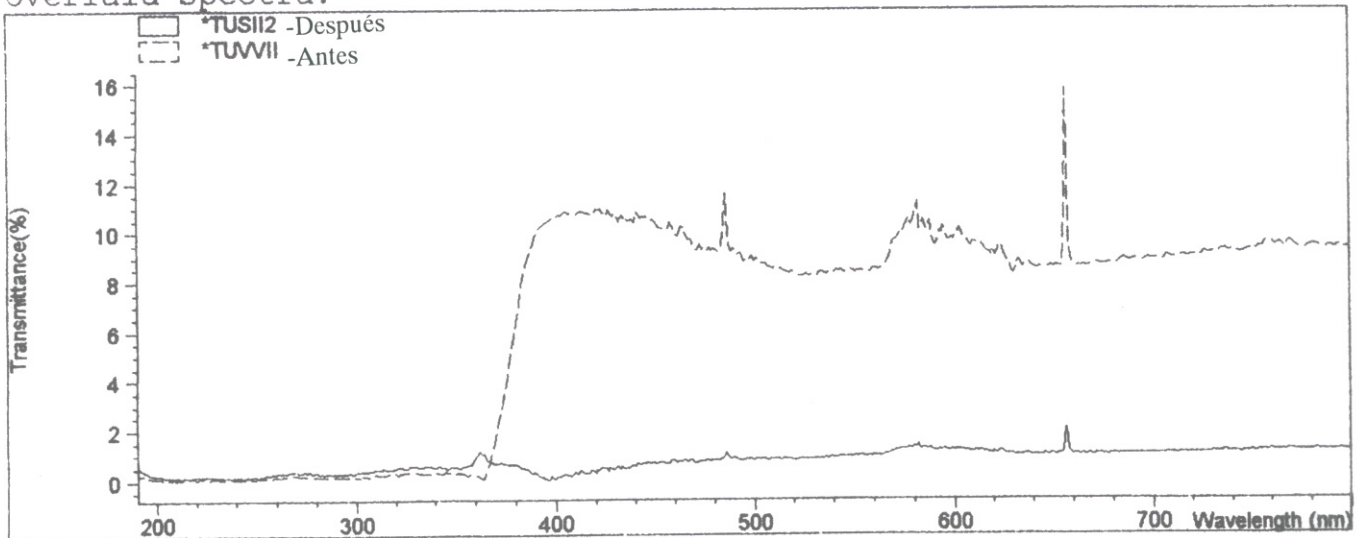


Figura C.10.: Muestra preparada con Durasil W15, antes y después de envejecimiento por luz UV.

Overlaid Spectra:

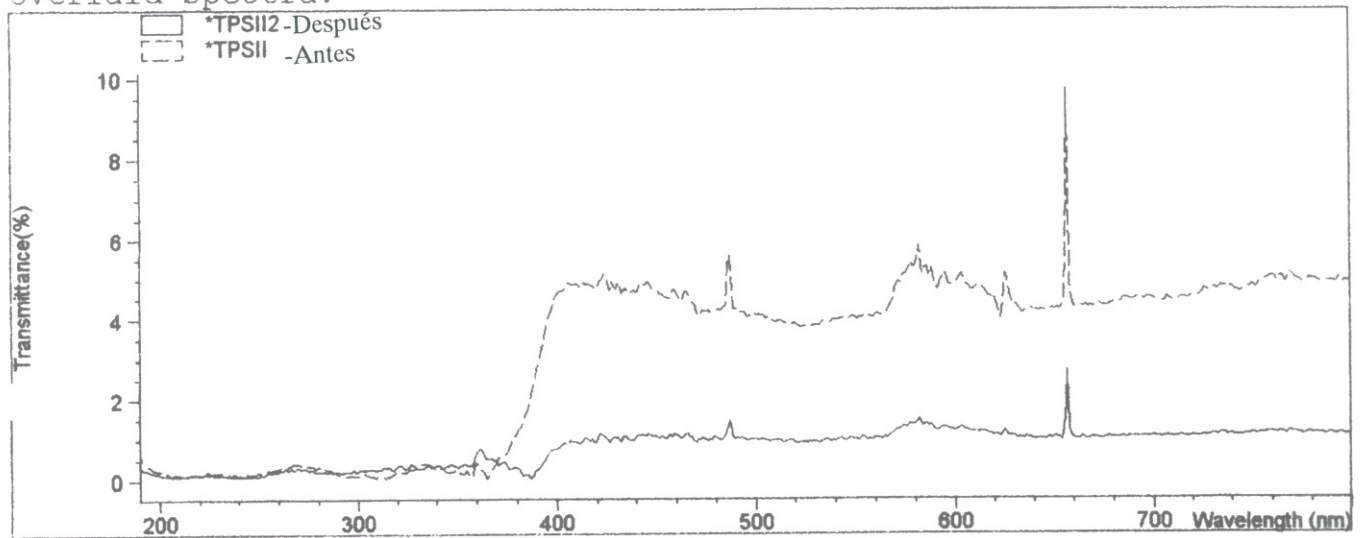


Figura C.11.: Muestra preparada con Durasil W15, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

Overlaid Spectra:

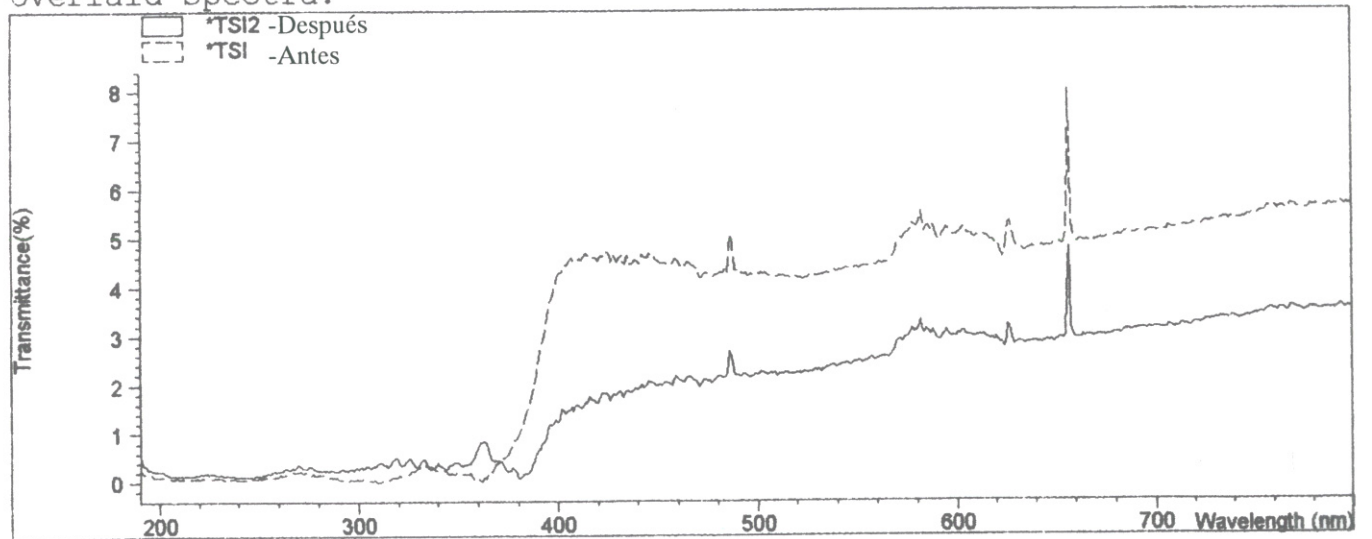


Figura C.12.: Muestra preparada con Durasil W15, antes y después de envejecimiento combinado.

Overlaid Spectra:

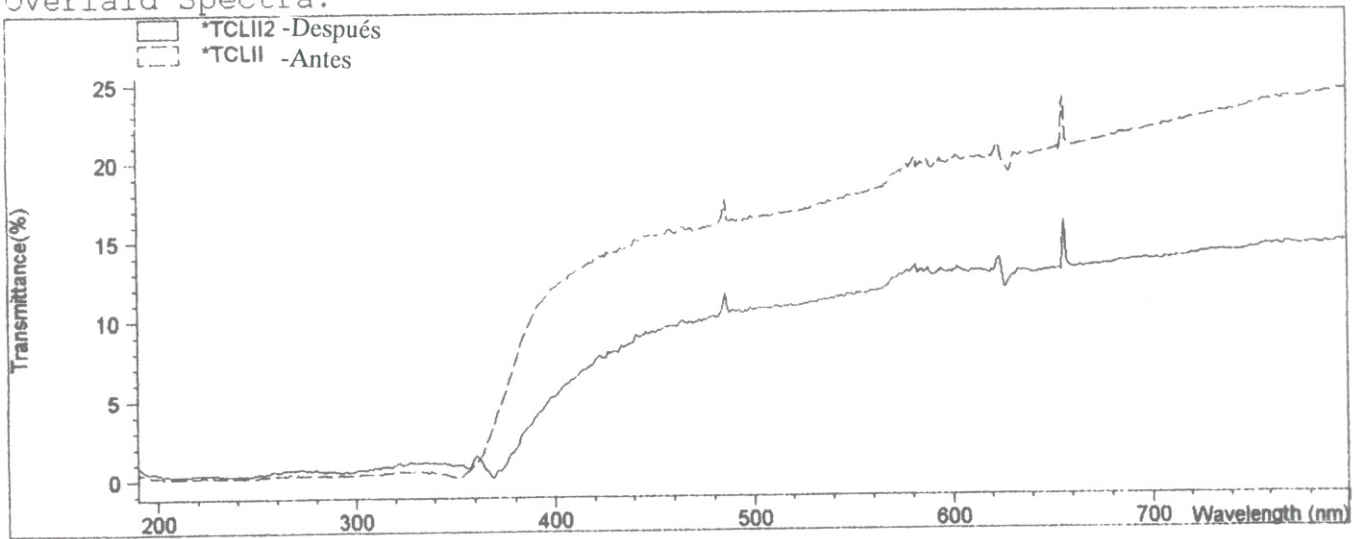


Figura C.13.: Muestra preparada con Loctite 350, antes y después de envejecimiento térmico.

Overlaid Spectra:

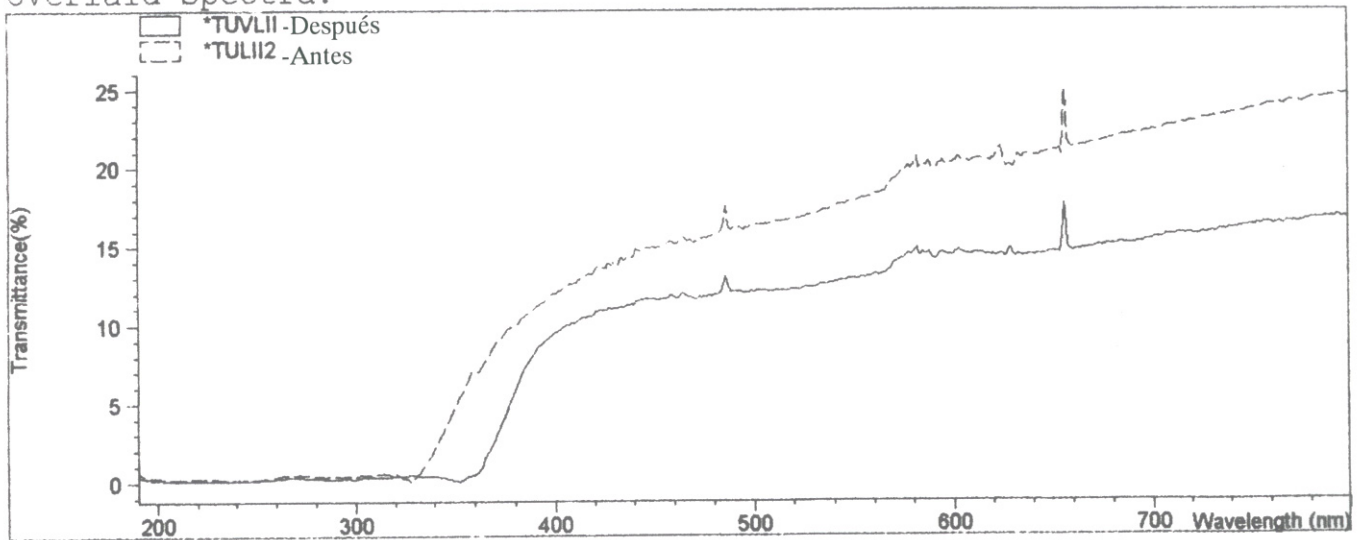


Figura C.14.: Muestra preparada con Loctite 350, antes y después de envejecimiento por luz UV.

Overlaid Spectra:

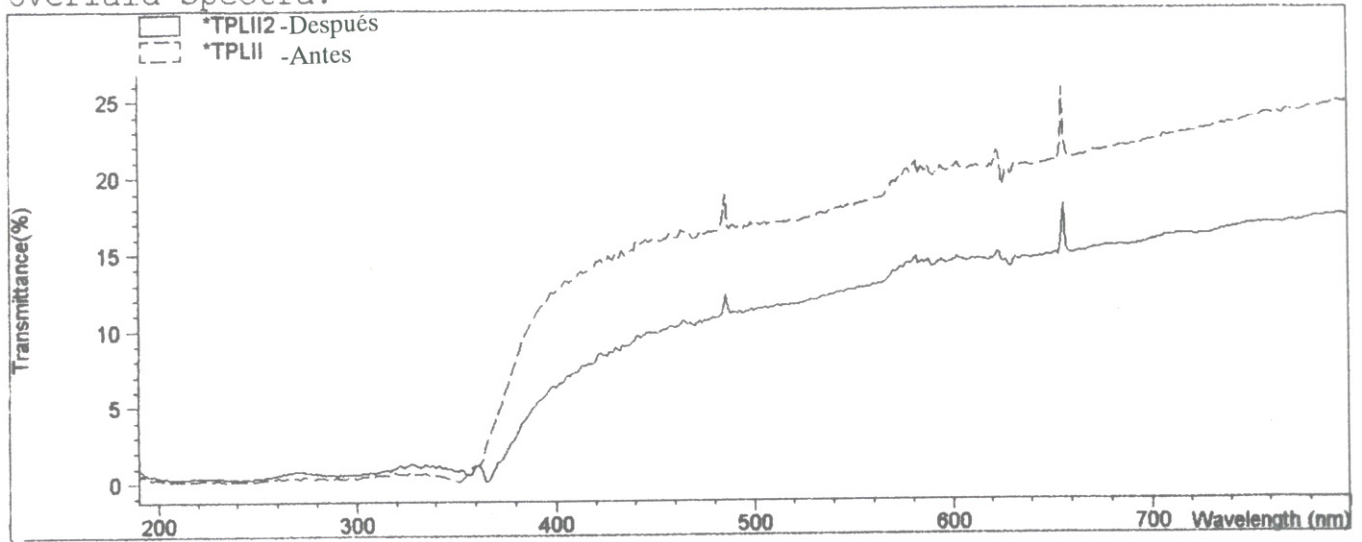


Figura C.15.: Muestra preparada con Loctite 350, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

Overlaid Spectra:

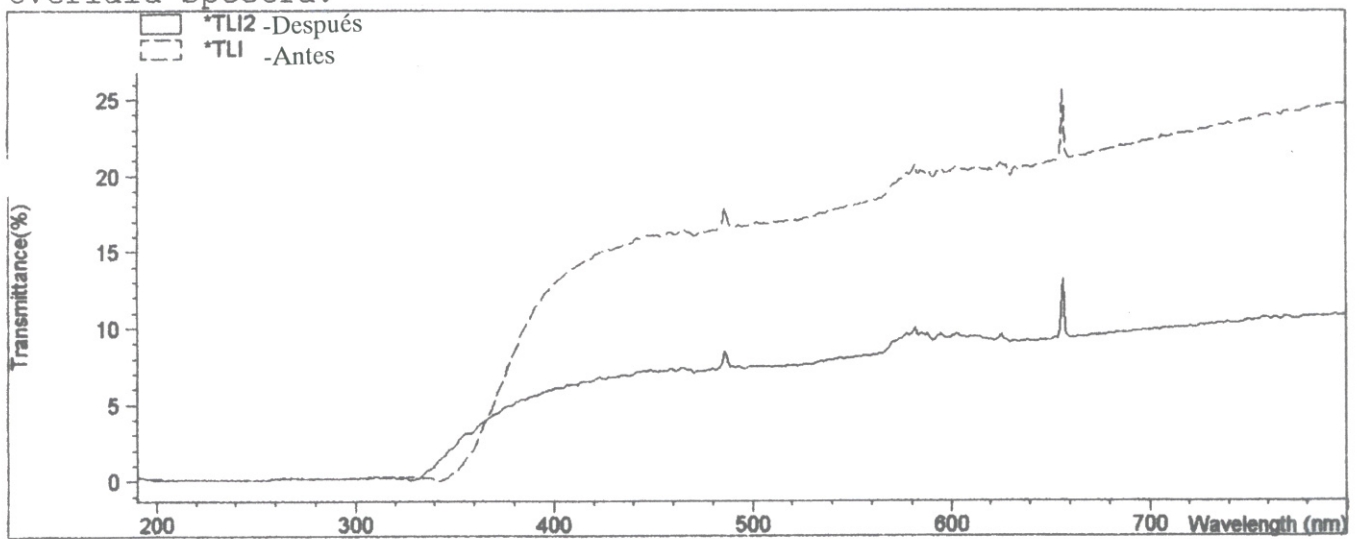


Figura C.16.: Muestra preparada con Loctite 350, antes y después de envejecimiento combinado.

Overlaid Spectra:

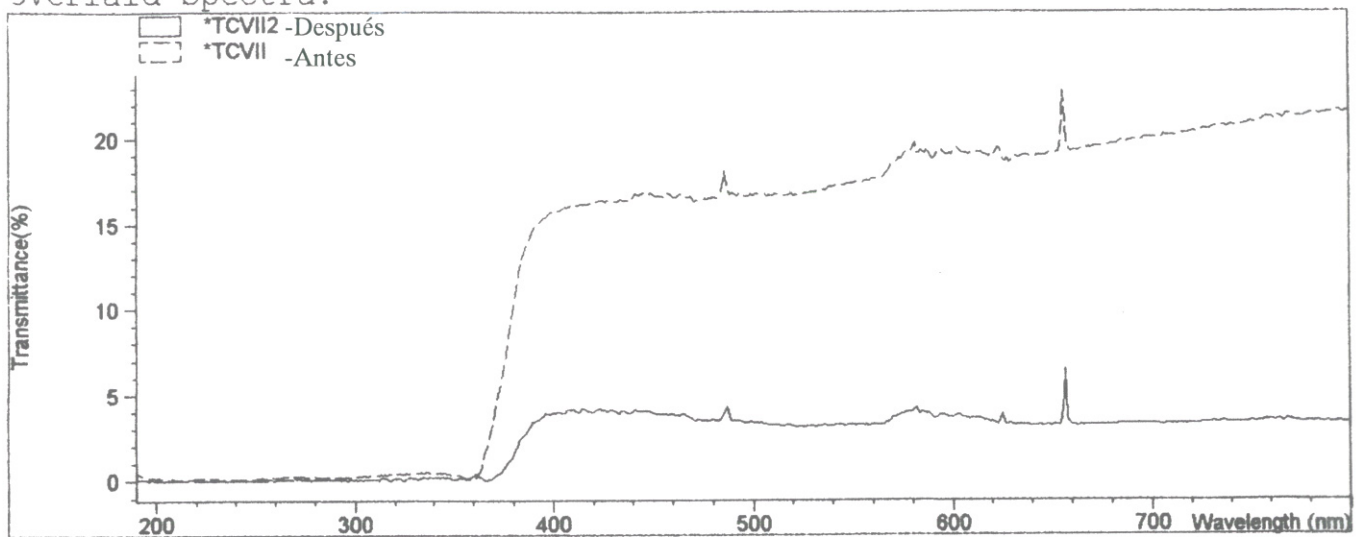


Figura C.17.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes y después de envejecimiento térmico.

Overlaid Spectra:

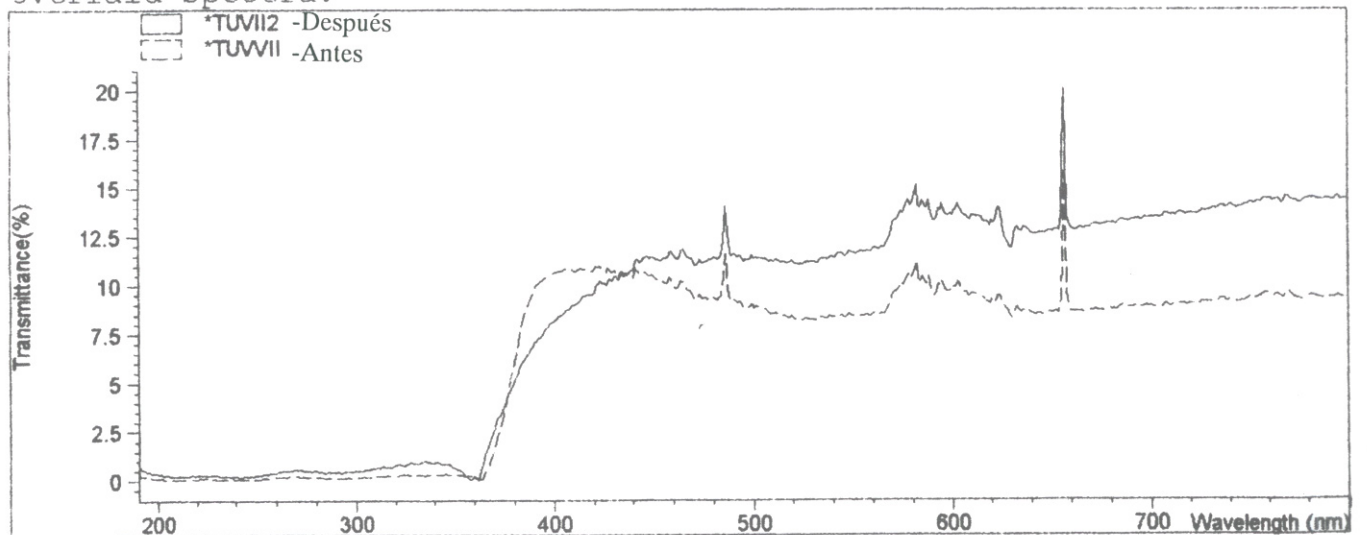


Figura C.18.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes y después de envejecimiento por luz UV.

Overlaid Spectra:

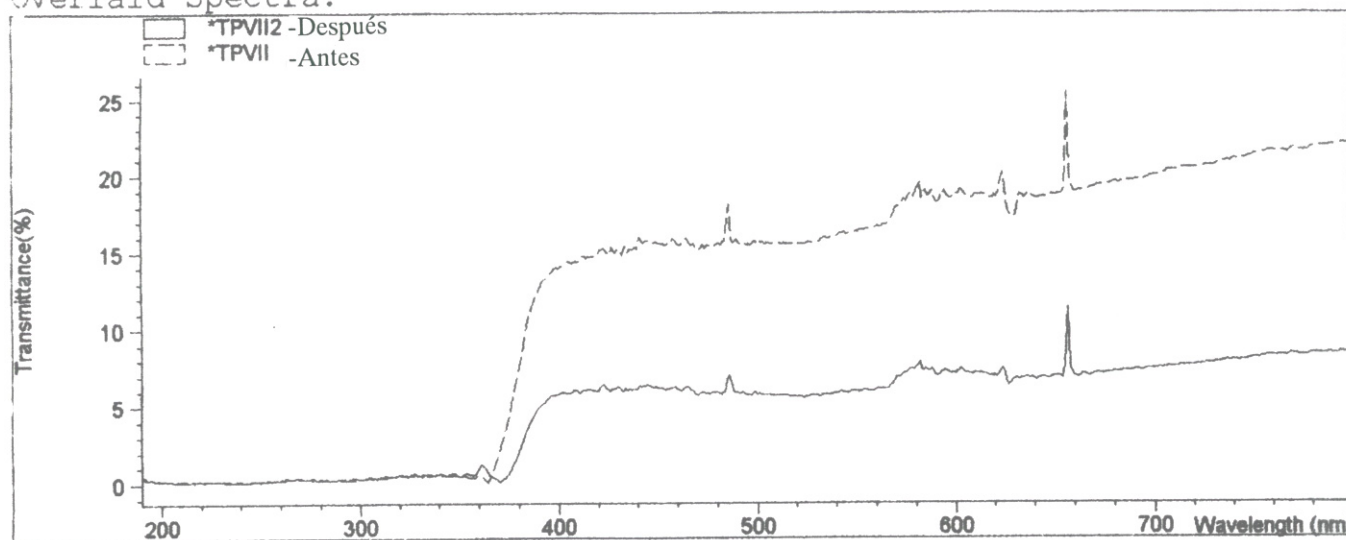


Figura C.19.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

Overlaid Spectra:

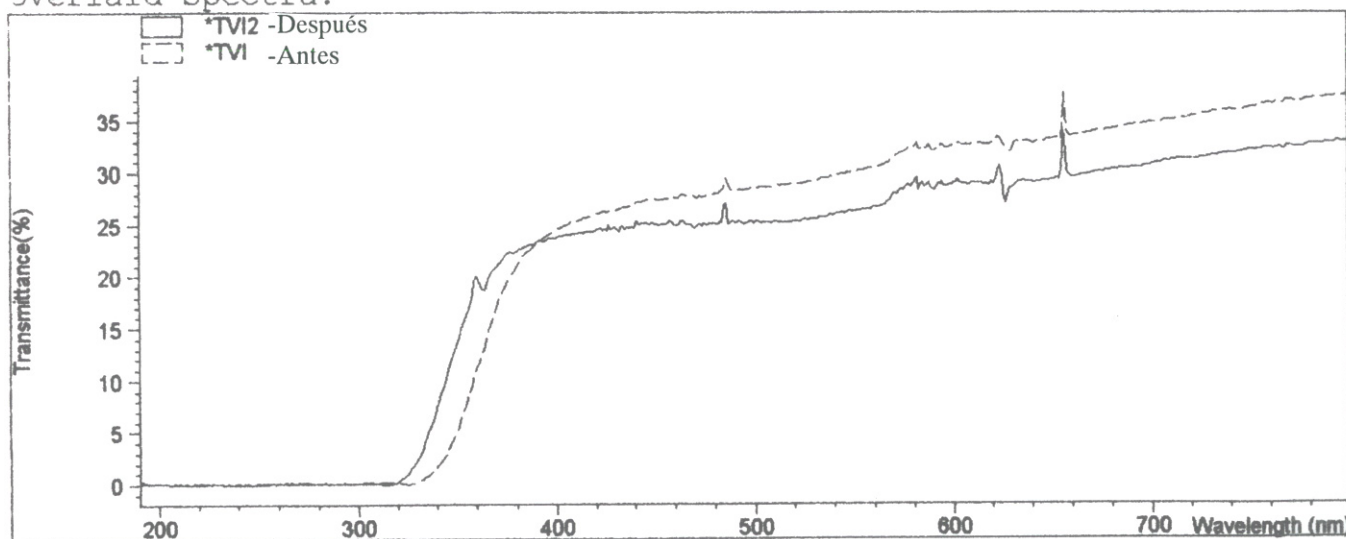


Figura C.20.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes y después de envejecimiento combinado.

C.1.2. Aplicación de los polímeros como agentes protectores o cubrientes

Overlaid Spectra:

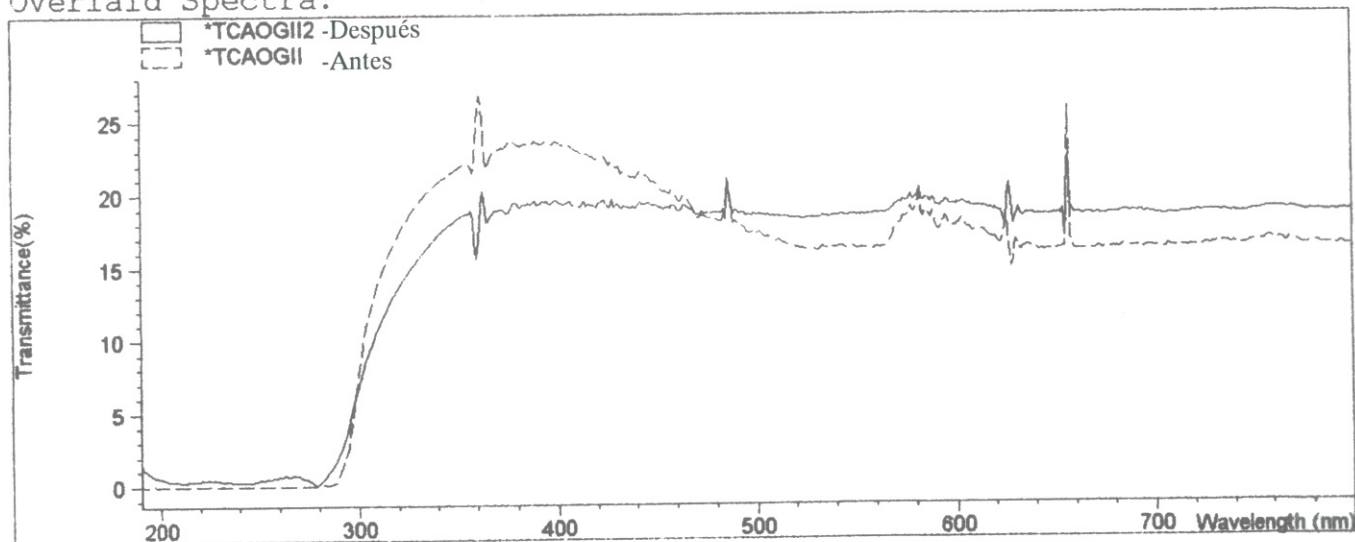


Figura C.21.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de envejecimiento térmico.

Overlaid Spectra:

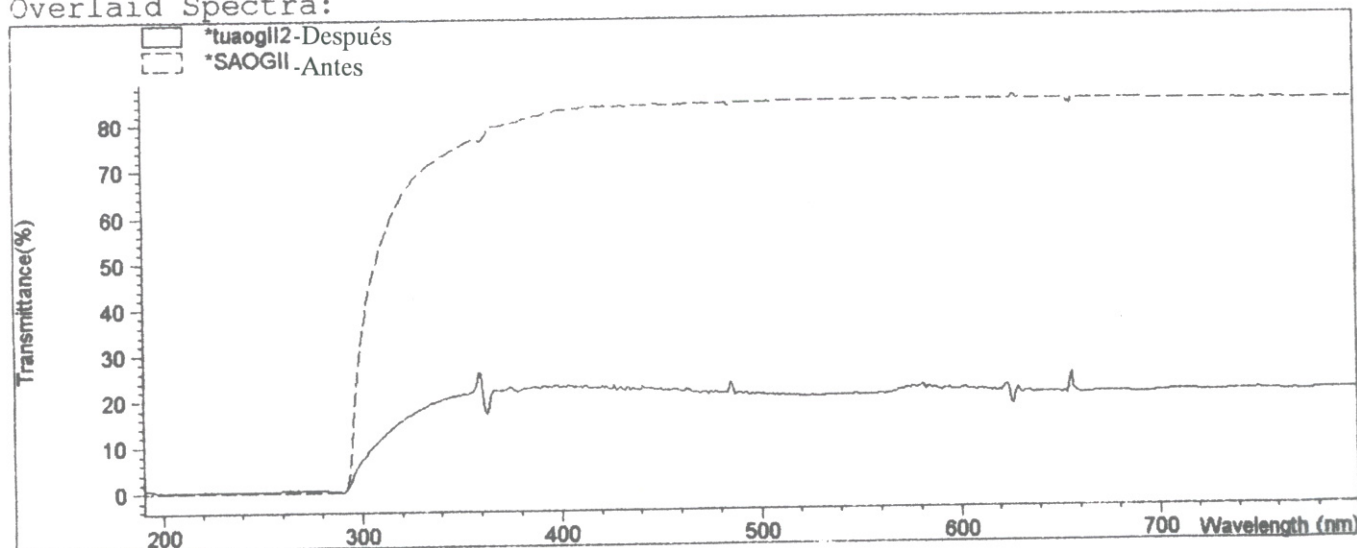


Figura C.22.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de envejecimiento por luz UV.

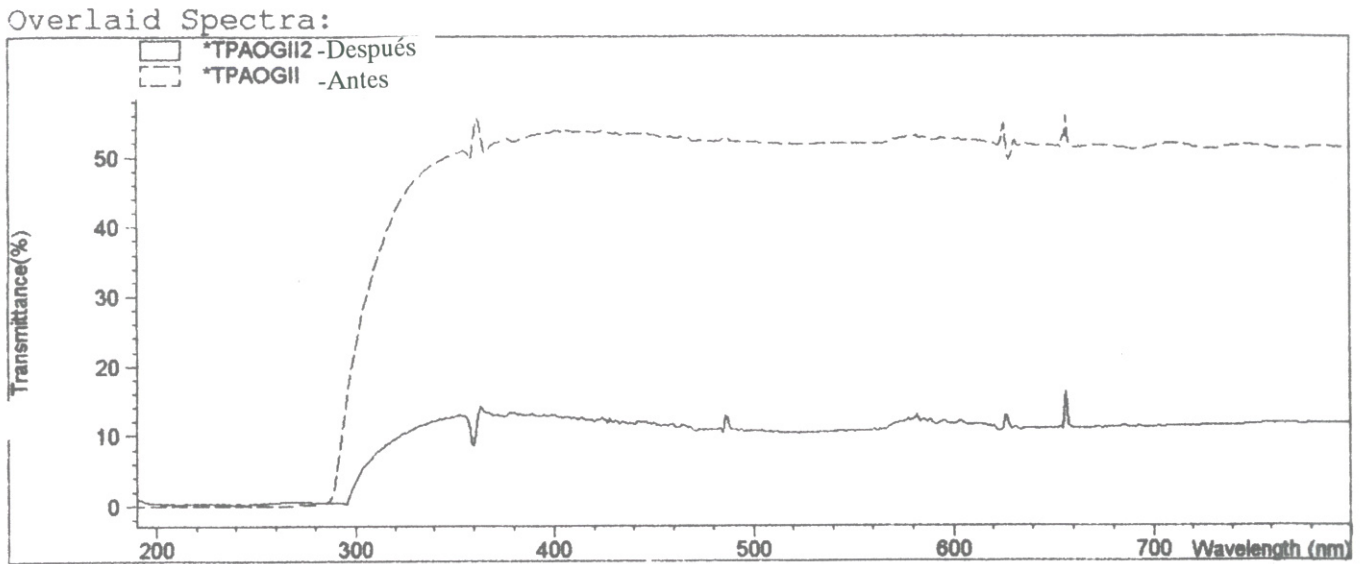


Figura C.23.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

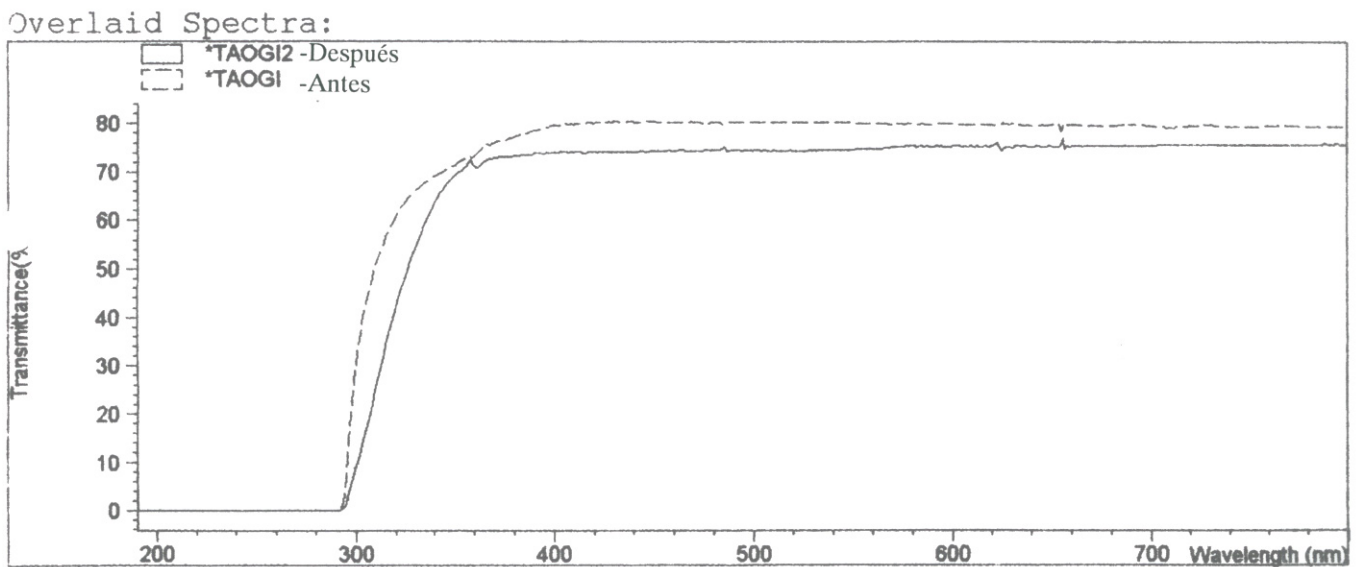


Figura C.24.: Muestra preparada con Araldit XW396+XW397, antes y después de envejecimiento combinado.

Overlaid Spectra:

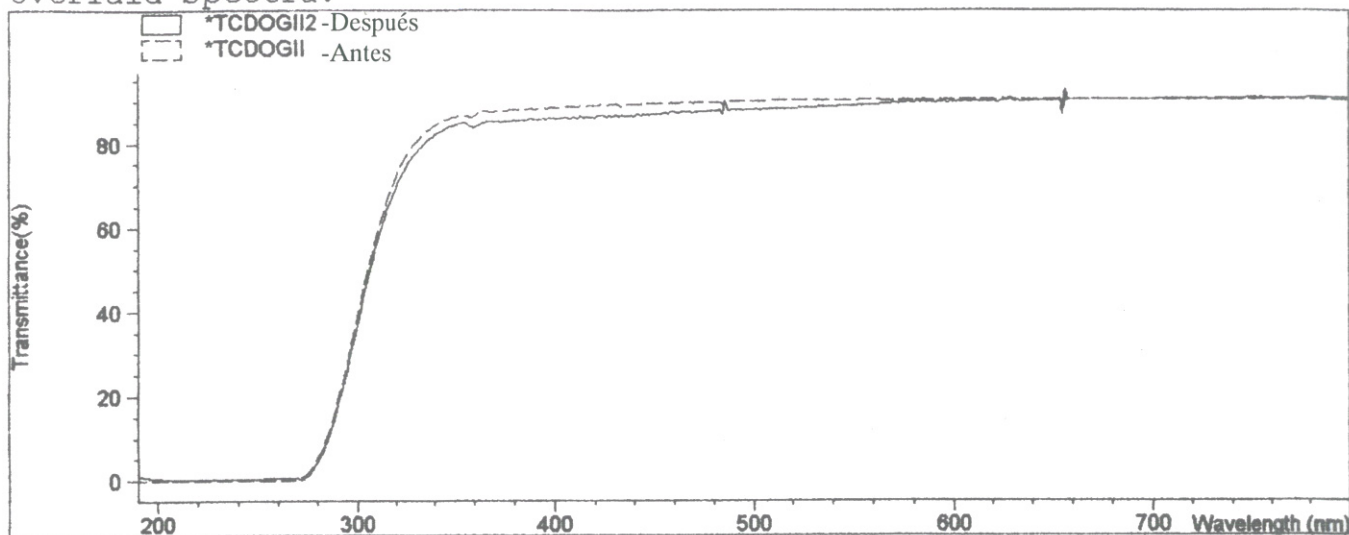


Figura C.25.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de envejecimiento térmico.

Overlaid Spectra:

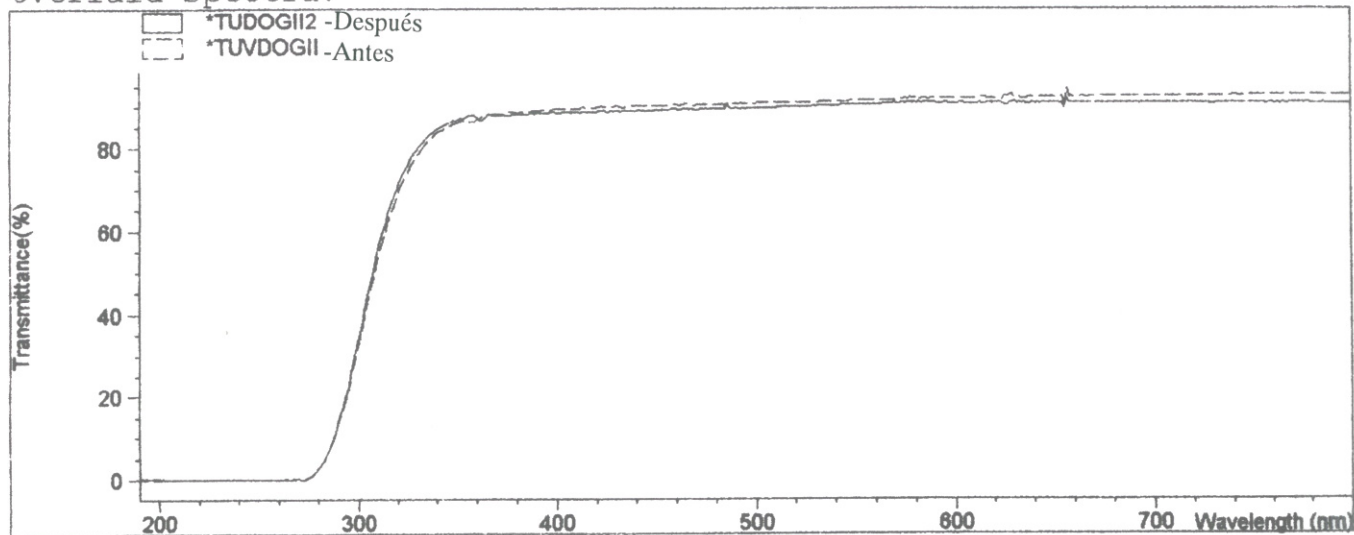


Figura C.26.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de envejecimiento por luz UV.

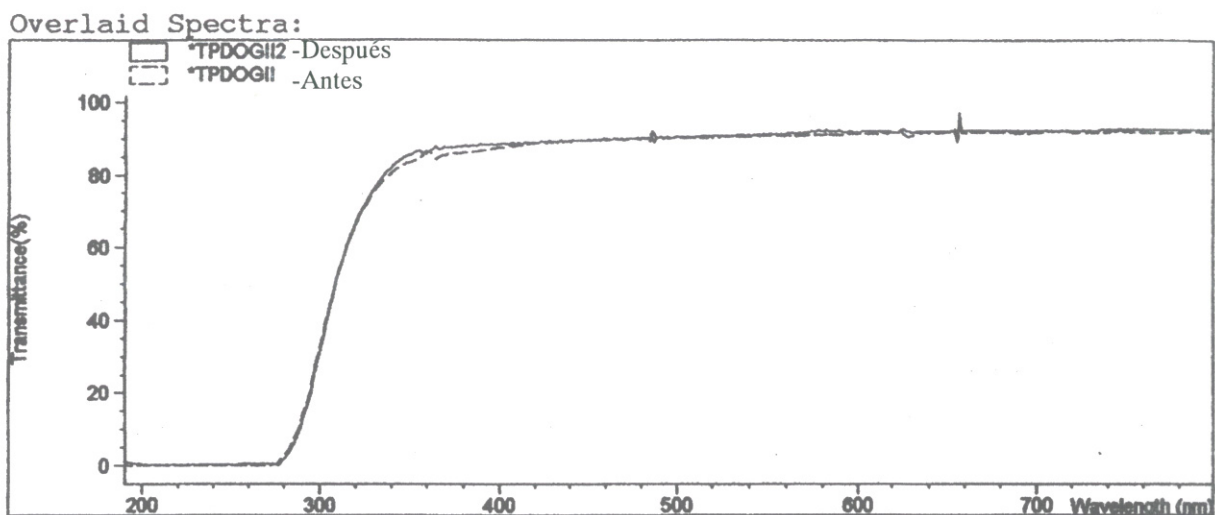


Figura C.27.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

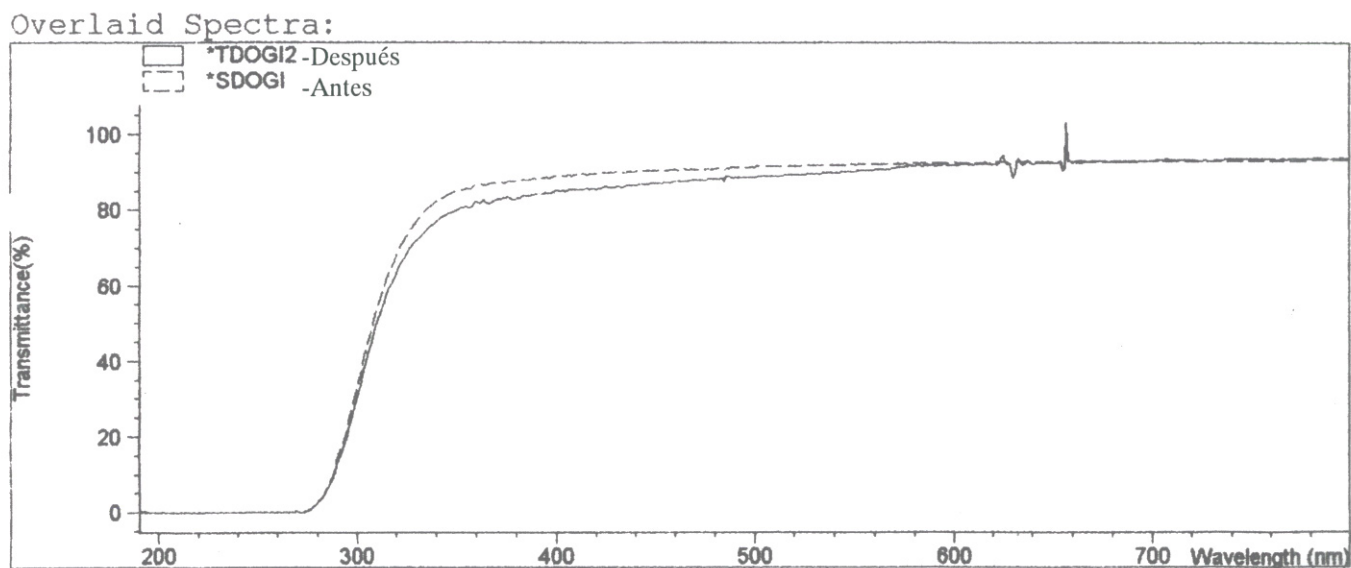


Figura C.28.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65, antes y después de envejecimiento combinado.

Overlaid Spectra:

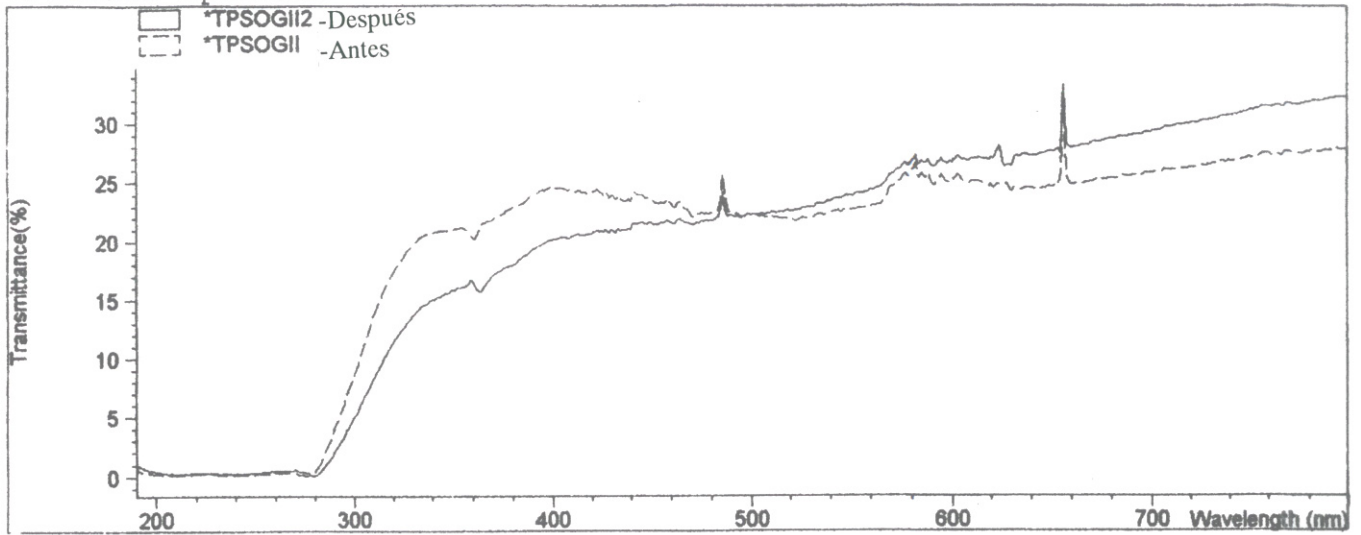


Figura C.31.: Muestra preparada con Durasil W15, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

Overlaid Spectra:

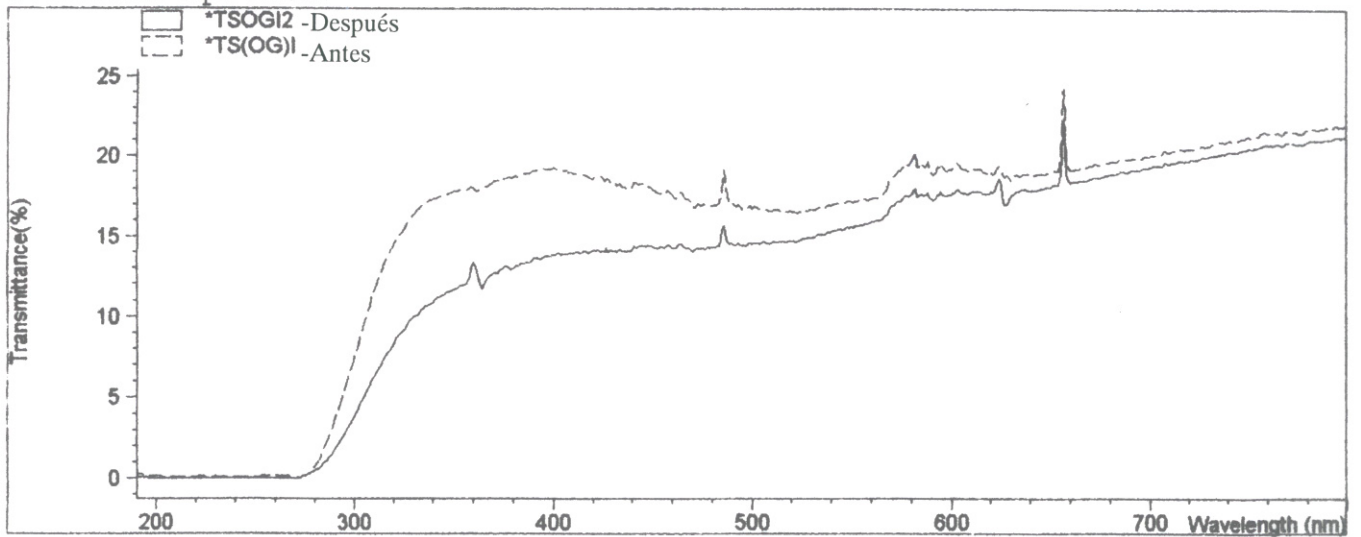


Figura C.32.: Muestra preparada con Durasil W15, antes y después de envejecimiento combinado.

Overlaid Spectra:

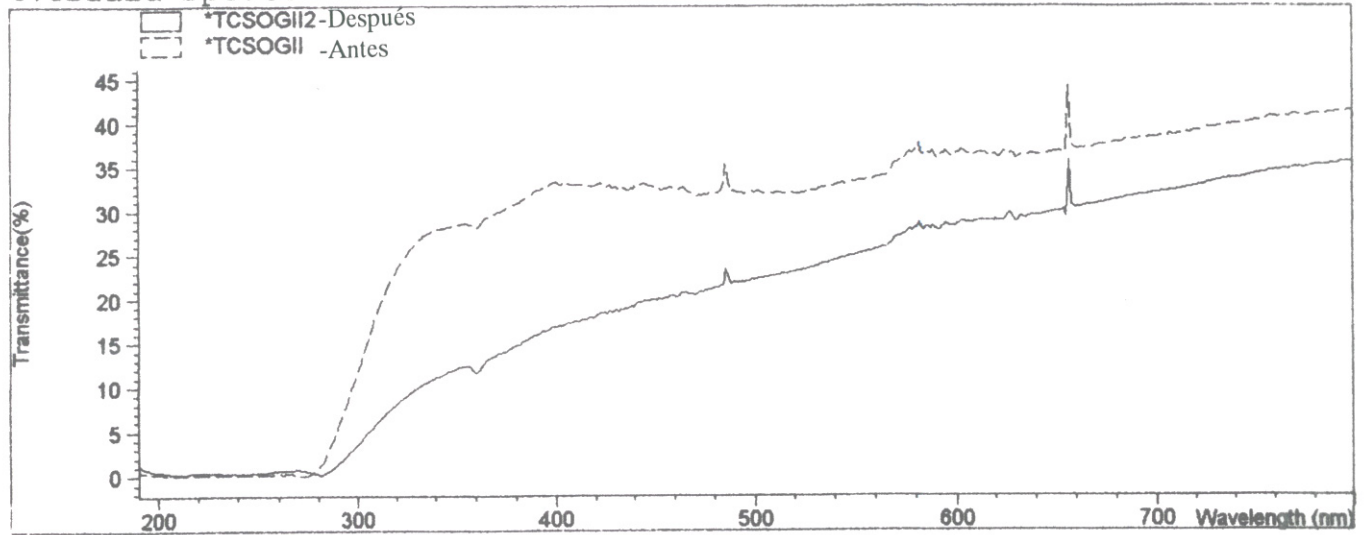


Figura C.29.: Muestra preparada con Durasil W15, antes y después de envejecimiento térmico.

Overlaid Spectra:

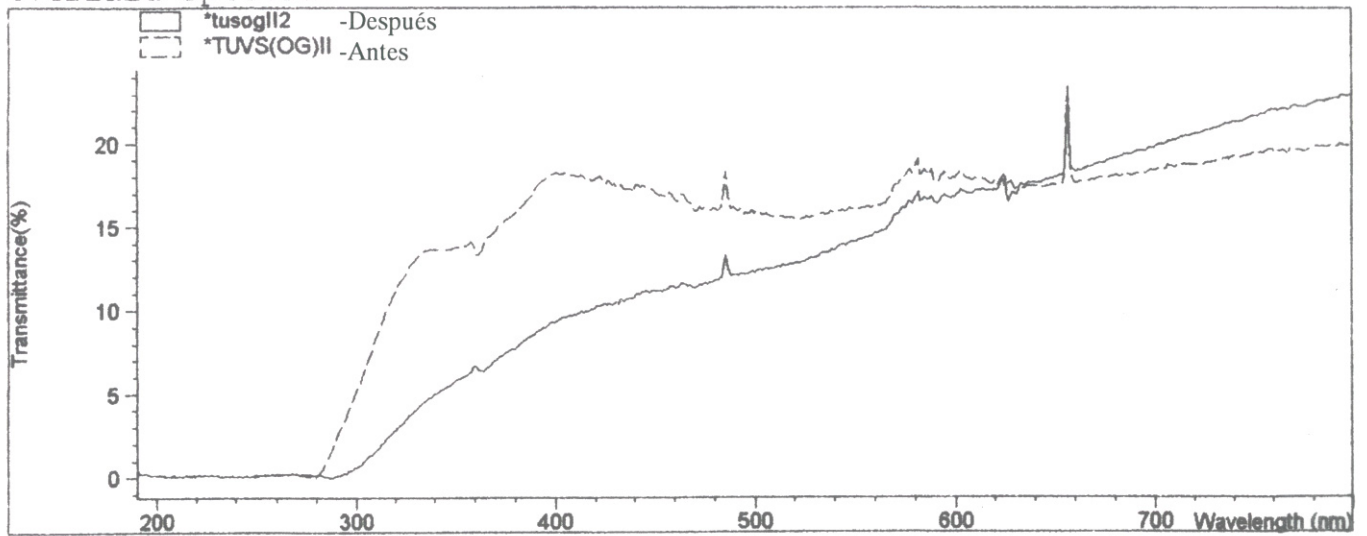


Figura C.30.: Muestra preparada con Durasil W15, antes y después de envejecimiento por luz UV.

Overlaid Spectra:

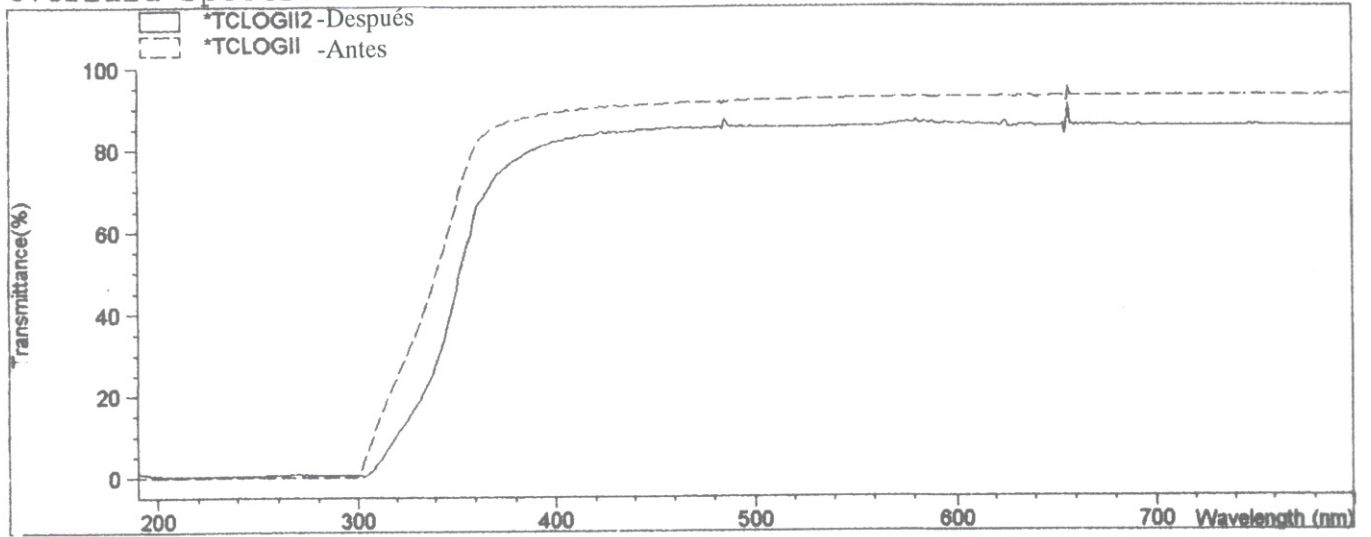


Figura C.33.: Muestra preparada con Loctite 350, antes y después de envejecimiento térmico.

Overlaid Spectra:

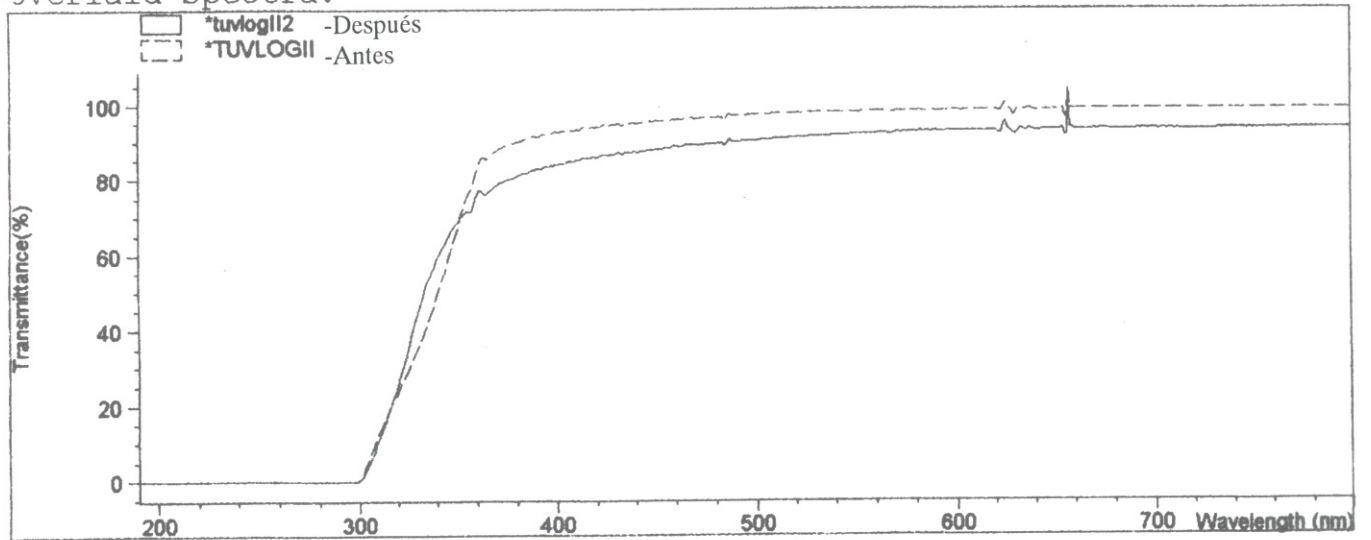


Figura C.34.: Muestra preparada con Loctite 350, antes y después de envejecimiento por luz UV.

Overlaid Spectra:

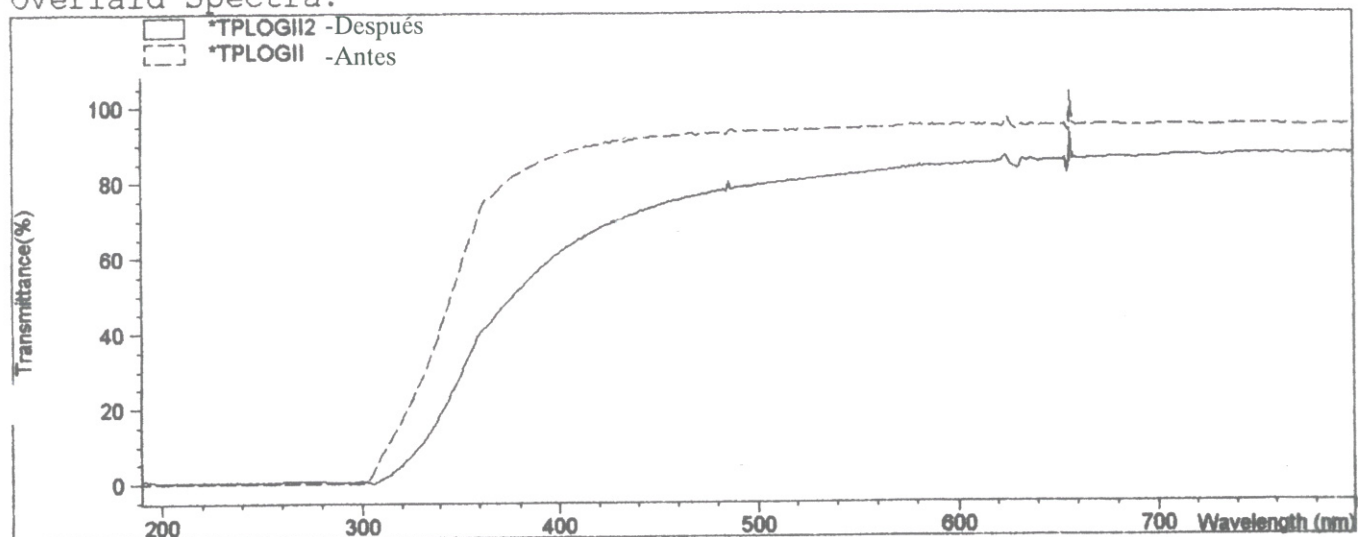


Figura C.35.: Muestra preparada con Loctite 350, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

Overlaid Spectra:

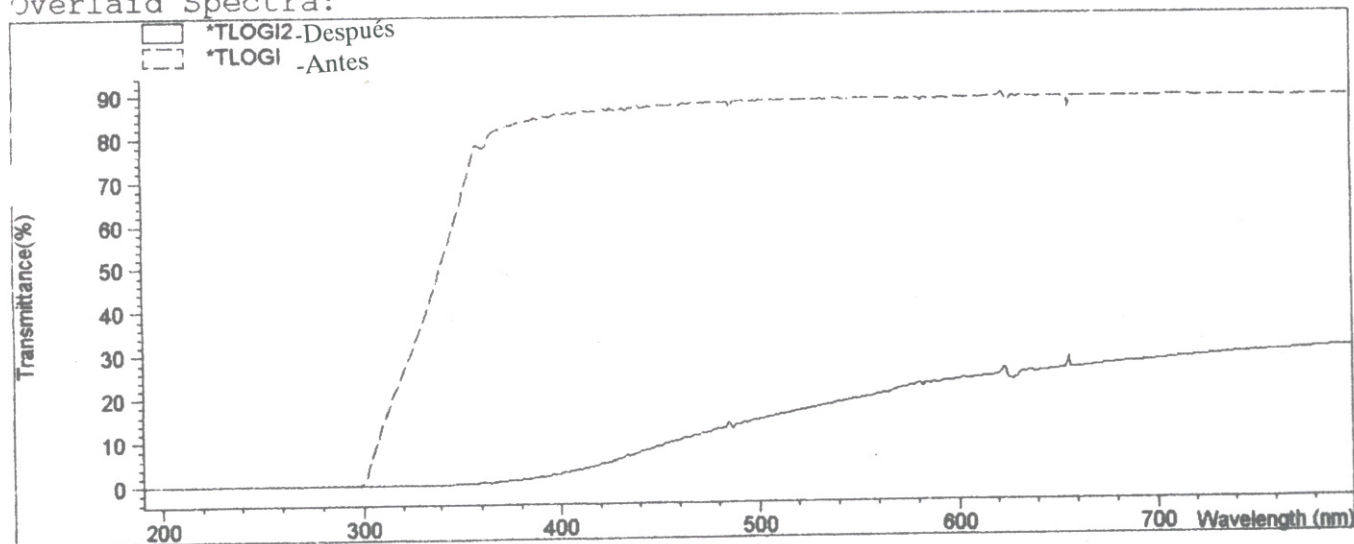


Figura C.36.: Muestra preparada con Loctite 350, antes y después de envejecimiento combinado.

Overlaid Spectra:

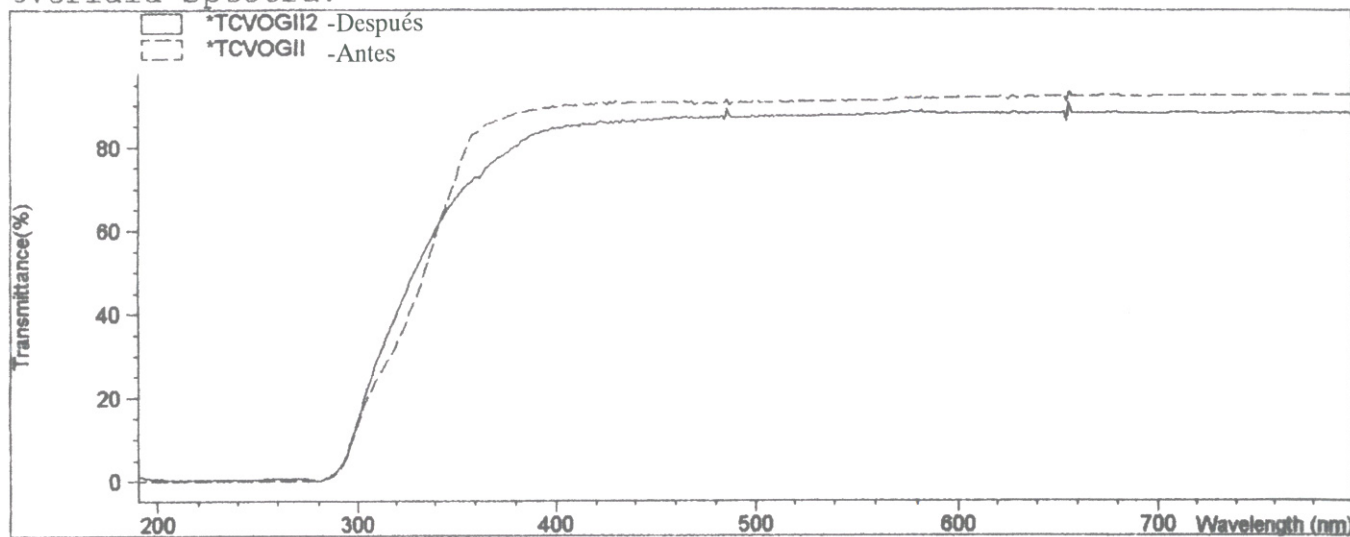


Figura C.37.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes y después de envejecimiento térmico.

Overlaid Spectra:

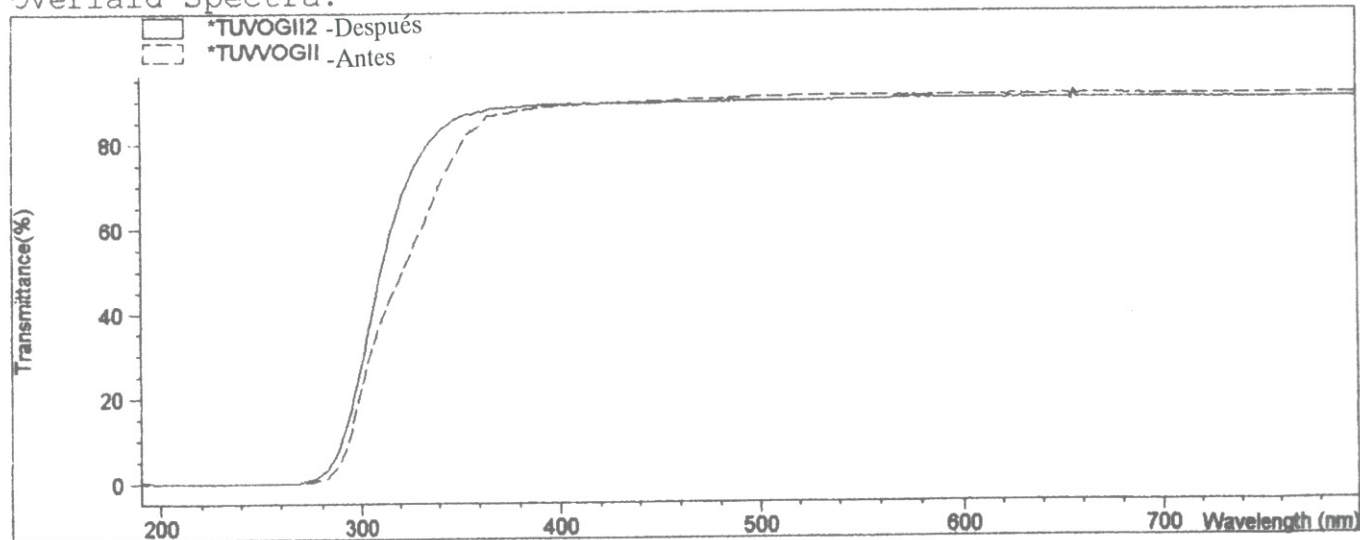


Figura C.38.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes y después de envejecimiento por luz UV.

Overlaid Spectra:

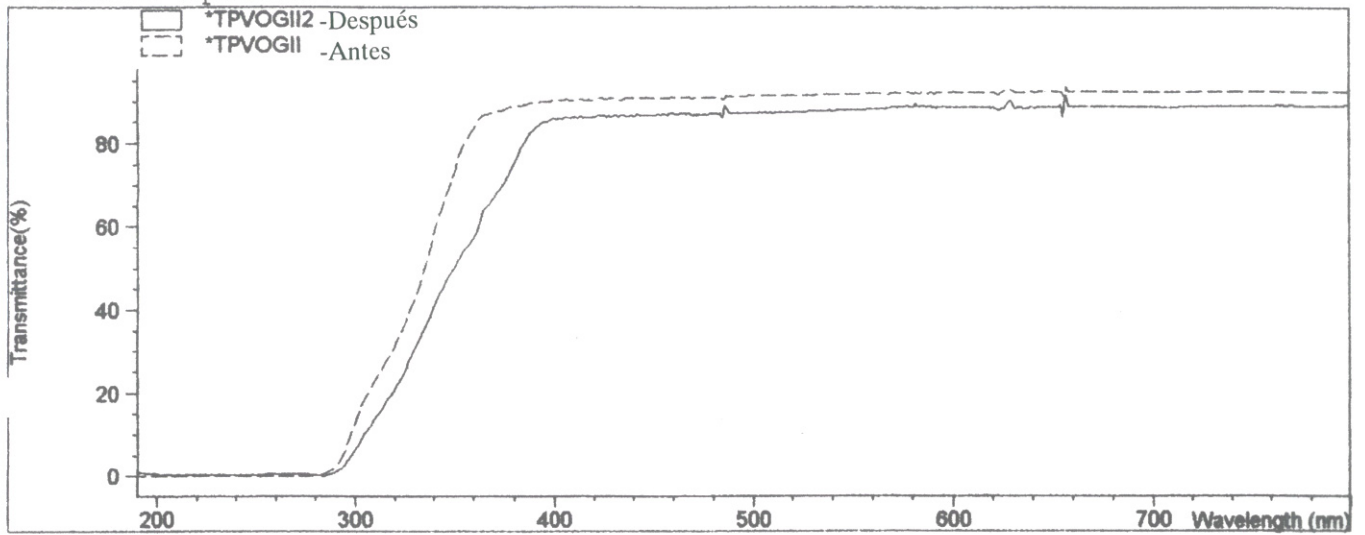


Figura C.39.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes y después de envejecimiento cíclico en cámara de agentes contaminantes.

Overlaid Spectra:

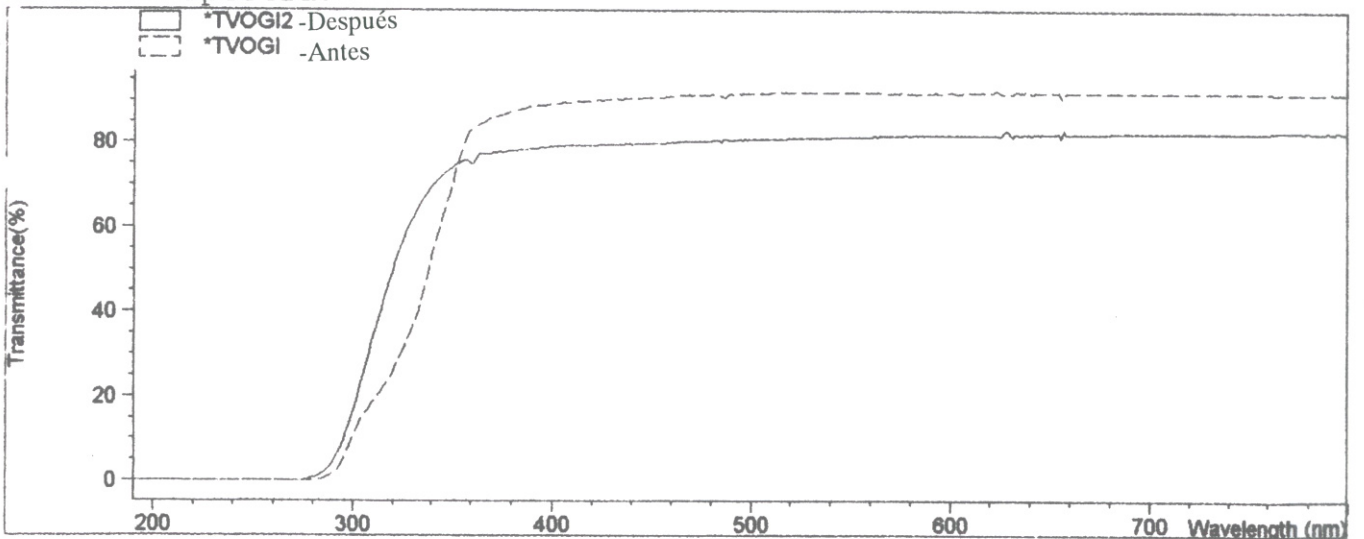


Figura C.40.: Muestra preparada con Vitralit 7515, antes y después de envejecimiento combinado.

C.2. Pertenecientes al Capítulo 7. Ensayo de amarilleamiento de consolidantes.

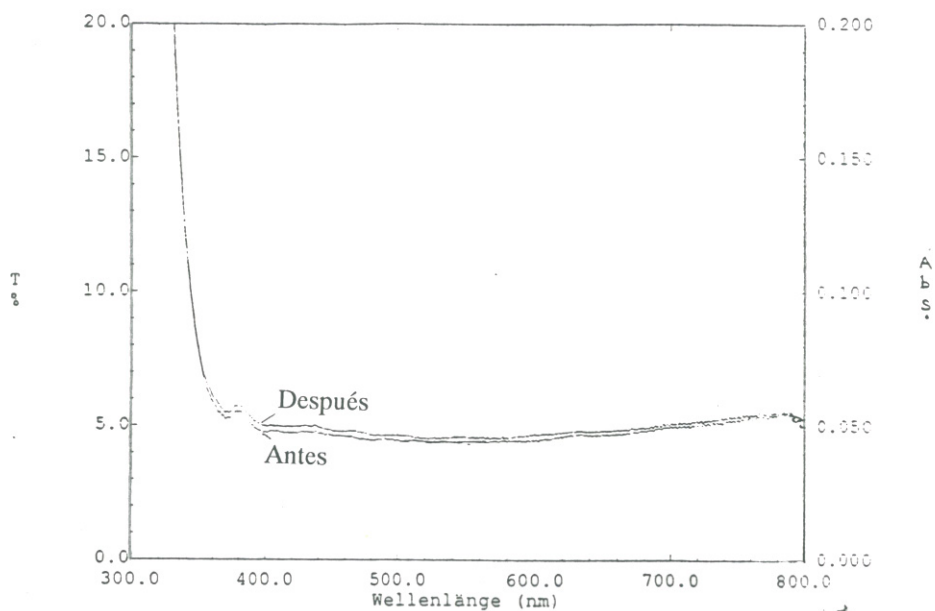


Figura C.41.: Muestra preparada con Paraloid B-72 al 5% antes y después de envejecimiento térmico.

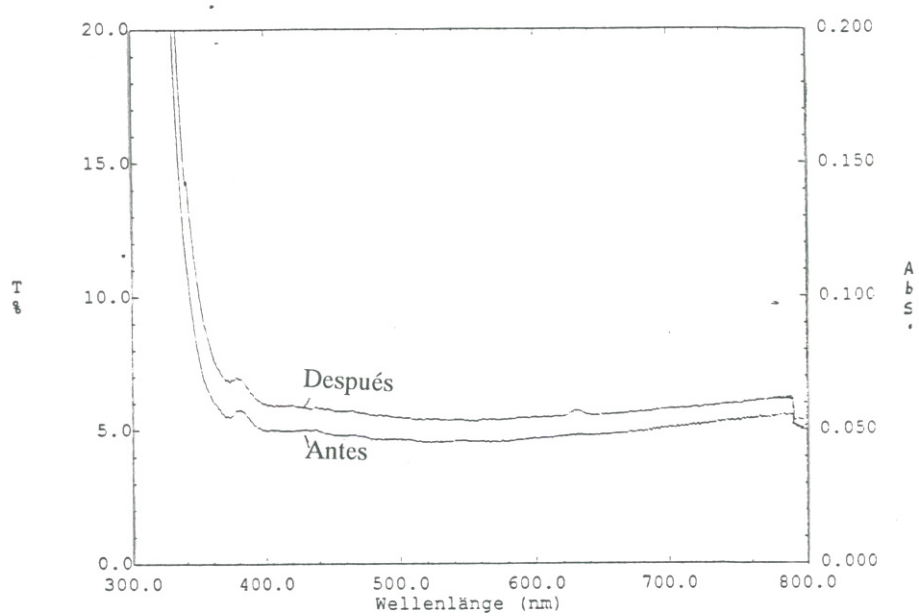


Figura C.42.: Muestra preparada con Paraloid B-72 al 5% antes y después de envejecimiento por luz UV.

C. Apéndice 3. Espectros UV-Visible

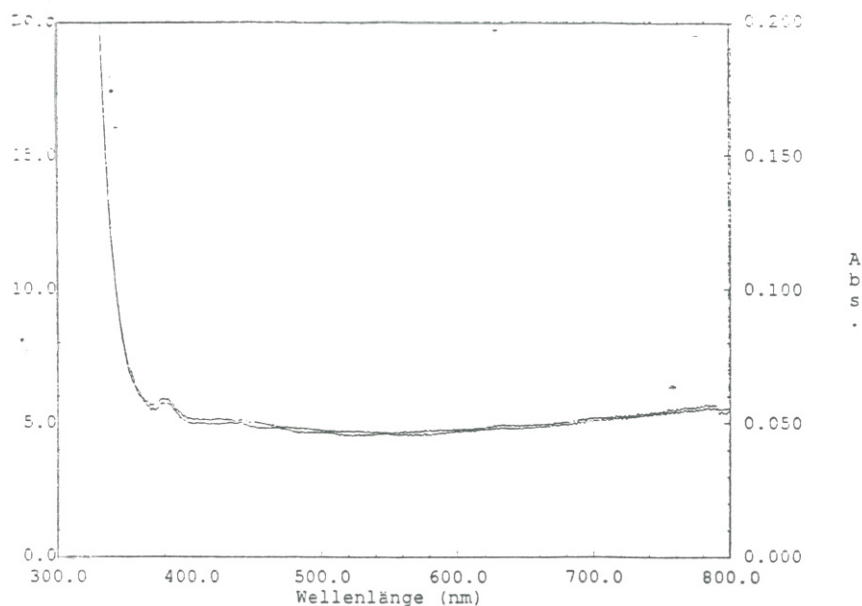


Figura C.43.: Muestra preparada con Paraloid B-72 al 5% antes y después de envejecimiento por humedad.

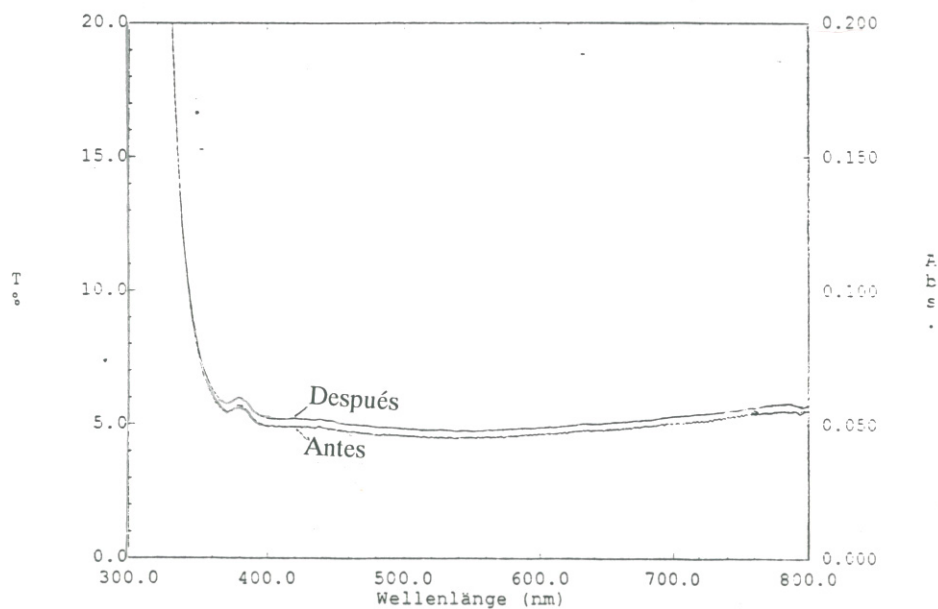


Figura C.44.: Muestra preparada con Paraloid B-72 al 10% antes y después de envejecimiento térmico.

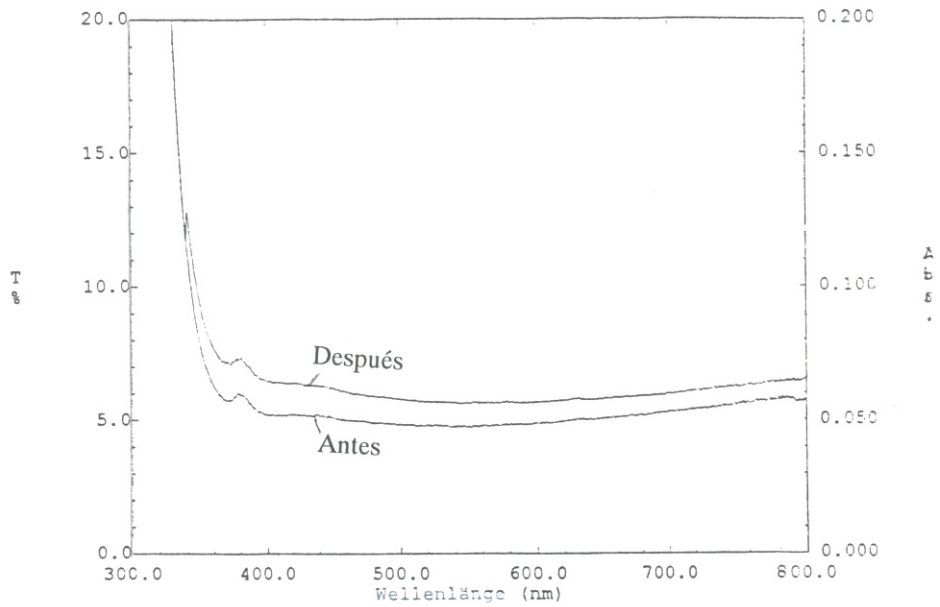


Figura C.45.: Muestra preparada con Paraloid B-72 al 10% antes y después de envejecimiento por luz UV.

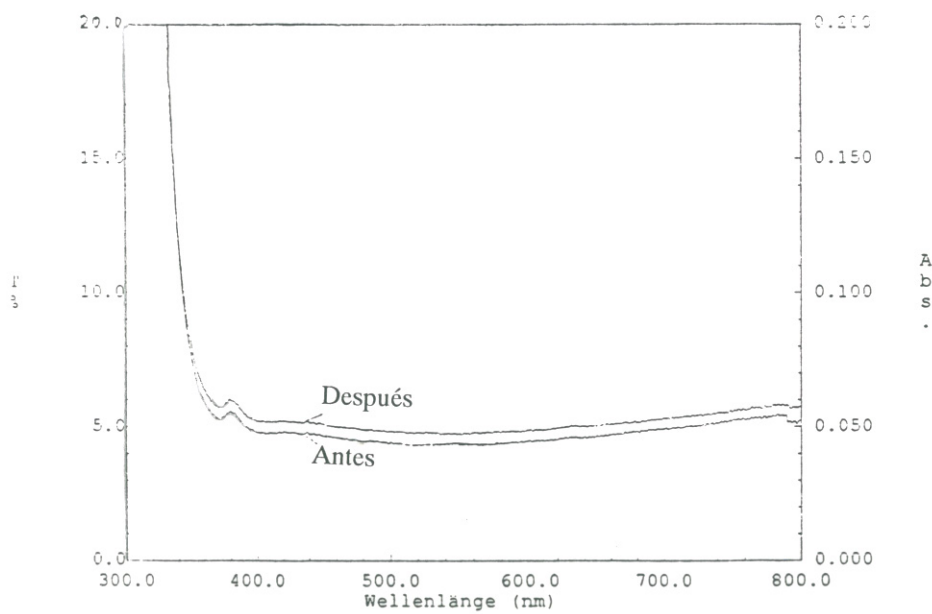


Figura C.46.: Muestra preparada con Paraloid B-72 al 10% antes y después de envejecimiento por humedad.

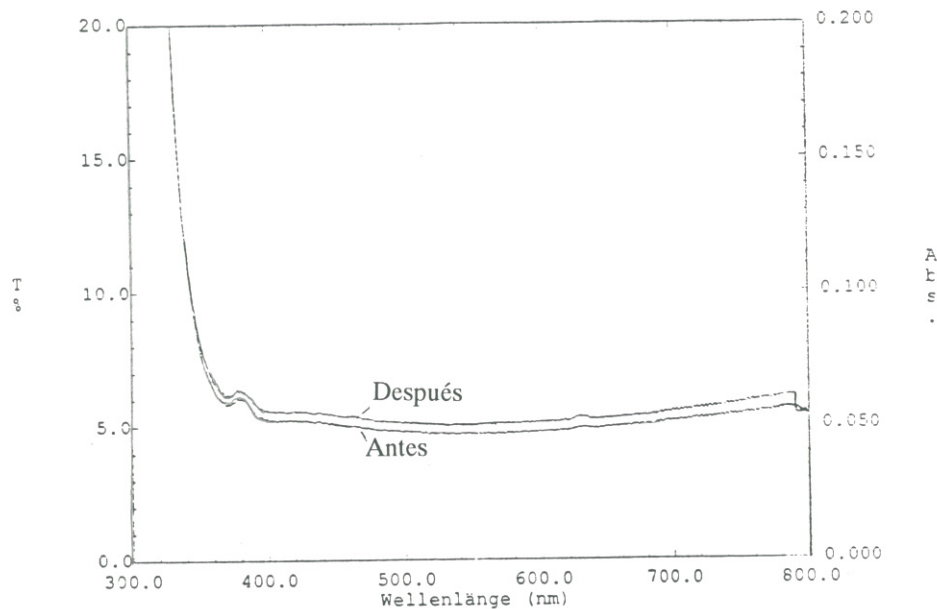


Figura C.47.: Muestra preparada con Paraloid B-72 al 33% antes y después de envejecimiento térmico.

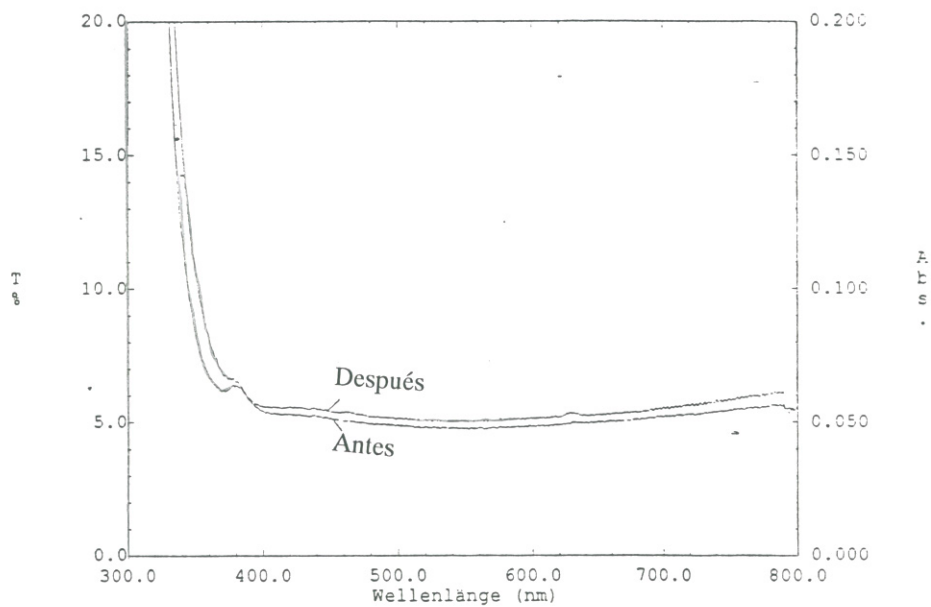


Figura C.48.: Muestra preparada con Paraloid B-72 al 33% antes y después de envejecimiento por luz UV.

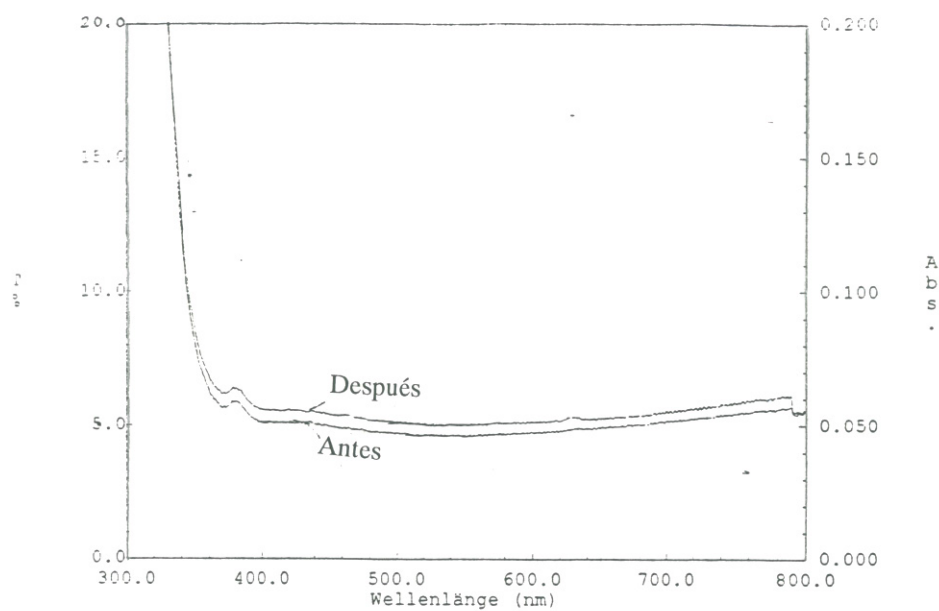


Figura C.49.: Muestra preparada con Paraloid B-72 al 33% antes y después de envejecimiento por humedad.

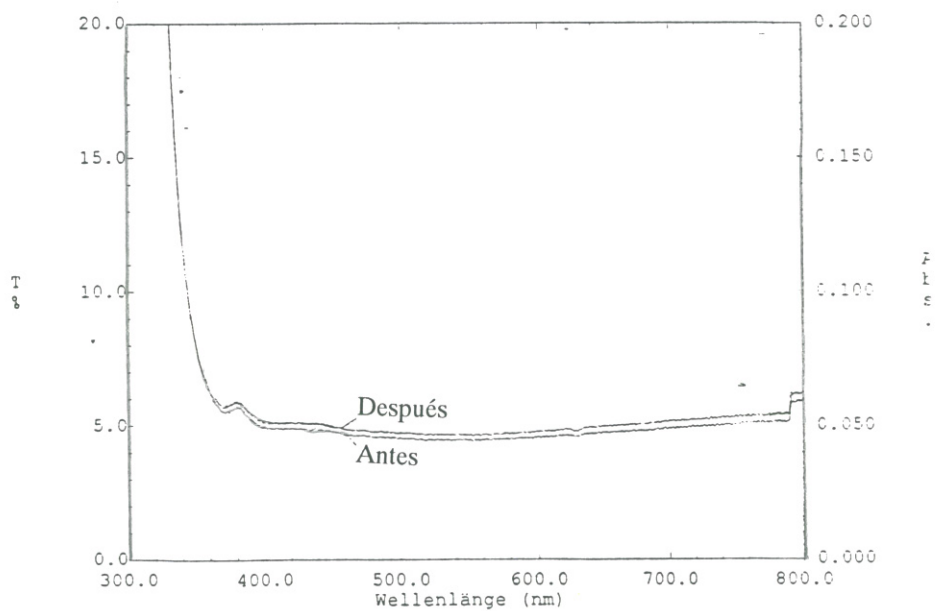


Figura C.50.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 antes y después de envejecimiento térmico.

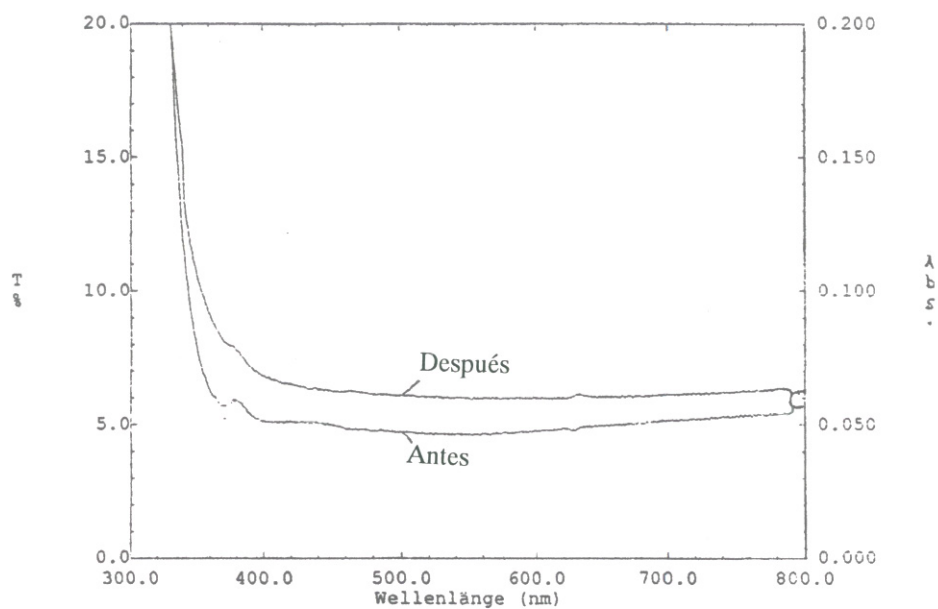


Figura C.51.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 antes y después de envejecimiento por luz UV.

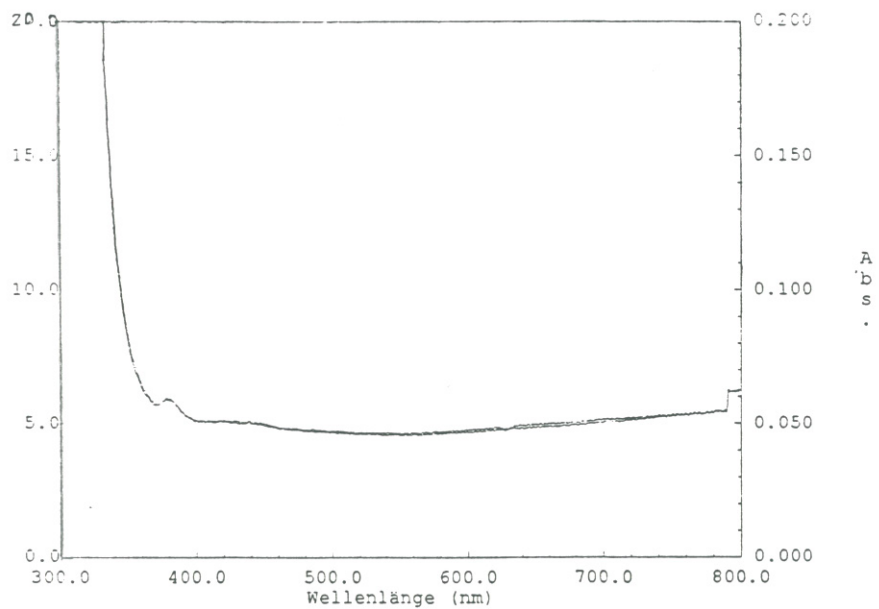


Figura C.52.: Muestra preparada con Desmodur N75 + Viacryl SM564/65 antes y después de envejecimiento por humedad.

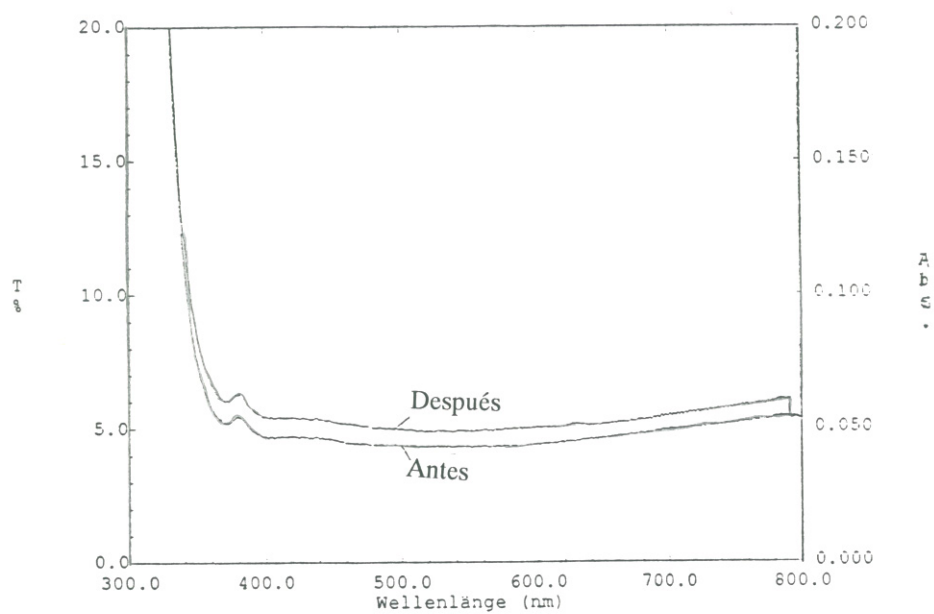


Figura C.53.: Muestra preparada con ORMOCER OR G antes y después de envejecimiento térmico.

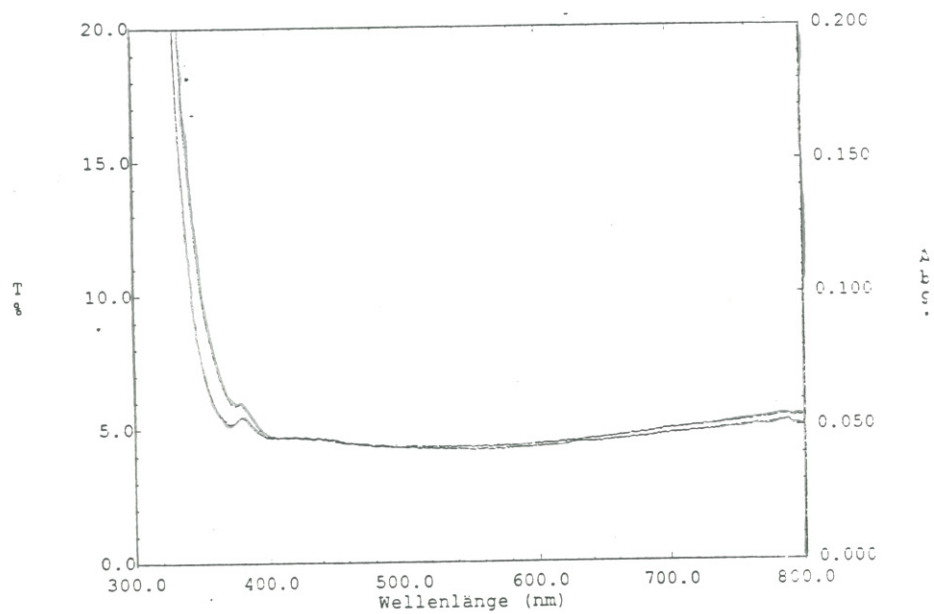


Figura C.54.: Muestra preparada con ORMOCER OR G antes y después de envejecimiento por luz UV.

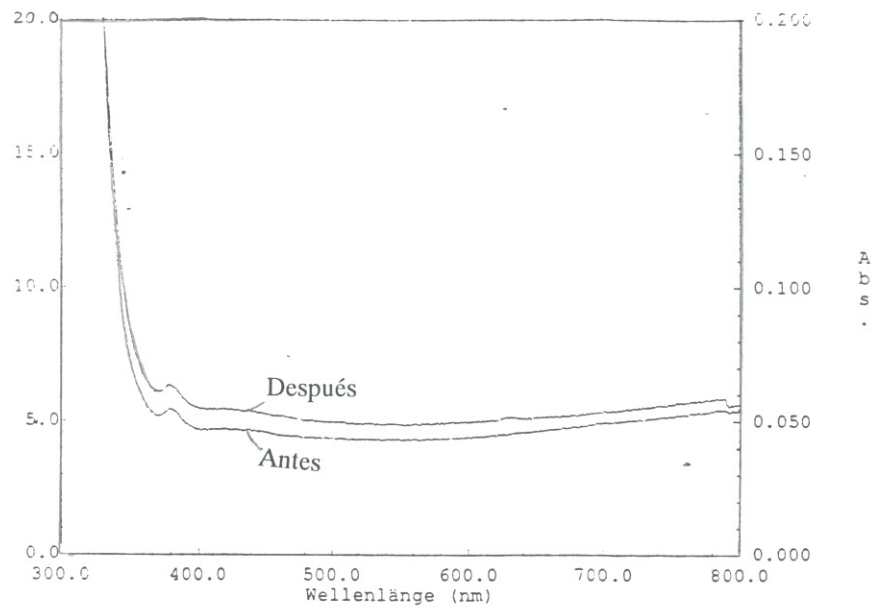


Figura C.55.: Muestra preparada con ORMOCER OR G antes y después de envejecimiento por humedad.

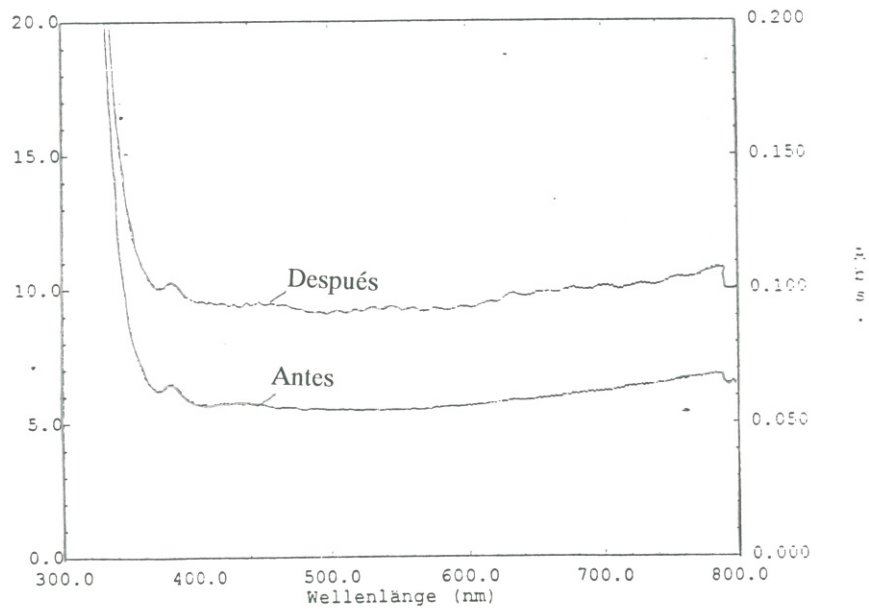


Figura C.56.: Muestra preparada con Estel 1100 antes y después de envejecimiento térmico.

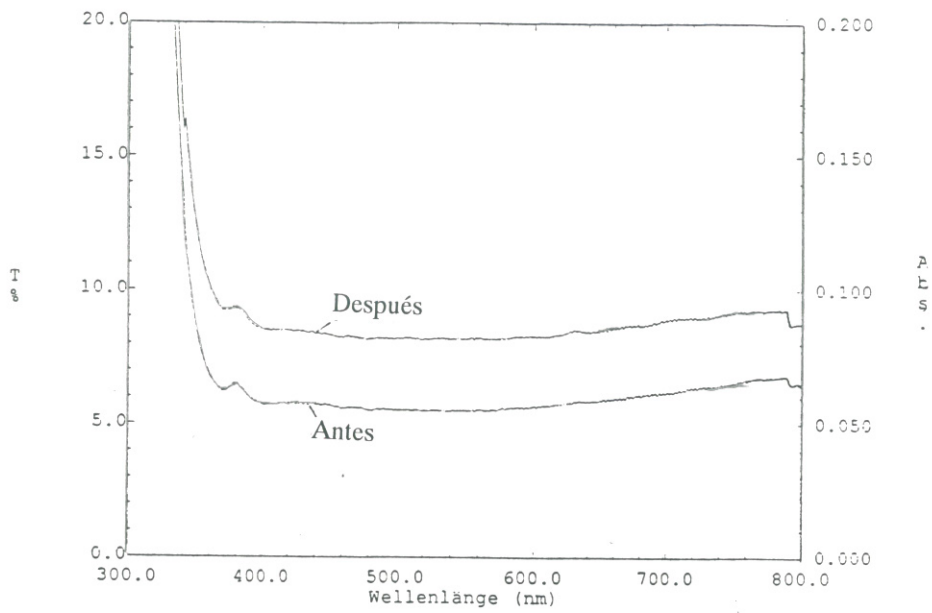


Figura C.57.: Muestra preparada con Estel 1100 antes y después de envejecimiento por luz UV.

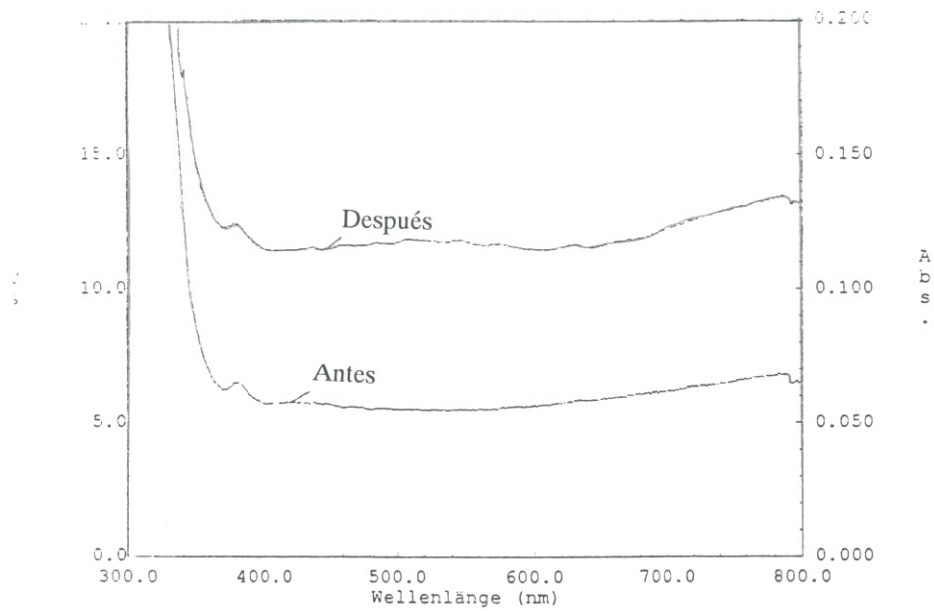


Figura C.58.: Muestra preparada con Estel 1100 antes y después de envejecimiento por humedad.

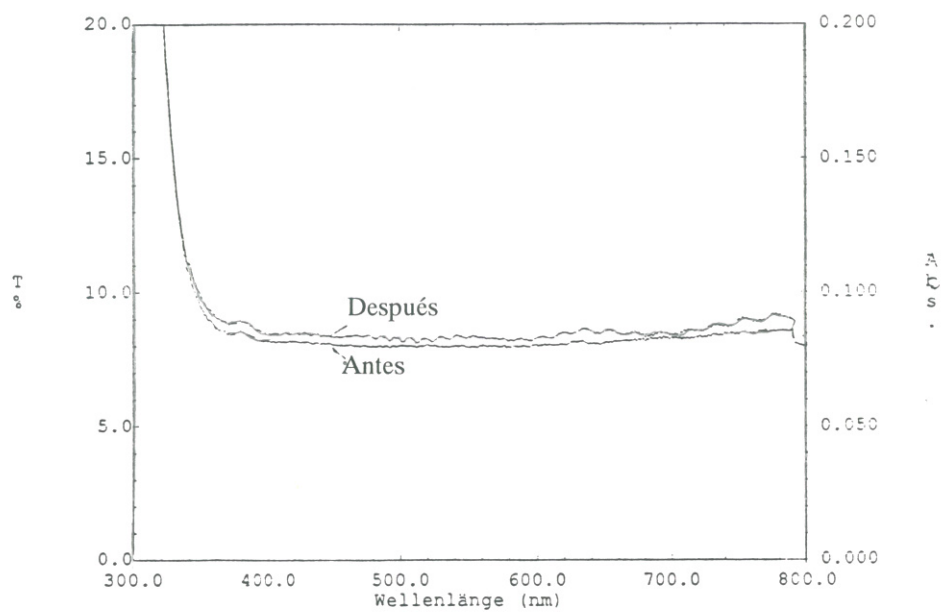


Figura C.59.: Muestra preparada con Tegovakon V antes y después de envejecimiento térmico.

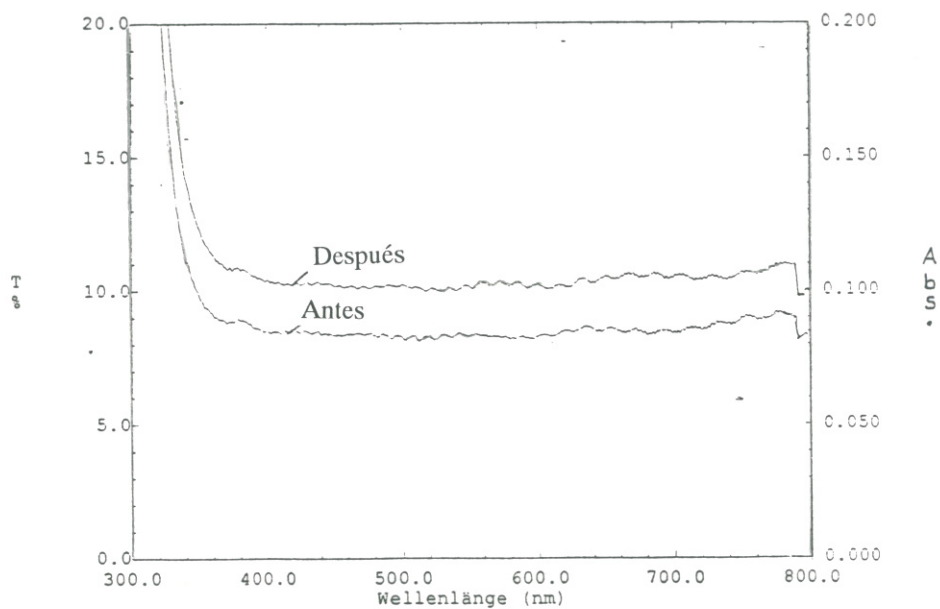


Figura C.60.: Muestra preparada con Tegovakon V antes y después de envejecimiento por luz UV.

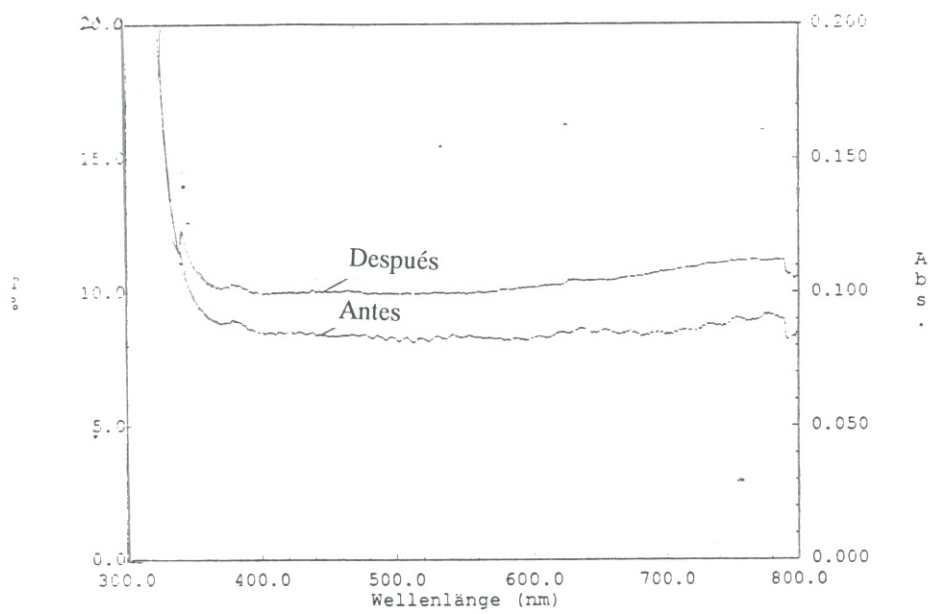


Figura C.61.: Muestra preparada con Tegovakon V antes y después de envejecimiento por humedad.