



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

FACULTAT DE BELLES ARTS DE SANT CARLES

DEPARTAMENT DE CONSERVACIÓ I RESTAURACIÓ
DE BÉNS CULTURALS

Programa de doctorado en Ciencia y Restauración
del Patrimonio Histórico Artístico.

**LA RECONSTRUCCIÓN VOLUMÉTRICA DE MATERIAL ÓSEO
ARQUEOLÓGICO: CARACTERIZACIÓN DE LAS
PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS DE LOS ESTUCOS MÁS
EMPLEADOS E INVESTIGACIÓN DE NUEVAS MASILLAS DE
RELLENO PARA SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN.**

TESIS DOCTORAL

M^a Amparo Linares Soriano

Dirigida por:

Dra. M^a Begoña Carrascosa Moliner

València 201

RESUMEN

Uno de los materiales más sensibles y delicados para intervenir dentro del campo de la conservación y restauración de bienes culturales en el área de la arqueología, son los restos óseos, debido a los cambios estructurales producidos, fundamentalmente por las fluctuaciones en la humedad y temperatura, por sus características de higroscopicidad y anisotropía.

En la actualidad, los restos óseos se reintegran volumétricamente cuando las piezas requieren de un refuerzo estructural, pero a lo largo de la historia estas actuaciones han sido víctimas de las modas y de los diferentes criterios de intervención de los "restauradores". Para indicar las partes añadidas, relleno de fracturas y unión de fragmentos los materiales más empleados como reintegrantes han sido tanto los yesos, escayolas y ceras parafínicas, como los estucos de cera I76 y Polyfilla® de interior reforzada con resinas en emulsión acuosa, más empleadas y apropiadas en la restauración de cerámicas. Recientemente también se ha observado la aplicación de masillas elaboradas a partir de cargas inertes aglutinadas con resinas acrílicas como el Paraloid™ B-72 y Acril® 33, y el empleo de masillas epoxy empeladas en la reintegración de objetos de madera como el Balsite® o el Araldite® Madera.

Ante la variedad de masillas de reintegración empleadas consideramos que muchos de estos materiales se continúan aplicando en base al método de ensayo-error, ya que se requiere de mucho tiempo para corroborar su idoneidad con el material original. Una muestra de ello son las craqueladuras, fisuras y desprendimientos producidos entre el material de relleno y el material original, ocasionados como consecuencia de las tensiones provocadas por las fluctuaciones medioambientales. Además de problemáticas mecánicas también se han producido incompatibilidades estéticas por las alteraciones cromáticas de pigmentos y resinas que han originado la aplicación de nuevas intervenciones de urgencia.

El propósito de esta investigación es crear masillas que se adapten adecuadamente a los cambios dimensionales del material óseo y que cumplan con la mayoría de requisitos en cuanto a estabilidad, reversibilidad y compatibilidad entre otros. Para ello, el estudio se ha centrado en la realización de comparativas entre una selección de los materiales de relleno más habituales para la reconstrucción volumétrica ósea y la elaboración de nuevas recetas experimentales. Las formulaciones se han realizado a partir de resinas acrílicas y vinílicas, empleadas como adhesivos y consolidantes en el campo de la restauración, como aglutinantes de diferentes cargas inertes y microesferas huecas de vidrio Q-CEL® 5020FPS, con objeto de generar masillas más blandas que el material original y no aportar un peso excesivo a las piezas óseas.

La realización de ensayos físico-mecánicos y los tratamientos de envejecimiento simulado de humedad-temperatura y de radiación Ultravioleta en cámaras independientes, han permitido la caracterización de las propiedades mecánicas y su estabilidad frente al envejecimiento de las masillas de relleno, ya que se han cuantificado los cambios cromáticos y morfológicos en las superficies de las masillas y se ha podido verificar posibles fallos de adhesión en las zonas de unión con el material óseo.

Gracias a los resultados obtenidos se ha realizado una evaluación y catalogación de las distintas masillas de relleno, aportando datos de gran interés para futuras intervenciones en el campo de la conservación y restauración tanto para materiales óseos como para otros materiales de índole arqueológicos.

RESUM

Uns dels materials més sensibles i delicats per intervenir-hi en el camp de la conservació i la restauració de béns culturals a l'àrea de l'arqueologia, hi són les restes òssies, a causa dels canvis estructurals produïts, fonamentalment, per les fluctuacions d'humitat i temperatura per les seues característiques d'higroscopicitat i anisotropia.

En l'actualitat, les restes òssies s'hi reintegren volumètricament quan les peces requereixen un reforç estructural, però al llarg de la història aquestes actuacions han sigut víctima de les modes i dels diferents criteris d'intervenció que han fet els "restauradors". Per tal d'indicar les parts afegides, farcit de fractures i unió de fragments, els materials més emprats com a reintegrants han sigut tant algeps, escaioles i ceres parafíniques, com estucs de cera I76 i Polyfilla[®] d'interior amb resines en emulsió aquosa, més emprades i apropiades en la restauració de ceràmiques. Recentment també s'ha observat l'aplicació de massilles elaborades a partir de càrregues inertes aglutinades amb resines acríliques com ParaloidTM B-72 i Acril[®] 33, i la utilització de massilles epoxy emprades en la reintegració d'objectes de fusta com el Balsite[®] o l'Araldite[®] Madera.

Davant la varietat de massilles de reintegració utilitzades, considerem que molts d'aquests materials s'hi continuen aplicant a partir del mètode assaig-error, pel fet que requereix molt de temps per corroborar la idoneïtat amb el material original. Una mostra d'això hi són els clavills, les fissures i els desprendiments produïts entre el material de farciment i el material original, ocasionat com a conseqüència de les tensions provocades per les fluctuacions mediambientals. A més de les problemàtiques mecàniques, també han produït incompatibilitats estètiques per les alteracions cromàtiques de pigments i resines, les quals han originat l'aplicació de noves intervencions d'urgència.

El propòsit d'aquesta recerca és crear massilles que s'adaptin adequadament als canvis dimensionals del material ossi i complisquen amb la majoria dels requisits, com l'estabilitat, a la reversibilitat i a la compatibilitat, entre d'altres. Per aquest motiu, l'estudi s'ha centrat en realitzar-hi comparatives entre una selecció de materials de farciment més habituals en la reconstrucció volumètrica òssia i una elaboració de noves receptes experimentals. Les formulacions s'han realitzat a partir de resines acríliques i viníliques, emprades com adhesius i consolidants en el camp de la restauració, utilitzades com aglutinants de diferents càrregues inertes i microesferes buides de vidre Q-CEL[®] 5020FPS, amb l'objectiu de generar-hi massilles més blanques que el material original i no aportar un pes excessiu a la peça òssia.

La realització de les proves físic-mecàniques com tractaments d'envelliment simulat d'humitat-temperatura i de radiació ultravioleta en càmeres independents, han permès la caracterització de les propietats mecàniques i l'estabilitat a l'envelliment de les massilles de farciment, a causa de que s'han quantificat els canvis cromàtics i morfològics esdevinguts en la superfície de les massilles i amb la verificació de si s'han produït separacions a les zones d'unió amb el material ossi.

Gràcies als resultats obtinguts, s'ha realitzat una avaluació i una catalogació de les diferents massilles de farciment, aportant dades de gran interès per futures intervencions en el camp de la conservació i la restauració, tant per material ossi com per altres materials arqueològics.

ABSTRACT

One of the most sensitive and fragile materials to proceed within the field of conservation and restoration, in the area of archeology, are skeletal remains. This is fundamentally because its hygroscopicity and anisotropy, as the fluctuations in humidity and temperature produce structural changes.

Although mainly nowadays, the volumetric reinstating is carried out when the pieces require structural reinforcement. These performances have changed over time and the different intervention criteria by “restorers” throughout history. To identify the parts added, the fracture filler and the joining fragments, the most used materials are plasters, paraffin waxes, I76 wax and *Polyfilla*[®] *de interior* reinforce with resin aqueous emulsion, they are more employed and suitable restoration of ceramics.

It has been observed recently that the application of fillers were elaborated with inert loads agglutinated with acrylic resin such as Paraloid[™] B-72 y Acril[®] 33, and epoxy fillers employed *in the reintegration of wood objects such as* el Balsite[®] or el Araldit[®] Madera.

Given the variety of filler reintegrators, it is considered that many of these materials are still applied based on a trial and error method as it takes a long time to verify its adequacy against the original material. A sample of this are the craquelures, fissure and detachments between the filler material and the original material such as the tensions caused by environmental fluctuations. In addition to the mechanical issues, chromatic alterations of pigments and resins have also produced aesthetic incompatibilities that involved urgent actions.

The purpose of this research is to create fillers to adapt it adequately to dimensional changes of bone material. And in addition, that complies with the majority of requirements as soon as stability, reversibility and compatibility among others. For this purpose, the study has focused to compare a selection of common fillers for volumetric reconstruction of the bones with new experimental recipes. With the objective of making fillers softer than the original material without contributing with excessive weight to bony parts, formulations have been carried out from acrylic and vinyl resins. They are employed, as adhesives and consolidators in the field of restoration, as binders of different inert fillers and hollow glass microspheres Q-CEL[®] 5020FPS.

For the characterization of the mechanical properties and its stability against the ageing of the fillers, physical mechanical tests and accelerated aging treatments of humidity-temperature and Ultraviolet radiation have been performed. The results of chromatic and morphological changes and control the splits in the joints with the bone material are quantified.

Thanks to the results obtained, the different fillers have been evaluated and cataloged, providing information for future interventions in the field of conservation and restoration in bone materials and other archaeological materials.

A mis padres,
por su apoyo y confianza.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que me han apoyado para la realización de la Tesis Doctoral:

A mi directora, la Dra. Begoña Carrascosa Moliner, por su confianza, interés e implicación en el desarrollo de la investigación.

A la Universitat Politècnica de València por la concesión del Proyecto prueba de concepto programa de incentivo a la Innovación de la U.P.U. (Innova-01-11) que hizo posible continuar con la investigación y financiación del desarrollo de la primera fase del trabajo con el proyecto: Estuco para la construcción y restauración de materiales óseos.

A la Dra. Teresa Domenech y Dra. Laura Osete del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la U.P.V. por el apoyo recibido durante el desarrollo del proyecto Innova y por tiempo y amabilidad durante el uso de las instalaciones. A la Dra. M^a Luisa Martínez por introducirme en el mundo de la colorimetría. También agradecer al Dr. José Luis Roig la prestación de instrumental para realizar ensayos mecánicos, a Silvia Manrique por su colaboración para la realización de las imágenes por Transformación de Reflectancia RTI *Specular Enhancement*. Al Dr. Salvador Muñoz y Esther Antón por prestarme las instalaciones del Laboratorio de Documento gráfico y su tiempo para la realización de fotografías en microscopio y a la Dra. Elvira Aura. Al *Electron Microscopy Service of the UPV* por su recibimiento y amabilidad. A Rafa y Damián, Depto. Construcciones Arquitectónicas (Laboratorio de Construcción) ETS. ARQUITECTURA de la U.P.V que han hecho posible la realización de los ensayos mecánicos de compresión y dureza.

A Vicente Escrivà, *Museu Arqueològic de Lliria*, por la cesión del material docente. A Dra. Margarita Belinchón, *Museu de Ciències Naturals de València*, por su completa disponibilidad, tanto para la exposición de probetas en el interior de vitrina como para a la realización de documentación fotográfica de especímenes originales.

Agradecer también a todas las personas e instituciones que me han prestado la documentación fotográfica: Museo Arqueológico de Alicante, Museo de la Evolución Humana de Burgos, Dra. Trinidad Pasies, Javier Trueba y Esther Antón.

A mis compañeras del Instituto de Restauración, Fran, Carmen, Cristina, Olga y Katia, por todos los momentos y experiencias compartidas.

A mis padres, abuelos, hermanos, amigos y a Marc, por su comprensión y apoyo.

Índice

CAPÍTULO 1. Introducción	19
CAPÍTULO 2. Objetivos y metodología	23
PARTE 1.	
MATERIAL ÓSEO. COMPOSICIÓN, CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN.	
CAPÍTULO 3. El material óseo	29
3.1. <i>Composición.</i>	29
3.1.1. Composición química.	29
3.1.2. Estructura.	29
3.2. <i>Características físicas.</i>	30
3.3. <i>Factores de degradación.</i>	31
3.3.1. Procesos de degradación durante el enterramiento.	31
3.3.2. Procesos de degradación post excavación.	33
CAPÍTULO 4. Marco Histórico	35
4.1. <i>Principios y recomendaciones.</i>	35
4.1.1. Criterios de reintegración.	36
4.2. <i>Parámetros de Conservación.</i>	38
4.2.1. Humedad Relativa.	39
4.2.2. Iluminación.	39
4.3. <i>Procesos de restauración en el laboratorio: revisión de procedimientos, materiales y técnicas.</i>	40
4.3.1. Limpieza.	41
4.3.2. Desalación.	42
4.3.3. Consolidación.	43
4.3.4. Adhesión.	45
4.3.5. Reconstrucción volumétrica.	46

<i>4.4. Materiales de relleno</i>	47
4.4.1. Clasificación de las masillas.	48
4.4.2. Características de los estucos, masillas y materiales de relleno.	49
4.4.3. Requisitos de las masillas.	49
<i>4.5. Masillas y materiales de relleno empleados.</i>	50

PARTE 2.

PROCESO EXPERIMENTAL.

TÉCNICA Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

CAPÍTULO 5. Elaboración de masillas	63
<i>5.1. Selección de materiales.</i>	64
5.1.1. Masillas comerciales.	64
5.1.2. Escayolas.	66
5.1.3. Cargas (Fillers).	67
5.1.4. Resinas y aglutinantes.	68
5.1.4.1. Resinas acrílicas	69
5.1.4.2. Resinas vinílicas	70
5.1.4.3. Resinas Epoxy	71
5.1.4.4. Fluorestanos	71
5.1.4.5. Otros	72
5.1.4. Disolventes.	73
5.1.5. Aditivos	74
<i>5.2. Elaboración de las probetas.</i>	75
5.2.1. Selección de masillas	75
5.2.2. Mecanización de las masillas experimentales y artesanales.	80
<i>5.3. Caracterización de las propiedades mecánicas, morfología y optimización de técnicas.</i>	82
5.3.1. Comportamiento reológico en estado fluido.	82
5.3.1.1. Resultados de los Aglutinantes.	82
5.3.1.2. Resultados Masillas 1ª fase.	84
5.3.1.3. Resultados Masillas 2ª fase.	85
5.3.2. Aplicación y secado.	86
5.3.3. Reproducción de probetas.	88
5.3.4. Tiempo de secado al tacto y total.	89
5.3.4.1. Resultados.	90
5.3.5. Tratamiento superficial.	90

CAPÍTULO 6. Envejecimiento artificial acelerado	93
6.1. <i>Envejecimiento artificial acelerado Ultravioleta.</i>	94
6.2. <i>Envejecimiento artificial acelerado termohigrométrico.</i>	94
6.3. <i>Metodología de evaluación de los tratamientos de envejecimiento artificial acelerado de la superficie de las masillas de relleno.</i>	95
6.3.1. Evaluación de los principales cambios de las propiedades morfológicas con Microscopía óptica (MO).	96
6.3.1.1. Resultados de los cambios morfológicos en los materiales tradicionales y masillas comerciales empleadas en la reintegración de materiales óseos tras la exposición a los envejecimientos artificiales acelerados simulados en el laboratorio.	97
6.3.1.2. Resultados de los cambios morfológicos en las masillas experimentales de la primera fase para la reintegración de materiales óseos tras la exposición a los envejecimientos artificiales acelerados simulados en el laboratorio.	99
6.3.1.3. Resultados de los cambios morfológicos en las masillas experimentales de la segunda fase para la reintegración de materiales óseos tras la exposición a los envejecimientos artificiales acelerados simulados en el laboratorio.	102
6.3.2. Evaluación de los cambios cromáticos de las probetas mediante Espectrofotometría visible.	105
6.3.2.1. Resultados de los cambios cromáticos e índice de amarilleo de las resinas empleadas como aglutinantes tras la exposición a la radiación UV.	108
6.3.2.2. Resultados de los cambios cromáticos de las masillas empleadas en la reintegración de materiales óseos tras la exposición a la radiación UV.	130
6.3.2.3. Resultados de los cambios cromáticos de las masillas empleadas en la reintegración de materiales óseos tras ciclos de humedad y temperatura.	171
CAPÍTULO 7. Caracterización Propiedades Físicas	173
7.1. <i>Determinación del ángulo de contacto estático.</i>	174
7.1.1. Resultados.	175
7.1.2. Resultados después de los envejecimientos artificiales acelerados.	176
7.2. <i>Absorción de agua a presión atmosférica.</i>	178

7.2.1. Resultados.	179
7.2.2. Resultados después de los envejecimientos artificiales acelerados.	187
7.3. <i>Absorción de agua por capilaridad.</i>	193
7.3.1. Resultados.	194
7.3.2. Resultados después de los envejecimientos artificiales acelerados.	203
7.4. <i>Permeabilidad al vapor de agua</i>	218
7.4.1. Resultados.	220
7.4.2. Resultados después de los envejecimientos artificiales acelerados.	224
CAPÍTULO 8. Caracterización Propiedades Mecánicas	235
8.1. <i>Durometría.</i>	236
8.1.1. Resultados.	236
8.2. <i>Resistencia a la abrasión.</i>	240
8.2.1. Resultados.	241
8.3. <i>Resistencia a la compresión.</i>	248
8.3.1. Resultados.	249
8.4. <i>Resistencia a la adhesión en estado endurecido mediante tracción directa.</i>	254
8.4.1. Resultados: comparativa entre los estucos o masillas tradicionales y las masillas experimentales primera fase	256
8.4.2. Resultados masillas experimentales segunda fase	258
CAPÍTULO 9. Caracterización Propiedades Químicas	265
9.1. <i>pH</i>	265
9.1.1. Resultados.	266
9.2. <i>Conductividad de las masillas</i>	268
9.2.1. Resultados.	269
9.3. <i>Estabilidad a los disolventes</i>	270
9.3.1. Resultados.	270
9.4. <i>Oddy Test</i>	272
9.4.1. Resultados.	273
9.5. <i>Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier FT-IR</i>	278
9.5.1. Resultados masillas tradicionales: escayola Alamo 70 y estuco de cera I76.	278

9.5.2. Resultados primera fase de las masillas.	280
9.5.3. Masillas empleadas en la restauración de materiales óseos.	283
9.5.4. Resultados segunda fase de las masillas.	284
CAPÍTULO 10. Conclusiones	287
10.1. Conclusiones 1ª fase	287
10.2. Conclusiones 2ª fase	291
Referencias Bibliográficas	299

Capítulo 1

Introducción

Los restos óseos, humanos y de fauna, aparecen con frecuencia en las excavaciones arqueológicas (Bouzas Abad & Laborde Marqueze, 2003), pueden encontrarse sin trabajar o modificados, ya que desde la prehistoria se ha utilizado el hueso como materia prima para realizar objetos utilitarios (instrumentos y utensilios, como anzuelos, puntas de flecha, cucharas...) u objetos de carácter decorativo (estatuillas, placas y relieves labrados) (Werner, 1969) pertenecientes a rituales o a actos simbólicos (Calvo Manuel, 2003). Los huesos largos se empleaban para el tallado de herramientas y objetos, debido a que contienen más parte de hueso laminar (Sease, 1994). Actualmente, se continúan empleando como material de decoración en esculturas e incrustaciones de muebles, tallado, grabado o pintado (Calvo Manuel, 2003) y en objetos de uso cotidiano (ej.: abanicos).

Los materiales óseos se caracterizan por la sensibilidad que presentan a las fluctuaciones en la humedad relativa y en la temperatura. Al tratarse de materiales higroscópicos y anisotrópicos están en continua adaptación con el medio que les rodea, por lo que pueden sufrir deformación o problemas estructurales (grietas y fisuras) tras la continua contracción y dilatación del material. El cuerno, el asta y el marfil son considerados materiales afines al mantener un comportamiento similar en alteraciones, composición y tratamientos son el cuerno, asta y marfil (Calvo Manuel, 2003).

Los tratamientos de conservación y restauración tienen como objetivos limitar los factores de alteración de los objetos y restos óseos, mediante adecuadas condiciones de humedad relativa, temperatura e iluminación, tanto en exposición como en almacenamiento, así como recuperar algunas de sus propiedades mecánicas respetando

al máximo posible, la naturaleza, la forma y la textura del material original (De La Baume, 1990).

Antes de proceder con cualquier tratamiento de conservación y restauración es de vital importancia comprender los mecanismos de alteración que han afectado al estado de conservación de los materiales arqueológicos en relación a la naturaleza del material, las características del suelo y a la influencia de los factores medioambientales de humedad, temperatura e iluminación (Cirujano Gutiérrez & Laborde Marqueze, 2001).

Los criterios de intervención en bienes culturales se han ido estipulando desde las cartas internacionales (Carta de Atenas 1931, Carta de Venecia 1964, carta Italiana del restauro 1972, Carta de la Conservación y Restauración de objetos de arte y cultura 1987, Carta internacional para la gestión del patrimonio arqueológico 1990 ...), no obstante su contenido es adaptable a las necesidades del objeto o bien cultural, por ejemplo, aunque prevalezca el principio de mínima intervención, y particularmente en materiales óseos arqueológicos no sea habitual la reintegración volumétrica de los faltantes, si el conjunto de fragmentos presenta problemas de estabilidad estructural, se realiza la restitución de faltantes siempre que no se produzca falsificación o que puedan generar problemas de medición (entre otros aspectos). Lo mismo ocurre a la hora de seleccionar consolidantes, adhesivos y masillas de relleno, éstos deben ser materiales reversibles en la medida de lo posible, inocuos y estables en el tiempo, pero se conoce que la mayoría de las resinas que aplicamos como adhesivos o consolidantes ni son tan reversibles, ni estables. Por ejemplo, las resinas acrílicas en emulsión tienen tendencia a cambiar químicamente (*cross-linking*) en el tiempo, se vuelven insolubles, como consecuencia del empleo de aditivos, emulsificantes y estabilizadores para mantener la resina en suspensión (Horie, 1987; Sease, 1994) o el nitrato de celulosa, que sí que presenta una gran reversibilidad como adhesivo, pero tiende a volverse un material amarillento, frágil y quebradizo en escamas (Johnson, 1994).

Los materiales de relleno que se han empleado para la reconstrucción de faltantes o lagunas también son susceptibles al envejecimiento natural, las resinas amarillean, los pigmentos inestables viran de color, y otras como las escayolas tienen el inconveniente de que transmiten humedad y calor al fraguar (Laborde Marqueze, 1986).

Bajo la premisa de que toda intervención debe ser mínima, con materiales reversibles y con productos previamente testados (Cirujano Gutiérrez & Laborde Marqueze, 2001), en esta investigación hemos considerado prioritario tratar de conocer algunas de las propiedades que tienen las masillas de relleno o estucos que se han aplicado habitualmente, para ello se han sometido a diferentes tratamientos de envejecimiento o deterioro artificial acelerado simulado en el laboratorio, con el propósito de aportar información de sus propiedades y características antes de emplearlas para la

conservación y restauración de bienes culturales, principalmente en la reconstrucción volumétrica de material óseo arqueológico.

Como antecedente e inicio de la tesis doctoral se realizó el Trabajo Final de Máster “Estudio del comportamiento físico-mecánico de las masillas experimentales destinadas a la reintegración volumétrica de material óseo arqueológico”, investigación que dio lugar a la masilla *Bonestuc*, registrada en la Oficina Española de Patentes y Marcas, Estuco para la reconstrucción y restauración de materiales óseos (Carrascosa Moliner & Linares Soriano, 2014).



Imagen 1.1. Ejemplos de material óseo trabajado. Izquierda: vitrina en exposición del *Museu de Prehistòria de València*. Derecha: Abanico de hueso.

Capítulo 2

Objetivos y metodología

La reconstrucción volumétrica de las lagunas se realiza principalmente como refuerzo cuando las piezas no presentan una estabilidad estructural después del proceso de consolidación y adhesión de fragmentos. El principal problema a la hora de abordar la reintegración no sólo se limita a la decisión de proceder a su reconstrucción, sino también a la elección del material (Pasies Oviedo & Carrascosa Moliner, 2002). De hecho, las reconstrucciones suponen dos inconvenientes: la adición de materiales ajenos producidos por la industria que mantienen un comportamiento completamente diferente al material original ante su envejecimiento natural y el desconocimiento de su composición y comportamiento con materiales diferentes para los que fueron fabricados.

A lo largo de los años, y como consecuencia de un envejecimiento natural, se puede observar como muchos pigmentos y resinas que en su día se consideraron idóneos han virado de color y/o las resinas amarillean por oxidación, también se han producido fisuras y separaciones entre los materiales de relleno y la zona de contacto con el material original. Esto se produce como consecuencia de la aplicación de materiales que no son estables químicamente en un corto periodo de tiempo o compatibles con las piezas reintegradas. Por ejemplo, podemos decir que se han aplicado materiales de relleno que habitualmente se emplean en cerámicas, pero no mantienen el mismo comportamiento los materiales cerámicos que los restos óseos ante las fluctuaciones climáticas de humedad relativa y temperatura, ya que en el material óseo se producen

cambios estructurales que pueden provocar separaciones y fisuras entre el material original y la masilla de relleno, lo que no implica que no sean materiales idóneos para la reconstrucción de lagunas en materiales cerámicos.

Después de encontrar referenciadas, en diferentes publicaciones, una amplia gama de masillas de relleno (ver capítulo 4), se ha decidido testar mediante diferentes ensayos normalizados una serie de probetas de los materiales de reintegración más empleados y de nuevas masillas propuestas (descritas como experimentales) con el objeto de verificar la idoneidad de las diferentes masillas y aportar información objetiva de posibles consecuencias en futuras intervenciones antes de su aplicación en el material original.

En un primer estudio¹ se comprobó la hipótesis de la posibilidad de utilizar el polímero acrílico ParaloidTM B-72 disuelto en acetona como aglutinante en la preparación artesanal de una masilla destinada a la reintegración de materiales orgánicos sensibles a la humedad, como alternativa a las escayolas, estucos de cera y masillas epoxídicas que se emplean para estos fines, ya que no mantienen una buena estabilidad y compatibilidad con el material original.

Tras los primeros resultados, se decide profundizar en el comportamiento de la resina acrílica (metil-metacrilato) ParaloidTM B-72 como aglutinante de Hebodur y Microesferas de vidrio como material de carga², para mejorar las propiedades de la masilla. Estas modificaciones se centraron en la concentración de la resina, disolvente de la disolución y parte del material de carga (Parte experimental 1).

Con todo ello, los objetivos del trabajo de investigación se resumen en:

1. Verificar la hipótesis de la utilización del polímeros acrílicos, vinílicos y fluorestanos empleados en el campo de la restauración, como aglutinantes en la preparación de masillas artesanales, a partir de dosificaciones adecuadas para la utilización de la resinas. Las pruebas se realizan con resinas acrílicas ParaloidTM B-72, ParaloidTM B-44, Elvacite[®] 2044 y Acril[®] 33; resinas vinílicas K60 y Mowital[®] B60HH; y con fluorestanos Fluoline ST y Fluoline A (ex Fluormet A).

¹ Estudio del Comportamiento físico-mecánico de las masillas experimentales destinadas a la reintegración volumétrica de material óseo arqueológico. Trabajo final de Máster

² Materiales que componen el estuco empleado exclusivamente en la asignatura “Proyectos II Conservación y Restauración de materiales Óseos y Paleontológicos” de la Licenciatura en Bellas artes durante el curso 2008-09 impartido por la Profesora titular Dra. M^º Begoña Carrascosa Moliner del Dpto. de Conservación y Restauración de Bienes Culturales.

2. Mejorar las propiedades de las masillas sustituyendo las microesferas de vidrio por microesferas huecas de vidrio. Con el objeto de minimizar la contracción durante el proceso de secado y reducir la masa de la masilla convirtiéndolo en un material más ligero que el original.
3. Mejorar la estabilidad de las cargas sustituyendo la parte de Hebodür por caolín, talco y carbonato cálcico.
4. Disminuir la parte de la toxicidad del producto, sustituyendo parte del disolvente (Acetona) por otro de inferior toxicidad (Etil Acetato, Butil Acetato, Dowanol PM y Alcohol Etilico).
5. Realizar ensayos físicos, mecánicos y químicos para determinar las propiedades de las masillas tradicionales, comerciales y experimentales empleadas para la reintegración de materiales óseos.
6. Evaluar la resistencia de las masillas seleccionadas tras tratamientos de envejecimiento o deterioro artificial acelerado ultravioleta y termohigrométrico.
7. Conseguir masillas de relleno idóneas para obras sensibles a la humedad, como alternativa a las empeladas hasta el momento. Para ello deberán cumplir con los siguientes requisitos:
 - a. Permanecer estables a las fluctuaciones medioambientales.
 - b. Presentar buenas características de flexibilidad para adaptarse a las posibles variaciones dimensionales del material óseo.
 - c. Presentar una buena fuerza cohesiva (compacta, que no agriete y se desprenda) y adhesiva (evitar agrietamiento y desprendimiento del original)
8. Generar una futura base de datos que aporte información para seleccionar que materiales son más idóneos dependiendo del estado de degradación y la tipología del fragmento óseo.
9. La utilización de estos resultados como precedentes para su aplicación en otros materiales arqueológicos.

En el desarrollo de la investigación se ha llevado a cabo una metodología experimental adaptando diferentes normativas a la necesidad del material, ya que la mayoría de protocolos y ensayos normalizados están diseñados para ensayos de pinturas y barnices, morteros de albañilería y piedra natural.

El trabajo se ha dividido en dos partes, la Parte 1 “Material Óseo. Composición, conservación y restauración” donde se incluyen los capítulos 3 y 4. En el Capítulo 3 se ha desarrollado una breve introducción al comportamiento del material óseo: su composición, características, factores de alteración y procesos de deterioro, así como los parámetros de conservación y restauración en el laboratorio, con objeto de comprender y exponer los mecanismos de deterioro y su influencia en el estado de conservación del material. En el Capítulo 4 se han expuesto los criterios de

restauración, parámetros de conservación y tratamientos de restauración, en el cual se ha realizado una revisión de los materiales más empleados en todas las fases de restauración de material óseo arqueológico, haciendo especial atención en los materiales de relleno empleados en la reintegración de las lagunas y los requisitos que deberían cumplir para que cumplan con su función de refuerzo estructural.

En la parte 2 “Proceso experimental. Técnicas y métodos de caracterización” se incluyen desde el Capítulo 5 al 9. En esta parte se han desarrollado tanto el proceso de mecanización y dosificación como la caracterización de las propiedades físico-mecánicas y químicas de las masillas seleccionadas, para su evaluación después de los tratamientos de envejecimiento o deterioro artificial acelerado en el laboratorio.

PARTE 1.
MATERIAL ÓSEO.
COMPOSICIÓN, CONSERVACIÓN
Y RESTAURACIÓN.

Capítulo 3

El material óseo

3.1. Composición.

3.1.1. Composición química.

El material óseo es un material orgánico de naturaleza mixta, compuesto por una parte mineral y otra orgánica, con un promedio aproximado de un 30% de matriz orgánica llamada oseína (un complejo proteico-mucopolisacarido de colágeno y glicoproteínas), y un 70% de matriz inorgánica bajo forma de hidroxapatita de calcio compuesto por fosfato cálcico, carbonato cálcico y fluoruro cálcico (Canzi & MInozzi, 2005; Padilla Cano, 2015). Las fibras colágenas le proporcionan flexibilidad y resistencia a la tensión, mientras que las sales minerales le confieren dureza, rigidez y resistencia a la compresión (López Mata, 2003). Estos componentes se combinan para formar diferentes tipos de estructura ósea, dependiendo de la parte o función del hueso (Sease, 1994).

3.1.2. Estructura.

La superficie del hueso se caracteriza por lagunas o huecos característicos y grano grueso. Macroscópicamente, el tejido óseo se subdivide en tejido óseo compacto y esponjoso (Laborde Marqueze, 1986; Canzi & MInozzi, 2005). El tejido óseo esponjoso o trabecular, está compuesto de grandes espacios irregulares que crean la apariencia esponjosa que a su vez rodea una cavidad medular central (Sease, 1994), el

cual comprende gran parte del interior de los huesos y se localiza en las extremidades de los huesos largos y en la parte profunda de los huesos planos, cortos y alargados (Laborde Marqueze, 1986), mientras que la parte exterior está compuesta por un tejido compacto o cortical, llamado hueso laminar o haversiano, de gran valor mecánico. Aunque aparentemente el tejido compacto parezca sólido, contiene diminutos canales para el paso de los vasos sanguíneos y los nervios (Sease, 1994), y su disposición, al igual que el tejido esponjoso, depende del tipo de hueso. Los huesos se clasifican por su forma en largos, cortos, planos e irregulares, independientemente del tamaño (Padilla Cano, 2015).

3.2. Características físicas.

El material óseo se caracteriza por ser higroscópico, anisotrópico y poroso. Debido a la higroscopicidad, tiene la capacidad de retener o ceder agua a la atmósfera, dependiendo de las circunstancias ambientales para adaptarse a la humedad relativa del medio en el que esta, además al ser anisotrópicos, pueden sufrir deformación direccional, contrayéndose o expandiéndose, de forma diferente en cada uno de sus tres ejes (longitudinal, axial y transversal) (Cantos Martínez, 1993; Grant, 2002; López Mata, 2003).

La porosidad del material óseo puede influir en que varíe su tonalidad natural (blanco – amarillo) al teñirse del color del sedimento, por la acción de microorganismos y por permanecer en contacto con productos de corrosión del hierro o el cobre (Laborde Marqueze, 1986; Porto Tenreiro, 2000; López Mata, 2003), tiñéndose de rojo por el óxido de hierro o azul verdoso por el carbonato de cobre (De La Baume, 1990).

Estas propiedades son determinantes en las alteraciones que los factores ambientales producen en los huesos arqueológicos. Los cuales experimentan un deterioro físico, químico y biológico, en el que influyen tanto sus propiedades intrínsecas (estructura y tipo de hueso), como los factores extrínsecos: desde la vida útil del objeto (tratamiento y uso antes del enterramiento) en el caso de objetos manufacturados, así como rituales de enterramiento, las condiciones del suelo y medio ambiente en las que fueron expuestos durante el entierro (Koob, 1984; Sease, 1994), el momento de descubrimiento y excavación, su estudio y manipulación, aplicación de procesos de restauración, hasta las condiciones de embalaje, almacenamiento (Gallardo Parrodi, 2001) y exposición.

3.3. Factores de degradación.

3.3.1. Procesos de degradación durante el enterramiento.

Como se ha dicho anteriormente, el tipo de suelo y clima donde han permanecido los restos enterrados influyen más en el estado de conservación, que la edad cronológica del material óseo (Brothwell, 1987). Como consecuencia a que durante el periodo de enterramiento los vestigios óseos pueden sufrir transformaciones físicas, tales como deformaciones o fracturas debido a los movimientos y presiones ejercidas por el terreno; grietas y fracturas como consecuencia del crecimiento de plantas y raíces (Porto Tenreiro, 2000; López Mata, 2003) y descomposición de los componentes, dependiendo de la acidez o alcalinidad de los suelos.

Según Florian (1987) “durante la mineralización ósea, los fosfatos de calcio son gradualmente remplazados por carbonatos de calcio lo que aumenta la porosidad del tejido” (De La Baume, 1990) y “se diferencia de la fosilización de los tejidos óseos porque no hay cambio de la estructura microscópica ni en el peso del objeto” (De La Baume, 1990).

En algunas circunstancias pueden producirse procesos de fosilización. La fosilización se produce durante el proceso de mineralización al remplazar la fracción orgánica del material óseo (oseína) por sílice y sales minerales (Cronyn, 1990; Hamilton, 1998). El proceso de fosilización más frecuente es el de carbonatación (Porto Tenreiro, 2000).

Si no se completa el proceso de fosilización se denomina material sub-fósil, los cuales mantienen cambios físicos análogos a los restos óseos arqueológicos.

A continuación se detalla la influencia del sedimento, tanto sus propiedades físicas: el tamaño de partícula la densidad, el grado de compactibilidad, la porosidad, la permeabilidad, el grado de aeración y el color; como sus propiedades químicas: el oxígeno, el agua, pH, la humedad y temperatura.

- Tamaño del grano de la roca (influye en las rupturas y presiones ejercidas en el hueso):
 - o Los granos de gran tamaño conservan en buen estado los huesos de gran tamaño, pero destruyen los materiales finos y frágiles, por el contrario, una gran compactación del sedimento destruye las piezas grandes, conservando las pequeñas y las planas (López Mata, 2003). Otra alteración mecánica que produce la matriz en la superficie del hueso es el desgaste por abrasión (Gallardo Parrodi, 2001).

- Textura del suelo:
 - o La textura del suelo también es muy importante, ya que los suelos arenosos son más aeróbicos que los arcillosos; y a menor presencia de

- oxígeno mayor facilidad de conservación del material (Laborde Marqueze, 1986; López Mata, 2003).
- pH del suelo:
 - En los suelos ácidos, el material óseo pierde rigidez, volviéndolos flexibles y elásticos, al disolver la fracción mineral (Sease, 1994; Porto Tenreiro, 2000; López Mata, 2003) hidrolizando el calcio y el fosfato del componente inorgánico y conservando solamente las fibras de colágeno (Gallardo Parrodi, 2001; García Fortes & Flos Travieso, 2008).
 - Los suelos ligeramente alcalinos o neutros facilitan la conservación del material óseo en buen estado (Brothwell, 1987; Sease, 1994; López Mata, 2003; Canzi & MInozzi, 2005).
 - Los suelos extremadamente alcalinos atacan los componentes orgánicos del hueso volviéndolos frágiles y quebradizos (Cronyn, 1990; Sease, 1994), los grupos OH (hidroxilo) pueden sustituir los fosfatos de la hidroxioapatita, formando hidróxido de calcio, que al oxidar, puede transformarse en carbonato cálcico (García Fortes & Flos Travieso, 2008).
 - Humedad:
 - Los suelos húmedos descomponen la porción orgánica del hueso debido a la hidrólisis de la oseína y favorecen el desarrollo de microorganismos (Porto Tenreiro, 2000; López Mata, 2003).
 - Los suelos con humedad baja conservan mejor el material, pero si son extremadamente secos pueden llegar a aparecer grietas y fisuras (López Mata, 2003) por deshidratación.
 - En ambientes salinos, debido a la porosidad del material, los restos óseos pueden absorber las sales solubles que cristalizan en cambios de humedad relativa por secado rápido (López Mata, 2003).
 - Temperatura:

La coloración del hueso también puede verse alterada por degradaciones térmicas, tanto por voluntad estética como accidentalmente en incendios (De La Baume, 1990). Según Baer (1971) se puede distinguir por su coloración la temperatura de calcinación a la que han permanecido, cogiendo como referencia los diferentes colores que presenta el marfil en función de la temperatura de calcinación (De La Baume, 1990):

 - 204 °C: amarillo.
 - 260 °C: marrón.
 - 216 °C: marrón oscuro.
 - 593 °C: negro.
 - 649 °C: gris-azul marino.
 - 760 °C: gris-azul claro.
 - 816 °C: blanco.

3.3.2. *Procesos de degradación post excavación.*

Los restos osteológicos, dentro del grupo de materiales orgánicos, se adaptan a las condiciones climáticas del medio en el que se encuentran hasta alcanzar la estabilidad, por lo que al desenterrarlos se produce una ruptura del microclima subterráneo, acelerando el proceso de deterioro como consecuencia de la incidencia de los factores climáticos externos (variaciones en la humedad relativa, temperatura e iluminación). Por ello, los cambios y fluctuaciones de la humedad relativa del ambiente producen cambios en el contenido de humedad en equilibrio³ (EMC) al verse en la necesidad de readaptarse a las nuevas condiciones hasta llegar a mantener el equilibrio con el medio que les rodea.

Estos factores externos influyen en los materiales de naturaleza orgánica produciendo cambios físicos, reacciones químicas y ataques biológicos:

- La humedad relativa (HR): como se ha dicho anteriormente son materiales higroscópicos y anisotrópicos, por lo que cuando absorben humedad aumentan de volumen y se encogen a pasar a un ambiente más seco, esta fatiga constante en las fluctuaciones, variaciones en el EMC, dan lugar a cambios dimensionales de los materiales, que pueden producir daños físicos, tales como fisuras, grietas, roturas e incluso la desintegración del material (López Mata, 2003), así como laminación y exfoliación (Cronyn, 1990). Estas fisuras comienzan en el momento en que la tensión del material sobrepasa el límite de resistencia (Laborde Marqueze, 1986; Bouzas Abad & Laborde Marqueze, 2003).

Los cambios de humedad y temperatura pueden provocar la aparición de eflorescencias salinas (sulfato de calcio, el cloruro de sodio y el nitrato de sodio), si éstas estaban disueltas en la matriz o sedimento, ya que han penetrado debido a la porosidad del material y pueden llegar a cristalizar y aflorar como consecuencia de la evaporación del agua, generando microfisuras y favoreciendo la descohesión del material (Gallardo Parrodi, 2001).

En cambio, los niveles altos de humedad (en combinación con la presencia de oxígeno) favorecen la presencia de microorganismos.

- La temperatura (°C): va ligada a las fluctuaciones de humedad relativa, por lo general cuando aumenta la temperatura disminuye la humedad relativa y viceversa, por lo que actúa en combinación con la humedad relativa en la

³ Contenido de humedad en equilibrio “EMC” (Equilibrium Moisture Content): es el contenido de humedad en el que el material higroscópico ni pierde ni gana humedad procedente de la atmósfera circundante a los niveles dados de temperatura y de humedad relativa.

contracción y dilatación del material (Gallardo Parrodi, 2001). Si se someten a temperaturas altas, como consecuencia los huesos se vuelven más frágiles, llegando a fracturarse, contraerse y deformarse (Sease, 1994). Por otra parte, las altas temperaturas (a partir de los 20-30°C) favorecen el crecimiento de microorganismos y aceleran las reacciones químicas (López Mata, 2003).

En casos más extremos en los que se alcanzan temperaturas muy altas o se producen alteraciones por fuego, se originan cambios de color y fracturas debido a la pérdida repentina del componente orgánico (Gallardo Parrodi, 2001).

- La Iluminación: es otro factor muy influyente en la conservación, favorece la alteración del material de forma indirecta provocando un aumento de la temperatura y variaciones en la humedad relativa. Los materiales óseos son muy sensibles a la luz solar, debido a que una larga exposición favorece el aumento de fragilidad, produciendo descamación, fisuras y grietas, además de favorecer a la pérdida de su coloración natural (Plenderleith, 1967; López Mata, 2003; Padilla Cano, 2015).

Capítulo 4

Marco Histórico

4.1. Principios y recomendaciones.

La carta internacional para la Gestión del Patrimonio Arqueológico de 1990, adoptada por el ICOMOS, engloba como patrimonio arqueológico “todas las huellas de la existencia del hombre y se refiere a los lugares donde se ha practicado cualquier tipo de actividad humana, a las estructuras y los vestigios abandonados de cualquier índole, tanto en superficie, como enterrados o bajo las aguas, así como al material relacionado con los mismos.

Los tratamientos de conservación y restauración de materiales óseos son prácticas constantes que se aplican desde la exhumación hasta la musealización de los mismos. Todas las actuaciones deben ser realizadas bajo el criterio de mínima intervención conforme se estipula en el Decálogo de la Restauración (ECCO,1993; ICOM, 1984, Ministerio de cultura 2007), en el cual se especifican los criterios de intervención en Bienes Muebles. El principio de mínima intervención rechaza cualquier tratamiento demasiado intervencionista que pueda agredir a la integridad del objeto. En efecto la medida más urgente es la “conservación preventiva” como medida de estabilización controlando los niveles de humedad relativa, temperatura e iluminación (Porto Tenreiro, 2000).

Los criterios de restauración son pautas de actuación marcadas en reuniones y congresos internacionales, realizados por la UNESCO (entre otros) con el objetivo de salvaguardar la integridad del valor cultural de los objetos.

Las intervenciones de restauración van en función de la finalidad o interés científico, las más habituales son limpieza, consolidación y montaje de fragmentos, dejando en última estancia la reintegración de faltantes. Los tratamientos de restauración y adición de materiales deberían de realizarse restringen para asegurar así la integridad del material original(en la medida de lo posible) y la realización de futuros estudios a escala microscópica y análisis químicos, los cuales requieren de la limitación de tratamientos de limpieza o de consolidación debido a que puedan afectar a la calidad de información (Johnson, 1994; López-Polín, et al., 2008).

4.1.1. Criterios de reintegración.

La reintegración viene definida como “acción y efecto de reintegrar o restituir una parte perdida. Técnica de restauración que permite integrar estéticamente una obra complementando sus pérdidas, ya sean de soporte, de decoración o de policromía” (Calvo Manuel, 2003), mediante la cual se pretende recuperar su continuidad estructural, respetando en lo posible su naturaleza, forma y textura, facilitando la comprensión global de la pieza.

La reconstrucción volumétrica o reintegración formal (Lastras Pérez, 2007) es un tema polémico. Los principios fundamentales de reversibilidad y reconocimiento surgen formalmente a partir de la carta de Atenas de 1931, en el apartado 4 resalta que “cuando las condiciones lo permitan, es recomendable volver a su puesto aquellos elementos originales encontrados (*anastylosis*); y los materiales nuevos necesarios para este fin deberían ser siempre reconocibles”. Posteriormente en los artículos 12, 13 y 15 de la Carta de Venecia de 1964 se detalla más extensamente, como se puede observar:

- Art 12: Los elementos destinados a remplazar las partes que falten deben reintegrarse armoniosamente en el conjunto, pero distinguiéndose a su vez de las partes originales, a fin de que la restauración no falsifique el monumento, tanto en su aspecto artístico como histórico.
- Art 13: Las adiciones no pueden ser toleradas si no respetan todas las partes que afectan al edificio, su ambiente tradicional, el equilibrio de su conjunto y sus relaciones con el ambiente circundante.
- Art 15: deberá excluirse a priori cualquier trabajo de reconstrucción, considerando aceptable tan sólo la anastylosis (*anastylosis*) o recomposición de las partes existentes, pero desmembradas. Los elementos de integración deberán ser siempre reconocibles y representan el mínimo necesario para asegurar las condiciones de conservación del monumento y restablecer la continuidad de sus formas.

Ambas cartas van dirigidas a la conservación de monumentos artísticos e históricos, y no es hasta la elaboración de la Carta del Restauro de 1972 dónde se establecen las normas de restauración incluyendo en el artículo 1 como objeto de salvaguarda y restauración “todas las obras de arte de todas las épocas, en la acepción más amplia,

que va desde los monumentos arquitectónicos a los de pintura y escultura, aunque sean fragmentos, y desde el hallazgo paleolítico a las expresiones figurativas de las culturas populares y del arte contemporáneo.”; y en el artículo 3 “ los restos antiguos hallados en el curso de investigaciones terrestres y subacuáticas”.

Las prohibiciones y permisos en las restauraciones vienen referenciados en los artículos 6 y 7:

- Artículo 6: se prohíbe:
 - o Complementos estilísticos o analógicos, incluso en formas simplificadas y aunque existan documentos gráficos o plásticos que puedan indicar cuál hubiera sido el estado o el aspecto de la obra completa. ...
- Artículo 7: se admiten:
 - o Añadidos de partes en función estética o reintegraciones de pequeñas partes históricamente verificadas, llevadas a cabo según los casos o determinando de forma clara la periferia de las integraciones o bien adoptando material diferenciado aunque acorde, claramente distinguible a simple vista, en particular en los puntos de encuentro con las partes antiguas. ...
 - o Anastilosis documentada con seguridad, recomposición de obras fragmentadas, sistematización de obras lagunosas, reconstruyendo los intersticios de poca entidad con técnica claramente diferenciable a simple vista o con zonas neutras colocadas en un nivel diferente al de las partes originales ... no integrando nunca *ex novo* zonas figuradas o insertando elementos determinantes para la figuratividad de la obra.
 - o Modificaciones y nuevas inserciones con fines estéticos y de conservación de la estructura interna o de sustento o soporte, a condición de que, una vez finalizadas las operaciones, su aspecto no resulte alterado ni en el cromatismo ni en la materia visible en la superficie. ...

Por último, en el artículo 8 ya queda patente que “toda intervención sobre la obra... debe realizarse de tal forma y con tales técnicas y materiales que puedan dar la seguridad que en el futuro sean posibles nuevas intervenciones de salvaguardia o restauración. ...”

Del mismo modo, en lo referente a las reintegraciones, el Decálogo de la Restauración (Cultura, 2007) establece que “sólo se recurrirá a la reintegración cuando sea necesaria para la estabilidad de la obra... respetando la estructura, fisonomía y estética del objeto con las naturales adiciones del tiempo”. ... “En cuanto a soportes y estructuras, en

ocasiones es preciso efectuar consolidaciones o reintegraciones por problemas de estabilidad de la obra o de su función. Dependiendo de la amplitud de la laguna a reintegrar y de las características de la misma, se utilizarán materiales similares a los originales o bien materiales sintéticos.”... “Toda reintegración debe ceñirse exclusivamente a los límites de la laguna, se llevará a cabo con materiales inocuos y reversibles, claramente discernibles del original y a simple vista, a una distancia prudente, dejando especialmente reconocible la reintegración en las zonas adyacentes al original”.

Actualmente la reintegración o reconstrucción volumétrica de faltantes en materiales óseos es poco frecuente, debido a que es un tratamiento objetivo y que oculta información de corte transversal del ejemplar original (White & Folkens, 2005), por lo que su realización se limita únicamente a ejemplares que presentan problemas de estabilidad estructural, con objeto de devolver la resistencia mecánica. Otros factores que también influyen en la decisión de reintegrar son el fin, el uso, la futura ubicación de la pieza, el tamaño de la laguna, la textura y el color del original y la distancia de observación del espectador (Baeza Chico, Menéndez, & Rodrigo, 2009).

4.2. Parámetros de Conservación.

Como se ha explicado en el apartado anterior, podemos observar que los materiales orgánicos son altamente vulnerables al deterioro y que debido a sus características presentan una alta sensibilidad a las fluctuaciones de humedad relativa y temperatura, esto sucede tanto durante el enterramiento, tras la exhumación, como en su posterior conservación (en exposición o almacenamiento), al permanecer en continua adaptación mediante intercambios de humedad con el medio que les rodea. Resumiendo, podemos decir que su pervivencia, alteración y deterioro dependen de la relación dinámica que se establece en el medio en el que se encuentra el objeto y sus elementos constitutivos, así como de los materiales empleados en su restauración. El deterioro que sufren los materiales es un proceso continuo y natural que no podemos eliminar, pero sí ralentizar mediante tratamientos de conservación preventiva y restauración.

De acuerdo con el criterio de mínima intervención y debido a los factores de alteración, hoy en día se considera la “estabilidad pasiva” (Cronyn, 1990) o conservación preventiva como la mejor opción para estabilizar dimensionalmente mediante control de la humedad relativa (HR) ambiental.

La luz, las variaciones de temperatura y HR, así como la acción combinada entre ellas, son factores que afectan tanto a la estabilidad del material como a los productos empleados en su intervención. Los primeros estudios y recomendaciones sobre parámetros de conservación se realizan a partir de 1960, generalizando como referencias óptimas el 50 ± 5 % HR $18 \pm 2^\circ\text{C}$ (Herráez & Lorite, 1999).

Stefan Michaslki (CCI⁴) y Marion Meclenburg (Smithsonian) estudian y revisan las directrices para el control del clima en museos y archivos con el objeto de que con la tecnología disponible los museos puedan proteger adecuadamente sus colecciones y reducción de gastos, marcando una zona segura del 40-70 % HR (1997), considerando de igual importancia las oscilaciones entre día-noche como las estacionales.

4.2.1. Humedad Relativa.

Los parámetros de humedad relativa tolerables se sitúan entre un 45-65 % (55±5 %) para los materiales orgánicos (papel, pergamino, tejidos, hueso, marfil, madera y madera policromada). El mínimo del 45% HR se establece por la respuesta de los materiales orgánicos higroscópicos ante las oscilaciones de la humedad relativa del aire y un máximo del 65% HR por el favorecimiento de la proliferación de microorganismos (Calvo Manuel, 2003).

Las fluctuaciones en la humedad relativa tanto en las vitrinas como en los almacenes pueden provocar las mismas alteraciones que ocasionan durante los procesos de excavación (ver apartado 3.3.2); éstas producen cambios dimensionales en la estructura física originando grietas y fisuras, además de favorecer la cristalización de las sales solubles, las cuales generan tensión en las paredes de las estructuras celulares (De La Baume, 1990) favoreciendo a la disgregación del material.

Una gran disminución en la humedad relativa (vinculado a menudo al aumento de la temperatura) daría lugar a la deshidratación de los objetos o restos arqueológicos. En este caso, Aparecen microfisuras que se pueden convertir en fisuras, las fisuras en grietas y las grietas en fracturas (Padilla Cano, 2015). En cambio, un rango entre el 70-100% HR produce el crecimiento fúngico (Ferrer Rogríguez & Páez Costa, 2008).

4.2.2. Iluminación.

Los agentes de deterioro relacionados con la iluminación son los efectos fotoquímico y térmico (Herráez & Lorite, 1999).

Los efectos térmicos son producidos por la radiación Infrarroja (IR), radiación por encima de los 760 nm de longitud de onda (Calvo, 2003), vinculada a las variaciones en la humedad relativa. La temperatura determina el grado y velocidad de las reacciones químicas y en muchos casos potencian el biodeterioro (Ferrer Rogríguez & Páez Costa, 2008).

El efecto fotoquímico, producido por la radiación ultravioleta (U.V.), es acumulativo (Ley de reciprocidad) y depende de la irradiancia, el tiempo de exposición, la distribución espectral de la fuente de luz y la naturaleza del objeto iluminado (Herráez & Lorite, 1999). La radiación ultravioleta (UV) es la radiación cuya longitud de onda

⁴ Canadian Conservation Institute.

es inferior a los 400 nm, y es la causante de ocasionar reacciones químicas en los materiales más inestables, principalmente en las sustancias orgánicas, colorantes y algunos pigmentos (Calvo Manuel, 2003). La radiación U.V. afecta tanto al material óseo, al volverlos quebradizos y blanquecinos, como a los adhesivos, consolidantes y materiales empleados en las reintegraciones empleados en la restauración.

Actualmente no existe un consenso en la iluminación para los objetos de alta sensibilidad, la *Chartered Institution of Building Services Engineers* (CIBSE) recomienda 150.000 lux.hora/año, mientras que la *Illuminating Engineering Society of North America* (INESA) reduce este valor a 54.000 lux.hora/año, no obstante en lo tocante a la radiación ultravioleta emitida es frecuente encontrar la limitación en 75 $\mu\text{w}/\text{lúmen}$ (Herráez & Lorite, 1999).

Los niveles recomendados de referencia por Stolow (1987) (Domenech Carbó, 2013), según la resistencia de los materiales se cifran en:

- Materiales resistentes a la luz (piedra, cerámica, metales...): 200 máx. lx.
- Materiales moderadamente sensibles a la luz (pintura al óleo y temple, lacas, madera, muebles, cuerno, hueso, marfil coloreado, fotografía en blanco y negro): 100-200 lx.
- Materiales muy sensibles a la acción de la luz (textiles, acuarelas, pasteles, papeles pintados, pergaminos, materiales teñidos, pigmentos de origen animal o vegetal, grabados en color, colecciones de ciencias naturales, gouaches, cueros...): 50-100 lx.

4.3. Procesos de restauración en el laboratorio: revisión de procedimientos, materiales y técnicas.

La metodología de trabajo *in situ* (limpieza, consolidación, refuerzo, levantamiento, y transporte) se complementa con los trabajos que se realizan en el laboratorio (Laborde Marqueze, 1986). Una vez realizado tanto el diagnóstico de estado de conservación, la documentación gráfica, análisis (mapas de daños, ubicación, fotografías generales y de detalle, extracción de muestras...) como la propuesta de intervención, se procede a la restauración del material. Las actuaciones más comunes dentro del laboratorio para estabilizar los objetos son: limpieza, desalación, secado, consolidación, adhesión de fragmentos y reconstrucción volumétrica.

Generalmente los objetos llegan al laboratorio de conservación despejados de sedimentos, a menos que se hayan extraído en bloque. El principal procedimiento es identificar que tratamientos se han realizado *in situ* y qué tipo de adhesivos y consolidantes se han aplicado para realizar las extracciones. En muchos casos si los restos aparecen húmedos se les ha aplicado Acri[®] 33 y Primal[®] AC 33, mientras que si están secos la resina más habitual es el Paraloid[™] B72 disuelto en acetona, debido a que el Paraloid[™] B72 en presencia de humedad se pasma y aparecen velos

blanquecinos. Ambos se suelen aplicar en concentraciones bajas para preconsolidaciones o en concentraciones medias para realizar engasados, aunque lo ideal sería extraerlos en bloque con parte del sedimento sin añadir resinas de ningún tipo.

Después de la extracción, si los huesos presentan humedad, habría que realizar un secado controlado y lento, con objeto de evitar provocar tensiones por una rápida pérdida de la humedad, progresivamente de 5 en 5 % (De La Baume, 1990), recomendando no bajar del 45% de humedad relativa (Botfeldt & Richter, 1998; López Mata, 2003). Para reducir la humedad se desaconseja tanto las fuentes de calor directa como el sol (debido a la fotodegradación producida por la radiación UV) o calor inducido por estufa, secador, etc., como el empleo de disolventes muy volátiles (acetona, éter) o gel de sílice (López Mata, 2003).

4.3.1. Limpieza.

Las metodologías y materiales empleados en la limpieza de los materiales óseos arqueológicos se han ido adaptando a los nuevos criterios en función de los resultados obtenidos en tratamientos anteriores, ensayo y error. Los procesos de limpieza van tanto en función del tipo de concreción como en el grado de agresividad, de menos a más, en la siguiente secuencia: mecánica – física - química.

Los métodos propuestos en diferentes publicaciones manuales coinciden en empezar por una primera limpieza mecánica en seco con cepillos, brochas suaves, espátulas de madera o plástico para eliminar los depósitos terrosos evitando el empleo de metales para evitar ralladuras (Sease, 1994; López Mata, 2003) que puedan producir confusión con marcas producidas por animales o herramientas.

Debido las características higroscópicas y aniso-trópicas del material óseo, no deberían sumergirse en agua para su lavado (Sease, 1994; López Mata, 2003), sin embargo se puede agilizar la limpieza realizando un lavado controlado con hisopos de algodón empapados con agua destilada y alcohol (Sease, 1994; López Mata, 2003) empleando la menor cantidad de agua posible.

El uso de detergentes tampoco es muy recomendado, al igual que los consolidantes, pueden dejar restos que invaliden análisis químicos en futuras investigaciones. (Sease, 1994; Grant, 2002). Sin embargo, puntualmente se han realizado limpiezas en húmedo con Desogen al 7% en White Spirit, con un posterior aclarado con White Spirit y finalizando con un secado a oreo (García-Galán Ruiz, 2005)

Para la eliminación de concreciones fuertes, también se ha recurrido al empleo de micropercutores como los tornos de dentista a baja potencia, lápiz ultrasonidos, cinceles y vibroincisores (López-Polín, et al., 2008), habitualmente más empleados en materiales fosilizados y en el campo de la paleontología.

La limpieza física puede realizarse con apoyo de hisopos o a través de empacos con diferentes soportes: pasta de papel, algodón hidrófilo, sepiolita, impregnados con disolventes, como por ejemplo: acetona, agua - acetona al 50% v/v (Marín Monfort, González Santiago, Ortiz Robla, & Añaños Cáncer, 2005) y agua - alcohol 1:1 (Fenoy, 2009) dependiendo de la dureza del sedimento.

Cómo último recurso se opta por una limpieza química para ablandar las concreciones empleando ácidos orgánicos como el ácido acético a concentraciones muy bajas, ya que disuelve el carbonato de calcio pero no la hidroxiapatita (Pasies Oviedo, 2014); el ácido clorhídrico se debe evitar porque ataca al componente mineral del hueso (López Mata, 2003).

Después de emplear ácidos durante la limpieza se debe realizar una neutralización, ya que pueden aparecer futuras eflorescencias salinas, superficies granulosas características de huesos tratados con productos ácidos (Fernández-Jalvo & Marín Monfort, 2008; Pasies Oviedo, 2014) o pulverización por blanqueamientos de agua oxigenada (Padilla Cano, 2015). Los métodos blanqueantes no son recomendados por debilitar la superficie y la pátina que ha adquirido con el tiempo (Bouzas Abad & Laborde Marqueze, La degradación del hueso, 2003)

La neutralización puede realizarse añadiendo gotas de amoníaco al agua destilada y verificando su el grado de acidez mediante un pHmetro (Marín Monfort, González Santiago, Ortiz Robla, & Añaños Cáncer, 2005).

4.3.2. Desalación.

Un tema menos abordado es la desalación de estos materiales arqueológicos, no obstante, al igual que las cerámicas, estos materiales han estado sometidos a años de filtración de lluvia e intrusión de sales (Rodgers, 2004) absorbiendo cloruros, nitratos y sulfatos (Grant, 2002), las cuales si no se eliminan pueden generar la aparición de velos blanquecinos que indican la presencia de sales solubles, que a su vez pueden provocar la desintegración del material por la cristalización y recristalización de sales (Sease, 1994).

Plenderleith (1967) detalla un procedimiento experimental para la eliminación de sales superficiales⁵ en marfiles, que consiste en diferentes baños consecutivos de corta duración: 5 baños de agua desionizada durante 5 segundos, 1 baño de alcohol al 80% en agua desionizada durante 30 segundos, 1 baño de alcohol al 95%, 1 baño de alcohol durante 30 segundos y 1 baño de éter durante 1 minuto y secado al aire, no durando más de 3 minutos.

⁵ En el texto detalla que la eliminaciones de sales “ha dejado de constituir un problema desde que se descubrió que no era necesario extraer toda la sal, sino solamente la depositada en la superficie, y que el éxito dependía de la rapidez de la operación” (Plenderleith, 1967:167-168).

Como afirma De la Baume (1990), la eliminación de las sales es un problema, debido a que es un riesgo hidratar el material mediante baños y seguidamente deshidratarlo durante el secado, ya que corre el peligro de debilitar el material. Por lo tanto, en la medida que sea posible, es preferible optar por los métodos alternativos de almacenamiento controlando la humedad relativa (De La Baume, 1990) y temperatura ambiental.

Para la eliminación de las sales habría que realizar periódicamente baños estáticos de agua desionizada, monitorizados con un conductímetro (Grant, 2002; Rodgers, 2004), para eliminar los iones de Cl⁻ (Bouzas Abad & Laborde Marqueze, 2003). Este procedimiento es necesario en materiales orgánicos arqueológicos subacuáticos, durante la desalación de estos materiales se va sustituyendo el agua de mar por agua dulce y luego por agua desionizada. Una vez completada la desalación posteriormente se sustituye el agua por disolventes alcohol, acetona, éter etílico (García Fortes & Flos Travieso, 2008) realizando consolidaciones integrales al vacío mediante liofilización más PEG o plastinación.

4.3.3. Consolidación.

El objetivo de la consolidación es devolver a los materiales su capacidad estructural perdida como consecuencia de la incidencia negativa prolongada en el tiempo de los agentes físicos, químicos y biológicos (Linares Soriano & Carascosa Moliner, 2016). La consolidación debe realizarse únicamente cuando sea estrictamente necesaria y nunca de forma indiscriminada, debido a que las resinas empleadas modifican las propiedades del material original y pueden obstaculizar los intercambios de fluctuaciones constantes con el ambiente. Del mismo modo, la presencia de estos productos impiden una correcta observación de la superficie a través de Microscopía Electrónica (SEM) (Fernández-Jalvo & Marín Monfort, 2008) e invalidar resultados químicos (análisis para la obtención de dataciones absolutas) aunque se realice una remoción anterior de la zona a estudiar (López-Polín, et al., 2008); a todo ello se le añade la dificultad de remover el consolidante sin destruir la morfología del hueso (Johnson, 1994).

La consolidación se puede realizar mediante pulverización, goteo, impregnación a pincel, inyección, inmersión e impregnación a presión o vacío. Las resinas empleadas como consolidantes, al igual que el resto de materiales empleados como adhesivos y masillas de relleno, tienen que cumplir con una serie de requisitos.

Los consolidantes deben permitir una impregnación adecuada, asegurar flexibilidad, dureza y ser reversibles a largo plazo (Horie, 1987; Kres & Lovell, 1995), por lo que es muy difícil encontrar un material que cumpla con la mayoría de las características de un buen consolidante (Koob, 1984; Johnson, 1994).

El tema de la reversibilidad es un criterio relativo, ya que la reversibilidad se presenta como imposible en su aplicación práctica, dado que de llevarse a cabo, se pondría en

peligro la integridad física del material (García Fortes & Flos Travieso, 2008), ya que el objetivo de la consolidación es recuperar la capacidad estructural perdida del material original; además no es posible su eliminación total del interior de los poros del material. El concepto de reversibilidad va más enfocado a posibles brillos causados por exceso o a una posible variación cromática en el tiempo, ya que no deben provocar alteraciones ni en la estructura ni en el aspecto durante su aplicación y envejecimiento natural (Horie, 1987).

Otras características a considerar en la elección del consolidante son: viscosidad, tamaño de partículas, sistema solvente, temperatura de transición vítrea (Tg), pH y toxicidad (Koob, 1984).

Después de realizar una revisión histórica se han encontrado como consolidantes o conservantes de empleo común en intervenciones antiguas tanto la cera parafínica caliente, la cera de abeja o mezclas de resina con cera (Koob, 1984), como soluciones adhesivas a base de cola animal y de pescado (Johnson, 1994). Los materiales cerosos, actualmente en desuso, provocan inexactitudes métricas, por el grosor de la capa y son de difícil eliminación (Brothwell, 1987). Otro material muy extendido fue la aplicación de goma laca en capas densas, pero en poco tiempo se convertían en protecciones poco estables, ya que se forma una capa muy dura que se cuartea y empieza a pelarse y desprenderse del hueso (Brothwell, 1987; Johnson, 1994; Pasies Oviedo, 2014), además de modificar el color de su apariencia natural.

También se empleó el nitrato de celulosa por su facilidad de adquisición pese a estar reconocida su inestabilidad en 1936 al volverse un material amarillento, frágil y quebradizo en escamas (Johnson, 1994).

Diferentes intervenciones de restauración revelan que la elección del consolidante “más adecuado” ha dependido del estado del material, es decir, se ha inclinado por el empleo de emulsiones de PVA y acrílicas (Primal AC33, Acril[®] 33) para consolidación de huesos húmedos, y por las resinas acrílicas en solución en acetona (Paraloid[™] B-72) en concentraciones entre el 3 y el 10% (García Fortes & Flos Travieso, 2008; López-Polín, et al., 2008) del 4-5% (Canzi & MInozzi, 2005) 5 al 10 % en acetona o Tolueno (Koob, 1984; Brothwell, 1987; Cantos Martínez, 1993) en materiales secos; realizando una consolidación cohesiva en hueso esponjoso y zonas pulverulentas al 3% y consolidación de fisuras al 15 % con Paraloid[™] B-72 (Fenoy, 2009) en ambos casos.

Desde hace unos años, en restauración de material paleontológico, se ha descartado el empleo de consolidantes en emulsión acuosa debido a su difícil reversibilidad (López-Polín, et al., 2008).

El hecho de encontrarnos con intervenciones desacertadas no sólo depende de la elección del consolidante si no del método de aplicación, por lo que también se desaconsejan los tratamientos invasivos como consolidaciones en inmersión y al vacío. Estas actuaciones desvirtúan la visión original de la pieza por su tonalidad y exceso de brillo, (Pasies Oviedo, 2014) además de dificultar la transpiración del material,

modificando su composición físico-química y la estructura interna de sus componentes originales (García Fortes, 2001). Los trabajos de Borgioli y Cremonesi (2005) advierten de que las resinas vinílicas tienden a volverse opacas y las resinas acrílicas se vuelven insolubles en disolventes de baja polaridad tras un envejecimiento natural.

4.3.4. Adhesión.

Antes de realizar el proceso montaje y adhesión de los fragmentos, debe de realizarse un premontaje que requiere precisión para evitar la acumulación de pequeños errores, los cuales conllevarán a errores más grandes y a errores de medición (Pases Oviedo, 2014); durante este proceso hay que prestar especial atención en los huesos deformados por la presión de la tierra (López Mata, 2003).

Para llevar a cabo el montaje de fragmentos se han empleado como adhesivos una amplia variedad de resinas y materiales disueltos en diferentes solventes, la gran variedad de materiales empleados puede deberse a que al igual que los tratamientos se transmitían de forma oral entre relevos generacionales, podemos considerar que el uso de consolidantes y adhesivos se aplicaban del mismo modo; hay evidencias de uso de acetato de celulosa de películas fotográficas disueltas en acetona y refuerzos con hilos metálicos, masillas, trozos de madera y plastilinas (Pases Oviedo, 2014)

Generalmente se han empleado nitratos de celulosa (Pegamento Universal Imedio banda azul UHU, HMG); el nitrato de celulosa fue el material más elegido por los arqueólogos para la reconstrucción de cerámica desde los años 30 hasta finales de los 70 (Neiro, 2003). Pese a que Koob (1982) y Horie (1987) clasificaran el nitrato de celulosa como inestable, todavía se emplea actualmente, por ejemplo López (2003) lo recomienda por sus propiedades de fácil aplicación, rápido secado, transparentes, muy estables y fácilmente reversibles.

Otro material muy aplicado para la unión de los fragmentos ha sido el Paraloid™ B-72 disuelto en acetona en concentraciones altas entre el 30% (Fenoy, 2009) y el 50% p/v (García-Galán Ruiz, 2005)

En algunos casos más puntuales también se emplean las resinas epoxídicas (Bernáldez Sánchez & Bernáldez Sánchez, 2002) sobre todo cuando se trata de materiales de gran formato, ya que requieren de adhesivos estructurales que aporten resistencia mecánica (Aberasturi, Ferrer, & Cobos, 2009), en este caso se aplica un estrato intermedio para favorecer la reversibilidad del adhesivo.

4.3.5. Reconstrucción volumétrica.

Las reconstrucción volumétrica se realiza únicamente cuando el conjunto de fragmentos requiere un refuerzo estructural, por criterio pedagógico o en función a su destino en almacén o exposición. En el caso que se decida reintegrar volumétricamente el ejemplar se debería aplicar previamente un estrato intermedio para facilitar la reversibilidad del material y realizar con un criterio de “bajo nivel” tanto volumétrica como cromáticamente.

Para el relleno de faltantes se emplean estucos o masillas de relleno compuestos por un aglutinante y una carga inerte, que aporta y da consistencia a la pieza (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014). Las masillas de relleno pueden elaborarse a partir de resinas empleadas como adhesivos y consolidantes o adquirir productos comerciales ya preparados (ej.: Modoestuc[®]). El conjunto de materiales más empleados se han detallado en el apartado 4.5. *Masillas de relleno*.

La reintegración subdivide en reintegración estructural o volumétrica y reintegración cromática.

- Reintegración volumétrica:
 - A nivel: el material de relleno esta enrasado a la superficie original.
 - Distinto nivel:
 - Bajo nivel: unos milímetros por debajo del material original.
 - Alto nivel: por encima del nivel original y los límites de la laguna, incluso tapando grietas, fisuras y zonas de unión de las fracturas.
- Reintegración cromática. De todos los sistemas de reintegración cromática más empleados en la reintegración pictórica, en material arqueológico o paleontológico los más habituales son:
 - Discernibles:
 - Sin policromar.
 - Tinta plana neutra: puede realizarse tanto por retoque pictórico como por pigmentación de las masillas o escayolas.
 - Estarcido: realizado con cepillo, aerógrafo y puntillismo.
 - Veladuras.
 - Ilusionista o mimética.

4.4. Materiales de relleno

Los materiales de relleno están compuestos principalmente por la mezcla de un aglutinante con una carga inerte. “Estos nacen por la necesidad de rellenar de manera estable huecos y lagunas ... que se forman como consecuencia de diversos procesos de alteración”. (Matteni & Moles, 2001). Las masillas y estucos se emplean para reforzar estructuralmente faltantes en diferentes materiales arqueológicos, como por ejemplo en cerámicas, restos óseos, metales y morteros entre otros. En las referencias bibliográficas se puede encontrar tanto el término “estuco” como “masilla” para denominar a los materiales de relleno.

El término *estuco* procede del italiano *stucco*, Ana Calvo (2003) lo define como “pasta de cal apagada y mármol pulverizado o alabastro, con el que se cubren o enlucen las paredes antes de ser pintadas, o para esgrafiados y decoraciones” añadiendo que “también se usa el término estuco como sinónimo de preparación en las pinturas de caballete” definiendo *estucado* como “aplicación del estuco en los muros.// Operación, en restauración de pinturas, que consiste en aplicar una capa de preparación de yeso a las lagunas existentes, con objeto de rellenar los huecos de la preparación perdida, y hacer de base para la reintegración del color”, otros autores, también definen *estuco* a la última capa de una pintura mural, de aspecto liso y sin irregularidades, de composición variable y formada por mezclas de cal, yeso, arena, polvo de mármol, pigmentos o aditivos (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014). En cambio se denomina *masilla* “a todo material que se emplea para cubrir o reconstruir pequeñas grietas o agujeros, o incluso para realizar reconstrucciones volumétricas más allá del simple taponado de una superficie” (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014)

El hecho de que hoy en día entendamos *estuco* como sinónimo de *masilla* puede ser consecuencia de la aplicación de estucos comerciales, tanto para madera (Araldite® Madera) como para enlucidos (Modostuc® y Polyfilla), en el campo de la restauración de bienes culturales. Por ejemplo, la Polyfilla® interior se emplea como alternativa de yesos o escayolas en la reproducción de lagunas en material cerámico y óseo.

Otro origen de la adaptación del término “estuco” como sinónimo de “masilla” puede ser consecuencia de que se han empleado las mismas cargas y aglutinantes para la elaboración del material de relleno de las lagunas en diferentes áreas de conservación y restauración de bienes culturales. Por ejemplo, Laura Fuster (2004) emplea Paraloid™B-72 con diferentes cargas inertes como uno de los estucos acrílicos para la restauración de pintura sobre lienzo, Montserrat Lastras (2007) emplea estucos a partir de Paraloid™B-72 para la reconstrucción de cerámicas y Julie Wolfe & Taliha O’Connor (2005) realiza un estudio sobre las propiedades de las masillas basadas en Acryloid B-72⁶.

⁶ En USA se llama Acryloid B-72 a la resina acrílica (Co-polímero de etil metacrilato y metil acrilato) fabricada por Rohm & Haas, en Europa conocida como ParaloidTMB-72.

En inglés podemos encontrar a los materiales de relleno referenciados como *putties*, *gap-fillers*, *fills-materials* y a los materiales de carga como *filler*.

4.4.1. Clasificación de las masillas.

Las masillas o materiales de relleno pueden clasificarse dependiendo del origen o naturaleza química, del aglutinante o conglomerante (origen animal, mineral o sintético), de su procedencia (si son pastas comerciales o mezclas tradicionales), del proceso de secado o endurecimiento (por evaporación de solvente, fraguado o polimerización). Según el aglutinante se han clasificado las masillas empleadas en la restauración de material óseo en:

- Origen animal:
 - o Colas animales:
 - Cola de conejo.
 - Cola de pescado.
- Naturales modificados:
 - o Cera de abeja.
 - o Goma laca.
- Origen mineral (inorgánico):
 - o Yesos.
 - o Escayolas.
 - o Cal.
 - o Cemento.
- Origen sintético (orgánico):
 - o Termoplásticas:
 - Cera de origen sintético.
 - Parafina.
 - Nitrato de celulosa.
 - Resinas acrílicas:
 - Emulsión acuosa.
 - Base solvente.
 - Pasta.
 - Resinas vinílicas:
 - Emulsión acuosa.
 - Base solvente.
 - Pasta.
 - o Termoendurecibles:
 - Resinas epoxídicas:
 - 2 componentes.
 - 2 componentes + cargas.
 - Resinas de poliéster:
 - 2 componentes + cargas.

4.4.2. Características de los estucos, masillas y materiales de relleno.

Las características de las masillas de relleno van tanto en función del aglutinante seleccionado, disolvente empleado, de la carga, los pigmentos y aditivos, como de la proporción que se emplee en cada uno de ellos. Algunas de las características más comunes son:

- Densidad.
- Adhesión.
- Aplicación.
- Tiempo de trabajo.
- Tiempo de secado.
- Dureza.
- Flexibilidad.
- Color.
- Tratamiento de superficie (lijado, elaboración de texturas, retoque).
- Resistencia a la rotura.
- Resistencia a los agentes atmosféricos.
- Permeabilidad al vapor de agua.
- Absorción de agua.
- Impermeabilización.
- Toxicidad.

4.4.3. Requisitos de las masillas.

Los requisitos o normas básicas que deben cumplir los materiales de relleno para su aplicación en Bienes Culturales se han enumerado en una variedad de estudios sobre estucos o masillas más orientados a la reintegración volumétrica de pinturas sobre tela y material cerámico, como los elaborados por Matteini y Moles; Green y Seddon; Fuster, Castell y Guerola; y Lastras. Los criterios de compatibilidad y respeto del material original son comunes a la hora de intervenir cualquier tipología de bien cultural. Principalmente se pretende encontrar o seleccionar un estuco o material de relleno flexible, que ofrezca menor resistencia que el original, que sea un material inocuo y reversible. Los requisitos de idoneidad se pueden clasificar en:

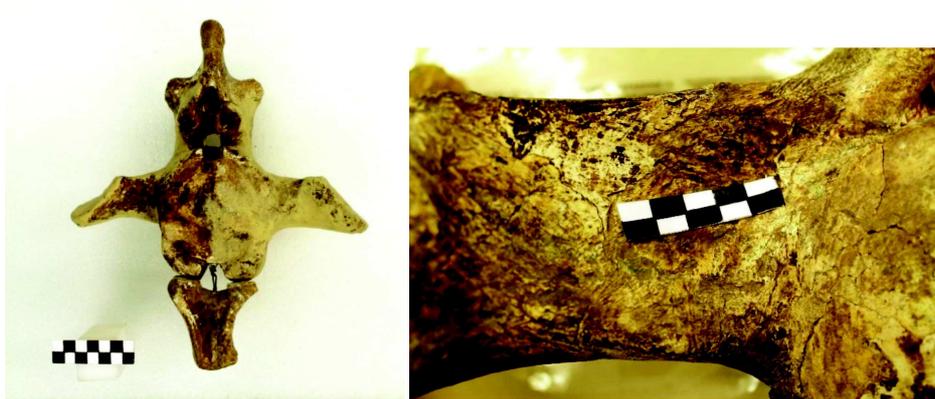
- Compatibilidad:
 - o Propiedades mecánicas: los materiales de relleno deben ofrecer menor resistencia que el material original, por lo que la cohesión de la parte estucada no debe superar la del material a reintegrar, ni oponer resistencia a las variaciones dimensionales del material original.
 - o Porosidad: no debe obstaculizar los intercambios con el ambiente externo que mantienen los materiales porosos.
- Características técnicas:
 - o Deben permitir una correcta manipulación y aplicación mediante espátula, vertido o inyección.

- Endurecimiento: el tiempo de secado o fraguado debe ser adecuado, permitiendo adaptar el material de relleno a la laguna.
 - Retracción: la contracción del material debe ser mínima para evitar generar tensiones como consecuencia de las variaciones de volumen que se producen en la fase de solidificación, producidas de la transformación de un estado fluido a sólido, por evaporación del solvente (disolvente o agua), fraguado o catalización, dependiendo del estuco, masilla o material de relleno empleado.
 - Propiedades adhesivas: deben ofrecer una correcta capacidad de adhesión entre la masilla y el perímetro adyacente de la estructura original del material.
 - Permitir la posibilidad de texturizar la superficie y efectuar la nivelación (alisado, incisión, impresión...) y ajuste cromático.
 - Reversibilidad: permitir su eliminación fácilmente sin dañar el original, al ser posible mediante procedimientos mecánicos en combinación con remoción con disolventes de baja toxicidad en la zona de estrato intermedio con el material original.
- Estabilidad:
- A la acción de los agentes de deterioro ambiental (luz, humedad, temperatura) y el biodeterioro.
 - Ausencia de cambios cromáticos.
 - Ser químicamente inerte (en la medida de lo posible).
 - Nula o baja toxicidad (en la medida de lo posible).
 - Afinidad con otros materiales añadidos en fases previas y o posteriores (consolidantes, adhesivos, pinturas, protectores ...).
 - No se vuelva insoluble en el tiempo por el *cross-linking* (Fox, 2001).

4.5. Masillas y materiales de relleno empleados.

Desde las reconstrucciones antiguas con fines estéticos (imagen 4.1.), en restauración de materiales arqueológicos (Baeza Chico, Menéndez, & Rodrigo, 2009), hasta los nuevos criterios de restauración de mínima intervención (imagen 4.2), se han empleado una gran variedad de masillas de relleno que no cumplen con los requisitos de compatibilidad con el material óseo, en cuanto a penetración, contracción, reversibilidad, coloración, brillo e inocuidad (Laborde Marqueze, 1986; Matteni & Moles, 2001). Esto puede ser debido a que hay pocos estudios sobre la investigación de rellenos para la reposición de lagunas de material óseo en comparación con restauración de piedra, madera y pintura. Entre esas investigaciones destacar los estudios de Grattan & Barclay (1988) para reintegración de objetos de madera y los trabajos de Larkin & Makridou (1999) y Fox (2001) para la reintegración de material óseo-subfósil y material fósil.

Generalmente las reconstrucciones antiguas de materiales osteológicos se realizaban con yesos o escayolas sin pigmentar para indicar las partes añadidas (Brothwell, 1987), pero también se aplicaban como unión de fragmentos y relleno de fracturas, llegando a cubrir partes de original (Pasies Oviedo, 2014) (imágenes 4.3 y 4.4). Ana Laborde (1986) recomendó el Araldite® SV 427⁷ (imagen 4.5.) para el refuerzo y reintegración de materiales orgánicos (hueso, marfil y madera) en sustitución de la escayola, alegando que “presentan el inconveniente de transmitir humedad y calor al fraguar, además de ser pesadas y quebradizas”; otro material similar descartado fue el yeso de París, ya que cabe la posibilidad de que produzca un velo blanquecino y se torne quebradizo con el tiempo (Fox, 2001). Aunque actualmente estén en desuso, se siguen empleando para la reproducción de faltantes tanto las escayolas como los yesos dentales reforzados con resinas acrílicas en mulsión acuosa con una posterior reintegración cromática (Morales & Ruiz del Águila, 2004; Fenoy, 2009; López-Polín, et al., 2008).



Fuente: Antón, E. Et al. (2016)

Imagen 4.1. 2ª Reintegración cromática (tinta plana) realizada en 1999 ocultando reintegración ilusionista sobre escayola con fines estéticos. Izquierda: 12º caudal vértebra. Derecha: detalle de reintegración histórica en la 3ª vértebra caudal⁸.

⁷ Resina epoxidica tixotrópica para madera, recomendada para estucado, reintegraciones, reconstrucciones, etc.

⁸ Vertebras pertenecientes a la Cola del Megaterio (*Megatherium cf. Gallardoy*). Colección de Rodrigo Botet. Exposición permanente en el *Museu de Ciències Naturals de València*.



Fuente: Imagen® Museo de la Evolución Humana, Burgos.

Imagen 4.2. Pelvis “Elvis”⁹. Ejemplo de mínima intervención.



Imagen 4.3. Reintegración volumétrica por las zonas de unión grietas y por encima de los límites de la laguna, posiblemente de escayola. Reintegración cromática tinta plana¹⁰.

⁹ Pelvis “Elvis” perteneciente a la Sima de los Huesos (Atapuerca) especie *H. Heidelbergensis*. Escavación 1994. Museo de la Evolución Humana (Burgos). Imagen protegida por copyright propiedad del Museo de la Evolución Humana, Burgos. Junta de Castilla y León.

¹⁰ *Scelidotherium carlesi* perteneciente a la colección de Rodrigo Botet. Exposición permanente en el *Museu de Ciències Naturals de València*.



Fuente: Pasies, T (2014)

Imagen 4.4. Reintegraciones con escayola. Izquierda: Velos blancuecinos de escayola. Derecha: escayola empleada para unir fragmentos. Imágenes propiedad del *Museu de Prehistòria de València*



Fuente: Trueba, J¹¹

Imagen 4.5. Pelvis “Elvis”. Reintegración realizada con masilla epoxídica tipo Araldite® SV 427 o Araldite® madera. Estado actual de conservación Imagen 4.2.

¹¹ Imagen publicada en Cuaderno de Arsuaga. www.atapuerca.tv/cuaderno/?cuaderno=15. Imagen protegida por derechos de autor propiedad de Javier Trueba/ Madrid Scientific Films.

Otros materiales documentados y bastante empleados como materiales reintegrantes han sido los estucos a base de cera, tanto de parafina como de cera de abeja. La parafina se ha empleado sola, como por ejemplo en los utensilios de hueso en colecciones antiguas (Imagen 4.6.) o en combinación con yeso o escayola al 50% (White & Folkens, 2005). En el caso de los estucos elaborados con cera de abeja no se han encontrado dosificaciones concretas, únicamente los materiales de composición, se han empleado en combinación con resinas (De La Baume, 1990) y pigmentadas (Sanchis, 2015); estas mezclas se asemejan al estuco de cera italiano *ARCHEOSTUCCO Integrante I76 per Archeologia*¹² diseñado para la reintegración de cerámica griega por su fragilidad, reversibilidad y posibilidad de rehacer parcialmente en caso de aparición de craqueladuras o se produzca desprendimiento (Prunas & Somon, 1989; Miccio, 1998). El estuco I76 también se ha empleado para la reintegración de faltantes en material óseo como en la reintegración del cráneo de camello perteneciente al *Museu Arqueològic de Lliria (València)*¹³ en 2001 (imagen 4.7). El inconveniente principal de estos estucos es la baja adherencia al material original en lagunas de gran formato, como se puede observar en la imagen 4.8.



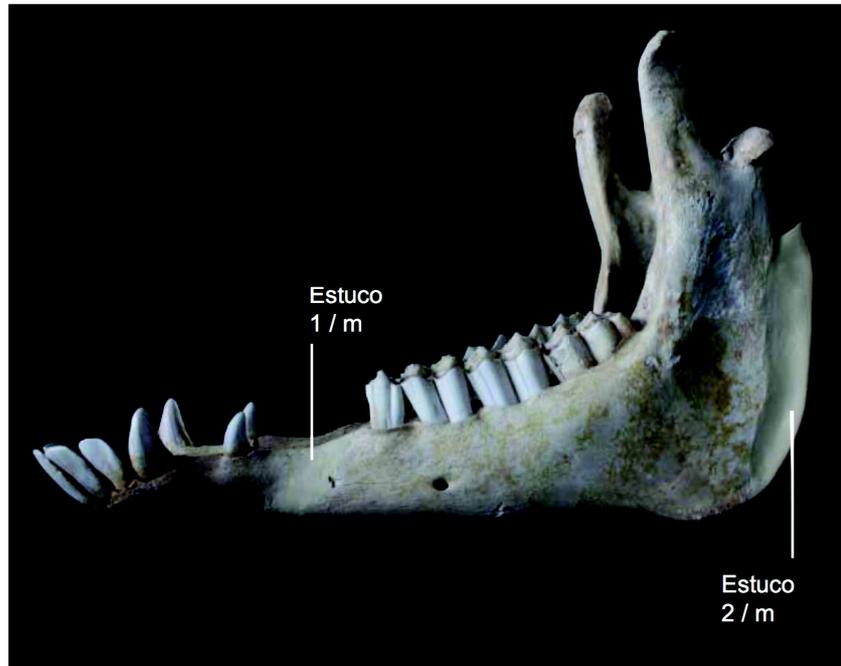
Fuente: Fondo fotográfico del MARQ

Imagen 4.6. Alfiler de hueso¹⁴ reintegrado con cera.

¹² *ARCHEOSTUCCO Integrante I76 per Archeologia* fue ideado por el centro de Restauración de la Soprintendenza Archeologica per la Toscana en Florencia a finales del S.XX. inicialmente en 1989 compuesta por un 40% de gesso blanco, 32% de óxido de zinc, 13 % de cerasina, 13 % de cera virgen y 2% de colofonia; modificada en 1996 por 400g de yeso escayola, 300 g de óxido de zinc, 140 g de cera virgen blanqueada, 70 g de cera microcristalina HMP, 70 g de cera microcristalina LMP y 20 g resina de colofonia; para sacar un estuco blanco al cual se le añaden pigmentos, a partir de 1996 se comercializa por “BRESCIANI” de Milan (Italia).

¹³ Intervención docente realizada en la asignatura Proyectos II Conservación y Restauración de material Óseo y Paleontológico. Departamento Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia.

¹⁴ Alfiler de hueso del periodo Eneolítico / Calcolítico perteneciente a la *Cova de la Barcella* en Torremanzanas (Alicante). Campaña de excavación 1928-129.



Fuente: Linares, M.A (2012).

Imagen 4.7. Mandíbula¹⁵ reintegrada con estuco de cera I76.



Fuente: Linares, M.A (2012).

Imagen 4.8. Fallos de adherencia del estuco I76 al material óseo.

¹⁵ Cráneo y Mandíbula de Camello procedente del *Museu Arqueològic de LLiria*. Reintegrada con el estuco de cera en 2001.

Larkin y Makridou (1999) referencian en su estudio *Comparing gap-fillers used in conservating sub-fossil material*, que históricamente se han empleado aparte de escayolas, masillas de coche, masillas epoxy, madera, azufre, papel mache, amianto, pelo de caballo, papel de periódico, madera, cáñamo, cuerda, algodón y guijarros. Algunos de estos materiales, como el papel de periódico, han aparecido al eliminar restauraciones antiguas debajo de escayolas para frenar los vertidos de escayola (Pasies Oviedo, 2014) (imagen 4.9).



Fuente: Pasies, T (2014)

Imagen 4.9. Izquierda: refuerzos de madera. Derecha: periódico como material de relleno y sustentante de la escayola. Imágenes propiedad del Museu de Prehistòria de València.

Otro material empleado, en la restauración de material fosilizado, ha sido el A.J.K Dought¹⁶, (Rixon 1976; Larkin & Makridou , 1999) como sustitución de los yesos y cementos (Fulcher, 2014), pero tampoco cumplió con las expectativas, según Rixon (1976) una vez seco adquiere un aspecto superficial rugoso y fibroso que puede solucionarse aplicando un revestimiento final de yeso o Polyfilla[®] (Fulcher, 2014). Otro inconveniente del estuco A.J.K es su alto grado de contracción, por lo que no es apropiado para para grandes rellenos (Larkin & Makridou , 1999).

La Polyfilla Interior^{®17} se emplea habitualmente en la reconstrucción de cerámica, sobre todo en las cocidas a baja temperatura, como sustituto de la escayola debido a su estabilidad dimensional, ya que permite una buen tratamiento superficial después del secado (Lastras Pérez, 2007); empleada también en material óseo arqueológico y paleontológico, reforzada con acetato de polivinilo al 10 % (Marín Monfort, González

¹⁶ A.J.K. Dought desarrollado en 1960 por el departamento de conservación de la University College London como alternativa de la escayola esta compuesta por yute, caolín y Alvar 1570 (polivinil acetato) para la reconstrucción de cerámicas, objetos de madera y material fósil. En 1980 cambio a B.J.K. al sustituir en su composición el Alvar 1570 por Butvar 98, al dejar de fabricarse. Se desestimó su uso en los años 90.

¹⁷ Masilla comercial en polvo, base sulfato de calcio (yeso) y reforzado con resina celulósica.

Santiago, Ortiz Robla, & Añaños Cáncer, 2005) o en Acril[®] 33. La polyfilla Interior[®] presentan los mismos inconvenientes que las escayolas, manifiesta una baja adherencia en el material óseo (Fox, 2001; Linares & Carrascosa, 2016) y por su composición e higroscopicidad cabe la posibilidad de que transporte sales solubles al material original.

Las masillas epoxídicas también han sido muy empleadas como material de relleno o refuerzo, sobretodo en materiales fosilizados. Dentro de la variedad de masillas epoxídicas se puede destacar en primer lugar la aplicación del Araldite[®] SV 427¹⁸ (Laborde Marqueze, 1986; López-Polín, et al., 2008) (imagen 1.3. izquierda) con un refuerzo de papel japonés (García-Galán Ruiz, 2005); en segundo lugar el Balsite^{®19}, empleada para realizar lagunas desmontables (Pasies Oviedo, 2012), es una masilla similar al Araldite[®] SV 427 o EPO 128²⁰; por último las mezclas empleadas con los adhesivos Araldite[®] de dos componentes, las mezclas de Araldite[®] rápido con sedimentos, polvo de talco y pigmentos (Escalas & Bertral, 2009), y Araldite[®] Standard con carbonato cálcico. Los materiales epoxídicos tienen el inconveniente de no ser muy reversibles (Buttler, 1994), por lo que ponen en riesgo el material original en el caso de eliminarlos incluso con una barrera de ParaloidTM B-72 (Fox, 2001), ya que al polimerizar resultan demasiado rígidas frente a la textura esponjosa del hueso (García-Galán Ruiz, 2005). Otros materiales empleados han sido las resinas de poliéster (López Mata, 2003), empleadas con mayor frecuencia en la reproducción de réplicas.

Como materiales de relleno y refuerzo de lagunas también se han realizado masillas artesanales realizadas a partir de mezclas de resinas acrílicas y vinílicas, empeladas como consolidantes y adhesivos, con cualquier tipo de carga. En primer lugar se han clasificado las resinas disueltas en base solvente, se ha empleado un amplio abanico que abarca desde el empleo del nitrato de celulosa al 25% con polvo de hueso (Fernández Magán, 1982), ParaloidTM B-72 con escayola (Quevedo Herrero & Rodríguez Gil, 2001) hasta Mowital[®] con Microesferas Vidrio (Sanchis, 2015).

El empleo de masillas realizadas a partir de ParaloidTM B-72 con cargas inertes ha sido bastante extendido por su reversibilidad, principalmente en combinación con microesferas de vidrio. Esta masilla ha sido empleada por el *Brithis Museum* para cerámicas frágiles. En primer lugar se disuelve la resina al 30% p/v en acetona y alcoholes metilados (*metthylated spirits*) 50:50 y en segundo lugar se mezcla en una proporción entre 10:33 y 10:35 de carga/resina (Larkin & Makridou, 1999). Su uso no sólo se limitó a la cerámica sino que también se empleó para reconstrucciones en

¹⁸ También conocido como Araldite[®] madera.

¹⁹ El Balsite[®] es un producto formulado por C.T.S. Srl en 2005 para la reintegración de madera. En comparación con EPO 128 es un poco más flexible y se puede diluir entre un rango del 7 al 15% en peso (Ciochetti & Munzi, 2007).

²⁰ Comercializada y fabricada por CTS

materiales óseos (Buttler, 1994);(Larkin & Makridou , 1999) en diferentes proporciones de resina/ solvente aproximadamente entre un 25 y un 40%, por ejemplo al 40% en acetona (Wills & Sáiz Gómez, 2014). Esta masilla muestra su principal inconveniente a la hora de trabajar la superficie, ya que durante para la remoción de la capa superficial y limpieza de restos con acetona o alcohol se corre el peligro de disolver el adhesivo (Fox, 2001).

El Paraloid™ B-72 como aglutinante también ha sido ensayado por Larkin y Makridou (1999) para material *sub-fossil* en combinación con abrasivos de diferentes granulométricas, microesferas de vidrio, microbalones phenolicos y carbonato cálcico a proporciones carga/resina 1:1, 2:1, 3:1. Los mejores resultados fueron las siguientes composiciones carga/resina: microesferas 3:1, 2:1 y carbonato cálcico 2:1.

El empleo de carbonato cálcico como material de carga en combinación con Paraloid™ B-72 también ha sido empleado para reintegrar faltantes en huesos fosilizados (López-Polín, et al., 2008). Esta masilla presenta el inconveniente a la hora de su eliminación, ya que se corre el riesgo de romper el material original antes que la masilla por su difícil eliminación en los huecos y cavidades del hueso (Larkin & Makridou , 1999).

Los inconvenientes de las masillas elaboradas a partir de Paraloid™ B-72 también se confirman en la publicación del *British Museum* (2014), particularmente en combinación con microesferas de vidrio, en el texto se afirma que “aunque la mezcla con microesferas de vidrio en un principio era un material viable, son excesivamente duras en comparación con los huesos frágiles y se recomienda el uso de la masilla acrílica en agua Flügger^{®21}, compuesta de metacrilato de butilo y carbonato de calcio” (Wills & Sáiz Gómez, 2014). Esta masilla aparentemente nos recuerda al DAP masilla comercial vinílica para interior o exterior con indicador de secado, empelada a veces para conservación de cerámicas (Fox, 2001), Modoestuc[®] y a la Polyfilla[®] en pasta.

Otras mezclas propuestas han sido las realizadas por Fox (2001) a partir de Cab O sil o polvo de mármol (carbonato cálcico) en Aquazol 200 (50% en agua) y Butbar B98 en alcohol 25% y las propuestas por Larking (2016) para la restauración de especímenes de historia natural de la *University College London Grant Museum of Zoology's*, elaboradas a partir de papel japonés aglutinado con PVA de pH Neutro, alcohol polivinílico y Paraloid™ B-72 (10-50% en acetona).

En segundo lugar también se han clasificado las masillas de relleno elaboradas a partir de resinas en emulsión acuosa, entre ellas destacar las masillas elaboradas con Primal[®] AC33 en combinación con micromix o caolín (García Fortes & Flos Travieso, 2008). Estas composiciones nos pueden recordar a las recetas antiguas conocidas como el *revoque de caolín* (cola de conejo y caolín) y *revoque emulsionante de cola*

²¹ Flügger[®] es una masilla de fácil aplicación, que permite su aplicado por sistema multicapa para corregir las imperfecciones que se originan como consecuencia de la contracción que se produce durante secado.

polivinilica-1 (cola de carpintero, caolín, talco..) (Hiscox & Hopkins, 1994). El uso de estas estucos o masillas quedarían descartados o se desaconsejados al mermar excesivamente durante el proceso de secado y al tiempo de secado, al emplear agua el secado es más lento, pudiendo dañar así las matrices solubles (Fox, 2001).

Generalmente en todos los casos, antes de reproducir los faltantes, se aplica un estrato intermedio, normalmente de ParaloidTM B-72 al 5 % p/v, tanto para proteger y fortalecer la frágil superficie ósea (Wills & Sáiz Gómez, 2014), para favorecer la adhesión (10% p/v en acetona) (Larkin & Makridou , 1999), como para aislar el material original del material de relleno, favoreciendo así su reversibilidad (Marín Monfort, González Santiago, Ortiz Robla, & Añaños Cáncer, 2005) y evitar el transporte de sales al material original.

Como podemos ver, la variedad de masillas empleadas en materiales óseos arqueológicos y material *sub-fossil* es muy amplia y podría considerarse que la búsqueda de la masilla o material de relleno idóneo siempre ha sido un tema pendiente. No hay una masilla universal, la elección del material de relleno más afín va en función del peso y del estado de degradación del material, entre otros aspectos. Por ejemplo, los restos fosilizados de grandes especímenes tienden a reintegrarse tanto como refuerzo como para su manipulación con masillas epoxídicas debido al peso. Estos materiales en particular son muy diferentes a los restos óseos arqueológicos y material *sub-fossil*, por lo que se tratan de forma diferente.

PARTE 2.
PROCESO EXPERIMENTAL.
TÉCNICAS Y MÉTODOS DE
CARACTERIZACIÓN

Capítulo 5

Elaboración de masillas

Como hemos visto en el capítulo anterior hay una gran diversidad de materiales empleados como material de relleno para la reconstrucción volumétrica de faltantes, consecuencia de modas, búsqueda de un material idóneo y cambios en los criterios de reintegración. El principal problema recae en que la mayoría de los materiales requieren de segundas intervenciones como consecuencia de problemas de adherencia al material original, separación, aparición de fisuras y cambios de color.

El fallo de adherencia puede producirse por la incompatibilidad de ambos materiales, por ejemplo, reducción de la adhesión de la masillas a la superficie después de la aplicación del estrato intermedio; aparición de fisuras y separaciones como consecuencia de los pequeños cambios estructurales del material original ante las fluctuaciones de humedad y temperatura, por la rigidez de los materiales de relleno; así como producto de la inestabilidad de las resinas, algunas resinas se vuelven rígidas e insolubles (*cross-linking*), ocasionando además un problema estético, ya que se produce un amarilleamiento en las resinas y los pigmentos viran de color.

Ante la situación, se ha decidido testar una selección de los materiales de relleno más empleados en la reintegración de faltantes de material óseo arqueológico y material *sub-fossil* (comerciales y artesanales) para poder realizar comparaciones con una serie

de nuevas masillas experimentales propuestas a partir del estuco compuesto por ParaloidTMB-72, Hebodur y Microesferas de vidrio²².

El proceso de desarrollo de las masillas experimentales se ha dividido en dos fases:

La primera fase se ha desarrollado durante la realización del proyecto “Prueba de concepto programa de incentivo a la innovación de la U.P.V. INNOVA-01-11. Estuco para la construcción y restauración de materiales óseos”. En esta fase se han realizado las primeras modificaciones en la masilla compuesta por ParaloidTM B-72, Hebodur y Microesferas de vidrio; principalmente se han sustituido las microesferas de vidrio por microesferas huecas de vidrio y se ha introducido una parte de DowanolTM PM en la disolución de la resina, mejorando así las propiedades de aplicación, secado y tratamiento de la superficie, además de conferirle en una masilla más tixotrópica y más ligera que el material original. No obstante, el principal problema de la masilla MH-P25²³, bautizada con el nombre de *Bonestuc*, recae en las alteraciones que se evidencian en los ensayos de FT-IR (ver capítulo 9.5), asociados principalmente a la conversión de la hemhidrita a yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por su hidratación tras los ensayos de humedad-temperatura, y a la formación de grupos ácido libres por escisiones del polímero acrílico y oxidaciones (formación de hidroperóxidos y su consiguiente descomposición a cetonas y ácidos) tras la exposición a la radiación UV.

Con objeto de subsanar las desventajas y los inconvenientes de la masilla *Bonestuc* en la segunda fase se han realizado las siguientes modificaciones:

- Reemplazar la parte de hebodur por caolín, talco y carbonato cálcico.
- Sustituir el ParaloidTM B-72 por Elvacite[®] 2044, Acril[®] 33, K60 y Mowital[®] B60HH, Fluoline ST y Fluoline A, así como en combinación con ParaloidTM B-44.

5.1. Selección de materiales.

A continuación se adjunta un listado de las masillas comerciales y de los materiales que se han empelado para la composición de masillas artesanales y experimentales.

5.1.1. Masillas comerciales.

EPO 127: estuco epoxídico bicomponente tixotrópico específico para la reintegración de madera, es comercializado y fabricado por CTS Srl, similar al Araldite[®] SV427 (Araldit Madera). Cataliza a temperatura ambiente al añadir el endurecedor K128 a 1:1 p/p de color marrón. Generalmente se aplica para reintegraciones y rellenos de madera.

²² Materiales que componen el estuco empleado exclusivamente en la asignatura “Proyectos II Conservación y Restauración de materiales Óseos y Paleontológicos” de la Licenciatura en Bellas artes durante el curso 2008-09 impartido por la Profesora titular Dra. M^º Begoña Carrascosa Moliner del Dpto. de Conservación y Restauración de Bienes Culturales.

²³ La masilla MH-P25 es la que ha obtenido mejores resultados durante el desarrollo de la primera fase de la investigación.

Sus características principales son una buena adhesión y resistencia a la compresión 22N/mm² (a 24 h). El tiempo de trabajo es de 25-30 minutos aprox.; alcanza un pico térmico 55 °C después de 48 minutos de la mezcla de los dos componentes²⁴. Una vez seco permite un tratamiento superficial con herramientas mecánicas (tallado con bisturí, lijas y microtorno).

Balsite®: estuco epoxídico de dos componentes (Balsite K + Endurecedor W²⁵) empleado en la reintegración y reconstrucción de obras de madera, similar al EPO 127 pero más ligero, por lo que no aporta un peso excesivo a las estructuras. Se caracteriza principalmente por la posibilidad de diluirse en disolventes entre un rango del 7 al 15% en peso (Ciocchetti & Munzi, 2007), no merma y por presenta baja resistencia mecánica, lo que permite su trabajo y eliminación mecánicamente con bisturí, gubias y microornos.

Modostuc®: masilla comercial en pasta, de la casa Plasveroi International, compuesta por resina vinilversatica PVA, éster poliglicol de ácido graso, biocida con isotiazolinoni y cargas inertes. Aunque su empleo es indicado para el acabado de paredes también se ha empleado en trabajos de restauración como material de relleno en estucados y rellenos de faltantes pictóricos en restauración de pinturas y esculturas. (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014). Debido a su alta contracción no es aconsejable aplicarlo en grandes espesores.

Polyfilla® Interior: estuco en polvo fabricado a partir de yeso natural y celulosa soluble. Aunque su uso principal es el relleno de fisuras, agujeros, alisar paredes, pequeñas reparaciones... en superficies de interior (CTS Str)²⁶, se ha extendido su aplicación, como sustituto de la escayola, en la reintegración de lagunas en materiales cerámicos (Lastras Pérez, 2007). El fraguado se produce a los 90 minutos, ofreciendo un mayor tiempo de trabajo que otros materiales. El fabricante o distribuidor recomienda una proporción de 2 ½:1 con agua, pero en trabajos de restauración se ha empleado en combinación con Acril® 33 o Primal AC33 al 10%.

Polyfilla® Pasta: estuco rápido en pasta preparado para su uso miscible en agua, compuesto por sulfato de calcio dihidratado, alcohol isopropilico y talco²⁷, con un pH entre 6-8. Se recomienda para usos en interiores igual que la polyfilla® en polvo pero preparado para su uso. Al igual que el Modoestuc® se tiene que aplicar en capas finas no superiores a 5mm para evitar el agrietamiento que se produce durante el proceso de secado.

²⁴ Masilla elaborada y comercializada por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

²⁵ Masilla elaborada y comercializada por CTS Srl en 2005. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

²⁶ Producto distribuido por CTS Srl.

²⁷ Información sacada de la ficha de seguridad. Producto comercializado por CTS Srl

5.1.2. Escayolas.

“La escayola es un conglomerante de tipo cálcico que se obtiene a partir del yeso o piedra de aljez, produciendo su deshidratación parcial por calcinación a temperaturas que generalmente oscilan entre 100 y 200°C. Se comercializa en forma de polvo molido de color blanco, y está compuesta por sulfato de calcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), junto con restos de anhidrita (SO_4Ca)” (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014).

Las escayolas Alamo™ 70 (hemihidrato de sulfato de calcio) y Hebodur™ se han empleado como materiales de carga en este estudio, pero no son inertes ya que fraguan al entrar en contacto con agua. Se ha considerado oportuno diferenciarlo del blanco panet (material empleado como carga inerte para preparaciones tradicionales con cola animal), compuesto por sulfato cálcico dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); a diferencia del yeso convencional, es un yeso fraguado y molido, completamente inerte y una vez mezclado con agua no tiende a endurecer como el yeso convencional (que también es sulfato de calcio, pero hemihidratado) (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014).

Alamo™ 70: Hemihidrato de sulfato de calcio con pH 7 aproximadamente, indicado para la fabricación de moldes de colaje en la industria cerámica; en restauración se ha empleado para la confección de piezas escultóricas, elementos ornamentales en escayola (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014) y reproducción de faltantes en material cerámico. Se recomienda mezclarlo a una proporción de 1,65 a 1,73 kg de yeso por litro de agua. Una vez fraguada (28-30 m) es un material más blando que otras escayolas (Brinell 480 kg/cm²)²⁸, lo que facilita su posterior retoque superficial. Dependiendo de la densidad de la mezcla se puede aplicar por inyección, vertido o espátula.

Hebodur™: yeso dental tipo III fabricado por la compañía Hëbor, se puede encontrar bajo la denominación de “Hebodur dental”. Aunque se utiliza sobre todo en el campo de la ortodoncia, también se ha empleado en el campo de la restauración para la reintegración volumétrica de material cerámico y escultórico (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014). El fabricante recomienda 30 g de agua por 100 g de yeso. Es una escayola de fraguado rápido (15 minutos aprox.) y se caracteriza principalmente por su tonalidad amarillenta y por su extremada dureza tras el fraguado (dureza Brinell >3.200 kg/cm² y resistencia a la compresión de 60 Mpa)²⁹, lo que dificulta su trabajo y manipulación.

²⁸ Los datos técnicos: pH, dureza Brinell, proporción adecuada, tiempo de fraguado son extraídos de la Ficha técnica. Material obtenido en A.G.M. valencia del fabricante Hebör Española, S.A.

²⁹ Los datos técnicos: dureza Brinell, resistencia a la compresión, tiempo de fraguado son extraídos de la Ficha técnica. Material obtenido en A.G.M. valencia del fabricante Hebör Española, S.A.

5.1.3. Cargas (Fillers).

Las cargas son productos, generalmente inorgánicos, que se emplean para aportar la materia sólida (Carbonell Calvo, 2009) a la masilla. Los materiales empleados como materiales de carga en las masillas han sido:

Arbocel™ BWW 40: pulpa de papel de PH 6,5 +/-1 constituida de fibras de celulosa (longitud media de las fibras 200 μ y espesor medio de las fibras 20 μ)³⁰, comercializada por Rettenmaier & Söne, se emplea para realizar papetas de limpieza de materiales de piedra naturales, frescos, revoques y estucos; también puede ser empleada como carga inerte para la preparación de maltas y estucos (CTS Srl).

Caolín³¹ (Kaolin; Kaolin QP; Caolin) (Al₂Si₂O₅(OH)₄): polvo blanco compuesto por silicato de aluminio hidratado (caolinita) 86 \pm 2,0 Illita / Mocovita: 7 \pm 2,0 y Cuarzo: 6 \pm 2,0; con pH 5-8 (400 g/l de agua a 20°). Su empleo es muy extenso, además de ser considerado como el *extender* típico en la formulación de pinturas por su buena resistencia al exterior y a los agentes químicos (Carbonell Calvo, 2009), también se ha empleado en la producción de cerámica y porcelana, como componente de algunos boles para dorar, como material de carga en resinas líquidas de silicona empleadas en la fabricación de moldes de objetos tridimensionales y en la restauración de objetos cerámicos (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014).

Carbonato cálcico (CaCO₃)³²: compuesto inorgánico, también conocido con el nombre de calcita o creta, empleado como la carga más utilizada en pinturas plásticas o de emulsión por su baja absorción de aceite y baja viscosidad estructural (Carbonell Calvo, 2009); en conservación y restauración también se ha empleado como material de carga en preparaciones pictóricas (componente principal del blanco de España) (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014).

Microesferas de vidrio³³: polvo fino de color grisáceo compuesto por SiO₂ min. 65%, Al₂O₃ 0.5-2,0%, Fe₂O₃ máx 0,15%, MgO min. 2,5%, CaO min 8,0%, Na₂O min. 14,0% y otros 2,0%. Generalmente se emplea como material abrasivo de microchorros de arena en procesos de limpieza de materiales pétreos (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014); también se han empleado como material de carga para la elaboración de masillas para cerámica y material paleontológico (ver apartado 4.4). En inglés *microballoons*.

³⁰ Información sacada de la ficha de seguridad. Producto suministrado por CTS Srl

³¹ Material distribuido por Guinama S.L.U.. Información tomada de la ficha técnica disponible en su web: www.guinama.com

³² Producto distribuido por CTS Srl.

³³ Producto distribuido por CTS Srl.

Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS³⁴: microesferas huecas de baja densidad (partículas de 200-250 µm) que fluyen libremente de color blanco con pH de 7-9, se emplean en combinación con resinas epoxy, poliuretanos y resinas de poliéster para obtener productos vertibles, masillas, pastas ligeras de modelado, con una densidad final inferior a 0.8 g/ml.; en función de la finalidad del producto deseado se recomiendan diferentes dosificaciones: para productos moldeables de 50 a 80 partes cada 100 partes de resina y para obtener masillas o pastas de 150 a 300 partes cada 100 partes de resina. El producto endurecido se puede lijar fácilmente debido a la estructura hueca. Las microesferas huecas también se han empleado como aditivo en formulaciones de polímeros para modificar sus cualidades tixotrópicas y como carga inerte en formulaciones de morteros de inyección para la consolidación de pinturas murales (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014). En inglés *hollow microspheres*.

Piedra pómez: carga inerte compuesta³⁵ principalmente por óxido de silicio (SiO₂)73% procedente de rocas volcánicas; se caracteriza principalmente por ser insoluble en agua y en ácidos o álcalis a excepción del ácido fluorhídrico, de color gris claro y de pH 7,5-8. El árido se emplea como abrasivo natural para hidroarenado.

Talco³⁶ (Mg₃H₂(SiO₃)₄): polvo con tonalidad variable de blanco a gris, compuesto principalmente por Talco y Clorita 95% y Dolomita >5%; tiene un pH de 9-9,5 (suspensión de talco en agua al 10%). Sinónimos: esteatita y piedra de jabón. Su uso más habitual en restauración es como carga inerte; en fabricación de pinturas también se emplea a bajas dosificaciones para evitar la formación de grietas de las pinturas (Carbonell Calvo, 2009).

5.1.4. Resinas y aglutinantes.

En las masillas el material aglutinante es el encargado de unir las sustancias heterogéneas. Para la elaboración de las masillas se han seleccionado como material aglutinante resinas aplicadas como adhesivos o consolidantes en el campo de la conservación y restauración de bienes culturales.

³⁴ Producto distribuido por Glaspol Composites S.L., información extraída de la ficha técnica disponible en la web: www.compositesshop.com

³⁵ Composición: SiO₂ min 73%, Al₂O₃ 11,71%, Fe₂O₃ 1,33%, CaO min 0,9%, MgO 0,29%, K₂O 4,29%, Na₂O 3,21, TiO₃ 0,12%, MnO 0,03%, P₂O₅ 0,05%, pérdida a la calcinación 4,97%. Material suministrado por CTS Srl. Información extraída de su ficha de seguridad y página web: www.ctseurope.com

³⁶ Material distribuido por Guinama S.L.U. Información tomada de la ficha técnica disponible en su web: www.guinama.com

5.1.4.1. Resinas acrílicas

Acril[®] 33³⁷: Copolímero etil acrilato – metil metacrilato (EA-MMA) en dispersión acuosa, con un pH entre 9-10 (25°C) y una temperatura de transición vítrea (tg) de 6-8 °C. Es una de las resinas más empleadas en todos los sectores de la restauración, sustituto del Primal AC-33 Rohm and Haas, como aditivo para morteros de inyección, estucado, reintegración, ligante de pigmentos, consolidante y fijativo de capas pictóricas (CTS Slr; Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014). Debido a sus características se aplica en un amplio sector de la restauración; se caracteriza principalmente por su poder ligante, por presentar una óptima resistencia productos alcalinos y una elevada resistencia al amarilleamiento y a los rayos U.V.. El producto se comercializa en dispersión acuosa 100% pura con una viscosidad a 20°C de 2.500 – 5.000 mPa-s.

Elvacite[®] 2044³⁸: resina acrílica compuesta por butil-metacrilato (bMA) producida por la firma DuPont, soluble en cetonas, éteres, hidrocarburos aromáticos y clorurados. Una de sus principales características es la baja temperatura de transición vítrea (tg) 15°C; al ser más flexible y elástica que el Paraloid[™] B-72 (Tg 40°C) es más apropiada para aplicaciones en las que se prevén mayores cambios dimensionales (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014). En el campo de la restauración se recomienda para la consolidación y protección de obras de arte, principalmente de obras sujetas a variaciones dimensionales (madera, cuero, pergamino, etc.) (CTS Slr). También se caracteriza por su resistencia a los rayos U.V., a los agentes atmosféricos, al agua y al alcohol, por su estabilidad a altas temperaturas y por su compatibilidad con otras resinas como las nitrocelulósicas. La baja temperatura de transición vítrea puede provocar problemas de adhesión de polvo y suciedad³⁹.

³⁷ Material distribuido por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

³⁸ Material distribuido por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

³⁹ “La temperatura de transición vítrea (Tg) definida como el intervalo de temperaturas en el que el polímero pasa de un estado sólido, duro y frágil, a un estado en el que se convierte en una masa viscosa flexible y elástica cuyo movimiento, al actuar sobre ella una fuerza, es muy lento. En general una Tg elevada indica que dicho polímero será muy duro y se agrietará con facilidad...Por el contrario una Tg excesivamente baja incrementa la capacidad de fijación de polvo cuando un polímero se usa como cubriente” (Domenech Carbó, 2013:256).

Paraloid™ B-44⁴⁰: resina acrílica a base de Metil-metacrilato (EA/MMA), comercializada por Rohm and Hass, con tg 60°C, soluble en cetonas, ésteres, hidrocarburos aromáticos y clorurados. Principalmente se usa como protector en metales por sus óptimas características de dureza, brillo y adhesión.

Paraloid™ B-72⁴¹: resina acrílica de Etil-metacrilato (MA/EMA), comercializada por Rohm and Hass, con una tg 40°C; soluble en cetonas, ésteres, hidrocarburos aromáticos y clorurados; se aconseja su disolución en disolventes de baja toxicidad como el butil acetato y el Dowanol™ PM (Borgioli L. , 2007). El Paraloid™ B72 es una de las resinas más empleadas en la conservación y restauración, considerada como la más estable de los metacrilatos, por sus características de elasticidad, resistencia a la oxidación, a la luz, a la hidrólisis, al calor moderado, por su resistencia mecánica y reversibilidad (IIC). Esta resina se emplea desde consolidante y protector de obras de arte en madera, piedra, mármol, metal y cerámicas, como adhesivo y hasta como aglutinante en la reintegración (Calvo Manuel, 2003). De las desventajas destacar su progresiva reducción de solubilidad, especialmente cuando permanece expuesta a radiaciones ultravioleta; no obstante se sigue considerando como el polímero más estable al envejecimiento artificial acelerado en comparación con otros productos acrílicos y la mayoría de los productos vinílicos (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014).

5.1.4.2. Resinas vinílicas

Mowital® B60HH⁴²: polímero de vinilburital (PVB), comercializado por Kuraray, con una tg 65°C. Es soluble en disolventes orgánicos como el alcohol y la acetona, se recomienda mezclar los disolventes de su disolución para obtener soluciones más bajas como por ejemplo (1:1 etanol: tolueno). Principalmente se emplea en el encolado y consolidación de cerámicas por su reversibilidad, transparencia y resistencia al envejecimiento. (CTS Srl).

⁴⁰ Material distribuido por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

⁴¹ Material distribuido por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

⁴² Material distribuido por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

Vinavil® K60⁴³: resina termoplástica a base de homopolímeros de acetato de polivinilo (PVA) soluble en alcoholes, ésteres, cetonas, tolueno e hidrocarburos clorurados. Habitualmente se emplea para la producción de pinturas, barnices, colas y especialmente para la consolidación y encolado en caliente de hallazgos arqueológicos y cerámicas (CTS Srl). El pH de la mayoría de las resinas de PVA empleadas en restauración suele oscilar entre 2 y 5; pueden emitir pequeñas cantidades de gases de ácido acético, que a veces reaccionan con los materiales especialmente sensibles a los ácidos. (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014)

En algunos estudios se ha desaconsejado el uso de diferentes resinas PVA como materiales consolidantes y protectores por su baja estabilidad en comparación con otros polímeros y en especial de tipo acrílico, por su baja temperatura de transición vítrea (T_g) cercana a la temperatura ambiente, por su baja reversibilidad y por la aparición de fenómenos de reticulación (*cross-linking*). Estos problemas suelen ser menos importantes cuanto mayor es la calidad del adhesivo (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014). Además, las resinas vinílicas tienden a volverse opacas mientras que las resinas acrílicas tras un envejecimiento natural se vuelven insolubles en disolventes de baja polaridad (Borgioli & Cremonesi, 2005).

5.1.4.3. Resinas Epoxy

Araldite® rápido: adhesivo multiusos de 2 componentes (1:1) de curado rápido (tiempo manipulado 5-8 minutos) a temperatura ambiente; se caracteriza por su alta resistencia, dureza (Ceys, 2013) y elevadas características de adhesión estructural. Este adhesivo se emplea en el encolado de metales, cerámicas, piedras, vidrios y materiales paleontológicos. Tiene el inconveniente de que produce uniones permanentes e irreversibles (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014).

5.1.4.4. Fluorestanos

Fluoline ST⁴⁴: ligante a base de copolímeros fluorurados en cetonas, empleado como aglutinante en la elaboración de estucos para las reconstrucciones volumétricas de materiales pétreos o pinturas murales. La proporción adecuada es 1:4 aprox. con polvo de mármol o de otras piedras, ya que admite una gran variedad de cargas inertes. La baja transición vítrea (t_g) de la resina hace que el material permanezca siempre elástico, pero puede favorecer la absorción de partículas, causando un engrisamiento de la superficie (CTS Srl; Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014). En su ficha técnica se describe como un producto que no altera el cromatismo de las cargas

⁴³ Material distribuido por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

⁴⁴ Material comercializado por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

empleadas en la mezcla, reversible y resistente a los rayos U.V., que presenta elevada permeabilidad al vapor de agua e hidropelencia después del envejecimiento.

Fluoline A⁴⁵: adhesivo monocomponente listo para usar a base de fluoro elastómeros y polímeros acrílicos en acetona; recomendado para el encolado y preconsolidación de materiales porosos como la madera, piedra, arcilla, fósiles, restos arqueológicos, etc., por su completa reversibilidad en acetonas, elevada resistencia a los agentes atmosféricos y notable compatibilidad a las cargas con inertes (CTS Slr).

5.1.4.5. Otros

Cera de abeja⁴⁶: cera de origen animal blanqueada producida “de la abeja Melífera”, frágil a bajas temperaturas ablandándose por encima de los 35°C y con un punto de fusión a 60-65 °C; soluble en hidrocarburos clorados, aromáticos y alifáticos (CTS Slr).

Parafina: cera industrial de origen petrolífero refinada obtenida por la destilación de estratos usados en la producción de aceites lubricados, cuyo punto de fusión esta entre 60-62 °C (CTS Slr).

Cera microcristalina C80⁴⁷: cera de origen sintético constituida de una mezcla de hidrocarburos saturados con cadenas lineares y ramificadas obtenidas de la refinación de petróleo, cuyo punto de fusión está comprendido entre 83-94°C, soluble en hidrocarburos alifáticos y aromáticos (CTS Slr). Se suele utilizar para matizar barnices, introduciendo una pequeña cantidad en el preparado del barniz hasta su completa disolución (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014) y para la protección de materiales de baja porosidad.

Dammar: resina terpénica obtenida a partir de la *Dipterocarpacea Shorea* y otros árboles de la familia dipterocarpaceas que crecen en ciertas zonas de Asia (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014), soluble en White Spirit D40, esencia de trementina y otros hidrocarburos aromáticos; compatible con otras resinas, ceras, aceites y pigmentos. Se ha empleado principalmente en la formulación barnices pictóricos, mezclas de cera resina y como medio pictórico por ser considerada estable a la luz y presentar escasa sensibilidad a la humedad (CTS Slr).

⁴⁵ Material comercializado por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

⁴⁶ Material comercializado por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

⁴⁷ Material comercializado por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

5.1.4. Disolventes.

El disolvente influye en la viscosidad final del producto, lo que es un “factor muy importante a la hora de determinar las concentraciones idóneas de los adhesivos, barnices, consolidantes y otros productos similares” (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014). Antes de su elección se debe tener en cuenta los parámetros de solubilidad, densidad, polaridad, volatilidad y toxicidad del disolvente.

Desde hace ya un tiempo están en desuso el tolueno y el xileno (hidrocarburos aromáticos) al ser considerados disolventes elevadamente tóxicos. El tolueno se ha empleado tanto individualmente como en combinación con acetona en la preparación de consolidantes para material óseo y paleontológico, debido a que aumentaba el tiempo de secado y facilitaba su penetración (Koob, 1984). Dentro de los disolventes orgánicos, la acetona es el diluyente más frecuente en el Paraloid™ B-72 pese a que su rápida volatilidad genera un efecto de migración inversa. El Dr. Leonardo Borgioli (2007) recomienda descartar la acetona y el etil acetato para la solubilización del Paraloid™ B-72 por su elevada volatilidad, ya que la resina se arrastraría hacia la superficie del disolvente en rápida evaporación (migración inversa), recomendando para ello el empleo del butil acetato y / o Dowanol™ PM.

Los disolventes empleados en la preparación de las resinas han sido:

Acetato de butilo⁴⁸ (Bac) C₆H₁₂O₂: éster de media polaridad empleado para disolver muchas resinas sintéticas acrílicas (todos los tipos de Paraloid™ y Plexisol), polivinilacetatos, cetónicas y aldehídicas, por lo que puede ser empleado como disolvente en la formulación de adhesivos, consolidantes y barnices. Se recomienda como sustituto de la Butilamina al tener los mismos parámetros de solubilidad⁴⁹ (fd: 60 – fp: 15 –fn: 25) y como mezcla en formulas limpiadoras alternativas al nitro. Índice de volatilidad (BuAc=1): 1 (Borgioli L. , 2007).

Etil Acetato (Eac)⁵⁰ C₄H₈O₂: éster de media polaridad con capacidad de disolver todos los tipos de Paraloid™, Elvacite®, Plexisol, polivinilacetatos, etc... y posible sustituto de disolventes clorurados, por lo que puede ser empleado como disolvente en la formulación de adhesivos y consolidantes. Su tasa de volatilidad (BuAc=1) 4,3 está entre el alcohol etílico y la acetona. Parámetros de solubilidad fd: 51 – fp: 18 –fn: 31 (Borgioli L. , 2007).

⁴⁸ Material comercializado por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

⁴⁹ Los parámetros de solubilidad se interpretan en fuerzas de dispersión (f_d), fuerzas polares (f_p) y fuerzas de unión de hidrógeno (f_h), que se pueden ver representados en el triángulo de solubilidad de Teas.

⁵⁰ Material comercializado por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

Acetona⁵¹ (**C₃H₆O**): disolvente del grupo de las cetonas conocido también como propanona o dimetilcetona, cuyo su grado de evaporación (BuAc=1) es de 7,7. La acetona es miscible con agua, etanol y otros productos polares, por ello es uno de los disolventes más empleados en el campo de la restauración (parámetros de solubilidad fd: 50 – fp: 37 –fn: 17) tanto en procesos de limpieza para eliminar restos de adhesivos, barnices y reblandecer costras; también se mezcla con otros disolventes como el alcohol para reducir el tiempo de secado o retención de agua en el soporte, así como para la elaboración de adhesivos y consolidantes.

DowanolTM **PM**⁵² (**CH₃OCH₂CHOHCH₃**): éster glicólico formado de un 98% de 1-Metoxi-2-propanol y un 2% de 2-Metoxi-1-propanol (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014), se recomienda como sustituto del Celosolve al contener los mismos parámetros de solubilidad (fd: 43 – fp: 20 –fn: 37) y por su baja toxicidad con un índice de volatilidad (BuAc=1) de 0,62. Además, también se recomienda como sustituto de la acetona en la disolución de ParaloidTM B-72 (incluyendo todos los tipos de ParaloidTM excepto B-66) y como alternativa en formulaciones de Disolvente nitro (Borgioli L. , 2007).

Alcohol etílico (**CH₃CH₂OH**): alcohol derivado del etano conocido también como etanol (parámetros de solubilidad fd: 36 – fp: 19 –fn: 45). Es el alcohol más común empleado en la restauración sólo o en combinación con otros disolventes para tratamientos de limpiezas y como disolvente de resinas en la preparación de adhesivos y consolidantes, con un índice de volatilidad (BuAc=1): 1,4.

5.1.5. Aditivos

Bentonita⁵³ (**bentonite**): “Es un tipo de arcilla compuesta de dióxido de silicio (SiO₂) y aluminio, que experimenta un gran aumento de volumen cuando se mezcla con agua. ... En el campo de la restauración, su gran superficie específica, el aumento de volumen que experimenta al ser mezclada con agua, y su comportamiento tixotrópico, la hacen muy interesante en la formulación de morteros de inyección en los que se quiere evitar la segregación de sus componentes durante el secado.” (Muñoz Viñas, Osca Pons, & Gironés Sarró, 2014, págs. 61-62).

⁵¹ Material comercializado por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

⁵² Material comercializado por CTS Srl. Los datos y características mecánicas se han sacado de la ficha técnica y ficha de seguridad disponible en www.ctseurope.com

⁵³ Material distribuido por Guinama S.L.U.. Información tomada de la ficha técnica disponible en su web: www.guinama.com

5.2. Elaboración de las probetas.

5.2.1. Selección de masillas

Para llevar a cabo el estudio se ha realizado una selección de las masillas más empleadas para la reintegración de material óseo arqueológicos y materiales paleontológicos descritas en el apartado 4.5. *Masillas empleadas*. Las masillas seleccionadas han sido:

- Masillas comerciales
 - Epo 128.
 - Balsite[®].
 - Polyfilla[®] Interior (reforzada con Acril[®] 33 15% v/v).
 - Polyfilla[®] en pasta.
 - Modoestuc[®].
- Yesos y escayolas
 - Alamo 70.
 - Alamo 70 (reforzada con Acril[®] 33 15% v/v).
- Mezclas artesanales
 - Estuco de cera I76.
 - Paraloid[™] B-72 + Microesferas de vidrio 1:3.
 - Paraloid[™] B-72 + Carbonato cálcico.
 - Paraloid[™] B-72 + Arbocel[™] BWW 40.
 - Mowital[®] B60HH + Piedra Pómez.
 - Acril[®] 33 + Caolín.
 - Araldite[®] Rápido + Talco.

Debido a que estos productos generan problemas estructurales a la hora de su conservación, se han propuesto como alternativa unas masillas experimentales en las que se ha empleado como aglutinante diferentes resinas acrílicas y vinílicas utilizadas como consolidantes y adhesivos en el campo de la restauración de bienes culturales. Las masillas experimentales propuestas como materiales de relleno alternativo se han desarrollado en dos fases:

Fase 1: modificación de la masilla “madre” compuesta por el aglutinante Paraloid[™] B-72 al 20% en acetona y Hebodur + Microesferas de Vidrio 0-50 µm (micras) como material de carga.

En la primera fase se han realizado las siguientes modificaciones⁵⁴ para realizar series

⁵⁴ La primera parte de la tesis y estos resultados forman parte de los proyectos prueba de concepto programa de incentivo a la innovación de la U.P.V. INNOVA-01-11. Estuco para la construcción y restauración de materiales óseos.

de probetas con cada una de las combinaciones de la Tabla 5.1.:

- Modificación del porcentaje de la resina:
 - o Pruebas con disoluciones de Paraloid™ B-72 al 25 y 30% p/v.
- Sustitución del disolvente
 - o Pruebas con Alcohol Etilico, ButilAcetato y Dowanol™ PM. Se han empleado como disolventes individuales y mezclados a concentraciones de 1:1, 2:1, 3:1 (acetona : disolvente y disolvente : acetona)
- Modificación de las cargas:
 - o Combinación de Hebodur con Alamo 70
 - o Sustitución de las Microesferas de Vidrio 0-50µm por Microesferas Huecas de Vidrio Q-CEL® 5020FPS y Sílice micronizado LO-VEL27.

Tabla 5. 1. Dosificaciones 1ª Fase

CARGA												
Hebodur Microesferas de Vidrio			Hebodur M.Vidrio Sílice. LO-VEL			Hebodur Alamo 70 M. Vidrio			Hebodur M. Huecas Vidrio		Hebodur Alamo 70 M. H. de Vidrio	
RESINA	DISOLVENTE		% p/v			RESINA	DISOLVENTE		% p/v			
Paraloid B-72	Acetona		20	25	30	Paraloid B-72	Etil Acetato: Acetona	1:1	20	25	30	
	Acetona: Alcohol Etilico	1:1	20	25	30		Etil Acetato: Acetona	2:1	20	25	30	
	Acetona: Alcohol Etilico	2:1	20	25	30		Etil Acetato: Acetona	3:1	20	25	30	
	Acetona: Alcohol Etilico	3:1	20	25	30		Acetona: Etil Acetato	2:1	20	25		
	Butil Acetato		20	25	30		Acetona: Etil acetato	3:1	20	25		
	Butil Acetato: Acetona	1:1	20	25	30		Dowanol PM		20	25	30	
	Butil Acetato: Acetona	2:1	20	25	30		Dowanol PM: Acetona	1:1	20	25	30	
	Butil Acetato: Acetona	3:1	20	25	30		Dowanol PM: Acetona	2:1	20	25	30	
	Acetona: Butil acetato	2:1	20	25			Dowanol PM: Acetona	3:1	20	25	30	
	Acetona: Butil acetato	3:1	20	25			Acetona: Dowanol PM	2:1	20	25		
Etil Acetato		20	25	30	Acetona: Dowanol PM	2:1	20	25				

Por sus características de aplicación, contracción y aspectos observados durante el proceso de secado y acabado final una vez seco (ver apartado 5.3.2. *Aplicación y secado*) se han seleccionado las composiciones:

- MH-P20: Paraloid™ B-72 al 20% Acetona: Dowanol™ PM 3:1 Hebodur + Microesferas Huecas de Vidrio.
- MH-P20 AH: Paraloid™ B-72 al 20% Acetona: Dowanol™ PM 3:1 Hebodur + Alamo 70+ Microesferas Huecas de Vidrio.
- MH-P25: Paraloid™ B-72 al 25% Acetona: Dowanol™ PM 3:1 Hebodur + Microesferas Huecas de Vidrio.
- MH-P25 AH: Paraloid™ B-72 al 25% Acetona: Dowanol™ PM 3:1 Hebodur + Alamo 70+ Microesferas Huecas de Vidrio.

Fase 2: se han realizado nuevas propuestas a partir de las masillas artesanales y nuevas modificaciones de la masilla Paraloid™ B-72, Microesferas huecas de vidrio Q-CEL® 5020FPS y Hebodur (MH-P25). En las modificaciones se ha manteniendo la proporción del 25% de concentración de resina y las Microesferas Huecas de Vidrio Q-CEL® 5020FPS como parte del material de carga:

- Modificaciones y sustitución de la resina Paraloid™ B72:
 - o Añadir una parte de Paraloid™ B-44 al Paraloid™ B-72
 - o Sustitución del Paraloid™ B-72 por:
 - Acril® 33
 - Elvacite® 2044
 - Mowital® B60HH
 - Vinavil® K60
- Modificaciones en la proporción de mezcla de disolventes:
 - Empleo 2:1 Acetona : Dowanol™ PM en lugar de 3:1
- Modificaciones en la carga, sustituyendo la parte de Hebodur por:
 - o Caolín
 - o Mezcla de caolín, carbonato cálcico y talco.

En esta fase además se han realizado reproducciones de las masillas empleadas en intervenciones de materiales óseos como la masilla elaborada a partir de Paraloid™ B-72 con microesferas de vidrio o carbonato cálcico, así como modificaciones de algunas de sus cargas, como por ejemplo, añadir microesferas huecas de vidrio Q-CEL® 5020FPS a la mezcla de Mowital® B60HH con piedra pómez o sustituir la parte de caolín en la masilla elaborada con Acril® 33 por caolín, talco y carbonato cálcico.

Las dosificaciones realizadas , descritas en la tabla 5.2, han sido:

- o Aglutinante Paraloid™ B-72
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL® 5020FPS + Hebodur.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL® 5020FPS + Caolín.

- Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín + Carbonato cálcico + Talco.
- Aglutinante Paraloid[™] B-72 + B-44
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Hebodur.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín + Carbonato cálcico + Talco.
- Aglutinante Elvacite[®] 2044
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Hebodur.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín + Carbonato cálcico + Talco.
- Aglutinante Fluoline ST
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín + Carbonato cálcico + Talco.
- Aglutinante Fluoline ST + A
 - Microesferas huecas de vidrio + Q-CEL[®] 5020FPS Caolín.
 - Microesferas huecas de vidrio + Q-CEL[®] 5020FPS Caolín + Carbonato cálcico + Talco.
- Aglutinante Acril[®] 33
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Hebodur.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín.
 - Caolín + Carbonato Cálcico + Talco.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín + Carbonato cálcico + Talco.
- Aglutinante K60
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Hebodur.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín + Carbonato cálcico + Talco.
- Aglutinante Mowital[®] B60HH
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Hebodur.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Caolín + Carbonato cálcico + Talco.
 - Microesferas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5020FPS + Piedra Pómez.

Tabla 5. 2. Dosificaciones 2ª Fase

MASILLAS EXPERIMENTALES					
RESINA	SIGLADO	% (p/v)		DISOLVENTE	CARGA
Paraloid™ B-72	PB72-BN	25	2:1	Acetona Dowanol PM	Hebodur, MHV
	PB72-7				Caolín, MHV
	PB72-10				MHV, Caolín, Talco, Carbonato Cálculo
Paraloid™ B-72 + B- 44	PB72+44-BN	25	2:1	Acetona Dowanol PM	Hebodur, MHV
	PB72+44-7				Caolín, MHV
	PB72+44-10				MHV, Caolín, Talco, Carbonato Cálculo
Elvacite® 2044	EV-BN	25	2:1	Acetona Dowanol PM	Hebodur, MHV
	PB72-7				Caolín, MHV
	PB72-10				MHV, Caolín, Talco, Carbonato Cálculo
Acril® 33	AC-BN	-	-	-	Hebodur, MHV
	AC-7				Caolín, MHV
	AC-10				MHV, Caolín, Talco, Carbonato Cálculo
Vinavil® K60	K60-BN	25	2:1	Acetona Alcohol Etilico	Hebodur, MHV
	K60-7				Caolín, MHV
	K60-10				MHV, Caolín, Talco, Carbonato Cálculo
Mowital® B60 HH	K60-BN	25	2:1	Acetona Alcohol Etilico	Hebodur, MHV
	K60-7				Caolín, MHV
	K60-10				MHV, Caolín, Talco, Carbonato Cálculo

MASILLAS EMPLEADAS EN LA RESTAURACIÓN DE MATERIAL ÓSEO					
RESINA	SIGLADO	% (p/v)		DISOLVENTE	CARGA
Acril® 33	AC-1	-	-	-	Caolín
	AC-2*	-	-	-	Caolín, Talco, Carbonato Cálculo
Paraloid™ B-72	PB72-CC	25	-	Acetona	Carbonato cálcico
	PB72- ARB				Arbocel BWW40
	PB72-MV				Microesferas de vidrio
	PB72-MHV				Microesferas huecas de vidrio
Mowital® B60 HH	MW-PP	25	2:1	Acetona Alcohol Etilico	Piedra Pómez
	MW-P+MHV*				Piedra Pómez y Microesferas Huecas de Vidrio
Colofonia	176	-	-	-	Yeso, de cera abeja blanqueada, cera microcristalina

* Propuesta de mejora de la mezcla anterior.

Continuación Tabla 5.2. Dosificaciones 2ª Fase.

ESCAYOLAS Y MASILLAS COMERCIALES		
MATERIAL	SIGLADO	ADITIVOS
Alamo 70	AL70	-
	AL70	Acril® 33 15%
Polyfilla® Interior	POL+AC	Acril® 33 15%
Polyfilla® Pasta	P-P	-
Modoestuc®	MD	-
EPO 127 (K128)	EPO 127	-
Balsite® (W+K)	BS	-



Imagen 5.1. Serie de probetas realizadas.

5.2.2. Mecanización de las masillas experimentales y artesanales.

En primer lugar, en la elaboración de las masillas experimentales, se ha disuelto las resinas en sólido en los diferentes disolventes a concentraciones del 20 %, 25% y 30% en p/v. En segundo lugar, se han mezclado las cargas en polvo para homogenizar su distribución. Una vez establecidas las dosificaciones se han realizado los siguientes procedimientos:

- Proceso de mecanizado 1: agitador mecánico de varilla Nahita Serie 686.
 - Incorporación de Microesferas Huecas de Vidrio Q-CEL[®] 5020FPS, aproximadamente 5 minutos hasta su homogenización.
 - Incorporación de la carga, aproximadamente 7 minutos⁵⁵ hasta su homogenización, apoyo manual con movimientos circulares por falta de potencia del agitador mecánico de varilla debido a la viscosidad de la masa.
- Proceso de mecanizado 2: amasador Tauros Prima Complet.
 - Homogenización de la resina con Bentonita durante 5-10 minutos.
 - Incorporación de las Microesferas Huecas de Vidrio Q-CEL[®] 5020 FPS, aproximadamente 20 minutos hasta su completa homogenización.
 - Incorporación del resto de la carga y realizar homogenización durante 9 minutos.



Imagen 5.2. Proceso mecanización de las masillas.

⁵⁵ Los tiempos de homogenización son cortos porque se han preparado pequeñas cantidades.

5.3. Caracterización de las propiedades mecánicas, morfología y optimización de técnicas.

5.3.1. Comportamiento reológico en estado fluido.

La viscosidad es una propiedad reológica, a partir de su estudio es posible caracterizar el comportamiento reológico de sustancias en estado líquido (San Andrés Moya & de la Viña Ferrer, 2004); la viscosidad de la masilla determina el modo de aplicación, por inyección, vertido y espátula.

El viscosímetro permite determinar la relación existente entre la tensión de cizalla aplicada (τ) y el gradiente de velocidad o deslizamiento provocado (D), o bien la relación entre la viscosidad (η) y cualquiera de estas dos variables (τ ó D) (San Andrés Moya & de la Viña Ferrer, 2004).

Las medidas de viscosidad para evaluar el comportamiento de las masillas se han realizado con un viscosímetro modelo VISCO STAR plus. FUNGILAB S.A.

Las medidas de viscosidad se han tomado a los 20 días de la preparación de la disolución de las resinas en disolvente y a las 24 h de la elaboración de las masillas.



Imagen 5.3. Proceso medición de viscosidad.

5.3.1.1. Resultados de los Aglutinantes.

Todas las resinas se han disuelto al 25% p/v. En los resultados obtenidos en la tabla 5.3. se observa que la viscosidad depende tanto de la resina como del disolvente empleado en su preparación. Cada disolvente presenta una viscosidad diferente, por ejemplo los alcoholes presentan en general una viscosidad elevada que las acetonas o los ésteres (tablas 5.3 y 5.4), “consecuencia de las importantes fuerzas de interacción que existen entre sus moléculas, en particular los numerosos enlaces de H” (Masschelein-Kleiner, 2004). Este hecho se ha verificado en los resultados obtenidos de las mediciones realizadas a los aglutinantes, las concentraciones más fluidas son las disueltas en acetona y han aumentado progresivamente al sustituir la acetona por

Acetato de Etilo, seguido de Acetato de Butilo y Dowanol. Las resinas vinílicas han presentado mayor viscosidad que las resinas acrílicas, especialmente la resina Mowital® B60HH disuelta en alcohol etílico.

Tabla 5. 3. Resultados medición de viscosidad de los aglutinantes en m.Pa.S.

RESINA	DISOLVENTE	t(s)	m.Pa.S	RESINA	DISOLVENTE	t(s)	m.Pa.S			
ACRIL 33*	(puro)		3.750							
PARALOID™ B-72	AC	30	85,4	ELVACITE® 2044	DW	30	169,1			
		60	85,50			60	169,1			
		90	85,5			90	169,2			
	Eac.	30	119		K60	AC: DW 2:1	30	1.308,4		
		60	119,20				60	1.354		
		90	119,1				90	1.391,4		
	Bac.	30	229,7			MOWITAL® B60HH	AC	30	418,5	
		60	225,9					60	417	
		90	223,8					90	417,2	
	DW	30	370,2	FLUOLINE ST			A.E	30	811,7	
		60	366					60	840,7	
		90	362,5					90	797,7	
	A:DW 1:1	30	153,2		FLUOLINE A		AC: A.E 2:1	30	561,8	
		60	153,2					60	559,5	
		90	153,7					90	555,4	
	AC: DW 2:1	30	114,3			FLUONINE ST+A	AC	30	13.349	
		60	114,2					60	13.510	
		90	114,3					90	13.726	
	AC: DW 3:1	30	117,5	FLUONINE ST+A			A.E	30	45.167	
		60	117,1					60	48.491	
		90	117,2					90	52.713	
	PARALOID™ B-44	AC	30		113		FLUONINE ST+A	AC: A.E (2:1)	30	4.531,7
			60		113,1				60	4.770
			90		113,2				90	5.037,7
DW		30	577,9		(puro)	30		163,2		
		60	541,2			60		164,9		
		90	543,7			90		165,8		
P-72 + P-44 (1:1)	AC: DW 2:1	30	149,8	(puro)	30	54,4				
		60	147,7		60	54,4				
		90	147,5		90	54,4				
ELVACITE® 2044	AC	30	115,4	2:1 (puro)	30	106,6				
		60	115,6		60	107,2				
		90	115,9		90	107,6				

* La viscosidad del Acril® -33 se ha tomado de los datos reflejados en la ficha técnica del producto.

NOTA: Descripción de los acrónimos: AC- Acetona; Eac – Etil acetato; Bac- Butil acetato; DW – Dowanol PM; E.A – Alcohol Etílico.

Tabla 5. 4. Viscosidad de los disolventes según Liliane Masschelein-Kleiner

DISOLVENTE	Viscosidad cp ⁵⁶
ACETONA	0,31
ACETATO DE ETILO	0,41
ACETATO DE BUTILO	0,64
ALCOHOL ETÍLICO	1,08
DOWANOL™ PM*	3,7

* La viscosidad del Dowanol PM se ha tomado de los datos reflejados en la ficha técnica del producto.

5.3.1.2. Resultados Masillas 1ª fase.

Los estucos ensayados presentan aparentemente un comportamiento tixotrópico, ya que decrece la viscosidad durante el proceso de agitación, aunque también puede ser consecuencia de la evaporación del solvente. La viscosidad (tabla 5.5.) depende de dos factores, tanto de la carga empleada como del porcentaje de la resina; por una parte las masillas elaboradas con Alamo 70 en combinación con Hebodur son más viscosas, y por otra parte a mayor porcentaje de carga empleado la resina presenta una mayor viscosidad.

Tabla 5. 5. Resultados medición de viscosidad en m.Pa.S

RESINA	%	MUESTRA	t(s)	m.Pa.S
PARALOID™ B-72	20	MH-P20	30	18.977
			60	17.966
			90	16.990
	20	MH-P20 AH	30	21.226
			60	18.398
			90	16.595
	25	MH-P25	30	34.735
			60	31.159
			90	28.150
	25	MH-P25 AH	30	56.048
			60	48.394
			90	44.550

⁵⁶ Un centipoise (cP ó cps) equivale a un milimascal por segundo (m.Pa.s) (ATTP, 2008)

5.3.1.3. Resultados Masillas 2ª fase.

Las masillas ensayadas en la segunda fase mantienen el mismo comportamiento que las anteriores, aparentemente presentan un comportamiento tixotrópico, ya que después de su agitación recupera su forma; esta reducción en la viscosidad puede ser consecuencia de la evaporación del solvente ya que la mayoría de masillas cuentan con una parte de acetona como solvente de la resina, la cual posee un alto índice de volatilidad.

Las masillas mantienen el mismo comportamiento que las resinas, las más fluidas son las elaboradas con Paraloid™ B-72, seguido de Paraloid™ B-72 en combinación con Paraloid™ B-44, Elvacite® 2044, Vinavil® K60 y Mowital® B60HH (tabla 5.6.). El material de carga empleado en la composición también ha influenciado en los resultados, las recetas n°10 compuestas por caolín, talco y carbonato cálcico como parte de material de carga inerte, son más viscosas que las recetas n° 7 y BN realizadas con caolín y hebudur respectivamente.

Tabla 5. 6. Viscosidad de las masillas experimentales

RESINA	MASILLAS	t(s)	m.Pa.S	RESINA	MASILLAS	t(s)	m.Pa.S
PARALOID B72	CC	30		ACRIL® 33	A1	30	149.906
		60				60	143.373
		90				90	137.722
	ARB	30	4.146,7		A2	30	122.536
		60	3.890,5			60	119.924
		90	4.009			90	112.742
	MV	30	51.050		BN	30	
		60	47.266			60	
		90	35.330			90	
	MHV	30	7.703,5		7	30	72.961
		60	6.887,3			60	63.426
		90	6.249,2			90	58.251
	BN	30	22.628		10	30	86.895
		60	19.219			60	81.891
		90	17.818			90	77.497
	7	30	28.640	BN	30	43.426	
		60	25.034		60	38.507	
		90	24.704		90	36.114	
	10	30	93.101	K60	7	30	54.163
		60	81.904			60	49.554
		90	75.803			90	47.633
PARALOID B72 + B44	BN	30	27.389	10	30	59.400	
		60	22.685		60	47.314	
		90	20.330		90	46.052	
	7	30	30.420	MOWITAL® B60HH	BN	30	22.674
		60	23.656			60	21.266
		90	20.488			90	20.519

Continuación Tabla 5.6. Viscosidad de las masillas experimentales

RESINA	MASILLAS	t(s)	m.Pa.S	RESINA	MASILLAS	t(s)	m.Pa.S
PARALOID B72 + B44	10	30	63.730	MOWITAL® B60HH	7	30	96.276
		60	60.171			60	82.573
		90	56.671			90	79.842
ELVACITE® 2044	BN	30	36.603		10	30	160.274
		60	32.069			60	155.480
		90	29.180			90	151.216
	7	30	57.096		PP	30	-
		60	50.936			60	-
		90	48.184			90	-
	10	30	141.720		PP+MHV	30	99.619
		60	136.288			60	91.829
		90	129.610			90	84.412

5.3.2. Aplicación y secado.

Las masillas obtenidas después del proceso de mecanización, como se ha visto en el apartado anterior, han dado como resultado un fluido viscoso que permite su aplicación con espátula. La justificación del empleo de microesferas Huecas Q-CEL® 5020 FPS recae en que son consideradas idóneas como material de sustitución de rellenos pesados como el carbonato de calcio o el talco y por proporcionar mayor tixotropicidad a la mezcla.

Para la realización de las probetas o muestras a ensayar, se aplicaron las masillas en moldes de silicona RTV 901, confeccionados en diferentes tamaños dependiendo del ensayo a realizar.

Uno de los principales problemas detectados en las masillas experimentales ha sido su aplicación en grosores superiores a 5 mm, ya que produce estratificación de las cargas, como solución se ha decidido añadir en la formulación Bentonita como agente anti estratificante.

Otro inconveniente ha sido la aplicación de acetona como único disolvente en la disolución de la resina Paraloid™ B-72 al 20, 25 y 30%, debido al corto tiempo de manipulación que presenta; como consecuencia de la rápida evaporación del solvente se forma una película en forma de costra producida por la rápida volatilidad de la acetona, que arrastra la resina hacia la superficie del disolvente en rápida evaporación (migración inversa) (Borgioli L. , Disolventes de baja toxicidad, 2007). Ante esta situación y debido a la posibilidad que permite la resina Paraloid™ B-72 de disolverse en hidrocarburos aromáticos (tolueno, xileno), éteres y ésteres (etilo acetato, butil acetato...), cetonas (acetona, metiletilcetona) entre otros, y poseer tolerancia al etanol hasta un 40% añadido en la disolución para controlar el tiempo de trabajo (Hamilton, 1998), se ha decidido optar por realizar nuevas pruebas disolviendo la resina en

acetona: alcohol 2:1 y con los disolventes recomendados por Borgioli (2007) de baja toxicidad el Etil Acetato, Butil Acetato y el Dowanol PM. El método empleado ha sido ir remplazando parte de la acetona por estos disolventes en proporciones 1:1, 2:1, 3:1 (Acetona: disolvente alternativo).

Tras las nuevas modificaciones se han obtenido los siguientes resultados:

El aporte de alcohol no ha cumplido con las expectativas deseadas, ya que además de incrementar excesivamente el tiempo de secado ha formado pastas gomosas difíciles de aplicar y manipular. Aparentemente el Butil Acetato y el Etil Acetato ofrecen mejoras en la homogenización de la mezcla, incrementando el tiempo de manipulación, pero durante el proceso de secado aparecen fisuras y agrietamientos en los laterales de la probeta llegando a romperse por completo (imagen 5.4), por lo que descartan como disolventes en la formulación de masillas.

El empleo de DowanolTM PM (metoxipropanol) en la formulación ha incrementado el tiempo de secado y de trabajo; en los casos en los que se ha empleado puro en concentraciones del 20-30% ha superado las 48 h de secado dejando restos en el molde y dando como resultado una vez seco, un estuco excesivamente gomoso que no permite su tallado y tratamiento superficial. Los resultados óptimos se han obtenido con la resina disuelta al 20-25% en Acetona: DowanolTM PM 3:1 y 2:1.

En la primera fase del estudio se ha empleado como aglutinante el ParaloidTM B-72 al 25% Acetona: DowanolTM PM 3:1, mientras que en la segunda fase se ha mantenido la misma concentración de la resina (ParaloidTM B-72 al 25%) en todos los casos pero a una concentración de 2:1. Las resinas acrílicas ParaloidTM B-72, ParaloidTM B-44 y Evalcite[®] 2044 se han disuelto en Acetona: DowanolTM PM 2:1; las resinas vinílicas K60 y Mowital[®] B60HH en 2:1 Acetona: Alcohol.; y el resto de resinas AC-33, Fluoline ST y Fluoline-A se han empleado puras.



Imagen 5.4. Ejemplo de probetas elaboradas con Butil acetato y Acetato de Etilo.

5.3.3. Reproducción de probetas.

Para la realización del testado del conjunto de masillas de relleno expuestos en las tablas 5.1 y 5.2. se han confeccionado una serie de probetas, anexado en el listado reflejado en la tabla 5.7. (imagen 5.5), de diferentes tamaños en moldes de silicona RTV 901.

Tabla 5. 7. Probetas elaboradas para la realización de ensayos.

ENSAYO	ENSAYO	UD.	TAMAÑO	E. A. ACELERADO
Propiedades ópticas	Colorimetría y microscopía óptica	3	3,5 x 3,5 x 0,5 mm	- Muestra referencia - Envejecimiento Ultravioleta - Envejecimiento termohigrométrico
	Testigos*	10	40 x 10 x 0,5 mm	- Combinación UV + HT
	Microscopía óptica en zona de unión con el material óseo	9	20 x 30 x 0,5-10 mm	- Muestra referencia - Envejecimiento Ultravioleta - Envejecimiento termohigrométrico - Combinación UV + HT
Hídricos	Tensión superficial	3	40 x 40 x 10 mm	- Muestra referencia - Envejecimiento Ultravioleta - Envejecimiento termohigrométrico
	Absorción por capilaridad	9	20 x 20 x 20 mm	Muestra referencia - Envejecimiento Ultravioleta - Envejecimiento termohigrométrico
	Absorción por presión atmosférica	9	40 x 40 x 20 mm	Muestra referencia - Envejecimiento Ultravioleta - Envejecimiento termohigrométrico
	Permeabilidad al vapor de agua	18	Cilíndricas	Masillas y masillas reintegradas cromáticamente. - Muestra referencia - Envejecimiento Ultravioleta - Envejecimiento termohigrométrico
Mecánicos	Abrasión	2	40 x 90 x 10 mm	Masillas y masillas reintegradas cromáticamente. - Muestra referencia
	Compresión	2	40 x 40 x 20 mm	- Muestra referencia
	Dureza	3	40 x 40 x 10 mm	- Muestra referencia - Envejecimiento Ultravioleta - Envejecimiento termohigrométrico
Químicos	pH		2 g	- Muestra referencia
	Conductividad		2 g	- Muestra referencia
	Oddy Test		2 g	- Muestra referencia
	FT-IR		* Testigos	
	E. Disolventes	15	40 x 10 x 0,5 mm	- Muestra referencia



Imagen 5.5. Conjunto de probetas para la realización de su testado en diferentes ensayos.

5.3.4. Tiempo de secado al tacto y total.

Los tiempos de secado al tacto y total se han realizado según UNE 48301 (CEN, 1999), normativa aplicable a pinturas, barnices, disoluciones de resinas, aceites secantes y productos afines de secado al aire.

Para el procedimiento se ha extendido una muestra (espesor 2,5 mm) sobre un soporte inerte de vidrio.

Los parámetros de tiempo empleados para determinar el tiempo de secado han sido 30'', 60'', 5', 15', 30' y 60'; y los tiempos de determinación de secado total se ha realizado a los 30', 60', 180', 6 h, 12 h y 24 h (imagen 5.6).



Imagen 5.6. Ensayo de secado al tacto y total.

5.3.4.1. Resultados.

En la mayoría de las masillas acrílicas experimentales el secado al tacto se ha producido prácticamente inmediatamente en un tiempo inferior a 60 segundos, al hacer presión permanece mordiente en el interior, pero no se queda adherido al dedo, mientras que el sacado total prácticamente se ha producido a las 24 h de la aplicación del estrato, a excepción de las realizadas con Acril[®] 33, especialmente A-1 y A-2, superando las 24 h. Las masillas elaboradas con resinas vinílicas presentar un mayor tiempo de secado que las acrílicas.

En cuanto a las cargas únicamente destacar que las que componen herbodur tienden a endurecerse más rápido, por un posible fraguado de la escayola y las masillas compuestas por caolín (7) permanecen más tiempo mordientes, removiendo prácticamente todo el área de ensayo hasta las 3h.

5.3.5. Tratamiento superficial.

El tratamiento superficial de las probetas se ha realizado en dos o tres fases en función del destino de las probetas: en primer lugar se ha llevado a cabo una remoción de la superficie con acetona, alcohol etílico y agua, dependiendo del tipo de masilla; en segundo lugar, se ha realizado el tallado y el acabado o pulido final con bisturí y papeles abrasivos de diferente granulometría; y para finalizar, se ha realizado, mediante aerógrafo, una reintegración cromática con pinturas acrílicas.

Los resultados obtenidos de las superficies tratadas han sido:

- Escayolas, Polyfilla[®] Interior, Polyfilla[®] Pasta y Modostuc[®].

En general estos productos dan como resultado superficies blandas que permiten su lijado mediante papeles abrasivos sin necesidad de emplear disolventes orgánicos, no obstante humedecer la zona de trabajo con agua facilita el trabajo, pero se corre el riesgo de aportar humedad al material original y arrastrar sales de su composición por la estructura porosa.

- Masillas epoxídicas.

Para reblandecer la superficie de las masillas epoxídicas (Epo 128, Balsite[®], Araldit + talco) se ha empleado alcohol etílico.

- Masillas artesanales empleadas en la restauración de materiales óseos arqueológicos: Acril[®] 33, ParaloidTM B-72, Mowital[®] B60HH.

Las superficies de las masillas elaboradas con Acril[®] 33, en las que no se han microesferas Q-CEL[®] 5020FPS, son extremadamente duras; para facilitar el lijado de la superficie se recomienda humedecer con agua previamente, ya que al aplicar acetona mediante un hisopo se produce una película gomosa. Debido a la dificultad que presenta rebajarlo una vez seco, es preferible ajustar su forma y nivel mientras que la masilla esta tierna.

Particularmente las masillas elaboradas con Paraloid™ B-72 y Mowital® B60HH son muy duras y de difícil manipulación; las masillas elaboradas con Carbonato cálcico o Piedra pómez requieren del uso de microtornos para trabajar la superficie, mientras que las elaboradas con Arbocel™ BWW 40 o microesferas de vidrio, no permiten el empleo de herramientas mecánicas para su nivelación, corren el riesgo de deshacerse al emplear disolventes para remover la superficie.

- Masillas experimentales.

Las masillas experimentales son más blandas gracias a la sustitución de las microesferas de vidrio 0-50 µm (micras) por las microesferas Q-CEL® 5020FPS; para el tratamiento y texturización superficial no es necesario ni emplear disolventes para la remoción de la capa superficial ni emplear microtornos para ajustarlo al nivel, evitando así producción vibraciones en el material original.

Generalmente, a excepción de Paraloid™ B-72 + Arbocel™ BWW 40 y Microesferas de vidrio, presentan un acabado mate; la mayoría de las masillas permiten la superposición de aplicaciones posteriores (excepto las elaboradas con Acril® 33), una pigmentación previa y un posterior retoque cromático. El color de la superficie depende de las cargas empleadas en su composición.



Imagen 5.7. Proceso de tratamiento superficial. Imagen RTI *Diffuse gain*



Imagen 5.8. Proceso reintegración con aerógrafo.

Capítulo 6

Envejecimiento artificial acelerado

La aplicación de envejecimientos artificiales acelerados simulados en el laboratorio se realizan para generar los efectos de deterioro que se producen tras la degradación natural del material en un corto periodo de tiempo, con el objetivo de comprobar la estabilidad química y durabilidad física de los materiales y poder predecir su comportamiento.

Los envejecimientos simulados en laboratorio se han realizado de forma independiente en distintas cámaras, este procedimiento presenta limitaciones ya que en la degradación natural los factores de luz, humedad y temperatura actúan de forma conjunta (Linares Soriano & Carrascosa Moliner, 2014).

Como material original se han empleado fragmentos óseos descontextualizados pertenecientes al *Museu Arqueològic de Lliria* (MALL) de *València*. La mayor parte de los fragmentos son craneales y presentan alto nivel de degradación.

6.1. Envejecimiento artificial acelerado Ultravioleta.

El material óseo presenta alta sensibilidad a las radiaciones lumínicas, en tiempos largos de exposición además de producirse una pérdida de su coloración natural, los restos óseos se tornan quebradizos y frágiles (Linares Soriano & Carrascosa Moliner, 2014).

Con el propósito de comprobar la resistencia de los diferentes materiales de relleno adheridos al material óseo y su estabilidad cromática a la acción de la radiación ultravioleta, se han sometido una serie de probetas a 360 h de exposición continuada de radiación ultravioleta UVA-351, realizando un estudio progresivo de cambios cromáticos mediante mediciones colorimétricas a las 24, 72, 120, 240 y 360 h de exposición, efectuando 3 disparos consecutivos, a partir de los que se ha calculado su media y desviación estándar con un espectrofotómetro Minolta CM-2600d.

El ensayo se ha realizado en una cámara QUV-Basic con una lámpara UV UVA-351 (Q-Grupo Laboratorio de Productos), estas lámparas simulan la porción UV de la radiación solar filtrada a través del cristal de la ventana, su uso es recomendado para probar materiales relacionados con las prácticas de conservación y restauración (Feller, 1994).

Para la realización del estudio se han testado las siguientes muestras:

- 3 porta objetos de vidrio impregnados con las resinas seleccionadas como aglutinantes en la elaboración de las masillas.
- 5 muestras control.
- 6 muestras de cada masilla de relleno, 3 de ellas con reintegración cromática.
- 6 muestras de fragmentos óseos reintegrados, 3 de ellas con reintegración cromática.
- 6 muestras para el ensayo de permeabilidad al vapor de agua, 3 de ellas con reintegración cromática.
- 3 muestras para en ensayo de absorción por capilaridad.
- 3 muestras para el ensayo de absorción por inmersión.
- 3 muestras para el ensayo de tensión superficial y dureza.

6.2. Envejecimiento artificial acelerado termohigrométrico.

Uno de los factores de degradación más influyentes en el estado de conservación de los restos óseos son las fluctuaciones de humedad y temperatura, ya que alteran sus características mecánicas al producir daños estructurales, deformaciones y agrietamientos en el material como consecuencia de intentar adaptarse a las nuevas condiciones ambientales, como se ha explicado anteriormente en el *Capítulo 3*.

Con el propósito de corroborar la idoneidad de los estucos o materiales de relleno al material óseo y verificar la adherencia entre ambos materiales, se ha seleccionado como protocolo de envejecimiento la norma UNE-EN ISO 9142:2003, ANEXO D1 (CEN, 2003), empleado en otros estudios de testado de materiales relacionados con conservación y

restauración como “Evaluación de Productos utilizados en Conservación y Restauración de Bienes Culturales POLYEVAR” (IPCE, 2011), y estudios realizados en el Instituto de Patrimonio Histórico Español sobre el “Comportamiento de consolidantes de metales sometidos a Envejecimientos artificiales acelerados” (González & Leal, 2008).

Las tomas colorimétricas se han realizado con un espectrofotómetro Minolta CM-2600d antes y después del envejecimiento, efectuando 3 disparos consecutivos a partir de los que se ha calculado su media y desviación estándar.

Las muestras se han acondicionado antes y después de cada ciclo al 50%HR y 23°C durante 24h. La duración del ensayo ha sido de 2 ciclos completos, cada ciclo consiste en los periodos de exposición siguientes:

- 24 ±1 h a una temperatura de 23 ±2 °C y una humedad relativa del 90%.
- 24 ±1 h a una temperatura de 55 ±2 °C y una humedad relativa del 30%.
- 72 ±1 h a una temperatura de 23 ±2 °C y una humedad relativa del 90%.
- 48 ±1 h a una temperatura de 55 ± 2 °C y una humedad relativa del 30%.

El ensayo se ha realizado en dos cámaras independientes, para el ciclo de secado se ha empleado una Estufa de desecación P SELECTA y para la realización del ciclo de humedad se han introducido las probetas en campanas de desecación con humedad en la parte inferior; las muestras pequeñas se han introducido en una cámara de fabricación propia, que opera de forma manual. En ambos casos se ha monitorizado el ensayo con un dataloger de humedad y temperatura ESCORT RH iLog.

Para la obtención de los resultados se han ensayado las siguientes muestras:

- 2 muestras control.
- 6 muestras de cada masilla de relleno, 3 de ellas con reintegración cromática.
- 6 muestras de fragmentos óseos reintegrados, 3 de ellas con reintegración cromática.
- 6 muestras para el ensayo de permeabilidad al vapor de agua, 3 de ellas con reintegración cromática; 3 muestras para en ensayo de absorción por capilaridad y 3 para el ensayo de absorción por inmersión.
- 3 muestras para el ensayo de tensión superficial y dureza.

6.3. Metodología de evaluación de los tratamientos de envejecimiento artificial acelerado de la superficie de las masillas de relleno.

La valoración visual de los cambios cromáticos superficiales se ha realizado mediante el esquema de evaluación de diferencias de color de la norma UNE-EN ISO 3668 (CEN, 2002) y se han cuantificado objetivamente mediante espectrofotometría visible.



Imagen 6.1. Instrumental de evaluación. Izda.: Lupa Leica MZAPO. Dcha. Espectrofotómetro.

6.3.1. Evaluación de los principales cambios de las propiedades morfológicas con Microscopía óptica (MO).

El examen morfológico para la valoración de los defectos que se puedan producir en la superficie de las masillas, en sus reintegraciones cromáticas y los modelos de rotura en la zona unión del material óseo con el estuco tras los tratamientos de envejecimiento artificial acelerado (E.A.A) se ha realizado mediante microscopía óptica; la realización del examen morfológico de los materiales ha sido a x8 aumentos con un equipo Leica MZ APO⁵⁷ y con equipo⁵⁸ KYOWA TOKYO con cámara digital acoplada.

Los cambios producidos se han cuantificado en base a las escalas numéricas (tablas 6.1. y 6.2.) de las normas UNE –EN ISO 4628-1, para la designación de la cantidad de defectos y tamaño de los defectos (CEN, 2016), y UNE-EN ISO 3668:2002, para la comparación visual del color de las pinturas (CEN, 2002).

Tabla 6. 1. Esquema de evaluación para la designación de la cantidad y tamaño de los defectos. UNE-EN ISO 4628-1

GRADO	CANTIDAD DE DEFECTOS	GRADO	TAMAÑO DE DEFECTOS
0	Ninguno, no se detectan defectos	0	No visibles a 10 aumentos
1	Muy pocos, escasamente significativos	1	Visibles sólo con aumentos de hasta x10
2	Pocos, cantidad de defectos significativa	2	Incipiente visibles con una visión normal corregida
3	Moderado número de defectos	3	Claramente visibles con una visión normal corregida (hasta 0,5 mm)
4	Considerable número de defectos	4	De 0,5 a 5 mm
5	Densa concentración de defectos	5	Mayor de 5 mm

⁵⁷ Fotografías realizadas en el *Electron Microscopy Service of the Universitat Politècnica de València (UPV)*.

⁵⁸ Fotografías realizadas en el Taller de Obra gráfica y papel del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV.

Tabla 6. 2. Esquema de evaluación de las diferencias del color por evaluación visual. UNE-EN ISO 3668:2002

GRADO	DIFERENCIA
0	Diferencia no apreciable
1	Diferencia muy ligera, justo apreciable
2	Diferencia ligera, pero claramente apreciable
3	Diferencia moderada
4	Diferencia considerable
5	Diferencia muy grande

6.3.1.1. Resultados de los cambios morfológicos en los materiales tradicionales y masillas comerciales empleadas en la reintegración de materiales óseos tras la exposición a los envejecimientos artificiales acelerados simulados en el laboratorio.

Las recetas de cera I76, del conjunto de masillas tradicionales, son las más sensibles a ambos envejecimientos artificiales acelerados ensayados, especialmente la primera receta elaborada con parafina en comparación con la receta elaborada con cera microcristalina Cosmoloid 80 como se puede ver en las imágenes 6.2 a 6.4; después de 240 h de radiación ultravioleta se observa que la resina de colofonia tiende a migrar hacia el exterior modificando tanto la textura como el color, así como la aparición de grietas y ampollas en la superficie provocadas por los cambios de humedad y temperatura.

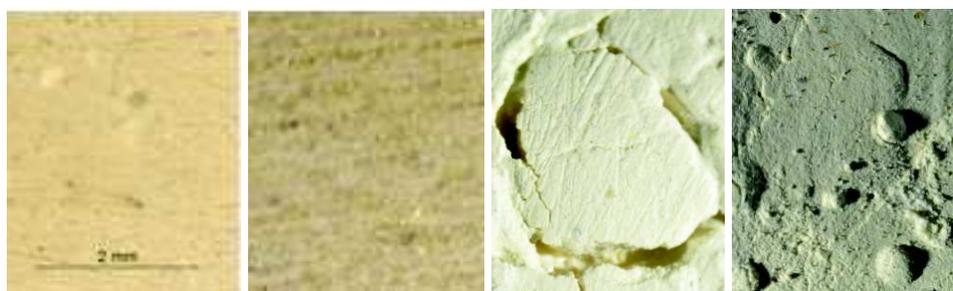


Imagen 6.2. Estuco de cera receta I76 pigmentada. Detalle de fotografías realizadas en lupa a x8 aumentos. Izquierda: muestra sin envejecer; centro: exposición UV; derecha: grietas y ampollas producidas por cambios de HR y T.

Los fallos de adherencia producidos en las zonas de unión hueso-estuco tras los envejecimientos, se han observado en los estucos de escayola Alamo 70, Alamo 70 reforzada con Acril® 33 y en los estucos de cera I76. En todos los casos se han apreciado fisuras tanto en el anverso como en el reverso de la zona de unión, llegando a producirse una separación completa; estos cambios han sido más evidentes después de los ciclos de humedad y temperatura que a la exposición UV, como se muestra en las imágenes 6.3 a 6.5.

Estos fallos de adhesión reafirman la poca adhesión del estuco al material óseo.



Imagen 6.3. Estuco de cera receta I76 pigmentada. Izquierda: Detalle de fotografías a x8 de la muestra sin envejecer; derecha: detalle a x16 de las fisuras después de 240 h exposición UV.



Imagen 6.4. Estuco de cera receta I76 pigmentada a x8 aumentos. Izquierda: muestra sin envejecer; derecha: detalle de separación después de 2 ciclos completos de humedad y temperatura

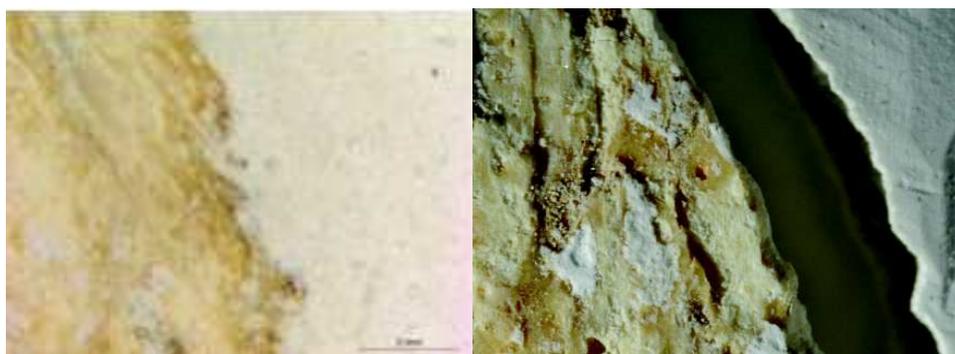


Imagen 6.5. Detalle de la zona de unión con escayola Alamo 70 x8. Izquierda: muestra sin envejecer; derecha: separación completa producida después de 2 ciclos de humedad y temperatura.

Tabla 6.3. Resultados de la valoración de la intensidad de defectos de las probetas elaboradas a partir de escayolas y estucos comerciales después de ensayos de envejecimiento artificial acelerado.

Masillas tradicionales	U.V.	H-T
Alamo 70	Grado de agrietamiento 0 Grado de ampollamiento 0 Grado de escamación 0	Grado de agrietamiento 2 (s4) Grado de ampollamiento 2 (3)
Al 70 + AC33		
Estuco de cera (I76)	Grado de ampollamiento 4 (s2)	

6.3.1.2. Resultados de los cambios morfológicos en las masillas experimentales de la primera fase para la reintegración de materiales óseos tras la exposición a los envejecimientos artificiales acelerados simulados en el laboratorio.

En las masillas experimentales ensayadas no se han detectado alteraciones o cambios superficiales, ya que no se evidencian grietas, ampollas, descamaciones o delaminaciones (imagen 6.6). En cambio se observan cambios cromáticos ligeramente visibles en las masillas elaboradas con resina al 25% en comparación con la disuelta al 20% después de la radiación UV, reflejados en la tabla 6.4.

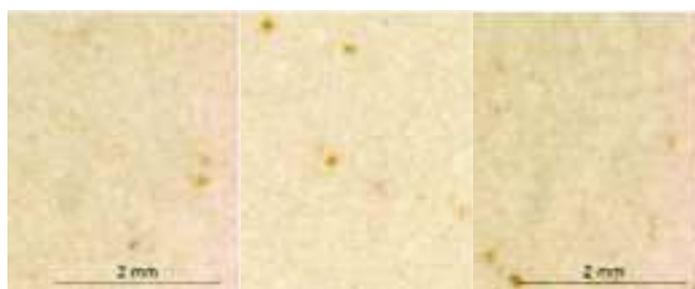


Imagen 6.6. Masilla MH-P20. Detalle de fotografías realizadas en lupa a x8 aumentos. Izquierda: muestra sin envejecer; centro: exposición UV; derecha: cambios de HR y T.

A modo general se podría decir que la adhesión entre el material óseo y las masillas después de los ensayos de envejecimiento es correcta, especialmente después de las 240 h de exposición UV. En algunos casos se han observado fallos de adhesión en las masillas elaboradas con la resina al 20% p/v (MH-P20); este fallo en la adhesión entre los dos materiales se ha corregido aumentando la concentración en de la resina al 25% (masilla MH-P25) como se puede observar en las imágenes 6.7 y 6.8. No se han apreciado diferencias significativas en las masillas elaboradas con parte de la carga Alamo 70 y Hebodur al 50% (MH-P20 AH, MH-P25 AH) y Hebodur (MH-P20, MH-P25).



Imagen 6.7. Masilla MH-P20. Detalle de fotografías realizadas en lupa a x8 aumentos. Izquierda: muestra sin envejecer; Derecha: después de la radiación UV

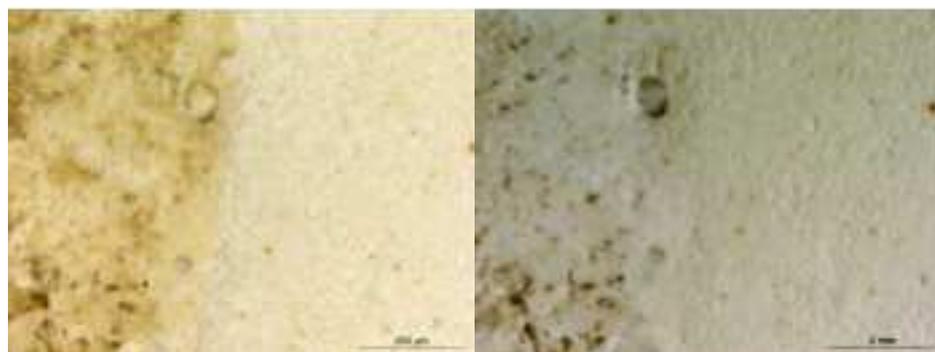


Imagen 6.8. Masilla MH-P25. Detalle de fotografías realizadas en lupa a x8 aumentos. Izquierda: muestra sin envejecer; Derecha: después de la radiación UV

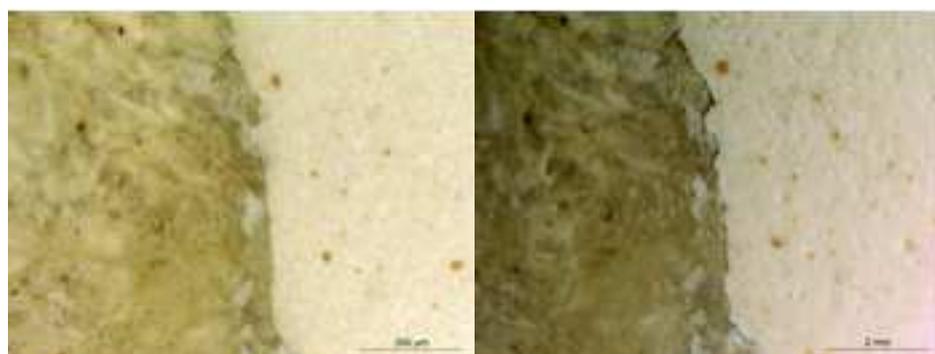


Imagen 6.9. Masilla MH-P20. Detalle de fotografías realizadas en lupa a x8 aumentos. Izquierda: muestra sin envejecer; Derecha: detalle de los inicios de separación después de dos ciclos completos de humedad y temperatura.



Imagen 6.10. Masilla MH-P25. Detalle de fotografías realizadas en lupa a x8 aumentos. Izquierda: muestra sin envejecer; Derecha: muestra después de dos ciclos completos de humedad y temperatura.

Las masillas MH-P20, MH-P25, MH-P20 AH, MH-P25 AH han mantenido una buena adhesión tras los dos ciclos de humedad y temperatura, independientemente de la forma, tamaño y espesor de los fragmentos, excepto en los fragmentos extremadamente duros donde se han evidenciado indicios de separación en la zona de unión, como se aprecia en las imágenes 6.9 y 6.10.

En estos casos una solución más adecuada sería realizar el montaje definitivo de la pieza realizando el estucado o reintegración del faltante con el sistema de lagunas desmontables, adhiriéndolo después como un fragmento más.

Tabla 6.4. Resultados de la valoración de la intensidad de defectos y cambios cromáticos de las probetas elaboradas a de las primeras masillas experimentales “bonestuc” después de ensayos de envejecimiento artificial acelerado.

Masilla acrílica “Bonestuc”	Intensidad de defectos		Cambio cromático	
	Envejecimiento artificial acelerado		Envejecimiento artificial acelerado	
	U.V.	H-T	U.V.	H-T
MH P20	Grado de agrietamiento 0 Grado de ampollamiento 0 Grado de escamación 0		2-3. Dif. leve, claramente perceptible	2-3. Moderada
MH P25			2-3. Dif. leve, claramente perceptible	2-3. Moderada
MH P20 AH			0-1. Dif. leve. Imperceptible	2. Dif. leve, claramente perceptible
MH P25 AH			1. Dif. leve	2. Dif. leve, claramente perceptible

6.3.1.3. Resultados de los cambios morfológicos en las masillas experimentales de la segunda fase para la reintegración de materiales óseos tras la exposición a los envejecimientos artificiales acelerados simulados en el laboratorio.

El criterio adoptado para la designación de la cantidad, tamaño de los defectos e intensidad de los cambios ha sido por una escala numérica de 0 a 5.

Después de ambos envejecimientos simulados, en el conjunto de masillas y materiales de relleno ensayados, no se han detectado alteraciones ni cambios en la superficie de las masillas en cuanto a grietas, presencia de ampollas, descamaciones o delaminaciones. El mismo comportamiento se ha observado en las probetas reintegradas cromáticamente, ya que no se han detectado cambios entre la película acrílica y la superficie de las diferentes masillas. Con todo ello se puede determinar que la cantidad de defectos es de grado 0: Ninguno, no se detectan defectos.

- Grado de agrietamiento 0
- Grado de presencias de ampollas 0
- Grado de escamación 0

Los fragmentos óseos reintegrados han respondido correctamente a ambos ensayos, la zona de unión se mantiene estable tras la radiación UV y Humedad - Temperatura, no se aprecian ni fisuras ni separaciones en la zona de unión entre material original y el estuco a x8 aumentos, obteniendo una valoración de G 0-1. s0. Inalterado, ningún cambio perceptible, a excepción de las masillas epoxídicas, que aunque se mantengan ambos materiales unidos, han producido manchas en la superficie ósea, consecuencia de una posible migración de las resinas.

Los resultados de la evaluación de las diferencias de color por comparación visual (tabla 6.5.) se ha realizado según el esquema de evaluación para los componentes de diferencias de color Anexo B ISO 3668:2002.

Los cambios cromáticos producidos en la superficie de las masillas han sido más visibles, en función de la composición o resina empleada. Las masillas comerciales en pasta derivadas de la celulosa no han presentado cambios, permanecen estables a la irradiación UV. Las masillas epoxídicas han respondido peor al envejecimiento UV desde prácticamente las primeras 72 h de exposición, como se observa en imagen 6.11, especialmente en la masilla elaborada con resina Devcon y talco, en la cual se produce prácticamente el amarilleo completo a las primeras 24 h de exposición UV, va aumentando progresivamente hasta alcanzar una tonalidad marrón-anaranjado a las 360h. El principal problema de las masillas epoxídicas es que en oscuridad también se produce el amarilleamiento e oscurecimiento de la resina.

En el grupo de las masillas artesanales se han observado cambios ligeramente visibles en las masillas elaboradas con Mowital[®] B60HH y Acril[®] 33. En las masillas de Mowital[®] B60HH el amarilleamiento se produce en áreas localizadas, no en toda la superficie como

en el caso de las masillas epoxídicas, esto puede ser debido a una mayor concentración de resina en diferentes puntos, consecuencia de una mala homogenización de la masilla.

Los cambios de color producidos en las probetas pintadas no son representativos, aparentemente no presentan cambios de color apreciables, por lo que el grado de diferencia asignado ha sido 0-1. No apreciable o muy ligero justamente apreciable.

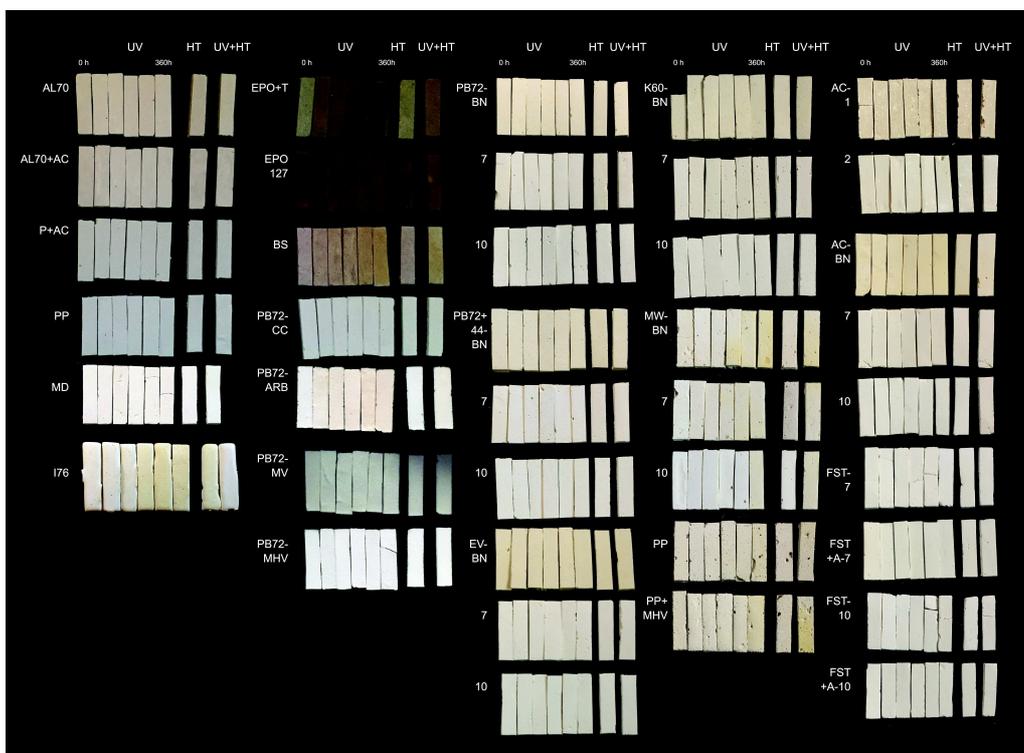


Imagen 6.11. Conjunto de testigos de las diferentes probetas en los envejecimientos artificiales acelerados.

Tabla 6. 5. Resultados de la valoración visual de los cambios cromáticos experimentados en las conjunto de masillas testadas después de 360 h de radiación UV y 2 ciclos de HT.

MUESTRAS			ULTRAVIOLETA			H Y T		
			DIF. TONO	DIF. CROM	DIF. LUM.	DIF. TONO	DIF. CROM	DIF. LUM.
MASILLAS COMERCIALES	MODOESTUC	MD	DH:0-1ye	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
	POLYFILLA INTERIOR	P+AC	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
	POLYFILLA PASTA	PP	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
	EPO 127	EP 127	DH:3ye	DC:+3	DL:+3	DH:0	DC:0	DL:+1
	BALSITE	BS	DH:4ye	DC:+4	DL:+4	DH:0	DC:0	DL:+1
	EPO +TALCO	AR+T	DH:5ye	DC:+5	DL:+5	DH:3ye	DC:+3	DL:+2
MASILLAS ARTESANALES	PARALOID™ B72	PB72+CC	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
		P72+ARB	DH:2 ye	DC:0	DL: -1	DH:0	DC:0	DL:0
		PB72+MV	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
		PB72+MHV	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
	ACRIL® 33	A1	DH:1 bl	DC:0	DL:+1	DH:0	DC:0	DL:0
		A2	DH:2 bl	DC:+1	DL:+2	DH:0	DC:0	DL:0
MOWITAL® B60HH	MW-PP	DH:5ye	DC:5	DL:-5	DH:0	DC:0	DL:0	
	MW-P+MHV	DH:4ye	DC:4	DL:4	DH:0	DC:0	DL:0	
MASILLAS EXPERIMENTAL ACRÍLICAS	ACRIL® 33	AC-BN	DH:2 ye	DC:+1	DL:+2	DH:0	DC:0	DL:0
		AC-7	DH:1 ye	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:+1
		AC-10	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
	PARALOID™ B-72	PB72-BN	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
		PB72-7	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
		PB-72-10	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
	PARALOID™ B-72 + 44	PB72+44-BN	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
		PB72+44-7	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
		PB72+44-10	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
	ELVACITE® 2044	EV-BN	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
EV-7		DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0	
EV-10		DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0	
MASILLAS EXPERIMENTAL VINÍLICAS	K60	K60-BN	DH:1ye	DC:0	DL:+1	DH:0	DC:0	DL:+1
		K60-7	DH:0-1ye	DC:0	DL:+1	DH:0	DC:0	DL:+1
		K60-10	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
	MOWITAL® B60HH	MW-BN	DH:3ye	DC:3	DL:-3	DH:0	DC:0	DL:0
		MW-7	DH:3ye	DC:3	DL:-3	DH:0	DC:0	DL:0
		MW-10	DH:3ye	DC:3	DL:-3	DH:0	DC:0	DL:0
MASILLAS FLUORESTANOS	FLUOLINE ST	FST-7	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
		FST-10	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
	FLUOLINE ST+A	FST+A-7	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0
		FST+A-10	DH:0	DC:0	DL:0	DH:0	DC:0	DL:0

6.3.2. Evaluación de los cambios cromáticos de las probetas mediante Espectrofotometría visible.

El empleo de la Espectrofotometría visible/colorimetría es un método objetivo, no destructivo, que permite diagnosticar y cuantificar las variaciones cromáticas experimentadas tras determinados procesos conservativos y/o restaurativos o con el simple transcurso del tiempo, así como de la resistencia cromática de los materiales sometidos a envejecimiento artificial acelerado.

Las mediciones de color han sido realizadas con un espectrofotómetro Minolta CM-2600d, en el cual se han elegido como condiciones de medidas el iluminante estándar CIE tipo D65 (luz día, temperatura de color 6500°K) (CIE, 1976), observador estándar 10° (KONICA MINOLTASENSING, Inc.) y área de medida de 8mm Ø.

Los datos se han registrado con componente especular incluida (SCI), que minimiza la influencia de las condiciones de la superficie de medida y con componente especular excluida (SCE), que corresponde más cercanamente a la evaluación visual profesional. Las mediciones de color se han efectuado en tres muestras de cada tipo de masilla, realizando tres mediciones en cada punto seleccionado, a partir del cual se ha calculado su media y desviación estándar.

La notación en el espacio de color CIELAB (X-Rite, 2002) para la interpretación de las coordenadas eha sido:

- ΔL^* : diferencia en el valor de claridad va desde el 0 (negro) a 100 (blanco).
- Δa^* : diferencia en el eje rojo/verde (+ a^* tendencia al rojo; - a^* tendencia al verde).
- Δb^* : diferencia en el eje amarillo/azul (b^* tendencia al amarillo; - b^* tendencia al azul).
- ΔC^* : diferencia en el croma (+ = más brillante; - = más opaco).
- ΔH° : diferencia en el matiz.
- ΔE_{ab} : valor de diferencia total del color.

Los cálculos de diferencia de color se han realizado de acuerdo con los métodos internacionales definidos por la Comisión Internacional de Iluminación CIE⁵⁹ CIELAB, recomendada por la CIE en 1976, y con las fórmulas de color avanzadas CIE94⁶⁰ y CIEDE2000⁶¹ basadas en CIELAB (Melgosa, Pérez, Yebra, & Huertas, 2001).

La fórmula de CIELAB76, es la fórmula más empleada en estudios y trabajos de investigación relacionados con el campo de la conservación y restauración, se calcula a partir de la siguiente ecuación:

⁵⁹ *Commission Internationale de l'Éclairage.*

⁶⁰ Diferencia de color publicada en CIE Publication 116. Industrial color-difference evaluation (Technical Report). CIE Central Bureau, Viena, 1995.

⁶¹ Diferencia de color publicada en CIE Publication 142. Improvement to industrial color-difference evaluation. Central Bureau, Viena, 2001.

$$\Delta E^*_{76} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

donde:

$$\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1$$

$$\Delta a^* = a^*_2 - a^*_1$$

$$\Delta b^* = b^*_2 - b^*_1$$

Ecuación 6. 1

La fórmula de CIELAB94, modifica la claridad el croma y el tono (L*C*H*) del espacio cromático L*a*b*, su uso se recomienda en área de la conservación del patrimonio cultural en 2010 a través de la norma EN 15886 “Métodos de ensayo, Medición del color de superficies” (CEN, 2010), se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta E^*_{94} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*_{ab}}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*_{ab}}{k_H S_H}\right)^2}$$

donde:

$$C^*_{ab} = \sqrt{a^* + b^*}$$

$$h_{ab} = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

$$\Delta C^* = C^*_2 - C^*_1$$

$$\Delta h_{ab} = h_2 - h_1$$

$$S_L = 1$$

$$S_C = 1 + 0,045 C^*_{ab}$$

$$S_H = 1 + 0,015 C^*_{ab}$$

$$k_L = k_C = k_H = 1$$

Ecuación 6. 2

La fórmula para calcular la diferencia cromática total entre dos estímulos ha sido la CIEDE2000, última recomendación de la CIE 2001 (Melgosa, Pérez, Yebra, & Huertas, 2001) a partir de la siguiente ecuación:

Ecuación 6. 3

$$\Delta E^*_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)\left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)}$$

Para la valoración de los resultados se tendrá en cuenta los parámetros que resumen Melgosa, Pérez, Yebra y Huertas (2001) en los que clasifican como diferencia de color justamente perceptible un rango entre 0,38-0,73, una diferencia de color en torno a 1,75 como supraumbral y como grandes diferencias de color aquellas que estén por encima de 5,0 unidades CIELAB; también se ha tenido en cuenta la norma ASTM D 4303-03 para interpretar los resultados obtenidos por la fórmula de diferencia de color total ΔE_{ab} (1976), clasificándolos en según su resistencia a la luz en *Lightfastness* I, II, III, IV, V.

El índice de amarilleamiento (IY *Yellowness Indices*) se emplea para la medición de los tipos de deterioro asociados a la oxidación, suciedad superficial y otros fenómenos que conducen a la degradación del producto sometido a la radiación y a la atmósfera (González & Leal, 2008). El índice de amarilleo de las resinas y de las masillas se calculado a partir de los valores triestímulo XYZ mediante la ecuación de la norma ASTM E313-05 revisada del método D195 a partir de la siguiente ecuación:

Ecuación 6. 4

$$YI = 100 \frac{(C_x X - C_z Z)}{Y}$$

siendo

$$C_x = 1,3013$$

$$C_z = 1,1498$$

$$\Delta YI = YI_2 - YI_1$$

6.3.2.1. Resultados de los cambios cromáticos e índice de amarilleo de las resinas empleadas como aglutinantes tras la exposición a la radiación UV.

Los resultados en el índice de amarilleamiento (YI) de las resinas aplicadas sobre portaobjetos de vidrio y sometidos a 360h de radiación UV UVA-351⁶² para simular la porción UV de la radiación solar filtrada a través del cristal de la ventana, han dado negativo en todos los casos con resultados similares sin apenas diferencias entre ellas, a excepción de la resina epoxídica Araltit 5 min de la casa Devcon, por lo que en principio se consideran aptos para su uso como aglutinantes en la elaboración de las masillas experimentales. Las coordenadas XYZxy, el cálculo de índice de amarilleamiento y los respectivos incrementos se han reflejado con datos de media (m) y desviación *standard* (δ) en la tablas 6.6. y 6.7

Estos resultados también se han visto corroborados con el cálculo del incremento de color total (ΔE_{00}) a partir de las coordenadas L* a* b*, los cambios producidos han sido imperceptibles por debajo de 1 unidad CIEDE00, excepto AR-D⁶³ que alcanza un cambio mayor a 30 unidades CIEDE00, produciendo cambios visibles desde las primeras 24 h de radiación UV. Es primordial resaltar, como citan Borgioli y Cremonesi (2005), que la variación que se pensaba que estaba ligada a la irradiación UV sucede también en la oscuridad, por lo que el amarilleamiento no se produce en función del tiempo, dependiendo de la resina puede producirse inicialmente o de forma repentina.

En los gráficos (imágenes 6.12 y 6.13) se observan mínimas variaciones en el conjunto de incrementos tanto en luminosidad (ΔL^*), croma (ΔC^*) y tono (Δh^*), únicamente resaltar el descenso en la luminosidad (L*), que indica un leve oscurecimiento, y un aumento en la cromaticidad (C*), el cual revela un aumento en el brillo.

Las coordenadas L* a* b* C* h° se han reflejado en la tabla 6.8 y sus respectivos incrementos en las tablas 6.9 y 6.10. En la tabla 6.10 se han incluido los incrementos de color total calculados con las fórmulas CIELAB76, CIELAB94 y CIEDE00.

⁶² Se ha seleccionado las lámparas UVA-351 debido a que los materiales de futura aplicación estarían destinados para exposición en vitrina o en almacén.

⁶³ Resina epoxídica Araltit 5 min de la casa Devcon.

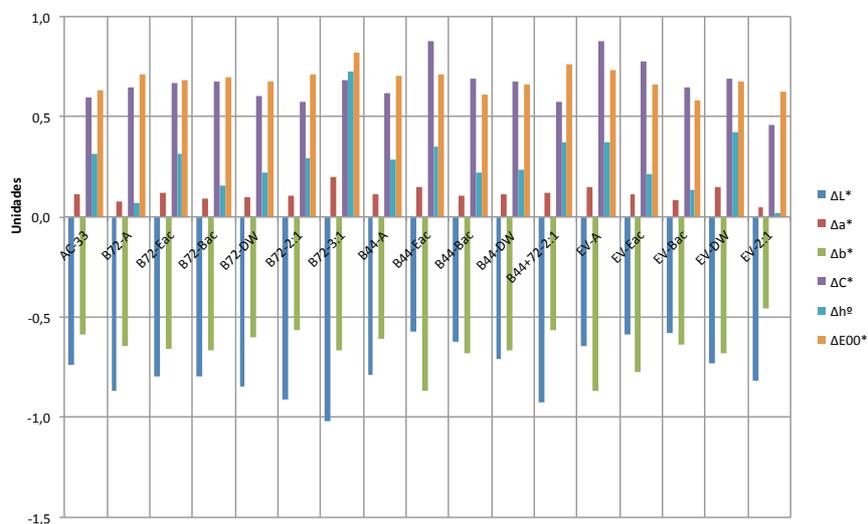


Imagen 6.12. Gráfico: Representación de los incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , Δh° y ΔE_{00} de las resinas aplicadas Acril[®] 33, Paraloid[™] B-72, Paraloid[™] B-44 y Elvacite[®] 2044 disueltas en diferentes solventes después de 360h de Irradiación UV.

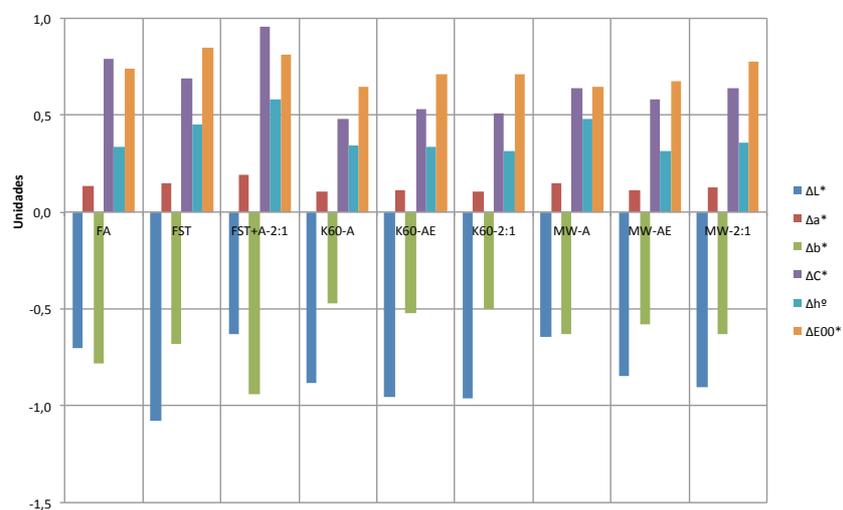


Imagen 6.13. Gráfico: Representación de los incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , Δh° y ΔE_{00} de las resinas aplicadas Fluoline A, Fluoline ST, K60 y Mowital[®] B60HH disueltas en diferentes solventes después de 360h de Irradiación UV.

Tabla 6. 6. Datos XYZxy Resinas

RESINA	T (h)	X		Y		Z		x		y	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
AC-33	0	76,064	0,434	79,736	0,461	100,35	0,63	0,297	0	0,311	0
	24	75,613	0,54	79,106	0,573	100,696	0,793	0,296	0	0,31	0,001
	72	75,648	0,489	79,184	0,507	100,985	0,858	0,296	0,001	0,31	0,001
	120	75,017	0,437	78,525	0,455	99,734	0,867	0,296	0	0,31	0
	240	75,069	0,84	78,575	0,869	99,969	1,478	0,296	0	0,31	0,001
	360	74,564	0,552	78,103	0,581	99,294	0,922	0,296	0	0,31	0
B72-A	0	76,735	0,24	80,395	0,26	101,482	0,265	0,297	0	0,311	0
	24	75,952	0,299	79,445	0,321	101,3	0,454	0,296	0	0,309	0,001
	72	75,694	0,111	79,203	0,13	101,123	0,086	0,296	0	0,309	0,001
	120	75,632	0,298	79,14	0,322	100,979	0,318	0,296	0	0,309	0,001
	240	75,41	0,925	78,902	0,964	100,647	1,578	0,296	0,001	0,309	0,001
	360	74,941	0,498	78,471	0,523	100,170	0,838	0,296	0,001	0,309	0,001
B72-DW	0	77,013	0,252	80,728	0,258	101,817	0,526	0,297	0	0,311	0
	24	76,336	0,327	79,881	0,313	101,849	0,829	0,296	0,001	0,309	0,001
	72	76,116	0,183	79,677	0,194	101,664	0,385	0,296	0,001	0,31	0,001
	120	75,966	0,226	79,523	0,234	101,294	0,565	0,296	0,001	0,31	0,001
	240	75,961	0,237	79,504	0,23	101,434	0,534	0,296	0,001	0,31	0,001
	360	75,265	0,572	78,842	0,609	100,483	0,997	0,296	0,001	0,31	0,001
B72-Eac	0	77,317	0,14	81,062	0,123	102,161	0,41	0,297	0	0,311	0,001
	24	76,523	0,068	80,086	0,065	102,161	0,289	0,296	0,000	0,31	0,001
	72	76,207	0,108	79,794	0,099	101,721	0,363	0,296	0,001	0,31	0,001
	120	75,737	0,575	79,281	0,596	100,991	0,916	0,296	0	0,31	0
	240	76,17	0,56	79,722	0,565	101,724	1,098	0,296	0,001	0,309	0,001
	360	75,685	0,589	79,286	0,62	101,058	1,178	0,295	0,001	0,31	0,001
B72-Bac	0	77,241	0,106	80,98	0,116	102,073	0,165	0,297	0	0,311	0
	24	76,496	0,238	80,077	0,243	101,981	0,587	0,296	0	0,31	0,001
	72	76,294	0,271	79,87	0,282	101,93	0,657	0,296	0,001	0,309	0,001
	120	76,061	0,35	79,616	0,374	101,594	0,634	0,296	0,001	0,309	0,001
	240	76,077	0,561	79,625	0,581	101,636	1,017	0,296	0,001	0,31	0,001
	360	75,6	0,697	79,21	0,723	100,988	1,237	0,295	0,001	0,31	0,001
B72-2:1	0	77,166	0,368	80,901	0,387	101,987	0,483	0,297	0	0,311	0
	24	76,517	0,393	80,095	0,407	102,086	0,831	0,296	0	0,31	0,001
	72	76,157	0,469	79,729	0,486	101,722	0,917	0,296	0,001	0,31	0,001
	120	76,01	0,447	79,568	0,466	101,484	0,836	0,296	0,001	0,31	0,001
	240	75,194	0,436	78,7	0,457	100,159	0,754	0,296	0	0,31	0
	360	75,282	0,555	78,867	0,578	100,428	1,026	0,296	0,001	0,31	0,001
B72-3:1	0	77,246	0,112	80,996	0,117	102,029	0,224	0,297	0	0,311	0
	24	76,406	0,564	79,943	0,593	102,029	0,809	0,296	0,001	0,309	0,001
	72	76,241	0,467	79,79	0,466	101,899	1,012	0,295	0,001	0,309	0,001
	120	75,949	0,551	79,467	0,572	101,484	1,027	0,296	0,001	0,309	0,001
	240	75,718	0,66	79,229	0,674	101,028	1,282	0,296	0,001	0,31	0,001
	360	75,18	0,374	78,724	0,385	100,338	0,803	0,296	0,001	0,31	0,001

Continuación Tabla 6.6. Datos XYZxy Resinas

RESINA	T (h)	X		Y		Z		x		y	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
B44-A	0	76,729	0,37	80,422	0,369	101,415	0,597	0,297	0	0,311	0
	24	76,175	0,409	79,693	0,432	101,761	0,473	0,296	0	0,309	0,001
	72	75,985	0,269	79,503	0,282	101,688	0,556	0,295	0,001	0,309	0
	120	75,523	0,655	79,025	0,683	100,898	1,076	0,296	0,001	0,309	0,001
	240	75,223	0,629	78,711	0,652	100,422	1,106	0,296	0	0,309	0,001
	360	75,111	0,506	78,665	0,53	100,251	0,965	0,296	0,001	0,31	0,001
B44-DW	0	76,694	0,242	80,382	0,258	101,276	0,307	0,297	0	0,311	0
	24	76,031	0,524	79,526	0,541	101,559	0,82	0,296	0	0,309	0,001
	72	75,984	0,248	79,517	0,27	101,489	0,21	0,296	0	0,309	0,001
	120	75,735	0,241	79,247	0,272	101,078	0,145	0,296	0	0,309	0,001
	240	75,647	0,454	79,151	0,487	101,126	0,584	0,296	0	0,309	0
	360	75,253	0,619	78,812	0,638	100,423	1,034	0,296	0	0,31	0,001
B44-Eac	0	76,604	0,07	80,299	0,086	101,192	0,163	0,297	0	0,311	0,000
	24	76,278	0,057	79,798	0,066	101,845	0,173	0,296	0	0,309	0,001
	72	76,049	0,141	79,568	0,147	101,813	0,368	0,295	0,001	0,309	0
	120	75,43	0,648	78,931	0,68	100,695	1,116	0,296	0,001	0,31	0,001
	240	75,796	0,498	79,316	0,521	101,252	0,917	0,296	0,001	0,309	0,001
	360	75,473	0,508	79,035	0,541	101,017	0,925	0,295	0,001	0,309	0,001
B44-Bac	0	77,008	0,541	80,706	0,571	101,758	0,88	0,297	0	0,311	0
	24	76,444	0,242	79,959	0,26	102,048	0,504	0,296	0	0,309	0,001
	72	76,25	0,325	79,777	0,341	101,924	0,604	0,296	0,001	0,309	0
	120	75,913	0,238	79,419	0,249	101,517	0,385	0,296	0,001	0,309	0
	240	76,02	0,439	79,548	0,456	101,506	0,727	0,296	0	0,309	0,001
	360	75,734	0,339	79,312	0,352	101,141	0,656	0,296	0,001	0,31	0,001
B44+72 2:1	0	76,733	0,76	80,462	0,802	101,415	1,08	0,297	0	0,311	0
	24	75,992	0,541	79,52	0,562	101,402	0,988	0,296	0,001	0,31	0,001
	72	75,908	0,556	79,464	0,584	101,433	0,916	0,296	0,001	0,31	0,001
	120	75,424	0,528	78,954	0,547	100,69	0,895	0,296	0,001	0,31	0,001
	240	75,558	0,668	79,086	0,705	100,863	1,112	0,296	0,001	0,31	0,001
	360	74,837	0,794	78,408	0,818	99,83	1,321	0,296	0,001	0,31	0
Fluoline A	0	75,955	0,46	79,644	0,472	99,938	0,823	0,297	0,001	0,312	0,001
	24	75,579	0,321	79,094	0,35	100,545	0,433	0,296	0	0,31	0
	72	75,212	0,364	78,748	0,351	100,158	0,832	0,296	0	0,31	0,001
	120	74,791	0,416	78,295	0,436	99,575	0,7	0,296	0	0,31	0
	240	74,823	0,692	78,324	0,707	99,624	1,233	0,296	0	0,31	0
	360	74,543	0,648	78,092	0,672	99,281	1,083	0,296	0	0,31	0
Fluoline ST	0	76,48	0,342	80,187	0,363	100,954	0,469	0,297	0	0,311	0,001
	24	75,305	0,403	78,768	0,439	100,496	0,43	0,296	0	0,309	0,001
	72	75,204	0,633	78,712	0,656	100,559	1,072	0,295	0,001	0,309	0,001
	120	74,638	0,903	78,067	0,934	99,714	1,361	0,296	0	0,309	0,001
	240	74,294	0,641	77,729	0,68	99,268	0,879	0,296	0	0,309	0,001
	360	74,285	1,018	77,806	1,062	99,147	1,657	0,295	0,001	0,309	0,001

Continuación Tabla 6.6. Datos XYZxy Resinas

RESINA	T (h)	X		Y		Z		x		y	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
Fluoline ST+A	0	74,935	1,394	78,584	1,445	98,396	2,143	0,297	0,001	0,312	0,001
	24	74,397	1,435	77,813	1,505	98,897	2,089	0,296	0,001	0,31	0,001
	72	74,366	1,464	77,819	1,531	99,153	2,167	0,296	0	0,31	0,001
	120	74,162	1,265	77,563	1,32	98,87	1,983	0,296	0	0,309	0,001
	240	73,994	1,178	77,414	1,229	98,648	1,866	0,296	0,001	0,31	0,001
	360	73,71	1,249	77,199	1,308	98,168	1,846	0,296	0,001	0,31	0,001
EV-A	0	75,814	0,59	79,496	0,635	99,694	0,731	0,297	0	0,312	0
	24	75,32	0,514	78,796	0,544	100,223	0,768	0,296	0	0,31	0
	72	75,11	0,580	78,609	0,606	100,199	1,002	0,296	0	0,31	0,001
	120	74,849	0,503	78,302	0,526	99,829	0,839	0,296	0	0,31	0,001
	240	74,687	0,794	78,149	0,820	99,505	1,46	0,296	0,001	0,31	0,001
	360	74,539	0,404	78,082	0,419	99,326	0,775	0,296	0	0,31	0
EV-Eac	0	76,508	0,36	80,195	0,379	100,808	0,575	0,297	0	0,311	0,001
	24	75,594	0,521	79,098	0,527	100,5	1,037	0,296	0,001	0,31	0,001
	72	75,953	0,594	79,487	0,611	101,461	1,03	0,296	0,001	0,309	0,001
	120	75,673	0,354	79,173	0,365	100,884	0,687	0,296	0	0,31	0,001
	240	75,709	0,392	79,214	0,408	100,978	0,696	0,296	0	0,31	0,001
	360	75,331	0,502	78,9	0,517	100,449	1,079	0,296	0,001	0,31	0,001
EV-Bac	0	76,708	0,248	80,394	0,285	101,308	0,12	0,297	0	0,311	0,001
	24	76,144	0,258	79,656	0,274	101,502	0,346	0,296	0	0,31	0,001
	72	75,324	0,327	78,853	0,335	100,353	0,649	0,296	0	0,31	0
	120	75,508	0,278	78,997	0,292	100,789	0,441	0,296	0	0,31	0,001
	240	75,379	0,584	78,874	0,611	100,484	1,018	0,296	0	0,31	0,001
	360	75,526	0,213	79,108	0,222	100,757	0,505	0,296	0,001	0,31	0,001
EV-DW	0	76,877	0,178	80,582	0,195	101,65	0,129	0,297	0	0,311	0
	24	75,678	0,154	79,162	0,162	100,99	0,308	0,296	0	0,309	0,001
	72	75,872	0,184	79,405	0,191	101,454	0,396	0,296	0,001	0,309	0
	120	75,537	0,394	79,031	0,408	100,771	0,785	0,296	0	0,31	0,001
	240	75,622	0,369	79,123	0,374	101,022	0,737	0,296	0,001	0,309	0,001
	360	75,402	0,564	78,959	0,588	100,757	1,045	0,296	0,001	0,309	0,001
EV-2:1	0	76,95	0,297	80,68	0,307	101,755	0,528	0,297	0,001	0,311	0
	24	75,965	0,07	79,501	0,078	101,312	0,256	0,296	0	0,31	0,001
	72	75,839	0,158	79,427	0,161	101,186	0,409	0,296	0	0,31	0,001
	120	75,219	0,669	78,755	0,681	100,12	1,34	0,296	0,001	0,31	0,001
	240	75,178	0,717	78,7	0,738	100,268	1,302	0,296	0	0,309	0,001
	360	75,243	0,429	78,863	0,426	100,29	1,08	0,296	0,001	0,31	0,001
AR-DEV	0	70,67	1,456	74,718	1,497	88,468	2,242	0,302	0,001	0,319	0,001
	24	53,673	1,547	59,155	1,712	26,125	1,269	0,386	0,002	0,426	0,002
	72	51,159	1,304	55,834	1,438	19,465	0,954	0,405	0,002	0,442	0,002
	120	44,973	0,993	46,442	1,122	10,635	0,539	0,441	0,002	0,455	0,001
	240	42,533	1,263	42,904	1,414	8,057	1,014	0,455	0,005	0,459	0,003
	360	42,084	1,668	41,809	1,942	7,742	1,773	0,46	0,009	0,456	0,006

Continuación Tabla 6.6. Datos XYZxy Resinas

RESINA	T (h)	X		Y		Z		x		y	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
MW-AE	0	75,797	0,432	79,475	0,46	99,543	0,7	0,297	0,001	0,312	0
	24	75,133	0,543	78,61	0,567	99,601	1,032	0,297	0,001	0,31	0,001
	72	75,07	0,593	78,588	0,618	99,847	1,091	0,296	0,000	0,31	0
	120	74,434	0,488	77,909	0,507	98,697	0,888	0,297	0,001	0,311	0,001
	240	74,343	0,547	77,82	0,57	98,56	1,009	0,297	0,001	0,31	0,001
	360	74,07	0,465	77,605	0,485	98,19	0,922	0,296	0,001	0,31	0,001
MW-A	0	75,178	0,488	78,83	0,516	99,234	0,567	0,297	0	0,311	0
	24	74,86	0,522	78,308	0,538	99,915	0,909	0,296	0	0,31	0,001
	72	74,683	0,735	78,18	0,76	99,822	1,194	0,296	0,001	0,309	0,001
	120	74,31	0,777	77,766	0,808	99,155	1,277	0,296	0,001	0,31	0,001
	240	74,52	1,032	77,977	1,072	99,55	1,566	0,296	0,001	0,31	0,001
	360	73,902	0,878	77,415	0,914	98,498	1,43	0,296	0	0,31	0
MW-2:1	0	75,211	1,057	78,864	1,092	99,058	1,53	0,297	0	0,312	0,001
	24	74,59	1,361	78,036	1,406	99,301	1,926	0,296	0	0,31	0
	72	74,713	1,031	78,205	1,061	99,837	1,419	0,296	0	0,309	0,001
	120	73,783	1,472	77,226	1,506	98,184	2,176	0,296	0	0,31	0
	240	73,546	1,42	76,97	1,468	97,929	2,003	0,296	0	0,31	0
	360	73,391	1,405	76,889	1,437	97,653	2,116	0,296	0	0,31	0,001
K60-A	0	77,167	0,106	80,906	0,105	102,223	0,19	0,296	0,001	0,311	0
	24	76,065	0,286	79,587	0,294	101,694	0,493	0,296	0,001	0,309	0
	72	75,755	0,487	79,318	0,508	101,26	0,903	0,295	0,001	0,309	0,001
	120	75,645	0,407	79,173	0,416	101,082	0,827	0,296	0,001	0,309	0,001
	240	75,394	0,563	78,902	0,581	100,645	1,092	0,296	0,001	0,31	0,001
	360	75,351	0,207	78,943	0,224	100,601	0,393	0,296	0,001	0,31	0,001
K60-AE	0	77,008	0,103	80,747	0,102	101,83	0,289	0,297	0,001	0,311	0
	24	76,055	0,422	79,584	0,452	101,505	0,712	0,296	0	0,309	0,001
	72	75,878	0,43	79,444	0,443	101,46	0,813	0,295	0,001	0,309	0,001
	120	75,66	0,369	79,195	0,374	100,938	0,742	0,296	0	0,31	0,001
	240	75,067	0,73	78,554	0,761	100,131	1,021	0,296	0	0,31	0,001
	360	75,049	0,607	78,632	0,627	100,106	1,045	0,296	0	0,31	0
K60-2:1	0	76,525	0,505	80,208	0,545	101,364	0,635	0,297	0,001	0,311	0
	24	75,507	0,798	78,976	0,838	101,051	1,225	0,295	0,001	0,309	0
	72	75,510	0,252	79,031	0,259	101,061	0,588	0,295	0,001	0,309	0,001
	120	74,888	0,436	78,361	0,464	100,046	0,695	0,296	0	0,309	0,001
	240	74,684	0,755	78,132	0,803	99,626	1,215	0,296	0	0,309	0,001
	360	74,557	0,689	78,087	0,718	99,592	1,21	0,296	0,001	0,31	0,001

Tabla 6. 7. Cálculo YI, WI, T, ΔYI y ΔWI de las resinas con E313-05

RESIN	T (h)	YI		WI		T		ΔYI		ΔWI	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
AC-33	0	-20,567	0,084	268,391	0,5	2,368	0,064				
	24	-21,977	0,286	267,585	0,615	2,142	0,053	-1,409	0,254	-0,806	0,13
	72	-22,316	0,315	267,838	0,546	2,337	0,041	-1,748	0,244	-0,553	0,149
	120	-21,717	0,438	267,066	0,52	2,219	0,069	-1,15	0,4	-1,325	0,382
	240	-21,959	0,529	267,167	0,948	2,272	0,081	-1,391	0,495	-1,225	0,947
	360	-21,94	0,308	266,812	0,624	2,406	0,069	-1,373	0,294	-1,579	0,517
B72-A	0	-20,934	0,108	268,999	0,28	2,303	0,024				
	24	-22,202	0,379	267,932	0,317	2,148	0,04	-1,267	0,345	-1,067	0,318
	72	-22,437	0,338	267,79	0,101	2,258	0,027	-1,503	0,335	-1,209	0,202
	120	-22,346	0,215	267,709	0,328	2,239	0,033	-1,412	0,248	-1,291	0,091
	240	-22,292	0,504	267,466	1,041	2,233	0,079	-1,358	0,534	-1,534	1,211
	360	-22,498	0,253	267,227	0,584	2,449	0,068	-1,563	0,297	-1,773	0,745
B72-DW	0	-20,874	0,299	269,418	0,281	2,402	0,029				
	24	-22,245	0,614	268,462	0,327	2,254	0,014	-1,371	0,325	-0,956	0,267
	72	-22,395	0,201	268,345	0,26	2,351	0,072	-1,52	0,292	-1,073	0,153
	120	-22,149	0,458	268,152	0,289	2,311	0,059	-1,274	0,565	-1,266	0,468
	240	-22,365	0,333	268,120	0,25	2,293	0,033	-1,49	0,435	-1,298	0,179
	360	-22,312	0,363	267,616	0,686	2,473	0,088	-1,438	0,313	-1,802	0,404
B72-Eac	0	-20,789	0,357	269,757	0,112	2,409	0,024				
	24	-22,332	0,288	268,689	0,086	2,278	0,02	-1,543	0,321	-1,069	0,049
	72	-22,296	0,366	268,51	0,118	2,407	0,028	-1,507	0,21	-1,247	0,057
	120	-22,151	0,222	267,919	0,611	2,321	0,019	-1,362	0,168	-1,838	0,531
	240	-22,378	0,516	268,356	0,597	2,313	0,033	-1,589	0,301	-1,401	0,493
	360	-22,331	0,569	268,084	0,724	2,501	0,111	-1,542	0,259	-1,673	0,628
B72-Bac	0	-20,808	0,203	269,705	0,113	2,442	0,024				
	24	-22,121	0,523	268,707	0,271	2,312	0,031	-1,313	0,396	-0,997	0,349
	72	-22,433	0,435	268,554	0,348	2,369	0,086	-1,625	0,346	-1,151	0,46
	120	-22,4	0,242	268,265	0,421	2,329	0,058	-1,592	0,176	-1,439	0,533
	240	-22,43	0,433	268,257	0,641	2,31	0,068	-1,622	0,486	-1,447	0,754
	360	-22,39	0,448	268,064	0,761	2,563	0,036	-1,582	0,329	-1,641	0,872
B72-2:1	0	-20,826	0,051	269,595	0,396	2,408	0,012				
	24	-22,231	0,458	268,722	0,462	2,307	0,057	-1,405	0,439	-0,873	0,814
	72	-22,395	0,436	268,421	0,542	2,378	0,066	-1,569	0,387	-1,174	0,51
	120	-22,338	0,347	268,223	0,526	2,337	0,065	-1,511	0,297	-1,373	0,698
	240	-21,999	0,27	267,272	0,504	2,248	0,051	-1,172	0,222	-2,323	0,628
	360	-22,197	0,43	267,656	0,633	2,493	0,057	-1,371	0,379	-1,939	0,631
B72-3:1	0	-20,733	0,132	269,711	0,128	2,433	0,025				
	24	-22,372	0,341	268,514	0,596	2,24	0,031	-1,639	0,435	-1,197	0,712
	72	-22,496	0,591	268,44	0,5	2,328	0,034	-1,762	0,631	-1,271	0,464
	120	-22,467	0,424	268,056	0,628	2,26	0,06	-1,733	0,512	-1,655	0,569
	240	-22,247	0,641	267,786	0,743	2,227	0,07	-1,514	0,724	-1,925	0,766
	360	-22,275	0,484	267,45	0,444	2,419	0,06	-1,541	0,535	-2,261	0,432

Continuación Tabla 6.7. Cálculo YI, WI, T, ΔYI y ΔWI de las resinas con E313-05

RESIN	T (h)	YI		WI		T		ΔYI		ΔWI	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
B44-A	0	-20,839	0,216	269,073	0,342	2,359	0,051				
	24	-22,436	0,285	268,244	0,415	2,217	0,022	-1,597	0,39	-0,829	0,559
	72	-22,691	0,34	268,126	0,319	2,294	0,053	-1,852	0,399	-0,947	0,658
	120	-22,44	0,361	267,628	0,69	2,276	0,009	-1,601	0,51	-1,446	1,009
	240	-22,33	0,392	267,277	0,707	2,236	0,056	-1,491	0,479	-1,796	0,994
	360	-22,279	0,426	267,421	0,612	2,453	0,088	-1,44	0,575	-1,652	0,953
B44-DW	0	-20,709	0,205	268,991	0,26	2,312	0,051				
	24	-22,424	0,181	268,04	0,536	2,175	0,044	-1,716	0,358	-0,951	0,41
	72	-22,403	0,245	268,129	0,257	2,287	0,014	-1,695	0,106	-0,862	0,484
	120	-22,293	0,273	267,808	0,27	2,23	0,024	-1,584	0,149	-1,183	0,456
	240	-22,534	0,057	267,751	0,5	2,271	0,026	-1,825	0,179	-1,24	0,759
	360	-22,255	0,39	267,560	0,642	2,445	0,025	-1,546	0,191	-1,431	0,835
B44-Eac	0	-20,756	0,099	268,964	0,114	2,377	0,039				
	24	-22,357	0,142	268,327	0,113	2,193	0,052	-1,601	0,055	-0,638	0,031
	72	-22,75	0,278	268,197	0,179	2,301	0,053	-1,995	0,31	-0,767	0,225
	120	-22,325	0,397	267,515	0,742	2,256	0,069	-1,569	0,342	-1,45	0,629
	240	-22,423	0,38	267,91	0,592	2,265	0,076	-1,667	0,317	-1,054	0,48
	360	-22,693	0,46	267,824	0,603	2,485	0,081	-1,937	0,404	-1,14	0,491
B44-Bac	0	-20,804	0,246	269,322	0,629	2,319	0,063				
	24	-22,334	0,261	268,467	0,308	2,168	0,052	-1,53	0,199	-0,855	0,344
	72	-22,521	0,245	268,367	0,412	2,26	0,078	-1,718	0,248	-0,954	0,416
	120	-22,587	0,174	268,014	0,277	2,264	0,034	-1,784	0,372	-1,308	0,452
	240	-22,359	0,224	268,128	0,482	2,252	0,031	-1,555	0,236	-1,194	0,209
	360	-22,364	0,322	268,076	0,399	2,46	0,049	-1,56	0,326	-1,246	0,276
B44+72 2:1	0	-20,822	0,132	269,214	0,837	2,474	0,039				
	24	-22,261	0,437	268,112	0,621	2,267	0,062	-1,439	0,306	-1,102	0,242
	72	-22,461	0,389	268,159	0,622	2,382	0,05	-1,639	0,261	-1,055	0,236
	120	-22,32	0,286	267,615	0,59	2,344	0,049	-1,499	0,193	-1,599	1,011
	240	-22,315	0,328	267,719	0,764	2,312	0,064	-1,492	0,233	-1,495	1,096
	360	-22,188	0,418	267,213	0,87	2,512	0,053	-1,366	0,375	-2,001	1,505
F A	0	-20,175	0,326	268,281	0,504	2,353	0,04				
	24	-21,817	0,246	267,59	0,397	2,165	0,055	-1,643	0,546	-0,692	0,676
	72	-21,953	0,532	267,381	0,35	2,318	0,016	-1,779	0,753	-0,901	0,843
	120	-21,923	0,22	266,901	0,488	2,288	0,055	-1,749	0,438	-1,381	0,923
	240	-21,933	0,466	266,911	0,728	2,266	0,032	-1,759	0,636	-1,37	1,131
	360	-21,96	0,377	266,857	0,722	2,47	0,062	-1,786	0,562	-1,424	0,9
F ST	0	-20,644	0,25	268,875	0,372	2,403	0,021				
	24	-22,287	0,191	267,272	0,457	2,165	0,025	-1,643	0,163	-1,604	0,127
	72	-22,562	0,367	267,379	0,695	2,347	0,046	-1,918	0,204	-1,497	0,876
	120	-22,447	0,339	266,587	0,952	2,18	0,031	-1,803	0,198	-2,288	0,975
	240	-22,461	0,22	266,303	0,714	2,242	0,040	-1,817	0,226	-2,572	0,676
	360	-22,273	0,533	266,575	1,126	2,468	0,066	-1,629	0,322	-2,3	1,168

Continuación Tabla 6.7. Cálculo YI, WI, T, Δ YI y Δ WI de las resinas con E313-05

RESIN	T (h)	YI		WI		T		Δ YI		Δ WI	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
F-ST+A	0	-19,874	0,479	267,167	1,484	2,297	0,044				
	24	-21,715	0,515	266,207	1,545	2,051	0,047	-1,841	0,649	-0,959	0,084
	72	-22,143	0,38	266,375	1,577	2,227	0,054	-2,269	0,386	-0,792	0,104
	120	-22,137	0,474	266,009	1,394	2,102	0,077	-2,263	0,306	-1,157	0,106
	240	-22,132	0,539	265,931	1,29	2,183	0,068	-2,258	0,63	-1,236	0,553
	360	-21,961	0,521	265,892	1,351	2,387	0,084	-2,086	0,783	-1,275	0,634
EV-A	0	-20,092	0,132	268,124	0,645	2,344	0,014				
	24	-21,858	0,267	267,266	0,591	2,134	0,058	-1,767	0,202	-0,858	0,11
	72	-22,22	0,353	267,206	0,663	2,273	0,061	-2,128	0,318	-0,918	0,435
	120	-22,199	0,263	266,807	0,564	2,169	0,051	-2,107	0,318	-1,317	0,455
	240	-22,032	0,592	266,669	0,884	2,188	0,067	-1,94	0,549	-1,455	0,768
	360	-22,037	0,372	266,813	0,458	2,43	0,051	-1,945	0,301	-1,311	0,543
EV-Eac	0	-20,385	0,153	268,799	0,406	2,312	0,032				
	24	-21,723	0,527	267,564	0,570	2,131	0,053	-1,337	0,414	-1,235	0,177
	72	-22,421	0,35	268,119	0,657	2,31	0,047	-2,036	0,213	-0,68	0,524
	120	-22,131	0,315	267,696	0,407	2,190	0,049	-1,746	0,164	-1,103	0,134
	240	-22,197	0,253	267,752	0,43	2,207	0,036	-1,812	0,193	-1,046	0,158
	360	-22,136	0,608	267,614	0,596	2,408	0,08	-1,751	0,547	-1,185	0,432
EV-Bac	0	-20,73	0,452	269,005	0,284	2,315	0,037				
	24	-22,121	0,188	268,158	0,264	2,166	0,027	-1,392	0,588	-0,848	0,085
	72	-22,023	0,314	267,461	0,377	2,290	0,045	-1,293	0,642	-1,544	0,505
	120	-22,316	0,144	267,554	0,303	2,226	0,016	-1,586	0,58	-1,451	0,474
	240	-22,116	0,351	267,409	0,681	2,205	0,076	-1,387	0,636	-1,596	0,789
	360	-22,208	0,329	267,864	0,262	2,454	0,05	-1,479	0,694	-1,142	0,393
EV-DW	0	-20,895	0,243	269,255	0,174	2,383	0,023				
	24	-22,282	0,293	267,671	0,177	2,172	0,037	-1,386	0,051	-1,584	0,214
	72	-22,567	0,233	268,071	0,226	2,345	0,047	-1,672	0,079	-1,185	0,336
	120	-22,231	0,377	267,560	0,46	2,195	0,053	-1,335	0,221	-1,695	0,555
	240	-22,43	0,36	267,704	0,41	2,251	0,04	-1,535	0,121	-1,551	0,559
	360	-22,451	0,437	267,710	0,656	2,445	0,07	-1,556	0,197	-1,545	0,821
EV-2:1	0	-20,899	0,24	269,418	0,331	2,456	0,035				
	24	-22,183	0,397	268,102	0,06	2,277	0,024	-1,284	0,356	-1,316	0,386
	72	-22,226	0,356	268,155	0,205	2,422	0,05	-1,327	0,205	-1,263	0,494
	120	-21,881	0,678	267,375	0,756	2,304	0,088	-0,982	0,527	-2,043	0,724
	240	-22,180	0,533	267,341	0,813	2,323	0,081	-1,281	0,395	-2,077	0,735
	360	-22,061	0,752	267,720	0,486	2,573	0,061	-1,162	0,565	-1,697	0,502
AR-DEV	0	-13,051	0,783	263,800	1,469	2,987	0,081				
	24	67,308	1,178	240,727	2,012	-3,659	0,499	80,359	0,435	-23,072	0,555
	72	79,162	1,249	231,675	1,953	-9,839	0,994	92,213	0,467	-32,124	0,651
	120	99,697	0,946	200,989	2,015	-33,565	0,992	112,747	0,508	-62,811	0,561
	240	107,456	2,562	188,169	3,329	-43,942	2,238	120,507	1,781	-75,630	1,966
	360	109,842	4,738	182,022	5,799	-49,667	4,267	122,893	4,013	-81,777	4,405

Continuación Tabla 6.7. Cálculo YI, WI, T, ΔYI y ΔWI de las resinas con E313-05

RESIN	T (h)	YI		WI		T		ΔYI		ΔWI	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
MW-AE	0	-19,906	0,275	268,057	0,508	2,295	0,056				
	24	-21,307	0,503	267,005	0,657	2,058	0,099	-1,401	0,305	-1,052	0,177
	72	-21,776	0,45	267,159	0,685	2,25	0,07	-1,871	0,347	-0,898	0,223
	120	-21,333	0,435	266,38	0,553	2,144	0,062	-1,427	0,318	-1,676	0,314
	240	-21,306	0,42	266,3	0,618	2,156	0,056	-1,4	0,197	-1,757	0,304
	360	-21,275	0,474	266,257	0,548	2,353	0,069	-1,369	0,203	-1,799	0,182
MW-A	0	-20,639	0,187	267,518	0,513	2,403	0,002				
	24	-22,304	0,358	266,822	0,553	2,177	0,014	-1,666	0,534	-0,696	0,12
	72	-22,498	0,315	266,869	0,779	2,373	0,02	-1,859	0,489	-0,649	0,298
	120	-22,256	0,358	266,356	0,862	2,264	0,058	-1,618	0,531	-1,162	0,369
	240	-22,428	0,318	266,565	1,101	2,258	0,03	-1,789	0,47	-0,953	0,737
	360	-22,065	0,389	266,176	0,953	2,462	0,039	-1,426	0,576	-1,342	0,737
MW-2:1	0	-20,319	0,417	267,521	1,082	2,374	0,077				
	24	-21,927	0,189	266,531	1,383	2,161	0,042	-1,608	0,363	-0,99	0,532
	72	-22,464	0,067	266,864	0,997	2,34	0,075	-2,146	0,427	-0,657	0,396
	120	-21,85	0,336	265,775	1,48	2,225	0,046	-1,531	0,526	-1,746	0,746
	240	-21,946	0,194	265,511	1,455	2,214	0,018	-1,627	0,427	-2,01	1,027
	360	-21,815	0,38	265,628	1,398	2,442	0,051	-1,497	0,638	-1,893	0,986
K60-A	0	-21,158	0,15	269,673	0,101	2,484	0,023				
	24	-22,547	0,174	268,213	0,303	2,3	0,008	-1,390	0,298	-1,46	0,403
	72	-22,502	0,435	268,065	0,553	2,439	0,066	-1,344	0,337	-1,608	0,538
	120	-22,466	0,416	267,823	0,457	2,33	0,043	-1,309	0,299	-1,849	0,495
	240	-22,318	0,507	267,514	0,64	2,288	0,061	-1,161	0,498	-2,159	0,715
	360	-22,317	0,409	267,753	0,217	2,515	0,032	-1,159	0,361	-1,920	0,305
K60-AE	0	-20,898	0,227	269,490	0,128	2,463	0,027				
	24	-22,29	0,253	268,169	0,51	2,258	0,072	-1,392	0,223	-1,321	0,472
	72	-22,554	0,349	268,177	0,467	2,423	0,026	-1,656	0,317	-1,314	0,376
	120	-22,226	0,367	267,831	0,399	2,317	0,023	-1,328	0,474	-1,659	0,416
	240	-22,21	0,148	267,135	0,763	2,256	0,025	-1,312	0,122	-2,355	0,637
	360	-22,179	0,389	267,435	0,684	2,509	0,068	-1,281	0,384	-2,056	0,565
K60-2:1	0	-21,154	0,054	268,919	0,572	2,421	0,033				
	24	-22,703	0,227	267,543	0,876	2,231	0,043	-1,549	0,28	-1,376	0,485
	72	-22,699	0,368	267,705	0,285	2,353	0,024	-1,545	0,367	-1,215	0,7
	120	-22,437	0,214	266,957	0,493	2,268	0,032	-1,283	0,227	-1,962	0,477
	240	-22,221	0,311	266,652	0,891	2,185	0,102	-1,067	0,365	-2,268	0,458
	360	-22,395	0,431	266,858	0,786	2,468	0,073	-1,241	0,48	-2,061	0,614

Tabla 6. 8. Datos L*a*b* C* h° resinas

RESINA	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
AC-33	0	91,566	0,208	0,949	0,018	-10,123	0,052	10,168	0,051	275,357	0,118
	24	91,282	0,259	1,254	0,014	-10,838	0,135	10,910	0,134	276,601	0,117
	72	91,317	0,229	1,173	0,012	-10,964	0,166	11,026	0,166	276,109	0,04
	120	91,018	0,207	1,169	0,022	-10,666	0,218	10,73	0,219	276,254	0,105
	240	91,041	0,394	1,176	0,023	-10,779	0,282	10,843	0,282	276,229	0,051
	360	90,827	0,265	1,063	0,004	-10,709	0,158	10,762	0,157	275,669	0,102
B72-A	0	91,862	0,116	1,038	0,018	-10,347	0,047	10,399	0,049	275,726	0,074
	24	91,435	0,145	1,287	0,023	-10,965	0,174	11,04	0,175	276,694	0,069
	72	91,326	0,059	1,23	0,03	-11,038	0,155	11,107	0,157	276,359	0,069
	120	91,297	0,145	1,228	0,029	-10,995	0,097	11,063	0,1	276,373	0,096
	240	91,189	0,437	1,237	0,019	-10,964	0,272	11,033	0,272	276,439	0,11
	360	90,994	0,238	1,116	0,004	-10,992	0,136	11,049	0,135	275,798	0,077
B72-DW	0	92,011	0,115	0,959	0,019	-10,306	0,151	10,35	0,152	275,315	0,039
	24	91,631	0,141	1,221	0,063	-10,980	0,309	11,048	0,314	276,343	0,152
	72	91,54	0,087	1,17	0,007	-11,019	0,097	11,081	0,097	276,062	0,076
	120	91,47	0,105	1,164	0,036	-10,9	0,222	10,962	0,224	276,094	0,105
	240	91,462	0,103	1,191	0,037	-11,006	0,171	11,07	0,173	276,176	0,109
	360	91,162	0,276	1,057	0,016	-10,905	0,182	10,956	0,179	275,536	0,171
B72-Eac	0	92,159	0,055	0,931	0,051	-10,271	0,183	10,313	0,187	275,177	0,19
	24	91,723	0,029	1,206	0,012	-11,022	0,136	11,088	0,136	276,246	0,019
	72	91,592	0,044	1,128	0,034	-10,965	0,178	11,023	0,181	275,872	0,084
	120	91,361	0,27	1,167	0,023	-10,892	0,131	10,955	0,133	276,117	0,069
	240	91,559	0,254	1,193	0,045	-11,022	0,27	11,087	0,273	276,178	0,105
	360	91,363	0,28	1,05	0,007	-10,931	0,28	10,981	0,278	275,491	0,161
B72-Bac	0	92,123	0,051	0,934	0,028	-10,277	0,1	10,32	0,102	275,193	0,105
	24	91,719	0,109	1,166	0,07	-10,913	0,262	10,975	0,268	276,094	0,229
	72	91,626	0,126	1,159	0,013	-11,041	0,207	11,102	0,206	275,993	0,125
	120	91,512	0,168	1,175	0,02	-11,021	0,121	11,083	0,119	276,087	0,144
	240	91,516	0,261	1,193	0,02	-11,041	0,223	11,105	0,224	276,166	0,022
	360	91,328	0,327	1,025	0,02	-10,945	0,238	10,993	0,239	275,351	0,04
B72 2:1	0	92,087	0,172	0,935	0,002	-10,282	0,027	10,325	0,027	275,194	0,015
	24	91,727	0,182	1,176	0,022	-10,967	0,228	11,03	0,229	276,121	0,075
	72	91,563	0,219	1,152	0,013	-11,016	0,219	11,076	0,22	275,971	0,053
	120	91,491	0,21	1,164	0,014	-10,987	0,178	11,048	0,178	276,048	0,081
	240	91,098	0,207	1,188	0,014	-10,806	0,141	10,871	0,141	276,272	0,078
	360	91,174	0,262	1,042	0,01	-10,85	0,219	10,9	0,219	275,488	0,061
B72 3:1	0	92,13	0,052	0,914	0,033	-10,237	0,072	10,277	0,074	275,1	0,153
	24	91,659	0,267	1,245	0,029	-11,048	0,166	11,117	0,168	276,428	0,062
	72	91,59	0,209	1,204	0,054	-11,082	0,302	11,147	0,306	276,199	0,115
	120	91,445	0,258	1,236	0,024	-11,066	0,22	11,135	0,22	276,373	0,11
	240	91,337	0,304	1,229	0,054	-10,955	0,33	11,024	0,333	276,400	0,127
	360	91,109	0,174	1,112	0,037	-10,903	0,241	10,959	0,242	275,825	0,113

Continuación Tabla 6.8. Datos L*a*b* C* h° resinas

RESINA	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
B44-A	0	91,874	0,165	0,975	0,04	-10,283	0,121	10,329	0,124	275,414	0,163
	24	91,547	0,195	1,257	0,01	-11,069	0,121	11,141	0,122	276,481	0,023
	72	91,461	0,127	1,241	0,009	-11,169	0,163	11,238	0,163	276,340	0,072
	120	91,245	0,309	1,227	0,014	-11,031	0,189	11,099	0,19	276,348	0,049
	240	91,103	0,296	1,226	0,016	-10,968	0,209	11,036	0,209	276,377	0,053
	360	91,082	0,24	1,087	0,008	-10,893	0,214	10,947	0,213	275,698	0,102
B44-DW	0	91,856	0,116	0,98	0,008	-10,224	0,092	10,271	0,092	275,476	0,035
	24	91,471	0,244	1,289	0,031	-11,069	0,109	11,143	0,11	276,643	0,139
	72	91,467	0,122	1,213	0,022	-11,031	0,107	11,098	0,109	276,276	0,054
	120	91,346	0,123	1,229	0,039	-10,976	0,124	11,044	0,127	276,389	0,133
	240	91,303	0,22	1,234	0,021	-11,081	0,017	11,149	0,017	276,356	0,108
	360	91,149	0,289	1,089	0,028	-10,89	0,205	10,944	0,206	275,713	0,044
B44-Eac	0	91,819	0,038	0,958	0,03	-10,234	0,04	10,279	0,038	275,348	0,183
	24	91,594	0,03	1,266	0,016	-11,042	0,061	11,114	0,059	276,539	0,116
	72	91,491	0,066	1,243	0,005	-11,199	0,129	11,268	0,128	276,335	0,084
	120	91,202	0,308	1,221	0,006	-10,973	0,205	11,041	0,204	276,35	0,106
	240	91,377	0,235	1,217	0,008	-11,033	0,193	11,1	0,192	276,295	0,09
	360	91,249	0,245	1,107	0,022	-11,101	0,221	11,156	0,22	275,698	0,159
B44-Bac	0	92	0,255	0,991	0,017	-10,284	0,134	10,332	0,133	275,504	0,114
	24	91,666	0,117	1,290	0,011	-11,048	0,124	11,123	0,122	276,663	0,133
	72	91,584	0,153	1,25	0,008	-11,109	0,124	11,179	0,123	276,418	0,087
	120	91,423	0,113	1,256	0,013	-11,125	0,087	11,195	0,087	276,444	0,033
	240	91,481	0,206	1,226	0,007	-11,018	0,121	11,086	0,121	276,349	0,032
	360	91,375	0,159	1,1	0,01	-10,964	0,161	11,019	0,161	275,729	0,035
B44+72 2:1	0	91,891	0,359	0,905	0,007	-10,252	0,085	10,292	0,085	275,046	0,078
	24	91,469	0,254	1,222	0,025	-10,971	0,223	11,039	0,224	276,356	0,08
	72	91,443	0,264	1,161	0,022	-11,036	0,194	11,097	0,195	276,008	0,078
	120	91,213	0,248	1,165	0,017	-10,952	0,156	11,014	0,157	276,07	0,037
	240	91,272	0,319	1,181	0,009	-10,961	0,174	11,025	0,172	276,148	0,137
	360	90,965	0,373	1,027	0,033	-10,82	0,231	10,868	0,233	275,42	0,058
F A	0	91,525	0,213	0,905	0,031	-9,926	0,175	9,968	0,177	275,211	0,111
	24	91,276	0,158	1,210	0,042	-10,75	0,12	10,818	0,124	276,419	0,167
	72	91,12	0,159	1,131	0,069	-10,767	0,276	10,827	0,282	275,992	0,217
	120	90,914	0,199	1,153	0,008	-10,742	0,117	10,804	0,117	276,125	0,07
	240	90,927	0,322	1,161	0,043	-10,751	0,253	10,814	0,256	276,163	0,093
	360	90,821	0,306	1,041	0,016	-10,71	0,198	10,760	0,198	275,551	0,054
F ST	0	91,769	0,163	0,921	0,04	-10,166	0,126	10,208	0,129	275,178	0,162
	24	91,129	0,199	1,283	0,032	-10,971	0,079	11,046	0,082	276,67	0,119
	72	91,103	0,298	1,185	0,017	-11,056	0,195	11,119	0,196	276,116	0,024
	120	90,809	0,425	1,286	0,059	-11,012	0,199	11,087	0,204	276,657	0,194
	240	90,656	0,31	1,241	0,041	-10,987	0,114	11,057	0,118	276,443	0,161
	360	90,69	0,485	1,069	0,033	-10,846	0,285	10,898	0,286	275,627	0,095

Continuación Tabla 6.8. Datos L*a*b* C* h° resinas

RESIN	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
FST+A	0	91,043	0,658	0,883	0,046	-9,741	0,287	9,781	0,29	275,176	0,132
	24	90,691	0,69	1,289	0,041	-10,677	0,277	10,755	0,279	276,884	0,127
	72	90,694	0,702	1,212	0,019	-10,84	0,234	10,907	0,234	276,378	0,077
	120	90,578	0,606	1,294	0,032	-10,855	0,272	10,932	0,273	276,799	0,138
	240	90,51	0,565	1,243	0,027	-10,828	0,292	10,899	0,292	276,549	0,09
	360	90,411	0,603	1,077	0,01	-10,683	0,266	10,737	0,266	275,756	0,085
EV-A	0	91,458	0,286	0,904	0,03	-9,882	0,054	9,924	0,055	275,226	0,163
	24	91,141	0,247	1,258	0,02	-10,773	0,132	10,846	0,133	276,662	0,09
	72	91,057	0,275	1,194	0,018	-10,903	0,186	10,968	0,186	276,25	0,089
	120	90,917	0,239	1,259	0,004	-10,903	0,139	10,975	0,139	276,587	0,074
	240	90,847	0,373	1,224	0,027	-10,81	0,309	10,879	0,31	276,463	0,043
	360	90,817	0,191	1,053	0,013	-10,747	0,185	10,799	0,185	275,595	0,074
EV-Eac	0	91,772	0,169	0,964	0,01	-10,065	0,085	10,111	0,085	275,473	0,059
	24	91,278	0,238	1,231	0,039	-10,716	0,271	10,787	0,274	276,554	0,046
	72	91,453	0,276	1,207	0,023	-11,036	0,191	11,102	0,192	276,24	0,026
	120	91,312	0,165	1,247	0,014	-10,907	0,16	10,978	0,16	276,52	0,056
	240	91,331	0,184	1,242	0,014	-10,936	0,133	11,007	0,132	276,477	0,082
	360	91,189	0,234	1,08	0,029	-10,837	0,301	10,891	0,302	275,689	0,106
EV-Bac	0	91,861	0,127	0,985	0,048	-10,236	0,21	10,283	0,213	275,495	0,156
	24	91,53	0,123	1,268	0,01	-10,931	0,086	11,005	0,086	276,617	0,03
	72	91,167	0,152	1,157	0,018	-10,813	0,161	10,874	0,162	276,11	0,014
	120	91,233	0,132	1,251	0,012	-10,983	0,076	11,054	0,076	276,498	0,051
	240	91,177	0,277	1,229	0,005	-10,881	0,184	10,95	0,183	276,445	0,102
	360	91,283	0,1	1,072	0,004	-10,876	0,157	10,928	0,157	275,628	0,063
EV-DW	0	91,945	0,087	0,965	0,017	-10,311	0,109	10,356	0,11	275,344	0,039
	24	91,307	0,073	1,278	0,017	-10,985	0,137	11,059	0,139	276,634	0,025
	72	91,417	0,086	1,2	0,004	-11,095	0,112	11,16	0,112	276,174	0,056
	120	91,248	0,184	1,244	0,011	-10,944	0,19	11,015	0,19	276,486	0,055
	240	91,29	0,169	1,238	0,03	-11,035	0,186	11,104	0,188	276,399	0,072
	360	91,215	0,267	1,11	0,007	-10,991	0,222	11,047	0,222	275,769	0,083
EV-2:1	0	91,989	0,137	0,925	0,009	-10,303	0,121	10,344	0,121	275,129	0,034
	24	91,461	0,035	1,204	0,031	-10,929	0,186	10,995	0,189	276,285	0,056
	72	91,427	0,072	1,091	0,034	-10,905	0,174	10,959	0,177	275,71	0,099
	120	91,123	0,309	1,131	0,043	-10,736	0,346	10,795	0,348	276,011	0,066
	240	91,098	0,335	1,156	0,032	-10,876	0,279	10,937	0,281	276,065	0,031
	360	91,172	0,193	0,97	0,049	-10,763	0,371	10,806	0,374	275,147	0,083
AR-D	0	81,25	1,802	-2,448	1,155	0,313	2,949	3,396	1,368	185,960	52,981
	24	65,915	4,281	5,082	2,405	51,922	7,178	52,189	7,368	84,597	1,969
	72	62,917	4,349	7,787	2,767	56,838	7,456	57,387	7,757	82,364	1,781
	120	57,431	5,542	13,285	4,015	62,475	8,066	63,9	8,713	78,189	2,103
	240	56,082	5,631	14,397	4,446	63,489	8,447	65,134	9,206	77,438	2,264
	360	58,66	7,6	12,474	5,647	57,947	11,891	59,331	12,797	78,312	3,067

Continuación Tabla 6.8. Datos L*a*b* C* h° resinas

RESIN	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
MW-AE	0	91,448	0,207	0,911	0,019	-9,8	0,137	9,843	0,137	275,313	0,123
	24	91,057	0,257	1,239	0,015	-10,512	0,25	10,585	0,249	276,722	0,114
	72	91,047	0,28	1,153	0,012	-10,69	0,231	10,752	0,231	276,159	0,073
	120	90,738	0,232	1,174	0,013	-10,47	0,215	10,536	0,215	276,401	0,06
	240	90,697	0,26	1,164	0,023	-10,451	0,214	10,515	0,214	276,355	0,14
	360	90,599	0,222	1,023	0,04	-10,377	0,238	10,427	0,239	275,628	0,18
MW-A	0	91,157	0,234	0,902	0,023	-10,101	0,079	10,141	0,081	275,102	0,088
	24	90,92	0,245	1,27	0,03	-10,954	0,189	11,028	0,191	276,615	0,059
	72	90,861	0,346	1,158	0,023	-10,994	0,182	11,055	0,183	276,01	0,019
	120	90,672	0,368	1,2	0,016	-10,884	0,2	10,95	0,201	276,292	0,037
	240	90,768	0,489	1,219	0,021	-10,976	0,191	11,043	0,193	276,336	0,031
	360	90,511	0,42	1,048	0,017	-10,729	0,219	10,78	0,219	275,581	0,026
MW-2:1	0	91,171	0,495	0,903	0,039	-9,959	0,216	9,999	0,216	275,179	0,203
	24	90,794	0,643	1,247	0,047	-10,766	0,158	10,838	0,161	276,606	0,167
	72	90,872	0,485	1,169	0,042	-10,984	0,092	11,046	0,096	276,074	0,165
	120	90,422	0,695	1,177	0,077	-10,671	0,242	10,736	0,249	276,289	0,274
	240	90,305	0,678	1,19	0,047	-10,707	0,164	10,773	0,168	276,341	0,154
	360	90,268	0,664	1,027	0,076	-10,588	0,259	10,637	0,265	275,536	0,276
K60-A	0	92,09	0,047	0,928	0,015	-10,43	0,073	10,471	0,074	275,085	0,053
	24	91,499	0,132	1,24	0,023	-11,108	0,096	11,177	0,098	276,369	0,078
	72	91,378	0,23	1,131	0,011	-11,037	0,215	11,095	0,215	275,85	0,069
	120	91,312	0,188	1,188	0,029	-11,035	0,212	11,099	0,213	276,146	0,091
	240	91,189	0,263	1,203	0,024	-10,963	0,257	11,029	0,257	276,265	0,107
	360	91,208	0,101	1,036	0,028	-10,904	0,191	10,953	0,192	275,429	0,073
K60-AE	0	92,019	0,045	0,912	0,016	-10,3	0,112	10,341	0,113	275,06	0,045
	24	91,498	0,203	1,225	0,016	-10,988	0,124	11,056	0,122	276,361	0,152
	72	91,434	0,2	1,137	0,014	-11,069	0,18	11,127	0,181	275,867	0,024
	120	91,322	0,169	1,177	0,024	-10,925	0,189	10,988	0,19	276,146	0,029
	240	91,031	0,346	1,213	0,01	-10,902	0,088	10,97	0,088	276,35	0,046
	360	91,067	0,285	1,023	0,022	-10,824	0,205	10,873	0,207	275,4	0,017
K60-2:1	0	91,778	0,244	0,973	0,03	-10,415	0,015	10,46	0,017	275,335	0,155
	24	91,223	0,38	1,29	0,005	-11,168	0,138	11,243	0,137	276,591	0,096
	72	91,248	0,117	1,189	0,011	-11,133	0,179	11,196	0,179	276,096	0,055
	120	90,944	0,211	1,223	0,016	-10,998	0,11	11,066	0,109	276,346	0,11
	240	90,839	0,366	1,254	0,023	-10,904	0,165	10,976	0,161	276,565	0,219
	360	90,819	0,327	1,08	0,013	-10,916	0,227	10,97	0,227	275,651	0,066

Tabla 6. 9. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh° de las resinas

RESINA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
AC-3	24	-0,284	0,054	0,305	0,019	-0,715	0,119	0,743	0,12	1,244	0,042
	72	-0,249	0,076	0,224	0,028	-0,841	0,126	0,859	0,127	0,752	0,083
	120	-0,548	0,17	0,219	0,034	-0,543	0,204	0,562	0,206	0,896	0,069
	240	-0,525	0,412	0,227	0,039	-0,656	0,271	0,675	0,273	0,871	0,067
	360	-0,739	0,219	0,114	0,015	-0,586	0,155	0,594	0,155	0,311	0,07
B72-A	24	-0,426	0,126	0,249	0,012	-0,617	0,168	0,641	0,169	0,968	0,043
	72	-0,536	0,076	0,193	0,035	-0,691	0,161	0,708	0,163	0,632	0,113
	120	-0,564	0,037	0,191	0,036	-0,647	0,121	0,664	0,124	0,647	0,124
	240	-0,673	0,507	0,199	0,035	-0,616	0,29	0,634	0,291	0,712	0,161
	360	-0,867	0,302	0,078	0,022	-0,645	0,16	0,649	0,16	0,071	0,113
B72-DW	24	-0,379	0,112	0,262	0,046	-0,674	0,16	0,697	0,165	1,028	0,131
	72	-0,471	0,066	0,211	0,026	-0,714	0,146	0,731	0,148	0,747	0,082
	120	-0,54	0,187	0,205	0,038	-0,595	0,276	0,612	0,277	0,779	0,106
	240	-0,549	0,068	0,232	0,039	-0,7	0,212	0,72	0,214	0,86	0,122
	360	-0,848	0,161	0,098	0,034	-0,599	0,148	0,606	0,148	0,221	0,175
B72-Eac	24	-0,436	0,032	0,275	0,043	-0,752	0,158	0,775	0,16	1,069	0,196
	72	-0,567	0,04	0,197	0,035	-0,694	0,106	0,71	0,108	0,694	0,159
	120	-0,798	0,226	0,236	0,039	-0,622	0,072	0,642	0,075	0,939	0,191
	240	-0,6	0,202	0,262	0,008	-0,752	0,147	0,774	0,146	1,001	0,106
	360	-0,796	0,232	0,119	0,053	-0,66	0,117	0,668	0,112	0,313	0,345
B72-Bac	24	-0,403	0,15	0,232	0,046	-0,636	0,204	0,656	0,208	0,901	0,13
	72	-0,497	0,178	0,225	0,039	-0,764	0,172	0,782	0,172	0,8	0,227
	120	-0,611	0,22	0,241	0,029	-0,744	0,09	0,764	0,088	0,894	0,188
	240	-0,607	0,312	0,259	0,035	-0,764	0,246	0,786	0,248	0,973	0,112
	360	-0,794	0,376	0,091	0,012	-0,668	0,182	0,673	0,182	0,158	0,103
B72 2:1	24	-0,36	0,336	0,241	0,021	-0,684	0,234	0,705	0,235	0,927	0,074
	72	-0,525	0,201	0,217	0,012	-0,733	0,194	0,751	0,194	0,777	0,044
	120	-0,597	0,292	0,229	0,012	-0,705	0,16	0,724	0,16	0,854	0,07
	240	-0,989	0,265	0,253	0,012	-0,524	0,126	0,546	0,126	1,077	0,067
	360	-0,914	0,261	0,108	0,009	-0,568	0,196	0,575	0,195	0,294	0,059
B72 3:1	24	-0,471	0,317	0,331	0,06	-0,811	0,226	0,84	0,23	1,329	0,204
	72	-0,54	0,2	0,29	0,08	-0,845	0,329	0,87	0,335	1,1	0,242
	120	-0,685	0,242	0,322	0,054	-0,829	0,271	0,857	0,274	1,274	0,157
	240	-0,793	0,32	0,315	0,081	-0,719	0,379	0,747	0,385	1,3	0,233
	360	-1,021	0,178	0,199	0,056	-0,666	0,272	0,682	0,276	0,726	0,166

Continuación Tabla 6.9. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh^o de las resinas

RESINA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh^o	
		x	σ								
B44-A	24	-0,327	0,248	0,283	0,047	-0,787	0,208	0,812	0,211	1,067	0,141
	72	-0,412	0,292	0,266	0,038	-0,886	0,22	0,909	0,222	0,926	0,098
	120	-0,629	0,456	0,252	0,051	-0,748	0,29	0,77	0,293	0,934	0,12
	240	-0,771	0,443	0,251	0,054	-0,685	0,273	0,707	0,277	0,963	0,155
	360	-0,792	0,405	0,112	0,046	-0,61	0,311	0,618	0,314	0,284	0,102
B44-DW	24	-0,385	0,175	0,309	0,035	-0,844	0,188	0,872	0,19	1,167	0,105
	72	-0,388	0,212	0,233	0,02	-0,807	0,033	0,827	0,035	0,801	0,087
	120	-0,51	0,198	0,249	0,036	-0,752	0,057	0,773	0,059	0,913	0,159
	240	-0,553	0,335	0,254	0,028	-0,857	0,075	0,878	0,077	0,88	0,129
	360	-0,707	0,388	0,109	0,022	-0,666	0,113	0,673	0,115	0,237	0,053
B44-Eac	24	-0,225	0,019	0,308	0,022	-0,808	0,032	0,835	0,034	1,191	0,103
	72	-0,328	0,093	0,285	0,025	-0,965	0,148	0,989	0,147	0,987	0,149
	120	-0,616	0,272	0,263	0,033	-0,739	0,186	0,762	0,188	1,002	0,077
	240	-0,442	0,2	0,259	0,035	-0,799	0,171	0,821	0,174	0,947	0,095
	360	-0,569	0,207	0,149	0,034	-0,867	0,202	0,877	0,204	0,35	0,088
B44-Bac	24	-0,334	0,144	0,299	0,014	-0,763	0,097	0,791	0,098	1,159	0,034
	72	-0,416	0,176	0,259	0,022	-0,824	0,132	0,847	0,134	0,914	0,05
	120	-0,577	0,176	0,266	0,027	-0,84	0,19	0,863	0,191	0,94	0,091
	240	-0,519	0,072	0,235	0,023	-0,733	0,118	0,754	0,119	0,845	0,082
	360	-0,625	0,114	0,109	0,027	-0,68	0,16	0,687	0,161	0,224	0,08
B44+72 2:1	24	-0,422	0,113	0,317	0,029	-0,72	0,142	0,748	0,144	1,31	0,072
	72	-0,448	0,111	0,256	0,025	-0,784	0,116	0,806	0,118	0,961	0,07
	120	-0,678	0,425	0,259	0,022	-0,701	0,119	0,722	0,119	1,024	0,106
	240	-0,618	0,47	0,275	0,012	-0,71	0,135	0,733	0,134	1,102	0,128
	360	-0,926	0,645	0,122	0,034	-0,568	0,23	0,577	0,232	0,374	0,104
F A	24	-0,248	0,282	0,304	0,051	-0,824	0,284	0,85	0,288	1,208	0,123
	72	-0,405	0,364	0,225	0,071	-0,841	0,395	0,859	0,4	0,781	0,167
	120	-0,611	0,379	0,247	0,023	-0,816	0,235	0,836	0,235	0,914	0,135
	240	-0,598	0,483	0,256	0,038	-0,825	0,343	0,846	0,345	0,952	0,029
	360	-0,704	0,365	0,135	0,021	-0,783	0,286	0,792	0,286	0,34	0,114
F ST	24	-0,64	0,057	0,361	0,028	-0,805	0,085	0,838	0,087	1,492	0,116
	72	-0,665	0,369	0,263	0,025	-0,89	0,115	0,912	0,114	0,938	0,182
	120	-0,959	0,433	0,364	0,04	-0,846	0,116	0,879	0,12	1,479	0,149
	240	-1,113	0,29	0,319	0,05	-0,821	0,103	0,849	0,108	1,265	0,217
	360	-1,079	0,497	0,147	0,031	-0,68	0,18	0,691	0,179	0,449	0,204
FST+A	0	-0,352	0,04	0,406	0,076	-0,937	0,317	0,974	0,323	1,709	0,256
	24	-0,349	0,048	0,329	0,051	-1,099	0,189	1,127	0,193	1,202	0,2
	72	-0,465	0,054	0,411	0,06	-1,115	0,156	1,152	0,161	1,624	0,27
	120	-0,533	0,24	0,36	0,063	-1,087	0,324	1,119	0,328	1,373	0,199
	240	-0,632	0,256	0,194	0,05	-0,942	0,389	0,956	0,392	0,58	0,104
360	-0,327	0,248	0,283	0,047	-0,787	0,208	0,812	0,211	1,067	0,141	

Continuación Tabla 6.9. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh° de las resinas

RESINA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
EV-A	24	-0,316	0,05	0,354	0,022	-0,891	0,099	0,923	0,1	1,436	0,074
	72	-0,401	0,183	0,29	0,027	-1,021	0,159	1,044	0,16	1,025	0,074
	120	-0,541	0,214	0,355	0,031	-1,021	0,144	1,052	0,146	1,362	0,092
	240	-0,611	0,336	0,321	0,047	-0,927	0,278	0,955	0,281	1,238	0,136
	360	-0,641	0,227	0,149	0,042	-0,865	0,147	0,875	0,148	0,37	0,207
EV-Eac	24	-0,494	0,077	0,267	0,042	-0,651	0,205	0,675	0,208	1,081	0,094
	72	-0,319	0,216	0,242	0,016	-0,971	0,119	0,991	0,12	0,767	0,036
	120	-0,46	0,06	0,282	0,008	-0,842	0,076	0,867	0,076	1,047	0,011
	240	-0,442	0,061	0,277	0,01	-0,871	0,094	0,896	0,094	1,004	0,046
	360	-0,584	0,174	0,115	0,03	-0,772	0,265	0,78	0,266	0,216	0,091
EV-Bac	24	-0,331	0,064	0,283	0,049	-0,696	0,277	0,722	0,281	1,122	0,126
	72	-0,694	0,204	0,172	0,056	-0,577	0,31	0,591	0,313	0,615	0,169
	120	-0,628	0,204	0,266	0,06	-0,747	0,274	0,771	0,279	1,004	0,198
	240	-0,685	0,312	0,244	0,052	-0,645	0,313	0,667	0,315	0,95	0,211
	360	-0,578	0,164	0,087	0,048	-0,64	0,325	0,645	0,327	0,133	0,15
EV-DW	24	-0,638	0,083	0,313	0,001	-0,673	0,029	0,702	0,029	1,29	0,032
	72	-0,528	0,137	0,236	0,018	-0,784	0,038	0,803	0,039	0,830	0,094
	120	-0,697	0,234	0,279	0,011	-0,633	0,114	0,659	0,113	1,141	0,085
	240	-0,655	0,241	0,273	0,014	-0,724	0,078	0,748	0,078	1,055	0,05
	360	-0,73	0,349	0,146	0,01	-0,68	0,113	0,691	0,112	0,424	0,118
EV-2:1	24	-0,528	0,163	0,279	0,035	-0,626	0,182	0,651	0,185	1,156	0,086
	72	-0,562	0,195	0,166	0,03	-0,602	0,112	0,615	0,113	0,581	0,121
	120	-0,866	0,299	0,206	0,04	-0,433	0,276	0,451	0,278	0,882	0,081
	240	-0,891	0,309	0,231	0,034	-0,573	0,215	0,593	0,218	0,936	0,055
	360	-0,817	0,216	0,045	0,047	-0,46	0,287	0,462	0,29	0,019	0,117
AR-DEV	24	-7,887	0,292	-5,74	0,206	49,069	0,248	37,39	1,02	-168,41	0,78
	72	-9,743	0,158	-4,297	0,368	57,532	0,339	45,634	1,069	-171,31	0,79
	120	-15,43	0,024	3,105	0,327	68,385	0,084	56,335	0,769	-179,01	0,85
	240	-17,775	0,256	6,017	0,491	72,606	1,821	60,736	2,656	-181,34	0,83
	360	-18,533	0,669	7,915	0,853	72,631	3,561	60,947	4,438	-182,95	0,76

Continuación Tabla 6.9. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh^o de las resinas

RESINA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh^o	
		x	σ								
MW-AE	24	-0,392	0,062	0,327	0,019	-0,712	0,149	0,742	0,149	1,409	0,011
	72	-0,401	0,086	0,242	0,026	-0,889	0,173	0,909	0,175	0,846	0,05
	120	-0,71	0,137	0,263	0,028	-0,67	0,158	0,693	0,16	1,087	0,063
	240	-0,751	0,147	0,252	0,011	-0,65	0,092	0,673	0,092	1,042	0,025
	360	-0,85	0,088	0,111	0,025	-0,576	0,102	0,585	0,103	0,315	0,095
MW-A	24	-0,237	0,054	0,369	0,05	-0,854	0,254	0,887	0,257	1,513	0,147
	72	-0,296	0,128	0,256	0,041	-0,893	0,247	0,914	0,249	0,908	0,102
	120	-0,485	0,146	0,298	0,036	-0,783	0,264	0,809	0,266	1,191	0,091
	240	-0,389	0,323	0,317	0,041	-0,875	0,25	0,902	0,252	1,235	0,116
	360	-0,646	0,325	0,147	0,039	-0,628	0,296	0,639	0,298	0,48	0,074
MW-2:1	24	-0,377	0,23	0,344	0,018	-0,808	0,19	0,839	0,192	1,427	0,044
	72	-0,299	0,153	0,266	0,01	-1,026	0,21	1,047	0,21	0,895	0,063
	120	-0,749	0,33	0,274	0,043	-0,713	0,282	0,737	0,286	1,111	0,073
	240	-0,866	0,444	0,288	0,011	-0,748	0,239	0,773	0,239	1,162	0,08
	360	-0,903	0,432	0,125	0,046	-0,629	0,343	0,638	0,346	0,358	0,074
K60-A	24	-0,591	0,179	0,312	0,037	-0,679	0,159	0,706	0,162	1,284	0,112
	72	-0,712	0,229	0,202	0,02	-0,607	0,17	0,624	0,17	0,765	0,102
	120	-0,778	0,213	0,260	0,017	-0,605	0,159	0,628	0,159	1,061	0,039
	240	-0,9	0,303	0,275	0,022	-0,533	0,256	0,558	0,256	1,18	0,055
	360	-0,882	0,133	0,108	0,027	-0,474	0,178	0,482	0,18	0,344	0,063
K60-AE	24	-0,521	0,192	0,313	0,019	-0,688	0,118	0,716	0,117	1,3	0,132
	72	-0,584	0,166	0,225	0,022	-0,768	0,164	0,786	0,165	0,807	0,048
	120	-0,697	0,173	0,264	0,038	-0,625	0,243	0,648	0,245	1,086	0,072
	240	-0,988	0,302	0,301	0,016	-0,602	0,026	0,629	0,026	1,29	0,09
	360	-0,952	0,242	0,111	0,027	-0,524	0,193	0,532	0,195	0,34	0,051
K60-2:1	24	-0,555	0,21	0,318	0,029	-0,753	0,152	0,782	0,154	1,257	0,09
	72	-0,53	0,297	0,216	0,024	-0,718	0,184	0,736	0,184	0,762	0,146
	120	-0,834	0,207	0,251	0,013	-0,583	0,119	0,606	0,118	1,012	0,089
	240	-0,939	0,195	0,282	0,007	-0,489	0,178	0,515	0,177	1,231	0,069
	360	-0,959	0,262	0,108	0,038	-0,501	0,241	0,509	0,244	0,317	0,09

Tabla 6. 10. Cálculo Incrementos ΔE_{76} , ΔE_{94} y ΔE_{00} de las resinas

RESINA	T (h)	ΔE_{76}		ΔE_{94}		ΔE_{00}	
		x	σ	x	σ	x	σ
AC-33	24	0,829	0,116	0,618	0,081	0,625	0,074
	72	0,909	0,109	0,656	0,062	0,637	0,077
	120	0,827	0,097	0,705	0,085	0,576	0,068
	240	0,950	0,162	0,787	0,201	0,653	0,102
	360	0,974	0,074	0,862	0,136	0,632	0,035
B72-A	24	0,807	0,068	0,645	0,031	0,577	0,046
	72	0,901	0,132	0,733	0,09	0,609	0,093
	120	0,881	0,117	0,732	0,08	0,595	0,084
	240	1,026	0,269	0,876	0,355	0,684	0,158
	360	1,108	0,189	0,99	0,237	0,711	0,11
B72-DW	24	0,823	0,159	0,637	0,114	0,594	0,109
	72	0,888	0,084	0,703	0,029	0,611	0,064
	120	0,864	0,153	0,721	0,127	0,591	0,106
	240	0,932	0,127	0,76	0,053	0,642	0,093
	360	1,052	0,144	0,95	0,144	0,675	0,095
B72-Eac	24	0,915	0,13	0,711	0,076	0,654	0,095
	72	0,921	0,072	0,757	0,038	0,624	0,055
	120	1,042	0,222	0,925	0,224	0,702	0,145
	240	1,013	0,115	0,830	0,128	0,702	0,071
	360	1,057	0,141	0,929	0,182	0,685	0,09
B72-Bac	24	0,809	0,13	0,641	0,06	0,571	0,098
	72	0,958	0,078	0,76	0,053	0,658	0,061
	120	1,008	0,096	0,83	0,135	0,69	0,064
	240	1,051	0,178	0,864	0,171	0,722	0,12
	360	1,086	0,182	0,95	0,26	0,7	0,102
B72 2:1	24	0,875	0,073	0,683	0,118	0,615	0,053
	72	0,952	0,096	0,767	0,073	0,65	0,065
	120	0,986	0,11	0,815	0,174	0,672	0,054
	240	1,164	0,175	1,081	0,218	0,777	0,095
	360	1,109	0,117	1,014	0,179	0,709	0,063
B72 3:1	24	1,029	0,223	0,808	0,214	0,745	0,149
	72	1,081	0,191	0,859	0,063	0,755	0,152
	120	1,159	0,102	0,957	0,057	0,811	0,089
	240	1,182	0,156	1,019	0,124	0,818	0,129
	360	1,263	0,075	1,146	0,089	0,822	0,063

Continuación Tabla 6.10. Cálculo Incrementos ΔE_{76} , ΔE_{94} y ΔE_{00} de las resinas

RESINA	T (h)	ΔE_{76}		ΔE_{94}		ΔE_{00}	
		x	σ	x	σ	x	σ
B44-A	24	0,926	0,167	0,7	0,116	0,664	0,119
	72	1,053	0,095	0,806	0,021	0,731	0,08
	120	1,102	0,042	0,923	0,122	0,748	0,052
	240	1,133	0,189	0,978	0,278	0,766	0,103
	360	1,086	0,104	0,959	0,207	0,701	0,057
B44-DW	24	0,996	0,113	0,756	0,032	0,717	0,083
	72	0,937	0,127	0,71	0,143	0,651	0,077
	120	0,948	0,163	0,755	0,17	0,661	0,103
	240	1,077	0,189	0,855	0,222	0,739	0,117
	360	1,019	0,196	0,878	0,264	0,662	0,109
B44-Eac	24	0,893	0,036	0,644	0,025	0,66	0,031
	72	1,064	0,109	0,776	0,055	0,749	0,07
	120	1,03	0,112	0,85	0,152	0,712	0,065
	240	0,971	0,086	0,753	0,069	0,679	0,065
	360	1,068	0,146	0,847	0,132	0,708	0,1
B44-Bac	24	0,894	0,081	0,672	0,069	0,654	0,05
	72	0,974	0,075	0,743	0,072	0,681	0,053
	120	1,073	0,061	0,857	0,052	0,739	0,052
	240	0,934	0,07	0,748	0,039	0,645	0,053
	360	0,94	0,11	0,79	0,088	0,614	0,075
B44+72 2:1	24	0,896	0,153	0,7	0,119	0,665	0,094
	72	0,94	0,151	0,728	0,125	0,661	0,095
	120	1,056	0,222	0,893	0,294	0,725	0,124
	240	1,042	0,233	0,867	0,315	0,724	0,13
	360	1,186	0,391	1,073	0,491	0,762	0,221
F A	24	0,951	0,236	0,714	0,148	0,697	0,165
	72	1,042	0,218	0,818	0,066	0,717	0,172
	120	1,108	0,088	0,909	0,155	0,76	0,061
	240	1,154	0,098	0,943	0,198	0,791	0,062
	360	1,12	0,158	0,938	0,225	0,739	0,097
F ST	24	1,092	0,066	0,895	0,046	0,794	0,052
	72	1,176	0,182	0,954	0,247	0,802	0,111
	120	1,359	0,294	1,178	0,349	0,943	0,169
	240	1,425	0,27	1,276	0,277	0,960	0,174
	360	1,323	0,359	1,203	0,424	0,852	0,214
F ST+A	0	1,086	0,298	0,815	0,196	0,83	0,209
	24	1,201	0,188	0,88	0,131	0,861	0,138
	72	1,278	0,156	0,962	0,107	0,938	0,119
	120	1,299	0,178	1,004	0,061	0,926	0,139
	240	1,208	0,14	0,972	0,011	0,815	0,121
	360	0,926	0,167	0,7	0,116	0,664	0,119

Continuación Tabla 6.10. Cálculo Incrementos ΔE_{76} , ΔE_{94} y ΔE_{00} de las resinas

RESINA	T (h)	ΔE_{76}		ΔE_{94}		ΔE_{00}	
		x	σ	x	σ	x	σ
EV-A	24	1,011	0,098	0,748	0,068	0,757	0,066
	72	1,146	0,143	0,855	0,113	0,807	0,097
	120	1,216	0,2	0,94	0,184	0,871	0,127
	240	1,196	0,229	0,957	0,219	0,842	0,151
	360	1,102	0,163	0,896	0,171	0,735	0,106
EV-Eac	24	0,87	0,15	0,708	0,082	0,624	0,107
	72	1,069	0,047	0,784	0,033	0,74	0,036
	120	1,001	0,072	0,772	0,054	0,71	0,044
	240	1,019	0,057	0,778	0,021	0,719	0,038
	360	1,003	0,129	0,817	0,08	0,663	0,095
EV-Bac	24	0,825	0,271	0,626	0,187	0,61	0,18
	72	0,944	0,263	0,827	0,214	0,626	0,181
	120	1,022	0,299	0,845	0,242	0,709	0,202
	240	1,014	0,268	0,868	0,258	0,693	0,18
	360	0,885	0,294	0,743	0,216	0,579	0,201
EV-DW	24	0,981	0,033	0,826	0,054	0,703	0,019
	72	0,978	0,086	0,777	0,1	0,672	0,056
	120	0,999	0,13	0,862	0,165	0,697	0,077
	240	1,031	0,11	0,861	0,162	0,714	0,055
	360	1,038	0,205	0,893	0,268	0,679	0,119
EV 2:1	24	0,884	0,116	0,731	0,096	0,635	0,081
	72	0,857	0,092	0,722	0,119	0,573	0,059
	120	1,037	0,152	0,957	0,22	0,688	0,073
	240	1,119	0,166	1,012	0,229	0,746	0,087
	360	0,983	0,072	0,901	0,138	0,625	0,033
AR-DEV	24	50,03	0,207	42,452	0,408	30,126	0,306
	72	58,511	0,294	49,281	0,528	32,449	0,344
	120	70,173	0,075	58,902	0,391	35,464	0,406
	240	74,993	1,84	62,902	1,934	34,725	0,054
	360	75,376	3,683	63,286	3,406	34,904	0,465

Continuación Tabla 6.10. Cálculo Incrementos ΔE_{76} , ΔE_{94} y ΔE_{00} de las resinas

RESINA	T (h)	ΔE_{76}		ΔE_{94}		ΔE_{00}	
		x	σ	x	σ	x	σ
MW-AE	24	0,881	0,107	0,688	0,055	0,670	0,069
	72	1,013	0,12	0,767	0,051	0,711	0,086
	120	1,023	0,101	0,882	0,096	0,712	0,067
	240	1,031	0,115	0,903	0,123	0,711	0,065
	360	1,038	0,055	0,946	0,065	0,672	0,032
MW-A	24	0,962	0,251	0,7	0,173	0,735	0,164
	72	0,989	0,196	0,726	0,103	0,697	0,137
	120	0,991	0,154	0,784	0,05	0,712	0,109
	240	1,056	0,15	0,809	0,126	0,759	0,098
	360	0,975	0,139	0,829	0,203	0,646	0,078
MW 2:1	24	0,982	0,113	0,757	0,07	0,733	0,078
	72	1,114	0,16	0,811	0,082	0,781	0,109
	120	1,127	0,052	0,969	0,127	0,778	0,043
	240	1,247	0,108	1,088	0,228	0,853	0,045
	360	1,195	0,08	1,071	0,213	0,776	0,027
K60-A	24	0,97	0,081	0,805	0,095	0,697	0,058
	72	0,98	0,133	0,853	0,169	0,654	0,082
	120	1,041	0,069	0,918	0,133	0,71	0,029
	240	1,126	0,104	1,025	0,185	0,765	0,049
	360	1,020	0,103	0,95	0,107	0,649	0,067
K60-AE	24	0,936	0,034	0,761	0,078	0,681	0,03
	72	1,008	0,077	0,818	0,08	0,685	0,056
	120	1,001	0,064	0,866	0,033	0,692	0,061
	240	1,202	0,262	1,101	0,278	0,821	0,149
	360	1,111	0,19	1,031	0,211	0,708	0,115
K60-2:1	24	1,01	0,063	0,816	0,08	0,722	0,048
	72	0,955	0,13	0,771	0,175	0,65	0,082
	120	1,061	0,129	0,953	0,162	0,717	0,076
	240	1,112	0,113	1,032	0,148	0,759	0,063
	360	1,117	0,173	1,039	0,204	0,712	0,105

6.3.2.2. Resultados de los cambios cromáticos de las masillas empleadas en la reintegración de materiales óseos tras la exposición a la radiación UV.

Resultados material óseo

Tras la irradiación Ultravioleta se corrobora que el material óseo es excesivamente frágil, se ha producido una variación de color total ($\Delta E_{ab}^*_{76}$) entre 6 y 26 unidades CIELAB, por lo que los cambios son más que perceptibles y podríamos hablar de grandes cambios de color. Estos datos verifican la información aportada anteriormente en el apartado 3.3.2 *Procesos de degradación post excavación* donde se indica que “los materiales óseos son muy sensibles a la luz solar, debido a que una larga exposición favorece el aumento de fragilidad, produciendo descamación, fisuras y grietas, además de favorecer a la pérdida de su coloración natural”.

Los principales cambios en el material óseo se han producido en la luminosidad y en la cromaticidad, lo que conlleva un considerable blanqueo de la superficie.

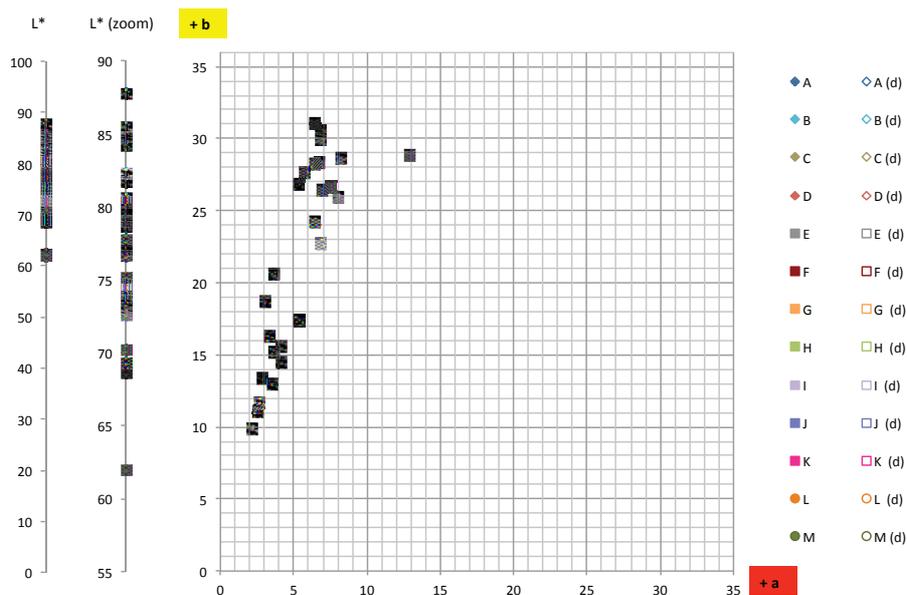


Imagen 6.14. Representación diagrama CIELAB material óseo antes y después de 345 h de irradiación UV

Tabla 6. 11. Coordenadas L*, a*, b*, C* y h° del material óseo sometido a envejecimiento UV.

MUESTRA	T (h)	L*	a*	b*	C*	h°
A	0	74,1	8,27	28,67	29,84	73,91
	336	80,3	5,4	17,4	18,2	72,9
B	0	74,31	6,87	30,5	31,26	77,3
	336	79,52	5,37	26,79	27,33	78,66
C	0	73,09	6,85	29,98	30,76	77,13
	336	78,57	3,66	20,63	20,96	79,95
D	0	76,59	6,72	28,35	29,14	76,67
	336	84,2	3,67	15,2	15,7	76,46
E	0	62	12,95	28,86	31,64	65,84
	336	81,7	4,19	14,48	15,07	73,8
F	0	74,7	6,9	22,7	23,7	73,19
	336	82,2	2,63	11,66	11,96	77,31
G	0	77,7	6,5	28,3	29	77,1
	336	84,8	3,38	16,26	16,61	78,27
H	0	70,2	7,54	26,62	27,67	74,18
	336	79,02	4,14	15,56	16,1	75,1
I	0	68,6	6,41	31,1	31,7	78,34
	336	77,07	2,84	13,34	13,64	77,97
J	0	75,1	6,97	26,47	27,38	75,24
	336	84,8	3,53	13,01	13,48	74,82
K	0	69,27	5,74	27,66	28,25	78,28
	336	73,78	3,05	18,72	18,96	80,75
L	0	80,6	6,47	24,2	25,1	75,04
	336	87,7	2,55	11,06	11,35	77
M	0	72,60	8,06	25,94	27,16	72,74
	336	85,43	2,12	9,87	10,09	77,85

Tabla 6. 12. Incrementos de los datos de la tabla 6.1

MUESTRA	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh°	ΔE_{76}	ΔE_{96}	ΔE_{00}
A	6,26	-2,92	-11,29	-11,66	-1,02	13,24	8,	7,19
B	5,22	-1,5	-3,71	-3,94	1,36	6,57	5,49	4,15
C	5,48	-3,19	-9,35	-9,8	2,82	11,3	6,9	6,16
D	7,62	-3,05	-13,13	-13,48	-0,22	15,49	9,6	8,56
E	19,67	-8,75	-14,39	-16,56	8,01	25,90	20,93	17,33
F	7,57	-4,24	-11,05	-11,78	4,12	14,05	9,51	8,72
G	7,08	-3,09	-12	-12,39	1,15	14,27	8,89	7,85
H	8,82	-3,4	-11,06	-11,57	0,92	14,55	10,22	8,77
I	8,46	-3,57	-17,72	-18,08	-0,37	19,96	11,27	10,99
J	9,7	-3,44	-13,46	-13,9	-0,43	16,95	11,53	9,93
K	4,51	-2,69	-8,94	-9,28	2,47	10,37	6,12	5,78
L	7,15	-3,92	-13,15	-13,71	1,98	15,47	9,63	9,06
M	12,83	-5,94	-16,07	-17,07	5,12	21,41	14,99	13,21

Resultados masillas experimentales primera fase

Las masillas ensayadas presentan una resistencia a la luz de categoría *Lightfastness I* (ASTM D 4303-03) después de 336 h de irradiación UV, al producirse cambios con un incremento inferior a 4 unidades ΔE^*_{ab} (1976), con oscilaciones entre 2,5 y 3,0 unidades CIELAB. El único estuco o masilla en la que se han producido cambios superiores por encima de las 10 unidades CIELAB (ΔE^*_{ab} 1976) en menor tiempo de exposición (240 h) ha sido en el estuco de cera I76, por lo que pertenece a la categoría *Lightfastness III* (ASTM D 4303-03) que entran los cambios mayores a 8 ΔE^*_{ab} e inferiores a 16 ΔE^*_{ab} . Los datos obtenidos se han referenciado en las tablas 6.16 a 6.18.

El conjunto de masillas elaboradas con Paraloid™ B-72 presentan un comportamiento lineal, con cambios moderados por encima del supraumbral de 1,75 ΔE^*_{ab} (Melgosa, Pérez, Yebra, & Huertas, 2001). Las variaciones cromáticas se producen prácticamente en las primeras 72 h de exposición, manteniéndose estable durante el resto del ensayo con pequeñas variaciones en los incrementos, excepto en P-20-1 que presenta una variación de color más progresiva.

En el gráfico donde se representan los incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , Δh° y ΔE_{00} (imagen 6.15) se puede observar que las mayores variaciones se han producido en la luminosidad (ΔL^*), teniendo en cuenta que la variación tonal (Δh°) varía de 0-360°, este aumento se traduce en un blanqueamiento de la superficie. Las menores variaciones se han obtenido en la masilla P-25-1, registrando un incremento de 2,31 (δ 0,54) unidades ΔL^* (tabla 6.15).

Aunque en ambos grupos superen el umbral establecido del límite de lo visible, las masillas elaboradas con Alamo70 y Hebodur al 50% como parte del material de carga (20-1-AH, 25-1 AH) responden peor al envejecimiento que las que sólo se ha empleado Hebodur. El ΔL^* indica que se ha producido un considerable blanqueamiento en la superficie. La masilla elaboradas con la resina disuelta al 25% ha respondido mejor al envejecimiento con una variación del color total de (ΔE_{00}) 1,84 (σ 0,29) unidades (tabla 6.16).

Por los cambios registrados se podría decir que las cuatro masillas experimentales muestran un comportamiento sensible a la radiación ultravioleta similar al que presentan los estucos tradicionales, teniendo en cuenta la desviación estándar (σ). Las escayolas (AL70 y Al70+AC33) mantienen prácticamente un comportamiento similar entre ellas, teniendo en cuenta la desviación estándar, con cambios en el incremento de variación total (ΔE_{00}) de 1,48 (σ 0,56) y 1,68 (σ 0,33) unidades, un poco por debajo de las masillas elaboradas con Paraloid™ B-72. En ambos casos los mayores cambios se han producido en la luminosidad, volviéndose más blanquecinas. Las probetas realizadas con escayola Alamo 70 reforzada con Acril® 33 al 15% tienden a volverse amarillentas debido al aumento que se ha producido en la coordenada b^* .

Las mayores variaciones cromáticas se han producido en las probetas de estuco I76 a las 240h de irradiación Ultravioleta; los cambios en la variación de color total son bastante perceptibles con un incremento de 13,31 (σ 1,16) unidades ΔE^*_{ab} y 6,77 (σ 0,57) unidades ΔE_{00} . Los cambios producidos son consecuencia del oscurecimiento producido de -2,86 (σ

1,26) unidades ΔL^* , el amarilleamiento producido al incrementar b^* de 12,96 (σ 0,94) unidades y un aumento cromático de con un valor de 12,90 (σ 0,95) unidades ΔC^* , como se ha reflejado en el gráfico (imagen 6.15 y tablas 6.17 y 6.18).

Respecto a las variaciones cromáticas puntualizar que el conjunto de masillas no presentan cambios representativos, los cuatro estucos son de croma débil y aumentan ligeramente con valores entre 0,8-1,5 unidades. La representación de las variaciones en las coordenadas CIELAB durante el envejecimiento se han reflejado en el gráfico (imagen 6.16); como se puede observar, los cambios son mínimos, prácticamente inapreciables en las coordenadas a^* b^* y viéndose ligeramente pronunciados en la coordenada de la claridad L^* ; se observa un mínimo desplazamiento del amarillo-anaranjado al amarillo en la tonalidad (h°) mucho más destacado en I76.

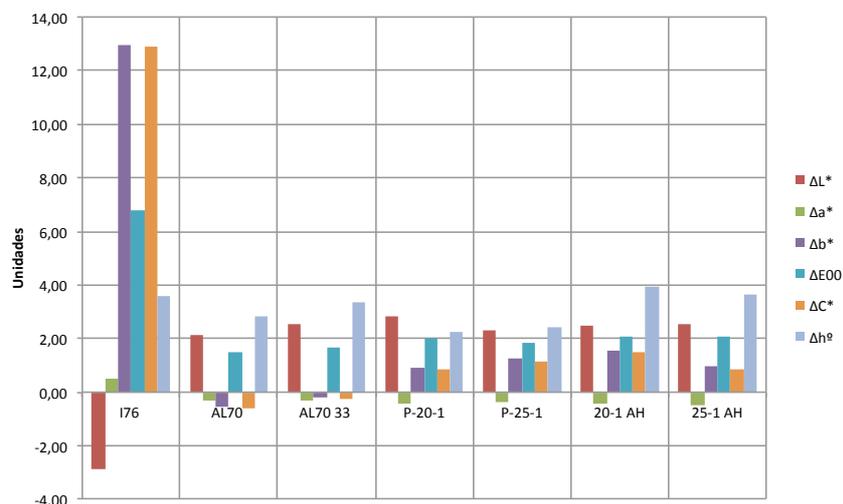


Imagen 6.15. Gráfico: Representación de los incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , Δh° y ΔE_{00} de las masillas tradicionales de escayola y cera y masillas experimentales primera fase.

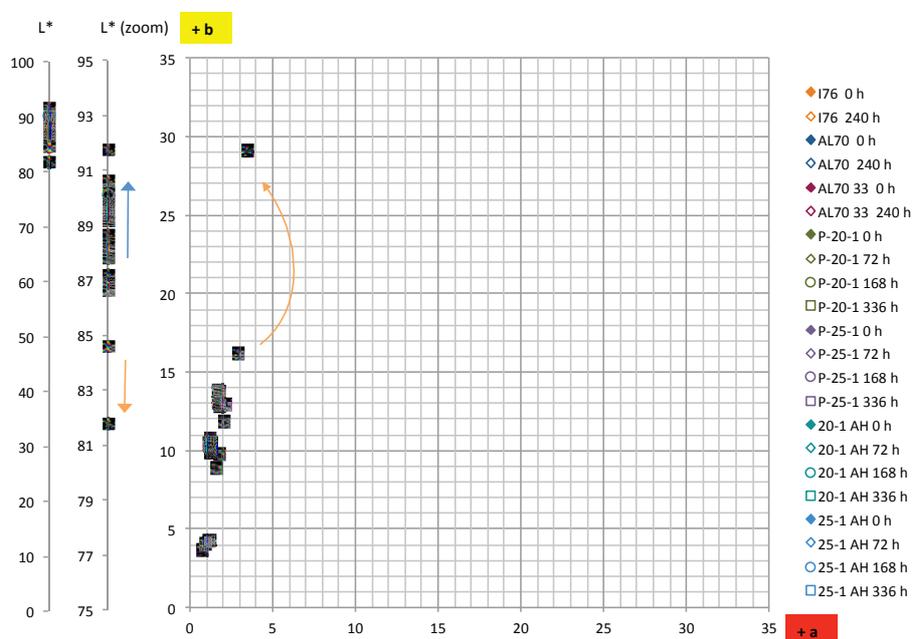


Imagen 6.16. Gráfico: Diagrama CIELAB de las masillas tradicionales de escayola y cera y masillas experimentales primera fase.

Tabla 6. 13. Datos L*a*b* C* h° Masillas 1ª fase

MASILLA	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
P-20-1	0	86,63	1,05	2,13	0,2	12,91	1,18	13,09	1,19	80,62	0,58
	72	88,3	0,23	1,83	0,21	13,48	1,14	13,61	1,15	82,27	0,62
	168	89,3	0,75	1,77	0,18	13,71	1,06	13,83	1,07	82,66	0,55
	336	89,44	0,89	1,73	0,18	13,85	1,24	13,96	1,25	82,88	0,43
P-25-1	0	86,91	0,59	2,09	0,19	11,84	0,99	12,02	1	79,97	0,49
	72	88,66	0,49	1,8	0,17	12,8	0,85	12,93	0,86	82,02	0,46
	168	89,13	0,36	1,77	0,16	12,98	0,81	13,1	0,82	82,24	0,39
20-1 AH	0	87,79	0,51	1,6	0,07	8,93	0,47	9,08	0,48	79,84	0,11
	72	89,82	0,53	1,23	0,06	9,9	0,36	9,98	0,37	82,9	0,07
	168	90,12	0,25	1,2	0,05	10,35	0,6	10,42	0,59	83,38	0,4
	336	90,25	0,54	1,15	0,05	10,51	0,52	10,57	0,52	83,77	0,3
25-1 AH	0	87,18	0,62	1,77	0,12	9,78	1,2	9,94	1,2	79,68	0,76
	72	89,43	0,52	1,29	0,19	10,16	0,51	10,24	0,53	82,77	0,79
	168	89,79	0,48	1,29	0,11	10,44	0,25	10,52	0,24	82,94	0,69
	336	89,73	0,44	1,26	0,08	10,74	0,52	10,81	0,51	83,3	0,66

Tabla 6. 14. Datos L*a*b* C* h° Masillas tradicionales primera fase

MASILLA	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
176	0	84,61	2,71	2,95	0,22	16,2	1,14	16,46	1,09	79,63	1,37
	240	81,75	1,59	3,45	0,08	29,16	1,75	29,36	1,73	83,23	0,55
AL70	0	89,63	0,22	1,11	0,07	4,22	0,38	4,37	0,38	75,2	0,41
	240	91,74	0,71	0,78	0,05	3,66	0,21	3,75	0,21	78,03	0,66
AL70 33	0	88,09	1,14	1,23	0,21	4,25	0,74	4,42	0,77	73,87	0,05
	240	90,62	1,10	0,92	0,09	4,04	0,47	4,15	0,48	77,20	0,44

Tabla 6. 15. Cálculo Incrementos ΔL*, Δa*, Δb*, ΔC* y Δh° de las masillas primera fase

MASILLA	T (h)	ΔL*		Δa*		Δb*		ΔC*		Δh°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
P-20-1	72	1,67	0,88	-0,3	0,1	0,57	0,43	0,52	0,44	1,65	0,06
	168	2,66	0,47	-0,37	0,09	0,23	0,36	0,74	0,57	2,04	0,05
	336	2,81	0,67	-0,4	0,06	0,94	0,41	0,87	0,41	2,26	0,16
P-25-1	72	1,75	0,29	-0,3	0,05	0,97	0,46	0,91	0,46	2,05	0,4
	168	2,22	0,38	-0,32	0,05	0,18	0,17	1,08	0,53	2,27	0,37
	336	2,31	0,54	-0,35	0,06	1,24	0,68	1,17	0,67	2,44	0,43
20-1 AH	72	2,03	0,64	-0,37	0,04	0,97	0,26	0,9	0,26	3,06	0,14
	168	2,32	0,28	-0,4	0,03	0,45	0,66	1,35	0,46	3,54	0,37
	336	2,46	0,47	-0,45	0,03	1,57	0,52	1,49	0,52	3,92	0,3
25-1 AH	72	2,25	1,05	-0,48	0,24	0,38	1,34	0,3	1,35	3,09	0,71
	168	2,61	1,06	-0,48	0,16	0,29	0,65	0,58	1,01	3,26	0,62
	336	2,55	0,95	-0,51	0,13	0,95	0,94	0,87	0,94	3,62	0,68

Tabla 6. 16. Cálculo Incrementos ΔE₇₆, ΔE₉₄ y ΔE₀₀ de las masillas primera fase

MASILLA	T (h)	ΔE ₇₆		ΔE ₉₄		ΔE ₀₀	
		x	σ	x	σ	x	σ
P-20-1	72	1,85	0,83	1,76	0,85	1,26	0,51
	168	2,86	0,35	2,76	0,41	1,89	0,24
	336	3,03	0,51	2,92	0,59	2,01	0,32
P-25-1	72	2,05	0,39	1,9	0,33	1,39	0,25
	168	2,58	0,28	2,4	0,32	1,72	0,18
	336	2,73	0,45	2,52	0,46	1,82	0,29
20-1 AH	72	2,31	0,51	2,19	0,57	1,59	0,3
	168	2,77	0,43	2,58	0,35	1,9	0,29
	336	2,99	0,45	2,76	0,43	2,06	0,29
25-1 AH	72	2,69	0,84	2,51	0,88	1,86	0,54
	168	2,98	0,68	2,84	0,81	2,03	0,41
	336	2,98	0,54	2,82	0,69	2,06	0,31

Tabla 6. 17. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh° de las masillas tradicionales primera fase

MASILLA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
I76	240	-2,86	1,26	0,5	0,15	12,96	0,94	12,9	0,95	3,6	0,89
AL70	240	2,11	0,9	-0,34	0,09	-0,56	0,27	-0,62	0,28	2,83	0,27
AL70 33	240	2,54	0,5	-0,31	0,13	-0,21	0,27	-0,28	0,29	3,33	0,46

Tabla 6. 18. Cálculo Incrementos ΔE_{76} , ΔE_{94} y ΔE_{00} de las masillas tradicionales primera fase

MASILLA	T (h)	ΔE_{76}		ΔE_{94}		ΔE_{00}	
		x	σ	x	σ	x	σ
I76	240	13,31	1,16	8,06	0,9	6,77	0,57
AL70	240	2,22	0,91	2,19	0,91	1,48	0,56
AL70 33	240	2,57	0,5	2,56	0,5	1,68	0,33

Resultados masillas experimentales segunda fase

Como se ha comprobado anteriormente, las resinas disueltas en diferentes disolventes, empleadas como aglutinantes en la elaboración de las masillas, han demostrado una correcta estabilidad cromática a la irradiación UV. Tras los resultados óptimos obtenidos, se ha procedido a valorar los cambios cromáticos producidos en las masillas experimentales masillas comerciales y tradicionales (artesanales) más empleadas en la restauración de material óseo arqueológico y paleontológico.

Las variaciones de cambio de color total (ΔE_{00}) aumentan conforme aumenta el tiempo de exposición en la superficie de las masillas, con pequeñas variaciones en la mayoría de los casos, excepto en las resinas epoxídicas, PB72-ARB, y algunas de las masillas vinílicas elaboradas con Mowital[®] B60HH y K60, como se puede observar en los gráficos correspondientes a las imágenes 6.31 a 6.35.

Como se observa en el gráfico representado en la imagen 6.17, los peores resultados se han registrado en las masillas epoxídicas de dos componentes Devcon en combinación con talco, Epo 127 y Balsite[®], superando considerablemente el supraumbral establecido en 1,75 unidades CIELAB desde las primeras 24 h de exposición, llegando alcanzar cambios de 8 y 13 unidades aprox. en las masillas elaboradas para reintegración y 21 unidades CIELAB en la masilla elaborada a partir de resina epoxy 2 componentes más carga inerte; en cambio las dos masillas acrílicas derivadas de la celulosa en pasta, preparadas para reintegrar, (Modoestuc[®] y Polyfilla[®] en pasta) son estables durante todo el ensayo con cambios inferiores a 1,75 unidades CIELAB, con valores de 0,35 y 1,06 unidades a la finalización del ensayo.

Los cambios producidos en las masillas artesanales elaboradas con Paraloid™ B72, Acril® 33 y Mowital® B60HH (imagen 6.18) han sido moderados, no superando las 3,00 unidades CIELAB. Valorándolas individualmente, se puede destacar la buena estabilidad cromática de las probetas elaboradas con Paraloid™ B-72, ya que las variaciones producidas son imperceptibles con valores inferiores a 0,5 unidades CIELAB; excepto en las probetas ensayadas en las que se ha empleado Arbocel™ BWW 40 (PB72-ARB) dónde los cambios son perceptibles desde las primeras 24 h de exposición aunque se han mantenido estables en el resto del ensayo con pequeñas variaciones entre 2,70 y 3,20 unidades CIELAB aproximadamente. Las masillas elaboradas con Acril® 33 son más inestables que las elaboradas con Paraloid™ B-72. Los cambios producidos en las masillas elaboradas con Mowital® B60HH se han producido en zonas puntuales, posiblemente dependiendo de la concentración de resina, no obstante son menos estables que las resinas acrílicas preparadas en porcentajes altos.

Las masillas experimentales más estables cromáticamente han sido las elaboradas a partir de las resina Fluoline ST (copolímeros fluorados) y Fluoline A (fluoro elastómeros y polímeros acrílicos en acetona), los cambios producidos no han superado las 0,3 Unidades ΔE_{00} después de las 360 h de radiación U.V. (imagen 6.21).

El resto de masillas experimentales se mantienen bastante estables a las 360h de radiación UV, excepto las dosificaciones “BN” que contienen Hebodur, en las cuales se han producido cambios en el incremento de cambio de color total (ΔE_{00}), independientemente de la resina empleada en su elaboración, manteniéndose en el límite del umbral establecido en 1,75 unidades CIELAB, con cambios desde 0,7 a 1,773 unidades CIELAB aproximadamente desde las 24 a 360 h de exposición UV, empezando a ser visibles a las 240 h (imagen 6.19.), siendo más acusados con cambios de hasta 2,015 unidades CIELAB a las 360 h de exposición UV en las masillas elaboradas con Acril®33. Respecto a las dosificaciones “7” y “10” únicamente destacar que no se han observado diferencias considerables entre ellas, independientemente de la resina empleada en su composición.

En cuanto a las masillas vinílicas, representadas en la imagen 6.20, comentar que son menos estables que las acrílicas, los cambios han sido más evidentes en las elaboradas con Mowital® B60HH que en las que se ha empleado K60; los resultados registrados por las masillas elaboradas con K60 indican que han mantenido un comportamiento más similar a las masillas acrílicas, con cambios inferiores a 0,5 Unidades CIELAB en el incremento de cambio de color total (ΔE_{00}).

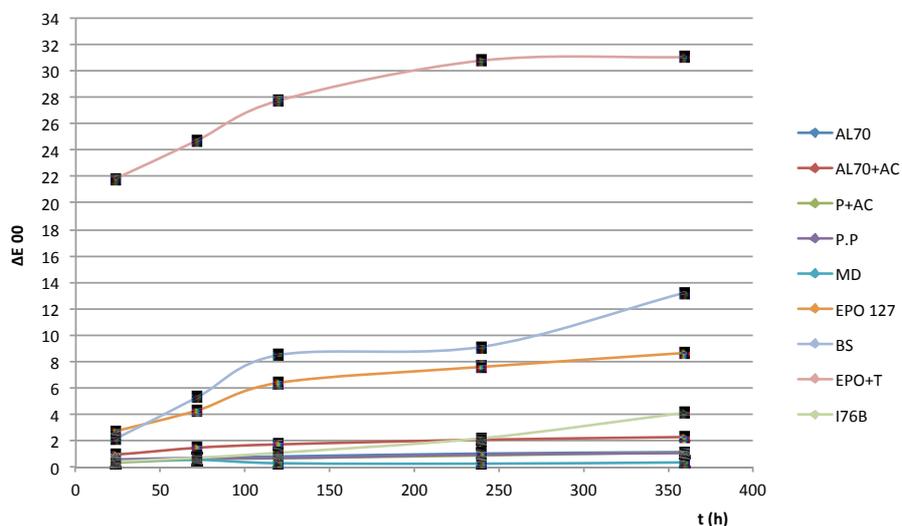


Imagen 6.17. Gráfico: Representación del incremento de $\Delta E00$ de las masillas tradicionales y masillas epoxídicas producido en el ensayo de E.A.A. Ultravioleta.

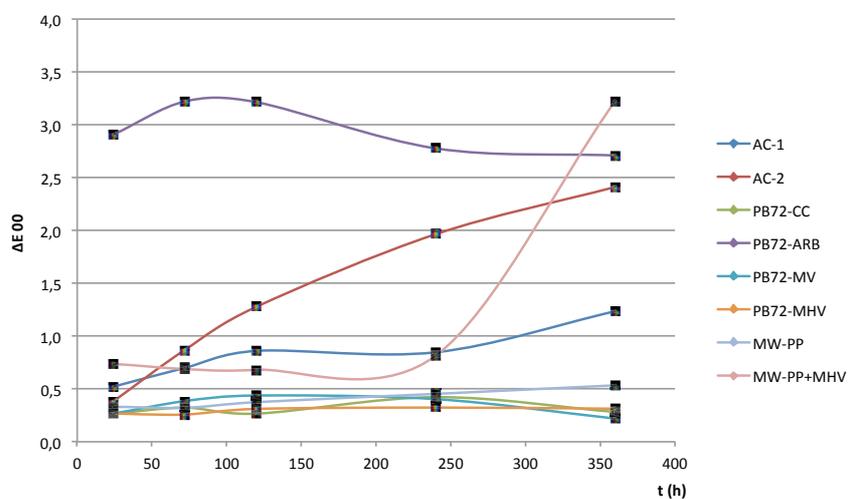


Imagen 6.18. Gráfico: Representación del incremento de $\Delta E00$ de las masillas más empleadas en la reintegración de material óseo a partir de Acril[®]-33, Paraloid[™] B-72 y Mowital[®] B60HH producido en el ensayo de E.A.A. Ultravioleta.

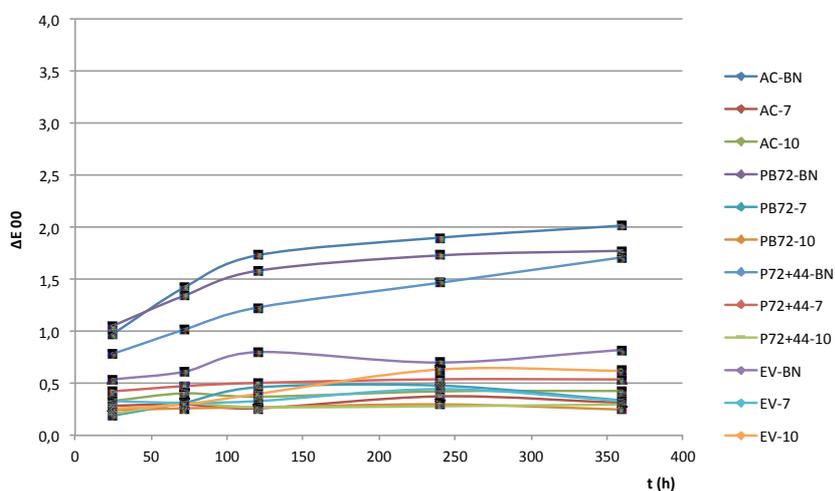


Imagen 6.19. Gráfico: Representación del incremento de ΔE_{00} de las masillas acrílicas producido en el ensayo de E.A.A. Ultravioleta.

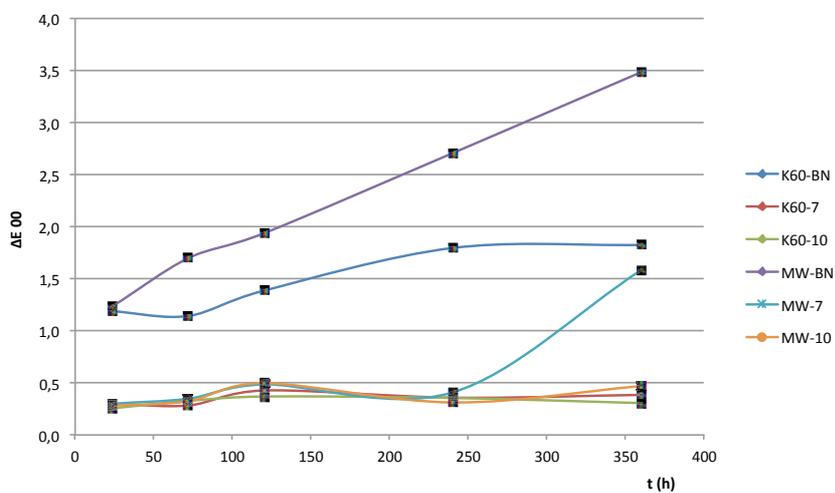


Imagen 6.20. Gráfico: Representación del incremento de ΔE_{00} de las masillas vinílicas producido en el ensayo de E.A.A. Ultravioleta.

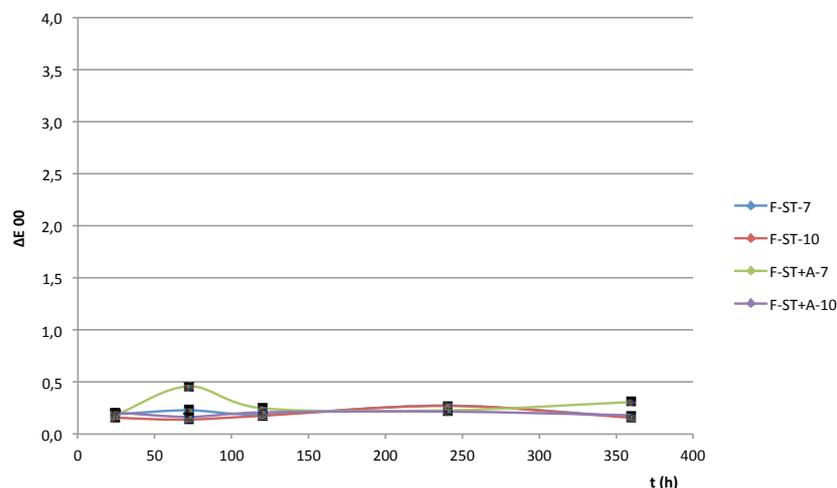


Imagen 6.21. Gráfico: Representación del incremento de $\Delta E00$ de las masillas a partir de fluorestanos producido en el ensayo de E.A.A. Ultravioleta.

Las variaciones en los incrementos se han representado en los diagramas CIELCH correspondientes a las imágenes de 6.22 a 6.26, en las cuales se exponen los cambios producidos a las 360 h de exposición de los incrementos de luminosidad (ΔL^*), eje rojo/verde (Δa^*), eje amarillo/azul (Δb^*), diferencia de color total ($\Delta E00^*$), croma (ΔC^*) y tono (Δh°).

El umbral visible establecido, en la variación de color total ($\Delta E00^*$), se ha superado considerablemente en las masillas epoxídicas; los principales cambios se han producido en el eje b^* , desplazándose hacia el amarillo, y el oscurecimiento producido en L^* , excepto Epo 127, en la cual se produce un blanqueamiento (ΔL^* 5,478 unidades). Otros comportamientos comunes observados en el grupo epoxídico han sido el considerable aumento cromático, traducido en un aumento de brillo de la superficie y un aumento tonal (h°), a excepción de EPO+T. Estos cambios se han reflejado en el gráfico CIELCH correspondiente a la imagen 6.22.

Se ha observado una ligera tendencia a tornarse blanquecinas (ΔL^*) la superficie de las masillas elaboradas con escayolas (Alamo 70) y materiales afines como la Polyfilla[®] y el Modostuc[®], siendo el Modostuc[®] la más estable cromáticamente del conjunto ensayado. En comparación con el estuco de cera I76 sin pigmentación mantienen un comportamiento bastante estable, en el cual se ha registrado un cambio cromático superior a 4,0 unidades $\Delta E00$ calculado de variación de color total según la fórmula avanzada CIEDE2000, este cambio coincide con variación producida en el eje b^* hacia el amarillo (imagen 6.23).

Las masillas artesanales y experimentales desarrolladas en la segunda fase han verificado la estabilidad de los materiales de carga empleados a excepción del Arbocel[™] BWW 40 que tiende a amarillear (PB72-ARB) posiblemente por una oxidación de la pulpa de celulosa,

por lo que los cambios producidos en el resto de masillas elaboradas dependen tanto de la resina empleada como de la concentración que se elija para su formulación; como se muestran en los gráficos correspondientes a las imágenes 6.24 y 6.25 las masillas elaboradas con Paraloid™ B-72 son más estables que las de Acril® 33, con cambios imperceptibles en la mayoría de los casos.

Las masillas elaboradas con Hebodur, en comparación con las realizadas con caolín, carbonato cálcico y talco, han sido las más vulnerables a la radiación UV tanto en las masillas acrílicas como en las vinílicas.

En el grupo de masillas acrílicas se ha producido un blanqueamiento por encima de 2,0 Unidades ΔL^* , a excepción de la elaborada con Elvacite® 2044, en toda la serie de Hebodur (-BN), como se puede observar en el gráfico correspondiente a la imagen 6.25. El resto de masillas experimentales, series “7” y “10” se mantienen por debajo del umbral visible; no se han observado diferencias significativas entre las masillas elaboradas con Paraloid™ B-72 y la combinación de Paraloid™ B-72 con Paraloid™ B-44, sin embargo sí que se ha detectado una tendencia a amarillear en las masillas elaboradas con Elvacite® 2044 junto con un aumento en el croma C*, lo que indica un ligero aumento de brillo en la superficie después de la exposición a la radiación UV.

En las masillas vinílicas se ha observado un comportamiento muy diferenciado en las resinas empleadas, mientras que las elaboradas con K60 se mantienen muy estables a la radiación, con cambios más similares a las masillas acrílicas, las elaboradas con Mowital® B60HH son más inestables cromáticamente, se ha producido un incremento en el eje amarillo/azul (Δb^*) hacia el amarillo sobrepasando el umbral visible en las masillas MW-BN, MW-7 (imagen 6.26) y MW-PP+MHV (imagen 6.24).

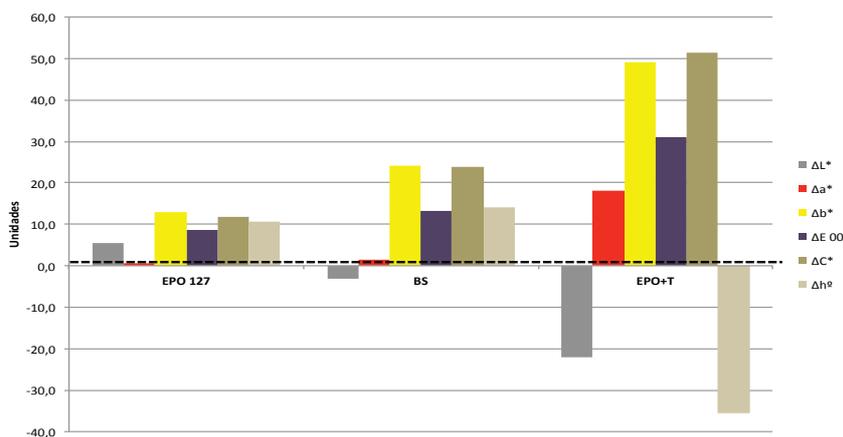


Imagen 6.22. Gráfico: Representación de los incrementos de ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE_{00} , ΔC^* y Δh° de las masillas epoxídicas producidos a las 360 h del ensayo de E.A.A. Ultravioleta.

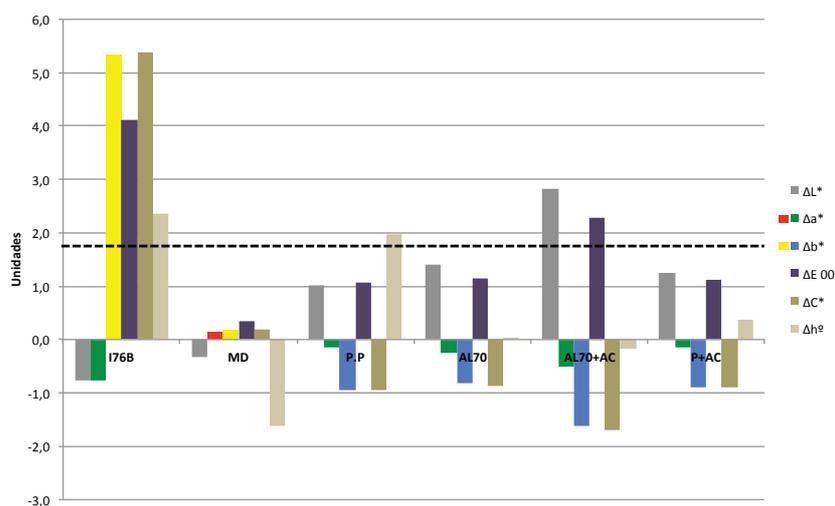


Imagen 6.23. Gráfico: Representación de los incrementos de ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE_{00} , ΔC^* y Δh° de las masillas tradicionales y comerciales en pasta producidos a las 360 h del ensayo de E.A.A. Ultravioleta.

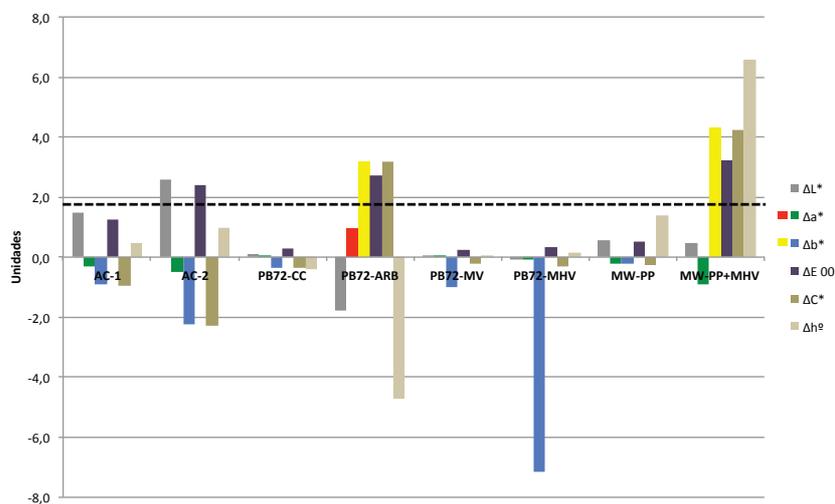


Imagen 6.24. Gráfico: Representación de los incrementos de ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE_{00} , ΔC^* y Δh° de las masillas más empleadas en la reintegración de material óseo a partir de Acril® -33, Paraloid™B-72 y Mowital B60HH producidos a las 360 h del ensayo de E.A.A. Ultravioleta.

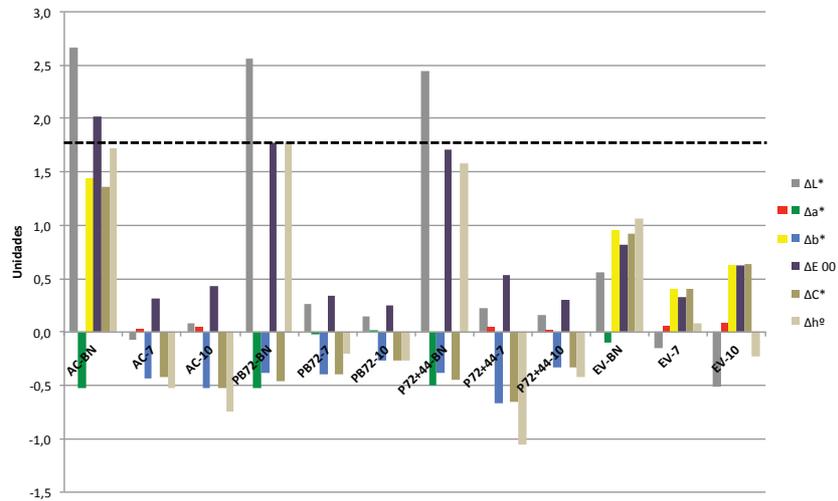


Imagen 6.25. Gráfico: Representación de los incrementos de ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE_{00} , ΔC^* y Δh° de las masillas acrílicas producidos a las 360 h del ensayo de E.A.A. Ultravioleta.

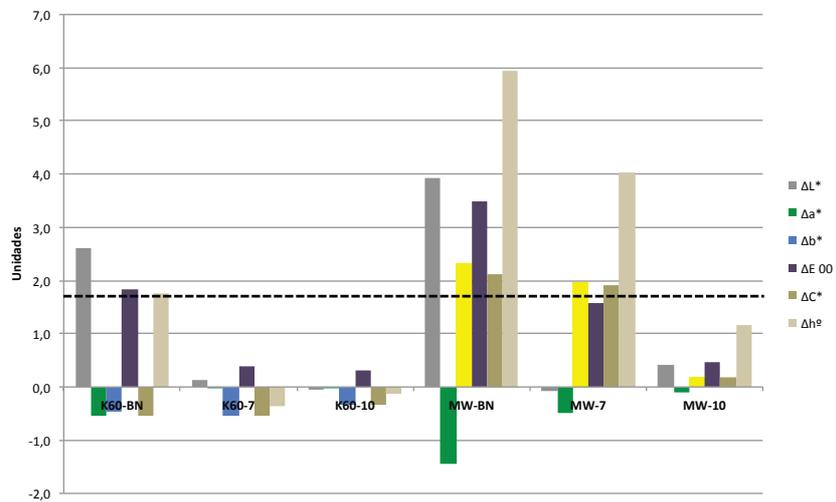


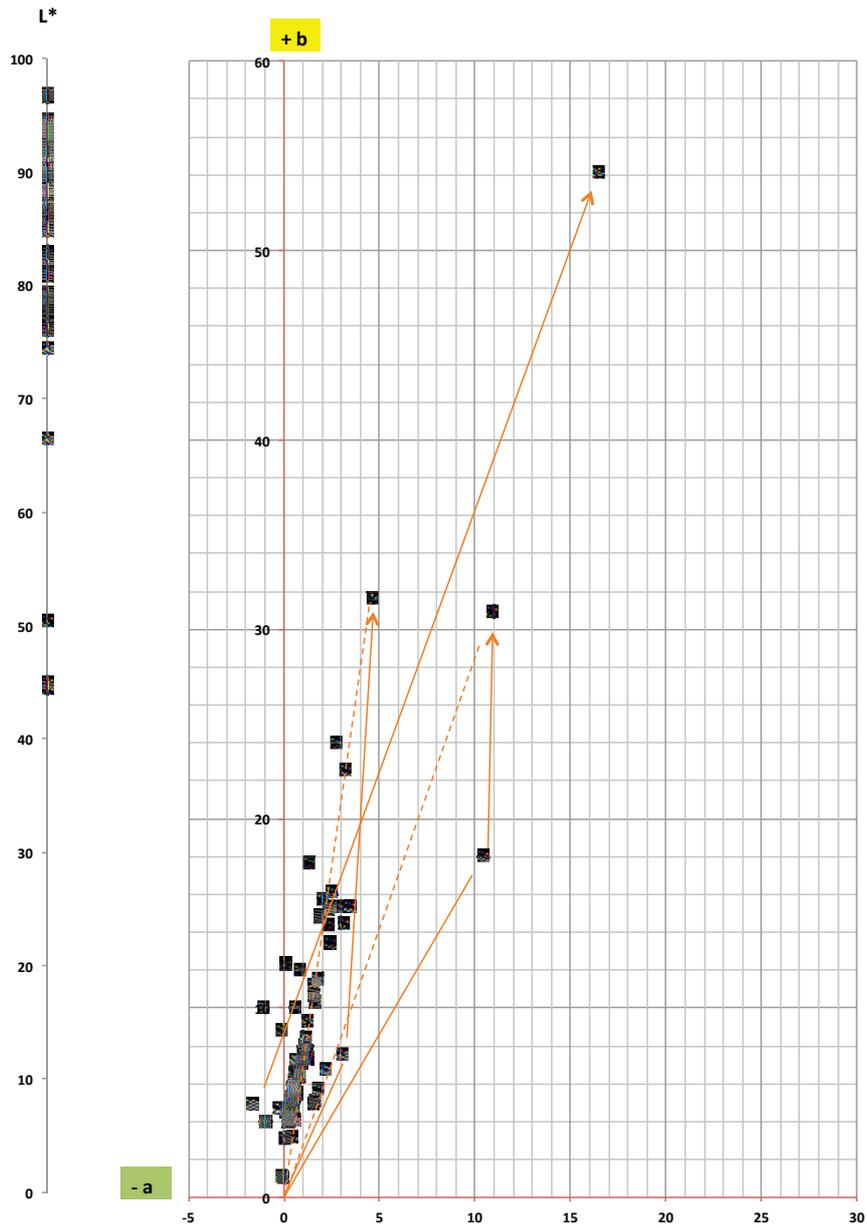
Imagen 6.26. Gráfico: Representación de los incrementos de ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE_{00} , ΔC^* y Δh° de las masillas vinílicas producidos a las 360 h del ensayo de E.A.A. Ultravioleta.

Los datos cromáticos de las coordenadas L^* a^* b^* C^* h^* representados en las tablas 6.19 a 6.25 revelan que el conjunto de masillas ensayadas mantienen un tono (h°) amarillo al oscilar entre los 70° y 120° , superficies blancas o muy claras, a excepción de la masilla EPO 127, según la coordenada de claridad (L^*) y muy débiles o grisáceos de croma (C^*). Debido a la proximidad que mantienen en el centro del cuadrante $+b +a$, como se muestra en el gráfico Cielab (imagen 6.27), y considerando el sistema de Nominación cromática de la Tesis de M^a Luisa Martínez Bazán (1999) donde indica que los colores grises no tienen ni croma (C^*) ni tono (h°), se ha considerado que no se puede realizar una valoración muy específica de las variaciones tonales producidas, por lo que en su lugar se ha valorado el índice de amarilleamiento a partir de los valores triestímulo XYZ (tabla 6.39).

Los datos reflejados en la tabla 6.40 indican que el conjunto de masillas ensayadas han dado valores positivos en el Índice de Amarilleamiento (YI) en mayor o menor grado, no obstante, después de las 360 h de radiación UV, las únicas masillas en las que se ha producido un incremento del YI han sido las masillas epoxídicas EPO+T (123,858), BS (45,268), EPO127 (21,445); el estuco de cera I76 (9,098); las masillas artesanales y experimentales MW-PP+MHV (7,604), PB72-ARB (6,612), MW-7 (3,216), MW-BN (1,617), EV-BN (1,465), EV-10 (1,306), EV-7 (0,803), AC-BN (0,789) y por último la masilla Modoestuc[®] “MD” (0,224).

El conjunto de datos registrados y procesados se han reflejado en las tablas de 6.19. a 6.40.

DIAGRAMA CIELAB
DIFERENCIAS ANTES-DESPUÉS SCI



LEYENDA

▲ AL70 (0 h)	△ AL70 (360 h)
◆ AL70+AC (0 h)	◇ AL70+AC (360 h)
● P+AC (0 h)	○ P+AC (360 h)
▲ MD (0h)	△ MD (360h)
◆ P.P (0h)	◇ P.P (360h)
▲ I76 (0 h)	△ I76 (360 h)
▲ EPO 127 (0h)	△ EPO 127 (360h)
◆ BS (0h)	◇ BS (360h)
● EPO+T (0 h)	○ EPO+T (360 h)
▲ AC-1 (0h)	△ AC-1 (360)
◆ AC-2 (0h)	◇ AC-2 (360)
▲ PB72-CC (0h)	△ PB72-CC (360)
◆ PB72-ARB (0h)	◇ PB72-ARB (360)
● PB72+MHV (0h)	○ PB72+MHV (360h)
■ PB72+MV (0h)	□ PB72+MV (360h)
▲ AC-BN (0h)	△ AC-BN (360)
◆ AC-7 (0h)	◇ AC-7 (360)
● AC-10 (0h)	○ AC-10 (360)
▲ PB72-BN (0h)	△ PB72-BN (360)
◆ PB72-7 (0h)	◇ PB72-7 (360)
● PB72-10 (0h)	○ PB72-10 (360)
▲ P72+44-BN (0h)	△ P72+44-BN (360h)
◆ P72+44-7 (0h)	◇ P72+44-7 (360h)
● P72+44-10 (0h)	○ P72+44-10 (360h)
▲ EV-BN (0h)	△ EV-BN (360h)
◆ EV-7 (0h)	◇ EV-7 (360h)
● EV-10 (0h)	○ EV-10 (360h)
▲ F-ST-7 (0h)	△ F-ST-7 (360h)
◆ F-ST-10 (0h)	◇ F-ST-10 (0h)
● F-ST+A-7 (0h)	○ F-ST+A-7 (360h)
■ F-ST+A-10 (0h)	□ F-ST+A-10 (360h)
▲ K60-BN (0h)	△ K60-BN (360h)
◆ K60-7 (0h)	◇ K60-7 (360h)
● K60-10 (0h)	○ K60-10 (360h)
▲ MW-PP (0h)	△ MW-PP (360h)
◆ MW-PP+MHV (0h)	◇ MW-PP+MHV (360h)
▲ MW-BN (0h)	△ MW-BN (360h)
◆ MW-7 (0h)	◇ MW-7 (360h)
● MW-10 (0h)	○ MW-10 (360h)

Imagen 6.27. Gráfico: Representación del diagrama CIELAB antes y después del E.A.A Ultravioleta.

Tabla 6. 19. Datos L*a*b* C* h° Masillas 2ª fase: escayolas, masillas comerciales en pasta y estuco de cera.

M	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
AI 70	0	89,134	0,259	1,81	0,071	5,738	0,34	6,016	0,343	72,479	0,498
	24	89,546	0,25	1,682	0,029	5,492	0,26	5,743	0,258	72,951	0,525
	72	89,939	0,252	1,652	0,039	5,229	0,298	5,484	0,293	72,454	0,733
	120	90,044	0,456	1,596	0,027	5,124	0,273	5,368	0,266	72,686	0,646
	240	90,348	0,315	1,571	0,026	4,96	0,278	5,202	0,27	72,397	0,668
	360	90,533	0,4	1,55	0,023	4,918	0,295	5,156	0,287	72,48	0,748
AI70 +AC	0	87,056	1,02	2,159	0,215	6,738	0,335	7,076	0,383	72,257	0,858
	24	88,224	1,081	1,922	0,214	6,176	0,382	6,467	0,427	72,764	0,808
	72	88,893	1,23	1,833	0,247	5,696	0,487	5,984	0,535	72,204	0,98
	120	89,25	1,028	1,764	0,222	5,576	0,435	5,85	0,483	72,478	0,886
	240	89,669	0,992	1,699	0,205	5,286	0,346	5,557	0,391	72,222	0,949
	360	89,89	0,859	1,652	0,194	5,107	0,274	5,368	0,319	72,089	1,053
P+AC	0	88,784	0,852	0,601	0,071	4,067	0,507	4,11	0,512	81,586	0,257
	24	89,149	0,713	0,547	0,085	3,799	0,5	3,84	0,508	81,833	0,189
	72	89,422	0,657	0,553	0,095	3,592	0,447	3,639	0,456	81,289	0,452
	120	89,481	0,798	0,508	0,075	3,496	0,507	3,533	0,517	81,734	0,562
	240	89,677	0,936	0,489	0,088	3,299	0,469	3,334	0,476	81,598	0,36
	360	90,044	0,832	0,452	0,091	3,182	0,486	3,212	0,495	81,944	0,423
P. P	0	90,427	0,267	0,158	0,009	4,106	0,04	4,109	0,04	87,8	0,114
	24	91,047	0,337	0,117	0,002	3,627	0,026	3,629	0,026	88,145	0,02
	72	91,028	0,506	0,075	0,019	3,44	0,012	3,441	0,012	88,753	0,308
	120	90,882	0,624	0,049	0,012	3,426	0,022	3,426	0,022	89,188	0,183
	240	91,187	0,785	0,015	0,016	3,233	0,032	3,233	0,032	89,737	0,278
	360	91,45	0,477	0,013	0,015	3,151	0,09	3,151	0,09	89,767	0,271
MD	0	94,508	0,423	0,115	0,029	4,554	0,146	4,556	0,145	88,552	0,413
	24	94,65	0,076	0,257	0,003	4,151	0,199	4,159	0,199	86,453	0,141
	72	94,346	0,468	0,284	0,006	3,984	0,234	3,994	0,233	85,919	0,224
	120	94,266	0,245	0,206	0,004	4,698	0,4	4,703	0,4	87,464	0,275
	240	94,461	0,175	0,259	0,025	4,607	0,058	4,615	0,059	86,784	0,268
	360	94,18	0,286	0,254	0,009	4,73	0,356	4,737	0,356	86,922	0,14
I 76	0	94,276	0,384	-0,311	0,048	4,716	0,054	4,727	0,053	93,773	0,594
	24	94,456	0,15	-0,296	0,02	5,171	0,038	5,18	0,037	93,272	0,249
	72	94,149	0,281	-0,378	0,024	5,573	0,152	5,586	0,151	93,887	0,327
	120	94,213	0,203	-0,483	0,021	6,003	0,132	6,022	0,133	94,599	0,14
	240	93,865	0,173	-0,672	0,041	7,413	0,063	7,444	0,066	95,176	0,285
	360	93,521	0,272	-1,079	0,023	10,043	0,09	10,1	0,09	96,135	0,127

Tabla 6. 20. Datos L*a*b* C* h° Masillas 2ª fase: masillas epoxídicas

M	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
EPO 127	0	44,91	0,674	10,456	0,218	18,056	0,379	20,866	0,385	59,924	0,57
	24	44,066	0,804	10,614	0,343	22,494	0,263	24,874	0,318	64,742	0,674
	72	46,708	0,855	10,295	0,169	24,702	0,350	26,761	0,38	67,376	0,173
	120	48,669	0,627	10,378	0,119	27,316	0,156	29,221	0,183	69,197	0,138
	240	49,731	0,838	10,443	0,117	28,802	0,211	30,637	0,205	70,069	0,238
	360	50,388	0,609	10,943	0,131	30,916	0,174	32,796	0,205	70,509	0,126
BS	0	79,293	0,452	3,093	0,135	7,557	0,510	8,166	0,513	67,715	0,879
	24	79,419	0,529	2,982	0,066	10,417	1,060	10,838	1,03	73,938	1,415
	72	79,852	0,175	2,61	0,065	15,012	0,854	15,237	0,851	80,124	0,381
	120	79,187	0,489	2,615	0,146	20,775	1,619	20,937	1,622	82,817	0,166
	240	79,051	0,531	3,192	0,299	22,277	1,803	22,505	1,826	81,851	0,182
	360	76,171	0,466	4,614	0,384	31,644	1,781	31,979	1,816	81,712	0,254
EPO+ T	0	67,889	0,857	-1,604	0,046	2,704	0,056	3,144	0,053	120,671	0,91
	24	51,555	0,57	8,671	0,657	48,988	0,191	49,753	0,159	79,963	0,767
	72	48,399	0,474	11,892	0,485	50,616	0,192	51,996	0,298	76,781	0,471
	120	44,266	0,616	14,837	0,206	51,396	0,248	53,495	0,249	73,898	0,218
	240	40,27	0,256	17,661	0,295	54,681	1,551	57,463	1,566	72,097	0,198
	360	42,055	1,256	16,459	0,782	49,817	2,909	52,469	2,896	71,697	0,919

Tabla 6. 21. Datos L*a*b* C* h° Masillas 2ª fase: Masillas artesanales empleadas en la restauración de material óseo (Acril® 33 y Paraloid™B-72)

M	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
A 1	0	74,481	1,771	3,439	0,05	15,362	0,135	15,742	0,143	77,381	0,069
	24	74,724	2,386	3,332	0,125	14,801	0,393	15,172	0,411	77,316	0,147
	72	74,648	1,127	3,265	0,099	14,549	0,274	14,911	0,288	77,353	0,166
	120	75,484	2,547	3,179	0,205	14,727	0,697	15,065	0,721	77,826	0,301
	240	75,415	2,08	3,196	0,234	14,668	0,635	15,012	0,67	77,72	0,374
	360	75,961	1,991	3,119	0,183	14,47	0,336	14,803	0,367	77,843	0,427
A 2	0	78,961	0,418	1,762	0,029	11,582	0,286	11,716	0,284	81,345	0,241
	24	78,809	0,52	1,663	0,02	11,093	0,245	11,217	0,241	81,474	0,246
	72	79,633	0,552	1,564	0,012	10,522	0,269	10,637	0,267	81,540	0,177
	120	80,320	0,381	1,508	0,071	10,347	0,191	10,456	0,195	81,708	0,319
	240	80,98	0,312	1,397	0,073	9,601	0,271	9,702	0,274	81,72	0,351
	360	81,561	0,527	1,255	0,069	9,331	0,244	9,416	0,247	82,339	0,333
P B72 CC	0	94,475	0,055	0,497	0,016	5,249	0,240	5,273	0,238	84,582	0,377
	24	94,538	0,119	0,501	0,039	4,958	0,296	4,983	0,298	84,230	0,108
	72	94,383	0,158	0,513	0,050	4,894	0,329	4,921	0,332	84,024	0,175
	120	94,508	0,108	0,501	0,032	4,936	0,214	4,961	0,215	84,203	0,156
	240	94,827	0,182	0,470	0,034	4,810	0,360	4,833	0,362	84,423	0,103
	360	94,571	0,054	0,501	0,016	4,914	0,248	4,939	0,246	84,170	0,332
P B72 ARB	0	93,821	0,485	-0,141	0,027	8,880	0,561	8,882	0,560	90,915	0,190
	24	91,842	0,365	0,665	0,067	12,471	0,566	12,489	0,569	86,954	0,170
	72	91,436	0,443	0,787	0,061	12,770	0,538	12,794	0,541	86,476	0,122
	120	91,713	0,363	0,665	0,068	12,981	0,428	12,998	0,431	87,072	0,225
	240	91,758	0,386	0,797	0,051	12,048	0,462	12,074	0,463	86,215	0,143
	360	92,021	0,504	0,804	0,056	12,043	0,450	12,070	0,452	86,181	0,149
P B-72 MV	0	80,993	0,947	-0,977	0,027	3,971	0,127	4,090	0,124	103,829	0,523
	24	80,703	1,115	-0,926	0,018	3,943	0,152	4,051	0,150	103,223	0,473
	72	80,469	1,505	-0,938	0,036	3,921	0,130	4,031	0,129	103,465	0,517
	120	80,379	1,403	-0,932	0,033	3,922	0,170	4,032	0,163	103,378	0,829
	240	80,433	1,197	-0,912	0,041	3,972	0,142	4,076	0,139	102,945	0,714
	360	80,785	1,178	-0,910	0,020	3,991	0,109	4,093	0,104	102,854	0,530
P B-72 MHV	0	96,914	0,144	-0,153	0,018	1,130	0,148	1,140	0,149	97,744	0,129
	24	96,707	0,216	-0,021	0,009	1,042	0,152	1,042	0,152	91,232	0,655
	72	96,712	0,230	-0,024	0,007	1,035	0,107	1,035	0,106	91,372	0,496
	120	96,590	0,269	-0,025	0,011	1,008	0,156	1,008	0,156	91,497	0,835
	240	96,615	0,245	0,008	0,001	1,016	0,080	1,017	0,080	89,576	0,047
	360	96,610	0,224	-0,011	0,004	1,039	0,029	1,039	0,029	90,595	0,229

Tabla 6. 22. Datos L*a*b* C* h° Masillas 2ª fase: Masillas experimentales (Acril® 33 y Paraloid™B-72)

M	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
AC-BN	0	82,431	0,785	3,245	0,133	22,578	0,742	22,81	0,753	81,822	0,066
	24	83,786	0,864	2,911	0,161	22,437	0,878	22,625	0,891	82,611	0,12
	72	84,432	0,797	2,806	0,119	22,839	0,668	23,011	0,678	82,997	0,092
	120	84,783	0,723	2,741	0,133	23,47	0,695	23,629	0,706	83,341	0,133
	240	84,995	0,703	2,781	0,126	23,79	0,692	23,952	0,702	83,334	0,116
	360	85,094	0,631	2,719	0,113	24,02	0,667	24,174	0,675	83,544	0,102
AC-7	0	87,193	0,21	1,552	0,073	10,765	0,104	10,876	0,113	81,796	0,307
	24	86,939	0,395	1,578	0,047	10,494	0,063	10,612	0,064	81,45	0,241
	72	87,205	0,208	1,576	0,054	10,343	0,091	10,462	0,095	81,336	0,255
	120	87,328	0,163	1,569	0,056	10,415	0,084	10,533	0,091	81,436	0,247
	240	87,253	0,258	1,572	0,054	10,232	0,153	10,352	0,159	81,267	0,167
	360	87,117	0,204	1,586	0,062	10,33	0,066	10,451	0,072	81,275	0,303
AC-10	0	89,544	0,304	0,567	0,016	7,228	0,063	7,251	0,063	85,512	0,136
	24	89,328	0,211	0,615	0,02	6,878	0,015	6,906	0,015	84,893	0,17
	72	89,633	0,282	0,615	0,022	6,718	0,02	6,746	0,022	84,769	0,169
	120	89,696	0,334	0,593	0,026	6,788	0,05	6,814	0,052	85,013	0,184
	240	89,727	0,342	0,605	0,018	6,712	0,035	6,740	0,036	84,849	0,128
	360	89,631	0,175	0,613	0,009	6,698	0,057	6,726	0,056	84,767	0,118
P B-72 BN	0	86,006	0,53	2,368	0,141	15,161	0,21	15,345	0,23	81,128	0,398
	24	87,497	0,269	2,073	0,098	14,74	0,276	14,885	0,287	81,999	0,224
	72	87,902	0,545	1,938	0,095	14,751	0,327	14,878	0,336	82,519	0,205
	120	88,239	0,539	1,87	0,054	14,655	0,353	14,773	0,354	82,733	0,172
	240	88,528	0,576	1,885	0,142	14,883	0,364	15,002	0,378	82,785	0,379
	360	88,561	0,443	1,84	0,077	14,774	0,321	14,888	0,327	82,901	0,186
P B-72 7	0	90,461	0,232	1,05	0,075	8,077	0,67	8,145	0,674	82,588	0,135
	24	90,427	0,201	1,043	0,093	7,843	0,654	7,912	0,661	82,423	0,068
	72	90,395	0,067	1,057	0,077	7,709	0,628	7,781	0,633	82,187	0,156
	120	89,993	0,559	1,028	0,072	7,769	0,629	7,837	0,634	82,456	0,099
	240	90,16	0,539	1,037	0,072	7,702	0,591	7,771	0,595	82,332	0,062
	360	90,727	0,187	1,028	0,085	7,685	0,600	7,753	0,606	82,382	0,052
P B-72 10	0	91,524	0,819	0,432	0,039	5,389	1,104	5,406	1,103	85,341	0,544
	24	91,518	0,683	0,447	0,045	5,142	0,947	5,161	0,947	84,971	0,538
	72	91,648	0,729	0,45	0,037	5,083	0,965	5,103	0,965	84,872	0,54
	120	91,757	0,841	0,428	0,032	5,113	0,948	5,131	0,947	85,158	0,512
	240	91,767	0,831	0,422	0,045	5,076	0,942	5,093	0,942	85,198	0,377
	360	91,676	0,865	0,436	0,037	5,116	0,932	5,134	0,931	85,072	0,572

Tabla 6. 23. Datos L*a*b* C* h° Masillas 2ª fase: Masillas experimentales (Paraloid™ B-72+44 y Elvacite® 2044)

M	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
P B-72+44 BN	0	84,751	0,073	2,517	0,021	16,138	0,509	16,333	0,506	81,132	0,211
	24	85,856	0,182	2,29	0,064	15,927	0,515	16,091	0,518	81,818	0,05
	72	86,169	0,162	2,181	0,06	15,843	0,489	15,992	0,492	82,16	0,108
	120	86,47	0,154	2,115	0,03	15,79	0,436	15,931	0,436	82,367	0,103
	240	86,84	0,183	2,072	0,023	15,826	0,492	15,962	0,49	82,537	0,162
	360	87,2	0,234	2,013	0,037	15,754	0,456	15,882	0,457	82,718	0,079
P B-72+44 7	0	90,551	0,032	1,185	0,039	8,427	0,038	8,51	0,04	81,993	0,253
	24	90,647	0,196	1,249	0,014	7,907	0,224	8,005	0,219	81,016	0,348
	72	90,672	0,209	1,241	0,02	7,828	0,183	7,926	0,178	80,986	0,342
	120	90,665	0,122	1,238	0,032	7,775	0,131	7,873	0,125	80,952	0,374
	240	90,672	0,162	1,252	0,026	7,739	0,189	7,839	0,182	80,807	0,413
	360	90,772	0,194	1,237	0,012	7,755	0,237	7,853	0,234	80,932	0,306
P B-72+44 10	0	90,949	0,153	0,550	0,01	6,148	0,402	6,172	0,4	84,868	0,445
	24	91,064	0,288	0,582	0,022	5,999	0,455	6,027	0,455	84,449	0,258
	72	91,207	0,21	0,569	0,015	5,878	0,357	5,905	0,357	84,468	0,205
	120	90,932	0,329	0,560	0,012	5,848	0,426	5,875	0,425	84,517	0,289
	240	91,012	0,248	0,583	0,035	5,855	0,455	5,884	0,456	84,310	0,132
	360	91,109	0,224	0,565	0,023	5,819	0,348	5,846	0,348	84,447	0,112
EV-BN	0	85,989	0,479	2,445	0,033	13,458	0,722	13,678	0,716	79,689	0,403
	24	86,099	0,513	2,429	0,02	14,241	0,696	14,447	0,687	80,303	0,448
	72	86,187	0,345	2,359	0,042	14,254	0,533	14,449	0,525	80,593	0,418
	120	86,23	0,377	2,327	0,083	14,267	0,620	14,455	0,625	80,734	0,07
	240	86,250	0,435	2,364	0,064	14,439	0,657	14,632	0,656	80,696	0,296
	360	86,545	0,319	2,343	0,079	14,412	0,52	14,601	0,51	80,755	0,494
EV-7	0	91,021	0,428	1,2	0,095	7,351	0,201	7,449	0,183	80,71	0,988
	24	90,763	0,211	1,253	0,096	7,685	0,151	7,787	0,136	80,73	0,861
	72	90,836	0,215	1,252	0,095	7,7	0,176	7,802	0,161	80,758	0,878
	120	90,778	0,266	1,252	0,087	7,705	0,117	7,806	0,107	80,764	0,73
	240	90,674	0,3	1,297	0,087	7,843	0,127	7,95	0,111	80,601	0,771
	360	90,876	0,230	1,255	0,087	7,751	0,218	7,853	0,203	80,793	0,869
EV-10	0	92,12	0,661	0,501	0,059	4,716	0,393	4,743	0,396	83,945	0,314
	24	91,909	0,748	0,548	0,073	4,959	0,308	4,989	0,314	83,717	0,457
	72	91,889	0,854	0,543	0,076	4,997	0,334	5,027	0,34	83,819	0,483
	120	91,72	0,75	0,562	0,069	5,082	0,36	5,113	0,365	83,705	0,344
	240	91,573	0,877	0,603	0,087	5,339	0,547	5,373	0,552	83,567	0,501
	360	91,613	0,842	0,589	0,09	5,347	0,554	5,38	0,558	83,718	0,654

Tabla 6. 24. Datos L*a*b* C* h° Masillas 2ª fase: Masillas experimentales (Fluoline)

M	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
F ST-7	0	92,981	0,226	0,578	0,011	5,625	0,111	5,655	0,111	84,129	0,142
	24	92,787	0,225	0,633	0,024	5,486	0,104	5,522	0,104	83,414	0,235
	72	92,687	0,418	0,623	0,018	5,496	0,107	5,531	0,107	83,533	0,179
	120	93,024	0,175	0,625	0,021	5,425	0,11	5,461	0,11	83,424	0,229
	240	92,64	0,36	0,654	0,024	5,474	0,084	5,513	0,085	83,189	0,205
	360	92,89	0,246	0,64	0,012	5,488	0,073	5,525	0,073	83,345	0,165
F ST-10	0	94,109	0,093	0,224	0,01	4,015	0,096	4,021	0,096	86,801	0,067
	24	94,021	0,114	0,296	0,012	3,909	0,066	3,92	0,066	85,672	0,173
	72	94,023	0,151	0,271	0,017	3,899	0,061	3,908	0,062	86,028	0,192
	120	93,976	0,151	0,291	0,016	3,877	0,076	3,888	0,077	85,702	0,188
	240	93,768	0,36	0,304	0,013	3,945	0,04	3,956	0,039	85,596	0,236
	360	93,952	0,188	0,297	0,007	3,978	0,045	3,989	0,045	85,731	0,07
F ST+A 7	0	91,625	0,451	0,821	0,085	6,613	0,371	6,664	0,379	82,933	0,348
	24	91,61	0,354	0,875	0,081	6,497	0,318	6,556	0,326	82,339	0,346
	72	91,217	0,547	0,926	0,046	6,735	0,177	6,798	0,182	82,17	0,184
	120	91,516	0,317	0,881	0,093	6,424	0,311	6,485	0,32	82,208	0,451
	240	91,676	0,442	0,894	0,087	6,432	0,312	6,494	0,321	82,103	0,389
	360	91,614	0,366	0,866	0,089	6,394	0,299	6,452	0,308	82,301	0,429
F ST+A 10	0	93,64	0,123	0,262	0,012	4,286	0,187	4,294	0,187	86,498	0,071
	24	93,527	0,137	0,336	0,013	4,25	0,132	4,263	0,133	85,478	0,076
	72	93,486	0,081	0,314	0,016	4,166	0,187	4,178	0,187	85,689	0,083
	120	93,527	0,023	0,322	0,019	4,099	0,128	4,112	0,129	85,514	0,17
	240	93,529	0,085	0,333	0,018	4,098	0,115	4,111	0,116	85,351	0,132
	360	93,606	0,043	0,324	0,015	4,114	0,126	4,127	0,127	85,496	0,083

Tabla 6. 25. Datos L*a*b* C* h° Masillas 2ª fase: Masillas experimentales (K60 y Mowital® B60HH)

M	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
K60-BN	0	85,16	0,209	2,381	0,118	15,349	0,255	15,533	0,266	81,184	0,331
	24	86,713	0,274	1,983	0,08	14,644	0,225	14,778	0,229	82,287	0,267
	72	86,718	0,129	1,985	0,111	14,872	0,242	15,004	0,253	82,401	0,315
	120	87,076	0,149	1,925	0,104	14,81	0,215	14,935	0,226	82,596	0,296
	240	87,707	0,048	1,855	0,084	14,719	0,11	14,836	0,111	82,818	0,32
	360	87,774	0,232	1,844	0,141	14,885	0,256	14,999	0,27	82,942	0,426
K60-7	0	88,213	0,26	1,523	0,019	11,2	0,160	11,303	0,161	82,257	0,050
	24	88,138	0,482	1,538	0,044	10,802	0,168	10,911	0,172	81,895	0,117
	72	88,339	0,259	1,527	0,034	10,831	0,016	10,938	0,016	81,974	0,178
	120	88,01	0,759	1,53	0,032	10,701	0,175	10,81	0,178	81,863	0,06
	240	88,14	0,557	1,548	0,034	10,741	0,042	10,852	0,046	81,802	0,15
	360	88,345	0,412	1,516	0,035	10,664	0,123	10,771	0,125	81,909	0,151

Continuación tabla 6.25. Datos L*a*b* C* h° Masillas 2ª fase: M. E. (K60 y Mowital)

M	T (h)	L*		a*		b*		C*		h°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
K60-10	0	91,507	0,259	0,462	0,003	5,786	0,125	5,805	0,124	85,432	0,125
	24	91,449	0,327	0,466	0,004	5,476	0,13	5,496	0,13	85,138	0,144
	72	91,25	0,509	0,45	0,004	5,464	0,133	5,482	0,132	85,286	0,155
	120	91,422	0,555	0,472	0,007	5,384	0,115	5,405	0,115	84,987	0,124
	240	91,464	0,503	0,486	0,001	5,395	0,119	5,417	0,119	84,849	0,122
	360	91,455	0,527	0,447	0,013	5,449	0,097	5,467	0,096	85,308	0,2
MW-BN	0	77,395	0,335	1,107	0,014	7,344	0,048	7,427	0,045	81,426	0,162
	24	76,997	0,503	1,081	0,035	7,300	0,183	7,380	0,185	81,578	0,216
	72	77,385	0,411	1,004	0,011	6,969	0,097	7,041	0,094	81,802	0,193
	120	77,418	0,331	0,994	0,024	6,894	0,132	6,965	0,130	81,795	0,273
	240	77,616	0,378	0,973	0,011	6,871	0,213	6,940	0,210	81,932	0,317
	360	77,940	0,607	0,897	0,07	7,129	0,241	7,185	0,232	82,816	0,757
MW-7	0	78,687	1,526	1,033	0,19	8,019	0,775	8,086	0,792	82,695	0,657
	24	79,293	1,537	0,963	0,133	7,256	0,901	7,319	0,911	82,451	0,131
	72	79,298	1,496	0,942	0,132	7,317	0,821	7,377	0,831	82,679	0,236
	120	79,112	1,532	0,939	0,139	7,214	0,859	7,275	0,869	82,597	0,257
	240	79,364	1,291	0,904	0,122	7,163	0,735	7,22	0,745	82,825	0,256
	360	79,143	1,486	0,14	0,086	12,314	2,779	12,315	2,779	89,272	0,501
MW-10	0	82,906	0,618	2,782	0,194	15,339	0,762	15,589	0,781	79,723	0,324
	24	84,558	0,814	2,394	0,19	14,759	0,971	14,952	0,987	80,79	0,256
	72	85,232	0,518	2,275	0,159	14,647	0,621	14,823	0,637	81,179	0,284
	120	85,561	0,774	2,196	0,198	14,506	0,918	14,671	0,934	81,398	0,385
	240	86,625	0,621	1,982	0,151	14,086	0,739	14,225	0,75	81,995	0,3
	360	86,820	0,484	1,338	0,098	17,657	0,955	17,708	0,958	85,667	0,208
MW-PP	0	77,395	0,335	1,107	0,014	7,344	0,048	7,427	0,045	81,426	0,162
	24	76,997	0,503	1,081	0,035	7,300	0,183	7,380	0,185	81,578	0,216
	72	77,385	0,411	1,004	0,011	6,969	0,097	7,041	0,094	81,802	0,193
	120	77,418	0,331	0,994	0,024	6,894	0,132	6,965	0,13	81,795	0,273
	240	77,616	0,378	0,973	0,011	6,871	0,213	6,940	0,21	81,932	0,317
	360	77,94	0,607	0,897	0,07	7,129	0,241	7,185	0,232	82,816	0,757
MW-PP+M HV	0	78,687	1,526	1,033	0,19	8,019	0,775	8,086	0,792	82,695	0,657
	24	79,293	1,537	0,963	0,133	7,256	0,901	7,319	0,911	82,451	0,131
	72	79,298	1,496	0,942	0,132	7,317	0,821	7,377	0,831	82,679	0,236
	120	79,112	1,532	0,939	0,139	7,214	0,859	7,275	0,869	82,597	0,257
	240	79,364	1,291	0,904	0,122	7,163	0,735	7,22	0,745	82,825	0,256
	360	79,143	1,486	0,14	0,086	12,314	2,779	12,315	2,779	89,272	0,501

Tabla 6. 26. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh^o de las masillas 2ª fase: Escayolas, estucos en pasta y estuco de cera

MASILLA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh^o	
		x	σ								
AI 70	24	0,411	0,187	-0,128	0,043	-0,246	0,085	-0,272	0,088	0,472	0,282
	72	0,804	0,074	-0,158	0,04	-0,509	0,05	-0,531	0,057	-0,024	0,302
	120	0,91	0,421	-0,214	0,046	-0,613	0,068	-0,648	0,077	0,207	0,301
	240	1,213	0,282	-0,239	0,045	-0,778	0,074	-0,813	0,08	-0,082	0,425
	360	1,399	0,316	-0,26	0,048	-0,82	0,048	-0,86	0,057	0,001	0,445
AI70 +AC	24	1,169	0,068	-0,237	0,009	-0,562	0,048	-0,609	0,044	0,508	0,087
	72	1,838	0,261	-0,326	0,073	-1,042	0,221	-1,091	0,231	-0,052	0,122
	120	2,194	0,02	-0,394	0,031	-1,162	0,125	-1,226	0,130	0,221	0,066
	240	2,613	0,028	-0,46	0,032	-1,452	0,041	-1,519	0,050	-0,034	0,149
	360	2,834	0,162	-0,507	0,022	-1,631	0,083	-1,708	0,084	-0,168	0,284
P+AC	24	0,364	0,162	-0,054	0,015	-0,268	0,032	-0,27	0,028	0,248	0,28
	72	0,638	0,212	-0,048	0,024	-0,474	0,066	-0,471	0,063	-0,297	0,427
	120	0,697	0,072	-0,093	0,012	-0,571	0,007	-0,577	0,009	0,149	0,319
	240	0,892	0,084	-0,112	0,016	-0,768	0,053	-0,776	0,051	0,012	0,343
	360	1,26	0,061	-0,149	0,022	-0,884	0,022	-0,898	0,017	0,359	0,473
P. PASTA	24	0,62	0,226	-0,04	0,011	-0,479	0,046	-0,48	0,046	0,345	0,133
	72	0,601	0,26	-0,083	0,021	-0,666	0,046	-0,668	0,046	0,953	0,343
	120	0,455	0,357	-0,109	0,014	-0,681	0,020	-0,683	0,021	1,388	0,225
	240	0,76	0,574	-0,143	0,023	-0,874	0,058	-0,877	0,058	1,936	0,367
	360	1,023	0,223	-0,145	0,022	-0,955	0,083	-0,958	0,084	1,966	0,358
MD	24	0,142	0,35	0,142	0,032	-0,403	0,054	-0,397	0,055	-2,098	0,302
	72	-0,162	0,053	0,169	0,035	-0,57	0,088	-0,562	0,088	-2,632	0,309
	120	-0,242	0,181	0,092	0,026	0,144	0,254	0,147	0,255	-1,087	0,202
	240	-0,047	0,271	0,145	0,050	0,053	0,089	0,059	0,087	-1,767	0,642
	360	-0,327	0,359	0,139	0,036	0,176	0,211	0,182	0,211	-1,63	0,285
I 76	24	0,18	0,307	0,015	0,028	0,455	0,054	0,453	0,055	-0,501	0,346
	72	-0,127	0,185	-0,067	0,03	0,857	0,162	0,859	0,163	0,114	0,293
	120	-0,063	0,46	-0,172	0,045	1,287	0,178	1,296	0,179	0,826	0,491
	240	-0,411	0,412	-0,361	0,010	2,697	0,067	2,717	0,068	1,403	0,32
	360	-0,755	0,344	-0,769	0,024	5,326	0,06	5,374	0,059	2,362	0,483

Tabla 6. 27. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh° de las masillas 2ª fase: Masillas epoxídicas y masillas artesanales empleadas en la restauración de material óseo (Acрил® 33)

MASILLA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
EPO 127	24	-0,844	0,417	0,158	0,27	4,438	0,281	4,008	0,349	4,817	0,194
	72	1,798	0,62	-0,161	0,259	6,646	0,622	5,896	0,617	7,452	0,58
	120	3,759	0,701	-0,077	0,332	9,259	0,443	8,355	0,514	9,273	0,555
	240	4,822	0,876	-0,013	0,291	10,746	0,434	9,771	0,511	10,145	0,37
	360	5,478	0,713	0,487	0,342	12,86	0,355	11,93	0,43	10,585	0,657
BS	24	0,126	0,078	-0,111	0,076	2,860	0,569	2,672	0,529	6,223	0,9
	72	0,559	0,318	-0,483	0,071	7,454	0,372	7,071	0,354	12,409	0,58
	120	-0,105	0,179	-0,478	0,091	13,218	1,112	12,771	1,11	15,102	0,784
	240	-0,242	0,249	0,099	0,220	14,72	1,3	14,339	1,316	14,136	1,056
	360	-3,122	0,246	1,522	0,301	24,087	1,276	23,813	1,304	13,997	1,128
EPO +T	24	-9,267	0,441	3,13	0,669	44,381	1,45	44,131	1,464	-20,359	0,862
	72	-13,195	0,842	8,370	0,834	49,008	2,207	49,151	2,277	-25,739	0,85
	120	-17,494	0,73	13,003	0,804	50,925	2,13	51,79	2,228	-30,131	0,607
	240	-21,329	0,681	16,762	0,7	52,111	1,392	53,801	1,476	-33,486	0,59
	360	-22,002	0,589	18,115	0,371	49,193	1,424	51,363	1,449	-35,571	0,515
A1	24	0,243	0,653	-0,107	0,078	-0,561	0,259	-0,57	0,269	-0,065	0,094
	72	0,167	0,779	-0,174	0,06	-0,813	0,199	-0,832	0,206	-0,028	0,098
	120	1,003	0,779	-0,261	0,163	-0,635	0,563	-0,677	0,58	0,444	0,281
	240	0,934	0,669	-0,244	0,19	-0,694	0,507	-0,73	0,535	0,339	0,323
	360	1,48	0,272	-0,32	0,138	-0,892	0,223	-0,94	0,246	0,462	0,363
A2	24	-0,152	0,251	-0,1	0,019	-0,489	0,063	-0,498	0,062	0,129	0,1
	72	0,672	0,163	-0,198	0,023	-1,061	0,074	-1,078	0,076	0,195	0,064
	120	1,359	0,378	-0,254	0,052	-1,235	0,281	-1,26	0,285	0,363	0,079
	240	2,019	0,347	-0,365	0,051	-1,981	0,281	-2,013	0,284	0,375	0,114
	360	2,6	0,469	-0,507	0,048	-2,251	0,29	-2,3	0,293	0,995	0,094

Tabla 6. 28. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh° de las masillas 2ª fase: Masillas artesanales empleadas en la restauración de material óseo (Paraloid™ B-72 y Mowital® B60HH)

MASILLA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
PB72-CC	24	0,063	0,163	0,004	0,051	-0,291	0,056	-0,29	0,061	-0,352	0,485
	72	-0,092	0,199	0,016	0,064	-0,355	0,127	-0,352	0,132	-0,558	0,551
	120	0,032	0,112	0,004	0,039	-0,313	0,042	-0,311	0,039	-0,379	0,436
	240	0,352	0,213	-0,027	0,049	-0,439	0,139	-0,44	0,144	-0,159	0,386
	360	0,096	0,058	0,004	0,011	-0,335	0,012	-0,333	0,013	-0,412	0,079
PB72-ARB	24	-1,979	0,345	0,806	0,08	3,591	0,35	3,607	0,35	-3,961	0,237
	72	-2,385	0,235	0,929	0,076	3,89	0,265	3,913	0,266	-4,440	0,243
	120	-2,108	0,526	0,806	0,061	4,1	0,175	4,116	0,171	-3,843	0,119
	240	-2,063	0,239	0,939	0,059	3,167	0,41	3,193	0,408	-4,701	0,127
	360	-1,800	0,085	0,946	0,08	3,162	0,381	3,188	0,382	-4,735	0,33
PB72-MV	24	-0,028	0,072	-0,039	0,081	-0,606	0,388	-0,290	0,3	0,052	0,045
	72	-0,051	0,061	-0,058	0,074	-0,364	0,668	-0,524	0,56	0,039	0,064
	120	-0,049	0,045	-0,058	0,046	-0,452	0,815	-0,614	0,486	0,046	0,06
	240	0,001	0,025	-0,014	0,038	-0,884	0,862	-0,560	0,250	0,065	0,068
	360	0,019	0,069	0,003	0,069	-0,976	0,115	-0,208	0,260	0,067	0,009
PB72-MHV	24	-0,088	0,146	-0,098	0,147	-6,512	0,56	-0,207	0,103	0,132	0,025
	72	-0,095	0,124	-0,105	0,125	-6,372	0,462	-0,202	0,154	0,129	0,02
	120	-0,122	0,15	-0,132	0,15	-6,246	0,734	-0,325	0,187	0,128	0,026
	240	-0,113	0,094	-0,123	0,095	-8,168	0,085	-0,299	0,192	0,161	0,019
	360	-0,091	0,156	-0,101	0,157	-7,149	0,339	-0,304	0,088	0,143	0,014
MW-PP	24	-0,399	0,211	-0,026	0,021	-0,044	0,214	-0,047	0,214	0,153	0,176
	72	-0,011	0,145	-0,103	0,015	-0,375	0,06	-0,386	0,059	0,376	0,149
	120	0,023	0,122	-0,114	0,033	-0,45	0,092	-0,462	0,091	0,37	0,286
	240	0,221	0,293	-0,134	0,018	-0,473	0,178	-0,487	0,176	0,506	0,26
	360	0,545	0,273	-0,211	0,067	-0,215	0,247	-0,242	0,238	1,390	0,738
MW-PP+MHV	24	0,606	0,498	-0,071	0,061	-0,764	0,311	-0,767	0,307	-0,244	0,545
	72	0,611	0,147	-0,092	0,058	-0,703	0,099	-0,709	0,094	-0,016	0,432
	120	0,425	0,015	-0,094	0,051	-0,806	0,127	-0,811	0,120	-0,098	0,42
	240	0,677	0,255	-0,13	0,068	-0,857	0,112	-0,866	0,114	0,13	0,409
	360	0,456	0,042	-0,893	0,276	4,294	2,045	4,229	2,025	6,577	1,154

Tabla 6. 29. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh^o de las masillas 2ª fase: Masillas experimentales (Acрил® 33 y Paraloid™ B-72)

MASILLA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh^o	
		x	σ								
AC-BN	24	1,355	0,125	-0,334	0,028	-0,141	0,157	-0,185	0,158	0,789	0,063
	72	2,001	0,154	-0,439	0,025	0,261	0,218	0,2	0,22	1,175	0,03
	120	2,352	0,146	-0,504	0,062	0,892	0,23	0,819	0,236	1,519	0,088
	240	2,564	0,214	-0,464	0,071	1,212	0,292	1,142	0,299	1,511	0,08
	360	2,663	0,183	-0,527	0,066	1,442	0,244	1,363	0,25	1,722	0,072
AC-7	24	-0,254	0,256	0,025	0,028	-0,271	0,106	-0,264	0,109	-0,346	0,067
	72	0,012	0,01	0,024	0,020	-0,422	0,083	-0,414	0,084	-0,46	0,066
	120	0,135	0,047	0,016	0,017	-0,350	0,035	-0,343	0,036	-0,36	0,068
	240	0,06	0,079	0,02	0,02	-0,533	0,051	-0,525	0,048	-0,529	0,14
	360	-0,076	0,039	0,033	0,012	-0,435	0,061	-0,426	0,061	-0,522	0,053
AC-10	24	-0,216	0,215	0,047	0,018	-0,35	0,074	-0,345	0,073	-0,619	0,193
	72	0,089	0,076	0,048	0,015	-0,51	0,045	-0,504	0,044	-0,743	0,15
	120	0,152	0,236	0,025	0,019	-0,44	0,07	-0,437	0,069	-0,499	0,188
	240	0,183	0,156	0,038	0,013	-0,516	0,052	-0,511	0,051	-0,663	0,132
	360	0,088	0,18	0,046	0,016	-0,531	0,118	-0,525	0,117	-0,745	0,2
PB72-BN	24	1,491	0,291	-0,295	0,044	-0,421	0,083	-0,46	0,077	0,871	0,174
	72	1,895	0,103	-0,43	0,048	-0,410	0,125	-0,467	0,116	1,390	0,211
	120	2,233	0,174	-0,498	0,091	-0,507	0,215	-0,572	0,205	1,605	0,381
	240	2,521	0,135	-0,482	0,002	-0,278	0,19	-0,343	0,186	1,657	0,069
	360	2,555	0,249	-0,527	0,064	-0,387	0,200	-0,457	0,195	1,772	0,249
PB72-7	24	-0,035	0,121	-0,006	0,023	-0,234	0,063	-0,233	0,061	-0,165	0,203
	72	-0,066	0,291	0,007	0,003	-0,368	0,044	-0,364	0,044	-0,401	0,043
	120	-0,468	0,782	-0,022	0,007	-0,308	0,041	-0,307	0,041	-0,132	0,052
	240	-0,301	0,767	-0,013	0,008	-0,375	0,082	-0,373	0,081	-0,257	0,078
	360	0,266	0,124	-0,022	0,012	-0,392	0,077	-0,391	0,075	-0,206	0,143
PB72-10	24	-0,006	0,233	0,015	0,012	-0,247	0,158	-0,245	0,158	-0,370	0,129
	72	0,124	0,09	0,018	0,002	-0,305	0,149	-0,303	0,149	-0,469	0,066
	120	0,232	0,036	-0,005	0,007	-0,275	0,161	-0,275	0,161	-0,183	0,073
	240	0,243	0,079	-0,01	0,006	-0,313	0,176	-0,313	0,175	-0,143	0,171
	360	0,151	0,071	0,003	0,014	-0,273	0,186	-0,272	0,186	-0,269	0,077

Tabla 6. 30. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh° de las masillas 2ª fase: Masillas experimentales(Paraloid™ B-72+44 y Elvacite® 2044)

MASILLA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
P B-72+44 BN	24	1,105	0,181	-0,227	0,044	-0,211	0,054	-0,242	0,055	0,686	0,176
	72	1,418	0,141	-0,336	0,039	-0,295	0,02	-0,341	0,015	1,029	0,176
	120	1,718	0,098	-0,401	0,014	-0,349	0,102	-0,403	0,101	1,236	0,108
	240	2,089	0,133	-0,444	0,002	-0,312	0,07	-0,372	0,069	1,405	0,069
	360	2,448	0,175	-0,504	0,027	-0,385	0,153	-0,452	0,153	1,586	0,132
P B-72+44 7	24	0,096	0,189	0,064	0,026	-0,521	0,219	-0,505	0,219	-0,976	0,144
	72	0,121	0,21	0,056	0,02	-0,599	0,172	-0,584	0,172	-1,007	0,15
	120	0,114	0,134	0,052	0,014	-0,652	0,118	-0,637	0,117	-1,041	0,174
	240	0,121	0,166	0,066	0,024	-0,688	0,184	-0,671	0,183	-1,186	0,225
	360	0,221	0,193	0,051	0,045	-0,672	0,235	-0,657	0,238	-1,060	0,19
P B-72+44 10	24	0,115	0,304	0,032	0,032	-0,149	0,07	-0,146	0,071	-0,419	0,243
	72	0,258	0,305	0,019	0,024	-0,27	0,157	-0,267	0,157	-0,4	0,244
	120	-0,017	0,239	0,01	0,023	-0,3	0,039	-0,298	0,039	-0,351	0,167
	240	0,063	0,282	0,033	0,045	-0,293	0,079	-0,289	0,082	-0,557	0,326
	360	0,159	0,157	0,015	0,033	-0,329	0,092	-0,326	0,09	-0,421	0,334
EV-BN	24	0,11	0,244	-0,015	0,049	0,783	0,531	0,769	0,529	0,614	0,234
	72	0,198	0,268	-0,086	0,074	0,797	0,817	0,77	0,815	0,904	0,361
	120	0,269	0,297	-0,119	0,129	0,668	1,581	0,638	1,579	0,949	0,589
	240	0,260	0,171	-0,081	0,088	0,982	0,794	0,954	0,796	1,007	0,213
	360	0,556	0,176	-0,101	0,106	0,954	0,984	0,923	0,982	1,066	0,458
EV-7	24	-0,258	0,226	0,053	0,019	0,334	0,091	0,338	0,092	0,02	0,146
	72	-0,185	0,214	0,051	0,007	0,349	0,095	0,353	0,095	0,048	0,117
	120	-0,243	0,162	0,052	0,009	0,353	0,153	0,357	0,149	0,053	0,279
	240	-0,347	0,127	0,097	0,009	0,492	0,075	0,501	0,073	-0,109	0,219
	360	-0,145	0,2	0,054	0,023	0,4	0,07	0,403	0,073	0,082	0,141
EV-10	24	-0,211	0,088	0,047	0,017	0,243	0,087	0,247	0,084	-0,227	0,294
	72	-0,231	0,205	0,042	0,017	0,281	0,069	0,284	0,067	-0,125	0,223
	120	-0,4	0,096	0,061	0,01	0,366	0,08	0,371	0,080	-0,240	0,115
	240	-0,547	0,428	0,102	0,046	0,623	0,339	0,63	0,341	-0,378	0,274
	360	-0,507	0,374	0,088	0,036	0,631	0,33	0,637	0,33	-0,227	0,358

Tabla 6. 31. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh^o de las masillas 2ª fase: Masillas experimentales (Fluoline)

MASILLA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh^o	
		x	σ								
FST-7	24	-0,194	0,094	0,055	0,013	-0,139	0,026	-0,133	0,027	-0,716	0,107
	72	-0,294	0,211	0,045	0,007	-0,13	0,015	-0,124	0,015	-0,596	0,056
	120	0,043	0,113	0,047	0,01	-0,2	0,003	-0,194	0,004	-0,705	0,104
	240	-0,341	0,155	0,076	0,013	-0,151	0,070	-0,142	0,071	-0,94	0,07
	360	-0,092	0,118	0,062	0,007	-0,137	0,041	-0,13	0,042	-0,785	0,041
FST-10	24	-0,088	0,034	0,071	0,012	-0,106	0,032	-0,101	0,032	-1,129	0,18
	72	-0,086	0,107	0,046	0,008	-0,116	0,044	-0,113	0,043	-0,774	0,128
	120	-0,133	0,065	0,067	0,013	-0,138	0,023	-0,133	0,023	-1,1	0,172
	240	-0,341	0,326	0,079	0,018	-0,070	0,088	-0,064	0,088	-1,205	0,256
	360	-0,157	0,106	0,073	0,003	-0,036	0,054	-0,032	0,054	-1,070	0,035
FST+A-7	24	-0,015	0,25	0,054	0,008	-0,116	0,107	-0,108	0,107	-0,595	0,041
	72	-0,408	0,824	0,105	0,12	0,121	0,525	0,134	0,536	-0,763	0,458
	120	-0,108	0,32	0,06	0,012	-0,189	0,101	-0,179	0,1	-0,726	0,105
	240	0,052	0,258	0,072	0,019	-0,181	0,149	-0,170	0,149	-0,830	0,043
	360	-0,011	0,479	0,045	0,026	-0,219	0,129	-0,212	0,13	-0,632	0,124
FST+A-10	24	-0,113	0,226	0,074	0,022	-0,036	0,2	-0,031	0,201	-1,019	0,122
	72	-0,154	0,123	0,052	0,005	-0,120	0,001	-0,116	0,002	-0,808	0,026
	120	-0,113	0,144	0,059	0,008	-0,187	0,061	-0,182	0,06	-0,984	0,113
	240	-0,111	0,132	0,071	0,006	-0,188	0,071	-0,182	0,07	-1,146	0,116
	360	-0,034	0,097	0,062	0,003	-0,171	0,062	-0,166	0,062	-1,001	0,06

Tabla 6. 32. Cálculo Incrementos ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y Δh° de las masillas 2ª fase: Masillas experimentales (K60 y Mowital® B60HH)

MASILLA	T (h)	ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔC^*		Δh°	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
K60-BN	24	1,553	0,232	-0,398	0,146	-0,706	0,477	-0,756	0,494	1,103	0,281
	72	1,558	0,081	-0,396	0,013	-0,477	0,035	-0,529	0,033	1,217	0,068
	120	1,916	0,08	-0,456	0,015	-0,54	0,083	-0,599	0,081	1,412	0,074
	240	2,547	0,222	-0,526	0,035	-0,63	0,202	-0,698	0,207	1,634	0,069
	360	2,614	0,055	-0,537	0,024	-0,465	0,069	-0,534	0,068	1,758	0,122
K60-7	24	-0,074	0,248	0,015	0,026	-0,399	0,101	-0,393	0,1	-0,361	0,15
	72	0,126	0,185	0,004	0,034	-0,37	0,15	-0,366	0,148	-0,283	0,227
	120	-0,203	0,503	0,007	0,014	-0,499	0,105	-0,493	0,104	-0,393	0,107
	240	-0,072	0,337	0,025	0,03	-0,46	0,119	-0,452	0,116	-0,455	0,198
	360	0,132	0,166	-0,007	0,022	-0,536	0,120	-0,532	0,116	-0,348	0,198
K60-10	24	-0,058	0,096	0,003	0,002	-0,31	0,03	-0,309	0,03	-0,294	0,02
	72	-0,257	0,266	-0,012	0,001	-0,323	0,035	-0,323	0,035	-0,146	0,043
	120	-0,085	0,338	0,01	0,006	-0,402	0,031	-0,4	0,032	-0,445	0,04
	240	-0,043	0,31	0,024	0,003	-0,391	0,044	-0,388	0,043	-0,582	0,061
	360	-0,052	0,272	-0,015	0,011	-0,337	0,055	-0,337	0,056	-0,124	0,077
MW-BN	24	1,653	0,196	-0,388	0,027	-0,58	0,289	-0,637	0,284	1,067	0,114
	72	2,326	0,103	-0,507	0,08	-0,691	0,387	-0,766	0,392	1,455	0,052
	120	2,655	0,171	-0,586	0,043	-0,833	0,213	-0,918	0,21	1,675	0,098
	240	3,72	0,195	-0,8	0,075	-1,253	0,249	-1,364	0,25	2,272	0,1
	360	3,914	0,206	-1,444	0,138	2,318	0,421	2,119	0,408	5,944	0,238
MW-7	24	-0,173	0,161	0,033	0,002	-0,359	0,063	-0,351	0,062	-0,593	0,061
	72	-0,258	0,221	0,031	0,003	-0,388	0,104	-0,38	0,104	-0,611	0,07
	120	-0,327	0,312	0,038	0,008	-0,538	0,077	-0,528	0,076	-0,82	0,111
	240	-0,233	0,183	0,042	0,015	-0,484	0,092	-0,473	0,093	-0,79	0,059
	360	-0,084	0,221	-0,482	0,225	1,969	1,404	1,918	1,388	4,039	1,688
MW-10	24	0,145	0,453	0,002	0,008	-0,196	0,035	-0,195	0,036	-0,208	0,086
	72	0,291	0,539	-0,002	0,012	-0,215	0,038	-0,215	0,039	-0,187	0,106
	120	0,458	1,074	-0,002	0,016	-0,168	0,115	-0,167	0,114	-0,14	0,288
	240	0,197	0,591	0,019	0,026	-0,179	0,015	-0,177	0,017	-0,384	0,267
	360	0,418	0,763	-0,096	0,088	0,181	0,291	0,174	0,285	1,173	1,133

Tabla 6. 33. Cálculo Incrementos ΔE_{76} , ΔE_{94} y ΔE_{00} de las masillas 2ª fase: Escayolas, masillas comerciales en pasta, estuco de cera y masillas epoxídicas

MASILLA	T (h)	ΔE_{76}		ΔE_{94}		ΔE_{00}	
		x	σ	x	σ	x	σ
AL70	24	0,502	0,188	0,47	0,184	0,362	0,127
	72	0,966	0,076	0,908	0,071	0,672	0,055
	120	1,136	0,353	1,058	0,368	0,803	0,211
	240	1,466	0,251	1,376	0,256	1,023	0,154
	360	1,648	0,275	1,558	0,285	1,138	0,165
AL70+AC	24	1,319	0,079	1,258	0,076	0,904	0,049
	72	2,139	0,335	2,017	0,307	1,467	0,24
	120	2,516	0,08	2,385	0,059	1,721	0,068
	240	3,025	0,038	2,858	0,029	2,073	0,036
	360	3,31	0,17	3,117	0,158	2,275	0,114
POL+AC	24	0,465	0,122	0,44	0,128	0,339	0,063
	72	0,801	0,195	0,758	0,194	0,579	0,118
	120	0,906	0,057	0,852	0,057	0,668	0,028
	240	1,185	0,047	1,108	0,061	0,878	0,032
	360	1,547	0,051	1,47	0,05	1,115	0,026
P.PASTA	24	0,795	0,167	0,75	0,179	0,572	0,09
	72	0,917	0,164	0,841	0,18	0,701	0,078
	120	0,86	0,204	0,773	0,228	0,685	0,094
	240	1,234	0,3	1,134	0,333	0,948	0,138
	360	1,418	0,104	1,319	0,129	1,065	0,021
I76	24	0,547	0,092	0,479	0,115	0,42	0,031
	72	0,881	0,172	0,735	0,145	0,71	0,137
	120	1,356	0,149	1,14	0,115	1,084	0,132
	240	2,772	0,106	2,306	0,107	2,184	0,067
	360	5,442	0,046	4,512	0,05	4,116	0,027
EPO 127	24	4,535	0,343	2,688	0,233	2,725	0,176
	72	6,913	0,534	4,273	0,311	4,301	0,309
	120	10,018	0,214	6,503	0,316	6,386	0,356
	240	11,807	0,085	7,793	0,404	7,59	0,462
	360	14,004	0,13	9,041	0,335	8,645	0,401
BS	24	2,867	0,567	2,159	0,398	2,153	0,401
	72	7,495	0,394	5,63	0,233	5,305	0,211
	120	13,228	1,111	9,823	0,663	8,488	0,465
	240	14,725	1,302	10,894	0,782	9,112	0,507
	360	24,338	1,282	18,029	0,648	13,219	0,32
EPO +T	24	45,449	1,514	37,314	1,499	21,852	0,489
	72	51,442	2,396	42,535	2,336	24,76	0,789
	120	55,396	2,339	46,22	2,143	27,761	0,714
	240	58,751	1,6	49,43	1,566	30,79	0,559
	360	56,854	1,488	48,076	1,636	31,051	0,405

Tabla 6. 34. Cálculo Incrementos ΔE_{76} , ΔE_{94} y ΔE_{00} de las masillas 2ª fase: masillas artesanales empleadas en la restauración (Acril® 33 y Paraloid™ B-72)

MASILLA	T (h)	ΔE_{76}		ΔE_{94}		ΔE_{00}	
		x	σ	x	σ	x	σ
AC-1	24	0,786	0,388	0,634	0,325	0,521	0,256
	72	1,071	0,104	0,819	0,118	0,699	0,067
	120	1,221	0,963	1,087	0,845	0,86	0,639
	240	1,227	0,778	1,051	0,698	0,847	0,546
	360	1,759	0,367	1,583	0,31	1,235	0,247
AC-2	24	0,563	0,008	0,415	0,036	0,382	0,005
	72	1,274	0,147	0,978	0,146	0,869	0,103
	120	1,856	0,462	1,591	0,412	1,278	0,317
	240	2,853	0,443	2,412	0,388	1,965	0,307
	360	3,477	0,545	3,009	0,497	2,411	0,372
PB72-CC	24	0,328	0,07	0,279	0,064	0,261	0,045
	72	0,407	0,113	0,348	0,094	0,323	0,093
	120	0,33	0,018	0,274	0,004	0,266	0,025
	240	0,568	0,244	0,505	0,233	0,422	0,169
	360	0,352	0,021	0,292	0,025	0,282	0,013
PB72-ARB	24	4,18	0,47	3,316	0,413	2,902	0,3
	72	4,657	0,342	3,749	0,294	3,22	0,224
	120	4,694	0,349	3,69	0,385	3,213	0,214
	240	3,897	0,448	3,17	0,366	2,776	0,283
	360	3,765	0,313	3,007	0,221	2,709	0,232
PB72-MV	24	0,351	0,209	0,346	0,214	0,263	0,122
	72	0,537	0,554	0,533	0,555	0,385	0,381
	120	0,621	0,485	0,619	0,485	0,438	0,338
	240	0,566	0,25	0,565	0,25	0,403	0,179
	360	0,285	0,149	0,281	0,153	0,219	0,092
PB72-MHV	24	0,281	0,127	0,277	0,124	0,265	0,094
	72	0,271	0,171	0,268	0,167	0,258	0,107
	120	0,384	0,204	0,38	0,201	0,311	0,134
	240	0,364	0,199	0,361	0,197	0,323	0,115
	360	0,369	0,099	0,365	0,097	0,313	0,066
MW-PP	24	0,461	0,12	0,439	0,152	0,335	0,081
	72	0,408	0,05	0,317	0,035	0,321	0,034
	120	0,478	0,082	0,366	0,057	0,375	0,058
	240	0,581	0,217	0,481	0,188	0,453	0,145
	360	0,654	0,282	0,617	0,273	0,534	0,187
MW-P+MHV	24	1,015	0,486	0,867	0,454	0,743	0,344
	72	0,94	0,148	0,807	0,139	0,688	0,101
	120	0,918	0,105	0,735	0,078	0,681	0,081
	240	1,109	0,225	0,937	0,218	0,816	0,157
	360	4,413	2,052	3,283	1,418	3,226	1,271

Tabla 6. 35. Cálculo Incrementos ΔE_{76} , ΔE_{94} y ΔE_{00} de las masillas 2ª fase: Masillas experimentales (Acriil[®] 33 y ParaloidTM B-72)

MASILLA	T (h)	ΔE_{76}		ΔE_{94}		ΔE_{00}	
		x	σ	x	σ	x	σ
AC-BN	24	1,408	0,138	1,38	0,127	0,968	0,082
	72	2,074	0,128	2,036	0,146	1,423	0,088
	120	2,575	0,061	2,433	0,123	1,73	0,073
	240	2,889	0,072	2,671	0,175	1,899	0,096
	360	3,084	0,082	2,8	0,148	2,015	0,087
AC-7	24	0,427	0,107	0,367	0,13	0,288	0,065
	72	0,424	0,082	0,288	0,054	0,297	0,051
	120	0,377	0,041	0,275	0,034	0,26	0,023
	240	0,54	0,061	0,372	0,051	0,375	0,047
	360	0,445	0,052	0,31	0,028	0,313	0,034
AC-10	24	0,448	0,09	0,381	0,104	0,329	0,056
	72	0,524	0,049	0,404	0,039	0,404	0,039
	120	0,5	0,114	0,407	0,113	0,371	0,076
	240	0,561	0,085	0,447	0,088	0,423	0,056
	360	0,557	0,135	0,436	0,11	0,427	0,101
PB72-BN	24	1,581	0,271	1,529	0,285	1,05	0,186
	72	1,989	0,105	1,94	0,102	1,343	0,061
	120	2,349	0,206	2,287	0,183	1,581	0,125
	240	2,586	0,148	2,556	0,138	1,729	0,084
	360	2,641	0,27	2,599	0,257	1,773	0,177
PB72-7	24	0,257	0,066	0,2	0,053	0,186	0,049
	72	0,442	0,06	0,359	0,091	0,314	0,032
	120	0,7	0,591	0,642	0,633	0,462	0,356
	240	0,716	0,416	0,643	0,468	0,478	0,243
	360	0,477	0,131	0,394	0,12	0,336	0,082
PB72-10	24	0,33	0,09	0,287	0,055	0,242	0,08
	72	0,331	0,17	0,275	0,138	0,26	0,122
	120	0,373	0,113	0,33	0,074	0,27	0,096
	240	0,407	0,157	0,356	0,122	0,298	0,124
	360	0,331	0,148	0,281	0,105	0,248	0,121

Tabla 6. 36. Cálculo Incrementos ΔE_{76} , ΔE_{94} y ΔE_{00} de las masillas 2ª fase: Masillas experimentales (Paraloid™ B-72+44 y Elvacite® 2044)

MASILLA	T (h)	ΔE_{76}		ΔE_{94}		ΔE_{00}	
		x	σ	x	σ	x	σ
P B72+44 BN	24	1,148	0,188	1,125	0,184	0,777	0,129
	72	1,488	0,134	1,451	0,139	1,017	0,09
	120	1,8	0,108	1,757	0,101	1,228	0,067
	240	2,159	0,138	2,124	0,133	1,466	0,082
	360	2,531	0,197	2,489	0,182	1,71	0,121
P B72+44 7	24	0,549	0,243	0,417	0,192	0,419	0,164
	72	0,631	0,201	0,481	0,163	0,474	0,138
	120	0,672	0,128	0,503	0,099	0,504	0,092
	240	0,712	0,2	0,535	0,156	0,539	0,141
	360	0,718	0,275	0,552	0,223	0,537	0,182
P B-72+44 10	24	0,285	0,176	0,266	0,179	0,204	0,102
	72	0,425	0,24	0,378	0,247	0,305	0,145
	120	0,36	0,026	0,306	0,042	0,27	0,003
	240	0,366	0,152	0,316	0,151	0,28	0,09
	360	0,394	0,043	0,334	0,03	0,297	0,043
EV-BN	24	0,843	0,466	0,571	0,264	0,537	0,285
	72	0,916	0,713	0,655	0,395	0,612	0,421
	120	1,239	0,775	0,855	0,401	0,8	0,468
	240	1,065	0,724	0,735	0,413	0,7	0,425
	360	1,253	0,708	0,946	0,344	0,822	0,419
EV-7	24	0,468	0,049	0,404	0,083	0,327	0,02
	72	0,44	0,052	0,369	0,054	0,313	0,04
	120	0,466	0,063	0,396	0,036	0,329	0,06
	240	0,622	0,006	0,524	0,034	0,444	0,012
	360	0,458	0,085	0,371	0,075	0,331	0,06
EV-10	24	0,338	0,049	0,307	0,048	0,256	0,041
	72	0,402	0,074	0,366	0,087	0,298	0,04
	120	0,549	0,103	0,507	0,097	0,398	0,073
	240	0,854	0,501	0,774	0,466	0,633	0,35
	360	0,828	0,464	0,744	0,427	0,62	0,326

Tabla 6. 37. Cálculo Incrementos ΔE_{76} , ΔE_{94} y ΔE_{00} de las masillas 2ª fase: Masillas experimentales (Fluoline)

MASILLA	T (h)	ΔE_{76}		ΔE_{94}		ΔE_{00}	
		x	σ	x	σ	x	σ
FST-7	24	0,253	0,066	0,236	0,073	0,189	0,031
	72	0,337	0,18	0,325	0,187	0,229	0,099
	120	0,230	0,013	0,195	0,016	0,188	0,01
	240	0,386	0,151	0,373	0,15	0,273	0,084
	360	0,192	0,085	0,171	0,083	0,165	0,043
FST-10	24	0,16	0,006	0,147	0,007	0,151	0,011
	72	0,169	0,071	0,157	0,068	0,14	0,047
	120	0,205	0,057	0,191	0,056	0,176	0,029
	240	0,384	0,29	0,376	0,297	0,272	0,152
	360	0,19	0,08	0,186	0,083	0,157	0,032
FST+A-7	24	0,24	0,11	0,222	0,107	0,181	0,063
	72	0,651	0,788	0,602	0,767	0,459	0,516
	120	0,332	0,153	0,299	0,17	0,248	0,072
	240	0,283	0,173	0,255	0,152	0,228	0,105
	360	0,445	0,157	0,415	0,164	0,308	0,084
FST+A-10	24	0,26	0,139	0,242	0,14	0,21	0,084
	72	0,212	0,094	0,2	0,099	0,165	0,045
	120	0,259	0,023	0,236	0,023	0,209	0,025
	240	0,255	0,062	0,23	0,064	0,216	0,041
	360	0,203	0,054	0,179	0,044	0,181	0,044

Tabla 6. 38. Cálculo Incrementos ΔE_{76} , ΔE_{94} y ΔE_{00} de las masillas 2ª fase: Masillas experimentales (K60 y Mowital® B60HH)

MASILLA	T (h)	ΔE_{76}		ΔE_{94}		ΔE_{00}	
		x	σ	x	σ	x	σ
K60-BN	24	1,772	0,443	1,641	0,313	1,186	0,287
	72	1,677	0,07	1,61	0,077	1,143	0,05
	120	2,044	0,076	1,972	0,078	1,386	0,051
	240	2,681	0,237	2,605	0,226	1,796	0,152
	360	2,709	0,061	2,66	0,058	1,825	0,044
K60-7	24	0,446	0,144	0,331	0,132	0,302	0,096
	72	0,419	0,154	0,311	0,122	0,283	0,101
	120	0,642	0,287	0,512	0,305	0,427	0,183
	240	0,526	0,197	0,398	0,182	0,358	0,129
	360	0,573	0,091	0,408	0,04	0,385	0,066
K60-10	24	0,326	0,012	0,266	0,002	0,256	0,015
	72	0,451	0,15	0,399	0,175	0,327	0,074
	120	0,493	0,065	0,425	0,085	0,369	0,026
	240	0,47	0,029	0,404	0,041	0,355	0,019
	360	0,407	0,063	0,348	0,078	0,306	0,032
MW-BN	24	1,803	0,274	1,715	0,222	1,232	0,154
	72	2,498	0,171	2,396	0,12	1,699	0,112
	120	2,847	0,227	2,735	0,191	1,937	0,134
	240	4,009	0,265	3,836	0,219	2,707	0,169
	360	4,784	0,292	4,343	0,221	3,486	0,206
MW-7	24	0,412	0,123	0,332	0,123	0,303	0,078
	72	0,484	0,19	0,404	0,184	0,348	0,122
	120	0,675	0,13	0,559	0,174	0,485	0,064
	240	0,555	0,12	0,448	0,112	0,409	0,076
	360	2,039	1,417	1,532	1,041	1,586	1,01
MW-10	24	0,411	0,205	0,391	0,215	0,278	0,117
	72	0,478	0,384	0,454	0,396	0,324	0,226
	120	0,761	0,81	0,738	0,83	0,497	0,477
	240	0,463	0,368	0,445	0,379	0,312	0,214
	360	0,667	0,577	0,635	0,59	0,47	0,356

Tabla 6. 39. Datos XYZxy del conjunto de masillas ensayadas. Radiación UV.

M	T (h)	X		Y		Z		x		y	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
AL70	0	71,434	0,505	74,448	0,551	72,54	0,949	0,327	0,001	0,341	0,001
	360	74,189	0,835	77,463	0,872	76,623	1,007	0,325	0,001	0,339	0,001
AL70 + AC	0	67,472	1,893	70,137	2,079	67,024	2,454	0,330	0,001	0,343	0,001
	360	72,916	1,673	76,076	1,843	74,978	2,215	0,326	0,001	0,34	0
POL +AC	0	70,17	1,664	73,718	1,785	73,889	2,458	0,322	0,001	0,339	0,001
	360	72,661	1,659	76,411	1,788	77,793	2,48	0,32	0,001	0,337	0,001
P. PASTA	0	73,299	0,547	77,231	0,581	77,432	0,624	0,322	0	0,339	0
	360	75,364	1,012	79,483	1,059	81,009	1,011	0,32	0	0,338	0,002
MD	0	82,034	0,933	86,461	0,99	86,282	1,056	0,322	0	0,339	0
	360	81,377	0,629	85,693	0,667	85,255	1,152	0,322	0,001	0,34	0,001
I76	0	81,299	0,834	85,917	0,898	85,501	0,986	0,322	0	0,34	0
	360	79,25	0,581	84,163	0,627	76,654	0,547	0,33	0	0,351	0
EPO 127	0	15,436	0,467	14,481	0,483	8,824	0,344	0,398	0,002	0,374	0,001
	360	19,895	0,528	18,749	0,512	7,824	0,272	0,428	0,001	0,404	0
BS	0	53,76	0,708	55,44	0,789	51,657	1,244	0,334	0,001	0,345	0,001
	360	49,241	0,599	50,169	0,763	27,675	1,698	0,388	0,005	0,395	0,004
EPO +T	0	33,581	1,478	35,922	1,546	34,674	1,738	0,322	0,001	0,345	0,001
	360	16,123	0,492	14,152	0,414	1,686	0,027	0,504	0,001	0,443	0,001
AC-1	0	46,23	2,696	47,493	2,812	37,351	2,565	0,353	0,001	0,362	0,001
	360	48,406	3,089	49,872	3,276	40,175	3,177	0,35	0,002	0,360	0,001
AC-2	0	52,691	0,702	54,863	0,724	47,239	0,595	0,34	0,001	0,354	0,001
	360	56,915	0,912	59,495	0,967	53,794	0,838	0,334	0,001	0,35	0
P B-72 CC	0	82,156	0,121	86,382	0,13	85,237	0,206	0,324	0	0,34	0
	360	82,373	0,128	86,608	0,127	85,931	0,338	0,322	0,002	0,34	0
P B-72 ARB	0	80,384	1,055	84,859	1,124	78,843	1,746	0,329	0,001	0,348	0,001
	360	76,962	1,085	80,755	1,128	70,909	1,207	0,337	0,001	0,353	0,001
P B-72 MV	0	87,362	0,339	92,23	0,353	97,254	0,521	0,316	0	0,333	0
	360	86,734	0,518	91,487	0,546	96,602	0,543	0,316	0	0,333	0
P B-72 MHV	0	55,048	1,616	58,47	1,706	58,375	1,65	0,32	0	0,34	0
	360	54,726	2,001	58,101	2,114	57,977	2,052	0,32	0	0,34	0
MW-PP	0	49,894	0,529	52,193	0,56	48,687	0,502	0,331	0	0,346	0
	360	50,694	0,964	53,115	1,026	49,796	1,043	0,33	0	0,346	0,001
MW-P+MHV	0	51,983	2,411	54,416	2,605	50,223	3,239	0,332	0,002	0,347	0,002
	360	52,394	2,463	55,204	2,562	46,966	4,849	0,339	0,006	0,357	0,006
AC-BN	0	59,273	1,349	61,105	1,458	42,737	1,814	0,363	0,002	0,375	0,002
	360	63,943	1,143	66,196	1,235	45,534	1,572	0,364	0,005	0,378	0,002
AC-7	0	67,449	0,380	70,401	0,429	62,645	0,516	0,336	0	0,351	0
	360	67,316	0,379	70,246	0,417	62,987	0,472	0,338	0,003	0,35	0
AC-10	0	71,683	0,621	75,324	0,651	71,572	0,72	0,328	0	0,345	0
	360	71,882	0,351	75,511	0,374	72,412	0,319	0,329	0,002	0,342	0,002

Continuación Tabla 6.39. Datos XYZxy del conjunto de masillas ensayadas. Radiación UV.

M	T (h)	X		Y		Z		x		y	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
PB72-BN	0	65,522	0,951	68,004	1,058	55,682	1,164	0,346	0,001	0,359	0
	360	70,294	0,859	73,242	0,928	60,813	1,191	0,344	0,001	0,358	0,001
PB72-7	0	73,797	0,447	77,305	0,506	72,48	1,294	0,33	0,001	0,346	0,001
	360	74,34	0,367	77,883	0,411	73,536	1,029	0,329	0,001	0,346	0,003
PB72-10	0	75,73	1,706	79,652	1,815	78,253	3,264	0,324	0,002	0,341	0,002
	360	76,053	1,809	79,99	1,922	78,948	3,161	0,322	0,003	0,34	0
PB72+44-BN	0	63,207	0,145	65,521	0,143	52,476	0,431	0,349	0,001	0,362	0,001
	360	67,671	0,455	70,415	0,479	57,214	0,668	0,347	0,001	0,361	0,001
PB72+44-7	0	74,048	0,064	77,499	0,07	72,232	0,115	0,331	0	0,346	0
	360	74,534	0,405	77,983	0,425	73,544	0,715	0,33	0	0,345	0
PB72+44-10	0	74,572	0,316	78,372	0,336	75,963	0,426	0,326	0,001	0,342	0,001
	360	74,914	0,47	78,724	0,493	76,739	0,661	0,325	0,001	0,342	0,001
EV-BN	0	65,523	0,903	67,969	0,957	57,446	1,626	0,343	0,002	0,356	0,002
	360	66,548	0,649	69,085	0,644	57,441	0,678	0,345	0,001	0,358	0,001
EV-7	0	75,04	0,849	78,533	0,939	74,593	0,676	0,329	0	0,344	0
	360	74,761	0,439	78,212	0,505	73,773	0,276	0,33	0	0,345	0
EV-10	0	77,026	1,378	80,98	1,481	80,47	2,004	0,323	0,001	0,34	0,001
	360	75,994	1,743	79,849	1,879	78,494	2,552	0,324	0,001	0,341	0,001
FST-7	0	78,913	0,484	82,925	0,515	81,228	0,607	0,325	0	0,341	0
	360	78,746	0,531	82,717	0,56	81,201	0,659	0,325	0	0,341	0
FST-10	0	81,203	0,204	85,525	0,216	86,073	0,299	0,321	0	0,338	0
	360	80,894	0,415	85,161	0,436	85,749	0,47	0,321	0	0,338	0
FST+A-7	0	76,127	0,917	79,868	1,003	76,865	1,429	0,327	0,001	0,343	0,001
	360	76,125	0,771	79,843	0,815	77,12	0,930	0,327	0,001	0,343	0,001
FST+A-10	0	80,188	0,263	84,436	0,283	84,581	0,546	0,322	0	0,339	0
	360	80,146	0,091	84,358	0,099	84,735	0,25	0,322	0	0,338	0
K60-BN	0	63,916	0,36	66,322	0,412	53,983	0,469	0,347	0,001	0,36	0
	360	68,726	0,408	71,598	0,482	59,205	0,632	0,344	0,001	0,359	0
K60-7	0	69,448	0,51	72,509	0,543	64,144	0,694	0,337	0	0,352	0
	360	69,71	0,805	72,787	0,86	65,022	0,91	0,336	0	0,351	0
K60-10	0	75,7	0,544	79,605	0,574	77,667	0,557	0,325	0	0,342	0
	360	75,585	1,104	79,492	1,166	77,991	1,221	0,324	0	0,341	0
MW-BN	0	59,931	1,033	61,991	1,16	50,145	1,706	0,348	0,002	0,36	0,002
	360	66,628	0,898	69,642	0,985	54,561	1,807	0,349	0,002	0,365	0,002
MW-7	0	72,76	0,982	76,2	1,036	71,425	1,116	0,33	0,000	0,346	0
	360	72,362	1,367	76,022	1,361	68,889	2,978	0,333	0,003	0,35	0,003
MW-10	0	76,228	1,845	80,18	1,948	79,14	1,835	0,324	0	0,34	0
	360	77,06	0,49	81,106	0,557	79,842	0,223	0,324	0	0,341	0,001

Tabla 6. 40. Cálculo YI, WI, T, ΔYI y ΔWI según E313-05 del conjunto de masillas ensayadas. Radiación UV.

M	T (h)	YI		WI		T		ΔYI		ΔWI	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
AL70	0	12,833	0,733	255,641	0,771	-5,526	0,275				
	360	10,897	0,58	259,453	0,908	-4,656	0,151	-1,936	0,153	3,812	0,777
AL70+ AC	0	15,328	0,975	250,249	2,622	-6,710	0,601				
	360	11,416	0,766	257,792	2,274	-4,957	0,477	-3,911	0,236	7,543	0,348
POL+AC	0	8,638	1,124	257,458	2,112	-2,7	0,352				
	360	6,701	1,076	260,743	2,12	-2,063	0,357	-1,938	0,048	3,285	0,118
P.PASTA	0	8,226	0,095	261,666	0,599	-1,914	0,046				
	360	6,198	0,167	264,964	1,805	-0,752	0,886	-2,027	0,17	3,298	1,219
I76	0	8,725	0,259	270,859	0,996	-1,946	0,007				
	360	9,186	0,688	270,611	0,886	-1,357	1,414	0,461	0,431	-0,249	1,862
EPO 127	0	8,713	0,146	270,911	0,984	-1,264	0,104				
	360	17,811	0,138	268,385	0,65	-1,954	0,07	9,098	0,092	-2,527	0,786
BS	0	68,662	1,293	157,094	1,622	-48,37	1,357				
	360	90,106	0,63	154,305	1,018	-55,81	0,684	21,445	1,916	-2,789	2,332
EPO +T	0	19,062	1,224	233,053	1,295	-9,489	0,554				
	360	64,330	3,292	213,331	2,443	-24,896	1,832	45,268	2,068	-19,722	1,41
AC-1	0	10,683	0,737	223,1	1,468	1,274	0,147				
	360	134,541	0,683	110,809	0,761	-98,9	1,109	123,86	1,3	-112,29	1,88
AC-2	0	36,28	0,946	220,239	3,253	-14,664	0,482				
	360	33,745	1,447	223,836	4,017	-13,329	0,831	-2,535	0,602	3,597	0,883
P B-72 CC	0	25,974	0,514	233,025	0,666	-8,706	0,117				
	360	20,523	0,489	239,887	0,927	-6,274	0,517	-5,451	0,707	6,862	1,179
P B-72 ARB	0	10,307	0,427	269,978	0,05	-2,83	0,086				
	360	9,685	0,456	271,096	1,291	-1,838	1,587	-0,622	0,032	1,118	1,315
P B72 MV	0	16,447	1,055	268,056	1,328	-3,157	0,231				
	360	23,059	0,826	261,245	1,11	-6,107	0,242	6,612	0,685	-6,811	0,223
P B72 MHV	0	2,018	0,266	278,286	0,366	-0,186	0,026				
	360	1,961	0,049	277,363	0,525	-0,392	0,023	-0,057	0,28	-0,923	0,169
MW-PP	0	7,718	0,212	244,713	1,63	0,144	0,084				
	360	7,834	0,151	244,239	2,04	0,026	0,081	0,116	0,124	-0,475	0,456
MW- P+MHV	0	17,143	0,028	233,292	0,584	-5,542	0,033				
	360	16,406	0,471	234,712	1,145	-4,987	0,133	-0,737	0,479	1,42	0,564
AC-BN	0	18,256	2,04	235,397	3,321	-5,652	0,784				
	360	25,86	5,645	235,983	3,685	-5,711	1,154	7,604	3,675	0,586	0,388
AC-7	0	45,837	1,653	232,234	2,147	-16,274	0,748				
	360	46,626	1,392	238,578	5,568	-14,807	4,981	0,789	0,537	6,343	3,496
AC-10	0	22,363	0,291	249,895	0,589	-7,263	0,19				
	360	21,605	0,204	247,581	2,332	-9,706	2,326	-0,758	0,125	-2,314	1,838

Continuación Tabla 6.40. Cálculo YI, WI, T, Δ YI y Δ WI según E313-05 del conjunto de masillas ensayadas. Radiación UV.

M	T (h)	YI		WI		T		Δ YI		Δ WI	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
PB72-BN	0	31,241	0,638	244,251	1,428	-10,78	0,41				
	360	29,431	0,722	250,727	1,204	-9,4	0,304	-1,81	0,379	6,476	0,644
PB72-7	0	16,427	1,326	258,86	0,867	-5,034	0,408				
	360	15,65	1,191	260,435	0,899	-3,903	1,486	-0,777	0,151	1,575	1,449
PB72-10	0	10,796	2,189	263,203	2,306	-2,872	0,516				
	360	10,273	1,868	264,82	4,535	-1,449	2,977	-0,522	0,353	1,617	2,313
PB72+44-BN	0	33,446	0,896	240,991	0,156	-11,61	0,24				
	360	31,636	0,829	247,133	0,588	-10,23	0,28	-1,81	0,327	6,143	0,488
PB72+44-7	0	17,169	0,091	258,685	0,116	-5,441	0,075				
	360	15,942	0,464	259,369	0,556	-5,239	0,143	-1,227	0,492	0,684	0,62
PB72+44-10	0	12,373	0,738	261,448	0,292	-3,382	0,138				
	360	11,752	0,673	261,909	0,505	-3,271	0,157	-0,621	0,145	0,461	0,33
EV-BN	0	28,283	1,442	244,773	1,362	-10,21	0,43				
	360	29,748	0,88	245,729	0,497	-10,36	0,24	1,465	1,86	0,956	0,936
EV-7	0	15,13	0,238	260,143	1,036	-5,	0,116				
	360	15,933	0,316	259,569	0,579	-5,273	0,101	0,803	0,154	-0,575	0,481
EV-10	0	9,529	0,838	264,692	1,72	-2,714	0,263				
	360	10,835	1,163	263,159	2,226	-3,146	0,38	1,306	0,664	-1,532	0,991
FST-7	0	11,208	0,221	266,204	0,565	-3,174	0,061				
	360	11,011	0,158	265,962	0,605	-3,217	0,05	-0,197	0,07	-0,242	0,253
FST-10	0	7,837	0,189	269,952	0,223	-1,932	0,033				
	360	7,837	0,093	269,502	0,436	-2,03	0,006	0,000	0,107	-0,45	0,261
FST+A-7	0	13,384	0,802	262,383	1,263	-4,003	0,31				
	360	13,012	0,634	262,362	0,886	-4,006	0,276	-0,372	0,301	-0,021	1,135
FST+A-10	0	8,407	0,366	268,709	0,378	-2,096	0,101				
	360	8,138	0,249	268,6	0,14	-2,137	0,06	-0,27	0,12	-0,109	0,261
K60-BN	0	31,823	0,547	242,388	0,647	-10,97	0,341				
	360	29,833	0,596	248,989	0,77	-9,498	0,375	-1,989	0,126	6,602	0,153
K60-7	0	22,923	0,357	251,946	0,667	-7,316	0,134				
	360	21,917	0,304	252,459	0,983	-7,069	0,148	-1,006	0,173	0,513	0,332
K60-10	0	11,566	0,226	262,96	0,602	-3,079	0,049				
	360	10,926	0,201	263,001	1,168	-2,917	0,016	-0,64	0,132	0,041	0,569
MW-BN	0	32,817	1,696	237,114	1,858	-12,02	0,77				
	360	34,434	1,816	246,701	1,546	-9,769	0,602	1,617	0,719	9,587	0,655
MW-7	0	16,483	0,382	257,672	1,106	-5,129	0,082				
	360	19,699	2,784	257,507	1,593	-5,043	0,258	3,216	2,402	-0,165	0,683
MW-10	0	10,225	0,209	263,856	1,956	-2,740	0,034				
	360	10,449	0,44	264,871	0,583	-2,634	0,096	0,224	0,489	1,015	1,764

- **Masillas + reintegración cromática:**

En cuanto a las reintegraciones cromáticas acrílicas realizadas con aerógrafo resaltar que en general presentan buena resistencia a la radiación UV; no se han observado variaciones significativas en la luminosidad (L^*), pero en cambio se ha producido un incremento negativo en el croma C^* , lo que indica que tienden a volverse opacas.

En cuanto a la variación de color total ΔE_{00} las variaciones se han mantenido por debajo de 1,00 unidad ΔE_{00} , excepto las masillas elaboradas con Acril[®] 33, desde las 120 h de exposición sin sobrepasar las 4 unidades Cielab, y de las masillas epoxídicas sin llegar a superar el supraumbral de 1,75 unidades.

Los cambios producidos van acorde a las variaciones tonales, generalmente todas las reintegraciones realizadas tienden a desviarse del naranja-amarillo hacia el naranja-amarillento con variaciones en las coordenadas $+a^*$ hacia el rojo y $-b^*$ hacia el azul.

6.3.2.3. Resultados de los cambios cromáticos de las masillas empleadas en la reintegración de materiales óseos tras ciclos de humedad y temperatura.

El conjunto de masillas de relleno ensayadas han respondido mejor a las variaciones de humedad y temperatura que a la radiación ultravioleta. Los cambios que se han producido en las masillas testadas en la primera fase están más relacionados con la proporción de resina empleada en el aglutinante que con el tipo de carga. Las masillas elaboradas al 25% con Paraloid[™] B-72 han obtenido un peor comportamiento, las diferencias producidas en ΔE^*_{ab} son más perceptibles cuando la resina se ha disuelto al 25%, los cambios producidos han sido de 2,63 y 2,16, unidades CIELAB en MH-P-25 y MH-P-25 AH respectivamente.

Las variaciones en las coordenadas durante el envejecimiento son moderadas, los cuatro estucos ensayados son de croma débil y todas las probetas sufren un mínimo desplazamiento del Amarillo-Anaranjado al Amarillo, más intensificado en MH-P-25 y MH-P-25 AH con un consecuente oscurecimiento según L^* .

Los estucos tradicionales a base de yesos y escayolas son los que menos variaciones han presentado frente a los cambios termohigrométricos. Los incrementos producidos presentan valores entre 0-1 unidad CIELAB, por lo que no sufren variaciones muy significativas, mientras que el estuco de cera I76 es el que en conjunto más variaciones presenta. La variación de color total de I76 es moderada, aproximadamente de 3 unidades CIELAB con un consecuente oscurecimiento de la superficie con valores de -2,3 unidades en ΔL^* , respecto al descenso en Δh° comentar que se desplaza ligeramente hacia el naranja amarillento.

Las masillas experimentales desarrolladas en la segunda fase de la investigación han mantenido una estabilidad cromática respecto al incremento de variación de color total ΔE_{00} manteniéndose por debajo o entorno a 1,00 unidad ΔE_{00} .

Capítulo 7

Caracterización Propiedades Físicas

Para la caracterización de las masillas desarrolladas en el estudio nos hemos basado en los programas de normalización de estudios y control de calidad en las intervenciones⁶⁴ y las normativas UNE, enfocados en la caracterización de morteros de construcción y piedra natural.

Los análisis físicos relacionados con el comportamiento hídrico de los materiales han sido seleccionados al ser el agua uno de los agentes de degradación más importante que afecta a la durabilidad de los materiales (Ontiveros Ortega & Villegas Sánchez, 1998), especialmente a los materiales orgánicos, afectando tanto a la estabilidad del material óseo como a los productos empleados en su intervención; el agua es el responsable directo de la disminución de las propiedades mecánicas, descompone la porción orgánica del hueso debido a la hidrólisis de la oseína y favorece la proliferación microorganismos (Porto Tenreiro, 2000) (López Mata, 2003).

Para la determinación del comportamiento hídrico de los materiales se han seleccionado los ensayos reflejados en la tabla 7.1.

⁶⁴ Publicaciones realizadas por el Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH) en la revista Boletín PH nº 22 (1998) , 23 (1998), 28 (1999) y 32 (2000).

Tabla 7. 1. Clasificación de ensayos físicos.

Ensayos físicos
Absorción por presión atmosférica
Absorción por capilaridad
Permeabilidad al vapor de agua
Determinación de contacto del ángulo estático

7.1. Determinación del ángulo de contacto estático.

El procedimiento de ensayo se ha realizado según UNE-EN 15802 (CEN, 2010).

Para su realización se han destinado 3 probetas de 40 x 40 x 20 mm aprox. de cada tipo de masilla (1 sin envejecer, 1 sometidas a 360 h de radiación UV y 1 después de dos ciclos de cambios de humedad y temperatura); todas las muestras se han secado a temperatura ambiente y posteriormente se han introducido hasta masa constante en un desecador de vidrio con gel de sílice. Tras su acondicionamiento se han depositado de 10 a 15 gotas de agua desionizada con una micro-pipeta de 10 µl.

El cálculo del ángulo de contacto se ha realizado con la siguiente ecuación:

$$\Theta = 2 \arcsin \frac{2d}{h} \quad \text{Ecuación 7. 1}$$

Dónde:

d: diámetro de la superficie de contacto en mm

h: altura

Θ: ángulo de contacto estático en grados

Este ensayo permite evaluar el grado de hidrorrepelencia del material (Ontiveiros Ortega & Villegas Sánchez, 1998). El límite establecido para calcular el grado de hidrorrepelencia de la superficie es 90°, si el ángulo Θ es menor de 90°, el líquido moja la superficie presentando un comportamiento hidrófilo, mientras que si es igual o superior a 90° no se moja e indica que la superficie es hidrófuga (AEND, 2002). La tensión superficial depende del material de la superficie donde se aplica el líquido.

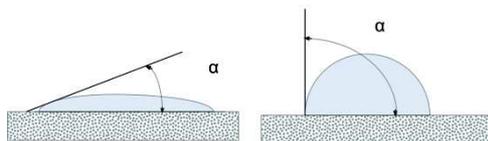


Imagen 7.1. Ejemplos de ángulo de contacto estático. Izquierda > 90°; Derecha 90°.

7.1.1. Resultados.

Se ha calculado el ángulo de contacto entre la superficie plana de los estucos y masillas para determinar si los estucos y masillas empleados en la reintegración de material óseo arqueológico presentan repelencia al agua. Podemos ver que el ángulo de contacto es mayor cuanto más hidrófuga es la superficie.

Resultados: estucos tradicionales y las masillas experimentales primera fase.

No se ha podido realizar la medición de las gotas depositadas en las probetas de escayola (A170 y A170+AC33) al producirse la absorción antes de 10 segundos, ratificando así su comportamiento hidrófilo; en cambio el estuco de cera presenta una alta tensión superficial o repelencia al agua, los ángulos formados oscilan entre 100° y 115°.

Los resultados registrados en la tabla 7.2. indican que los cuatro estucos formulados para restauración de material óseo (MH-P20, MH-P25, MH-P20 AH, MH-P25 AH) presentan hidropelencia al agua, los ángulos superan los 90 °C, con diferencias mínimas entre ellas teniendo en cuenta la desviación estándar.

Tabla 7. 2. Resultados cálculo del ángulo de contacto estático masillas primera fase.

MUESTRA	SE		HT		UV	
	x	σ	x	σ	x	σ
MH-P20	101	5,2	107,59	4,82	122,73	2,46
MH-P20 AH	105,19	6,47	116,58	6,81	130,74	2,78
MH-P25	108,51	12,82	103,41	3,61	117,79	6,97
MH-P25 AH	110,43	7,28	125,39	4,94	104,97	2,5

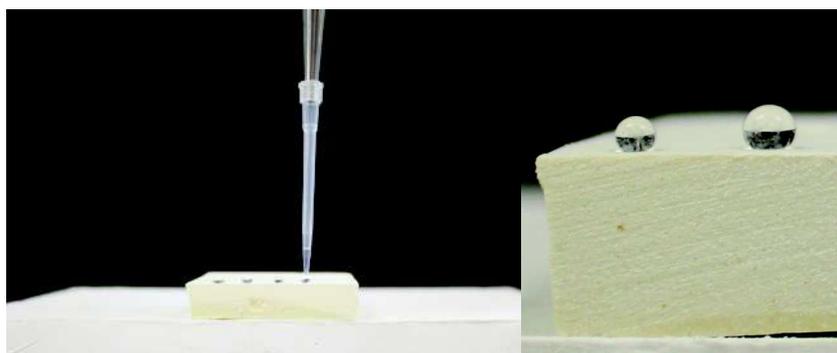


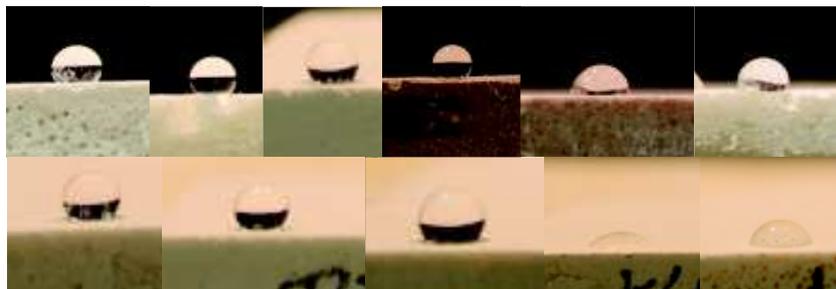
Imagen 7.2. Deposición de gotas.

Resultados: estucos tradicionales y masillas experimentales segunda fase.

La tensión superficial de las masillas comerciales (Modoestuc[®] y Polyfilla[®]) no se ha podido realizar, al igual que en la escayola Alamo 70, se produce la absorción de la gota en un tiempo inferior a 10 segundos, manteniendo así un comportamiento hidrófilo al agua.

A modo general se podría decir que todas las masillas ensayadas en esta fase han dado como resultado superficies bastante impermeables al agua, los ángulos formados han sido entre 100° y 130° aproximadamente, a excepción de las masillas acrílicas elaboradas con Acril[®] 33 (AC-1, AC-2, AC-7 y AC-10) y las masillas vinílicas con Mowital[®] B60HH y K60, las cuales han mantenido un comportamiento más hidrófobo al haber obtenido ángulos inferiores a 90°. Las masillas acrílicas realizadas con Paraloid[™] B-72, Paraloid[™] B-72+B-44 y Elvacite[®] 2044, no han mostrado diferencias importantes entre ellas independientemente de la carga empleada en su formulación.

Dentro del grupo de masillas epoxídicas se observan mayores diferencias entre ellas, la masilla Balsite[®] (BS) es mucho más permeable que EPO 127. Los resultados obtenidos también han podido corroborarse en el resto de ensayos hidricos realizados, como por ejemplo en el ensayo de absorción a presión atmosférica.



**Imagen 7.3. Tensión superficial masillas segunda fase. De izquierda a Derecha:
P B72-CC, P B72-ARB, FST-10, EPO 127, BS, EPO+T,
PB72-10, PB72+44-10, EV-10, K60-7 y MW-7.**

7.1.2. Resultados después de los envejecimientos artificiales acelerados.

Después de los tratamientos de envejecimiento artificial acelerado simulados en el laboratorio generalmente se observa una reducción de la tensión entre la gota de agua con la superficie. Las superficies se han vuelto más hidrófilas después de la radiación ultravioleta que de las variaciones en la humedad y temperatura. Únicamente destacar que el conjunto de masillas elaboradas con Elvacite[®] 2044 (EV-BN, EV-7 y EV-10) han mantenido mínimas variaciones, conservando el comportamiento hidrófugo de la superficie, después de los envejecimientos respecto a las probetas patrón sin envejecer (SE).

Tabla 7. 3. Resultados cálculo del ángulo de contacto estático e incrementos después de los envejecimientos de las masillas elaboradas en la segunda fase y de los estucos más empleados artesanales y comerciales.

MUESTRA	SE		HT		Δ HT	UV		Δ UV
	x	σ	x	σ		x	σ	
EPO 127	129,37	5,06	119,25	5,48	-10,12	78,87	4,42	-50,5
BS	84,12	4,9	92,92	7,84	8,8	91,39	4,43	7,27
EPO+T	116,57	18,21						
P72-CC	126,65	5,23	128,16	0,92	1,51	115,41	5,57	-11,24
P72-AB	130,93	5,7	126,7	5,48	-4,23	108,53	3,56	-22,41
P72-MV	107,41	7,16	111,82	3,21	4,4	96,69	9,96	-10,72
P72-MHV	108,39	9,3	119,06	5,46	10,67	75,22	10,08	-33,17
I76	109,07	9,4	102,28	1,55	-6,79	89,97	6,48	-19,09
P72-BN	111,28	3,75	106,06	8,54	-5,22	97,73	3,86	-13,56
P72+44-BN	117,9	4,84	99,74	4,93	-18,16	98,02	4,14	-19,88
EV-BN	119,95	4,95	113,7	6,33	-6,25	110,75	3,36	-9,2
K60-BN	52,89	19,8	99,06	3,35	46,18	87,88	10,93	34,99
MW-BN	113,31	5,02	115,22	5,27	1,91	68,36	14,88	-44,95
P72-7	120,49	3,83	100,4	7,9	-20,09	91,04	15,97	-29,45
PB72+44-7	99,29	7,7	93,55	6,33	-5,74	77,87	7,25	-21,43
EV-7	107,98	9,26	109,45	2,32	1,47	94,37	4,01	-13,61
K60-7	41,23	6,52	72,03	1,83	30,8	54,49	2,36	13,26
MW-7	76,68	3,96	76,06	4,49	-0,63	-	-	-
P72-10	123,84	2,96	81,4	1,08	-42,44	78,5	5,64	-45,33
P72+44-10	127,42	2,72	92,07	3,37	-35,35	75,47	4,64	-51,95
EV-10	122,8	4,39	113,51	5,79	-9,29	105,63	8,93	-17,17
K60-10	108,61	7,55	71,85	7,28	-36,76	-	-	-
MW-10	123,28	2,15	100,61	9,29	-22,68	-	-	-
MW-PP	120,4	7,03	115,46	3,04	-4,94	43,61	0,86	-76,79
MW-PP+MHV	105,12	9,83	93,27	4,29	-11,85	30,07	4,49	-75,05
FST-7	122,13	3,35	114,32	2,49	-7,81	103,86	4,83	-18,27
FST+A-7	89,27	6,72	98,06	4,43	8,79	80,88	6,79	-8,39
FST-10	126,33	3,09	128,81	2,43	2,49	117,95	3,63	-8,38
FST+A-10	123,50	3	115,86	5,02	-7,64	101,42	7,53	-22,08
AC-1	84,04	9,62	99,15	5,79	15,1	65,38	2,3	-18,67
AC-2	62,31	8,12	65,79	17,49	3,48	62,6	1,28	0,3
AC-BN	79,94	8,54	90,3	6,1	10,36	84,11	5,58	4,18
AC-7	75,35	9,15	51,5	9,9	-23,85	50,46	6,58	-24,88
AC-10	84,04	9,62	99,15	5,79	15,11	65,38	2,3	-18,66

7.2. Absorción de agua a presión atmosférica.

El procedimiento de ensayo se ha realizado según UNE-EN 13755 (CEN, 2008), efectuando modificaciones en el tamaño de las probetas y en el método de secado.

Los materiales seleccionados para el ensayo son estucos o masillas de relleno para la reintegración de lagunas de pequeño y medio formato, para adecuarlo se ha decidido reducir el tamaño de las probetas a 40 x 40 x 20 mm. El secado de las probetas no se ha realizado en estufa para evitar alterar las propiedades de las resinas orgánicas empleadas como consolidantes, como alternativa se han acondicionado en un desecador de vidrio con gel de sílice hasta masa constante (mo), con una diferencia de masa inferior al 0,1% en dos pesadas consecutivas.

El objeto de este ensayo es determinar la capacidad de absorción de agua del material. El resultado depende de la estructura de los poros, el volumen de espacios vacíos y el grado de conectividad y el tiempo de inmersión. Para la realización del ensayo se han destinado 9 probetas de cada tipo de masilla, 3 de ellas sin envejecer, 3 sometidas a 360 h de radiación UV y 3 después de dos ciclos del ensayo termohigrométrico.

El protocolo para la realización del ensayo ha sido el siguiente: se han introducido las probetas en inmersión con agua corriente sobre una rejilla en diferentes etapas, en primer lugar se ha añadido agua hasta la mitad de la altura de las probetas, a los 60 minutos se ha añadido hasta las $\frac{3}{4}$ partes, a los 120 minutos del inicio del ensayo se ha añadido agua hasta que han quedado completamente sumergidas. La primera pesada se ha realizado a las 48h y se ha continuado registrado la masa saturada (ms) cada 24 h hasta masa constante, frenando el ensayo transcurridos los 10 días del inicio del ensayo al no producirse la saturación completa.

El contenido de humedad de saturación (%) es la relación entre el peso de agua contenida en los espacios vacíos de una muestra completamente saturada y el peso de la muestra seca, por lo que representa el volumen de agua que se aloja en el sistema poroso de un material después de estar en inmersión libre en agua a presión atmosférica durante un tiempo determinado.

La absorción de agua a presión atmosférica (Ab) se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$Ab = \frac{ms - md}{md} 100 \quad \text{Ecuación 7. 2}$$

Dónde:

Ab: la absorción de agua a presión atmosférica expresado en % (contenido de humedad de saturación).

ms: la masa de la muestra saturada en agua (g).

md: la masa de la muestra seca (g).

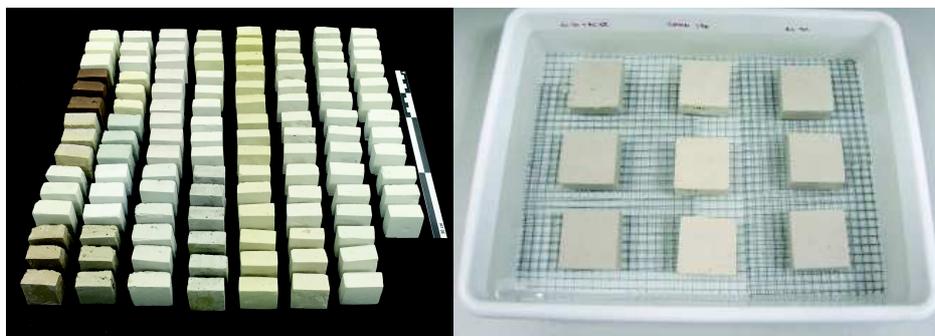


Imagen 7.4. Probetas en inmersión.

7.2.1. Resultados.

Los resultados obtenidos se expresan en forma de curvas de absorción que reflejan la variación en el contenido en agua (% peso) de las probetas en función del tiempo.

En los gráficos se observa el coeficiente de absorción hídrica o velocidad de absorción de cada material.

Resultados masillas experimentales primera fase

Los comportamientos obtenidos han sido completamente diferentes para cada tipología de material, el estuco de cera I76 ha manifestado hidrorrepelencia al agua, mientras que las masillas elaboradas con Al 70 (AL70 y AL70+AC) contienen un considerable volumen poroso intercomunicado, se ha producido una rápida absorción en las primeras 48 h, manteniéndose progresivamente durante el resto del ensayo.

La variación de masa es más lenta en el conjunto de masillas de relleno compuestas con microesferas huecas de vidrio (MH-P20, MH-P25, MH-P20-AH, MH-P25-AH), en la velocidad de absorción ha influido tanto la carga como la concentración de resina empleada, presentando una mayor capacidad de absorción las masillas que contienen AL70 (MH-P20-AH, MH-P25-AH) y las elaboradas con Paraloid™ B-72 al 20% p/v (MH-P20, MH-P20-AH).

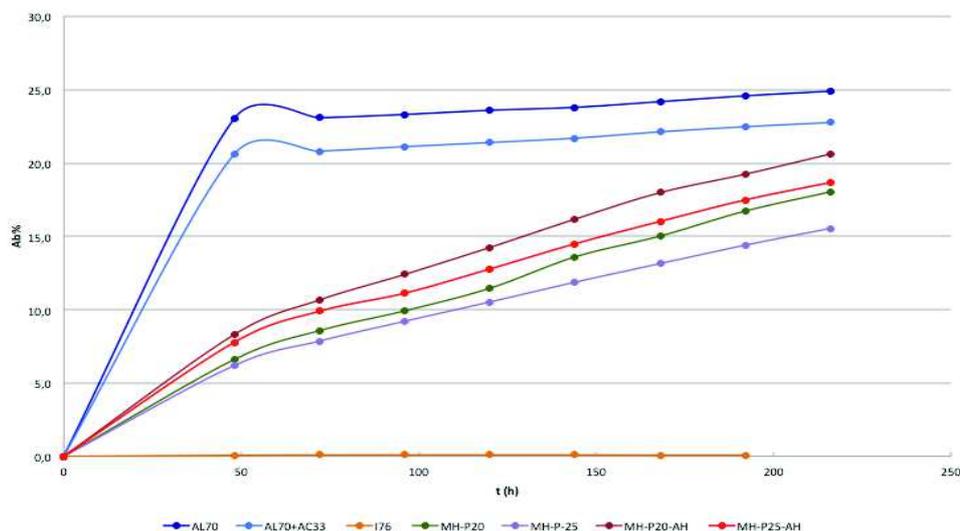


Imagen 7.5. Gráfico: curvas de absorción de agua a presión atmosférica de las probetas de escayola (AL70, AL70+AC), cera (I76) y masillas alternativas de la primera fase (MH-P20, MH-P25, MH-P20-AH, MH-P25-AH)

Resultados estucos tradicionales, comerciales y masillas experimentales segunda fase:

- *Estucos tradicionales de escayola y de cera, masillas comerciales y epoxídicas:*

Las masillas comerciales tanto en polvo Polyfilla[®] de interior (POL+AC) como en pasta (MD) tienen una capacidad de absorción similar a la escayola Alamo 70(AL70), como se muestra en el gráfico (imagen 7.6) prácticamente se ha producido la mayor cantidad de agua absorbida a las 48 h del ensayo, generando una curva asintótica para un valor de Ab , que casi coincidiría con la absorción máxima del material.

Tanto las masillas epoxídicas Blasite[®] y EPO 127 como el estuco de cera I76 son bastante hidropelentes, los valores de absorción son inapreciables durante todo el ensayo.

- *Masillas artesanales más empleadas en la restauración de material óseo:*

En el gráfico de curvas de absorción (imagen 7.7) se aprecia que las probetas elaboradas con microesferas huecas de vidrio (PB72-MHV, MW-PP-MH) tienen una mayor capacidad de absorción, seguido de la elaborada con Arbocel[™] BWW 40 "PB-72-AB". Mientras que el resto de las masillas acrílicas, tanto las de Paraloid[™] B-72 como las de Acril[®] 33, sufren variaciones mínimas llegando a la saturación máxima a las 240h del ensayo.

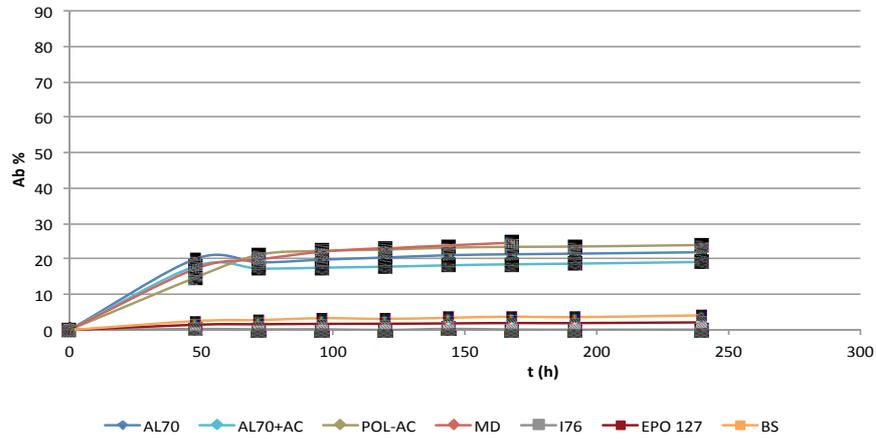


Imagen 7.6. Gráfico: curvas de absorción de agua a presión atmosférica de las probetas de escayola (AL70, AL70+AC), masillas comerciales: Polyfilla[®] Interior (POL-AC) y Modoestuc[®] (MD), y masillas epoxídicas EPO 127 y Balsite[®] (BS).

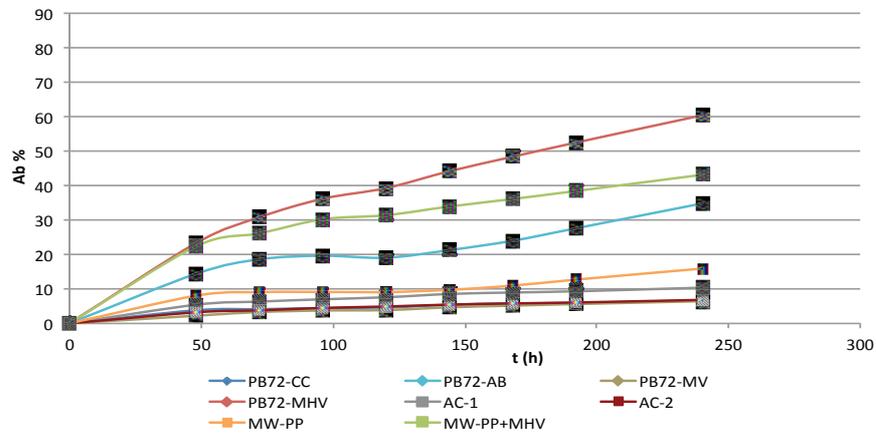


Imagen 7.7. Gráfico: curvas de absorción de agua a presión atmosférica de las masillas acrílicas y vinílicas más empleadas para la reintegración de material óseo.

- Masillas alternativas (experimentales) segunda fase:

A modo general como se observa en los gráficos de representación de curvas de absorción de agua a presión atmosférica (imágenes 7.8 a 7.14), el conjunto de masillas aglutinadas con polímeros sintéticos tienen mayor capacidad de absorción que las masillas tradicionales, sin llegar a saturarse completamente en la mayoría de los casos, por lo que se ha frenado el ensayo a las 240 h.

En función de la carga empleada se han obtenido los siguientes resultados:

- *Bonestuc* (Hebodur y microesferas huecas de vidrio):

Las masillas vinílicas elaboradas con Hebodur (-BN) han obtenido los resultados más opuestos, mientras que las probetas realizadas con K60 son las que han mostrado una mayor capacidad de absorción, las más hidropelentes han sido las elaboradas con Mowital[®] B60HH, por debajo de las acrílicas (imagen 7.8).

Las masillas acrílicas han revelado comportamientos similares con mínimas variaciones entre ellos. Estos resultados son acordes a los obtenidos en el ensayo de absorción por capilaridad.

- N° 7 (Caolín y microesferas huecas de vidrio):

Las masillas con mayor coeficiente de absorción son las elaboradas con Fluoline ST (ligante a base de copolímeros fluorurados en cetonas).

Las masillas vinílicas siguen el mismo patrón que en la composición de BN y N°10, las elaboradas con K60 sigue presentando una mayor capacidad de absorción que las elaboradas con Mowital[®] B60HH y de la mayoría de las resinas acrílicas.

En el grupo de las resinas acrílicas se han registrado diferencias entre la capacidad y velocidad de absorción, siendo de mayor a menor capacidad de absorción las elaboradas con Paraloid[™] B72+44, Elvacite[®] 2044 y Paraloid[™] B72 (imagen 7.9).

- N° 10 (caolín, talco, carbonato cálcico y microesferas huecas de vidrio):

El grupo de masillas ensayadas mantienen una capacidad de absorción más o menos similar, excepto las masillas elaboradas a base de fluorestanos y K60, que han registrado coeficientes de absorción más altos (imagen 7.10).

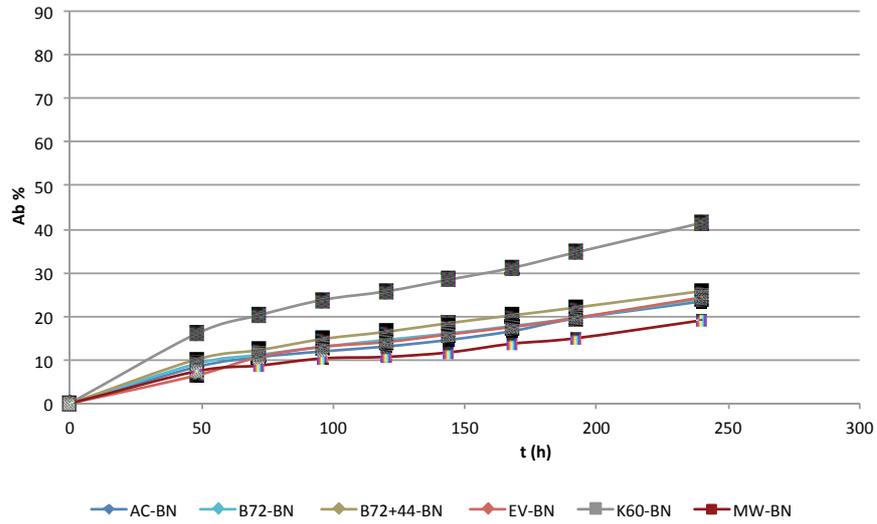


Imagen 7.8. Gráfico: curvas de absorción de agua a presión atmosférica de todas las tipologías de masillas realizadas con Hebudur (-BN)

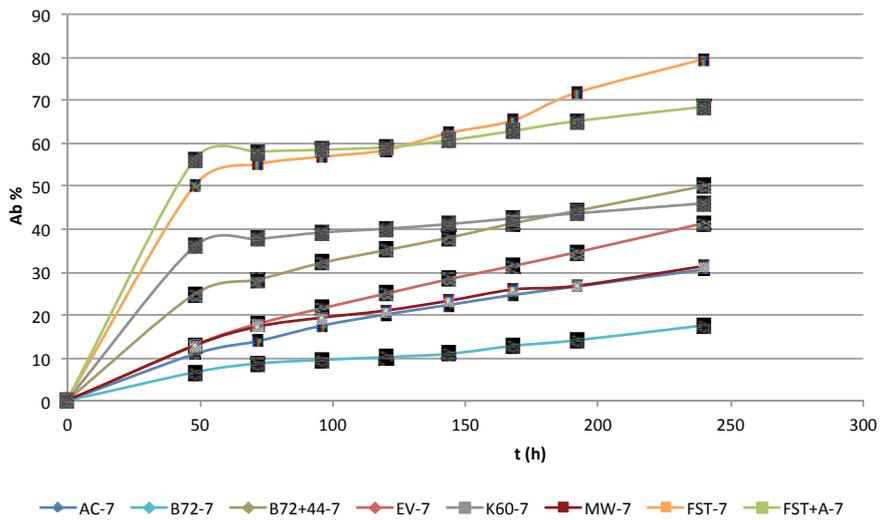


Imagen 7.9. Gráfico: curvas de absorción de agua a presión atmosférica todas las tipologías de masillas realizadas con Caolín (-7)

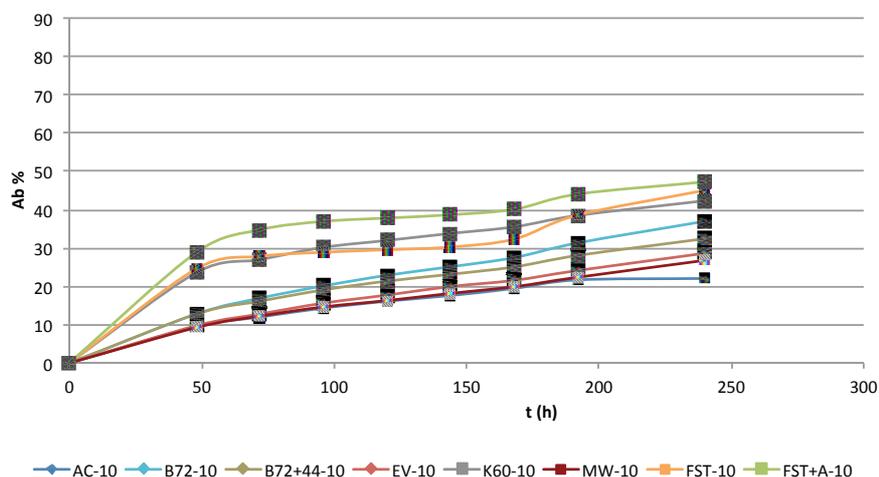


Imagen 7.10. Gráfico: curvas de absorción de agua a presión atmosférica de todas las tipologías de masillas realizadas con Caolín, carbonato cálcico y talco (-10)

En función de la resina empleada en la composición se han obtenido los siguientes resultados:

- Masillas acrílicas:

- Emulsión acuosa: Acril[®] 33:

Como se ha dicho anteriormente, la incorporación de microesferas huecas de vidrio influye en la capacidad de absorción. Mientras que AC-1 y AC-2 a la mitad del ensayo comienzan a llegar a la saturación máxima el resto de masillas continúan incrementando progresivamente, como se puede ver en el gráfico de representación de las curvas de absorción de agua a presión atmosférica (imagen 7.11). De todas ellas resaltar que la masilla elaborada con hebodur (-BN) tiene mayor capacidad de absorción.

- Base solvente: Paraloid[™] B-72, Paraloid[™] B-72+44 y Elvacite[®] 2044:

- Paraloid[™] B-72: según los datos registrados la serie 10 tiene mayor capacidad de absorción y la serie 7 presenta el menor coeficiente de absorción.
- Excepto PB72+44 y Elvacite[®] 2044: la serie 7 tiene mayor capacidad de absorción.

- Masillas vinílicas:

Las masillas realizadas con K60 y Mowital® B60HH han reflejado mayor capacidad de absorción en las dosificaciones 7, 10 y BN (ordenadas de mayor a menor).

- Masillas a partir de Fluorestanos:

Las masillas n°7 ligeramente tienen una mayor capacidad de absorción de agua que las n° 10, sobre todo las elaboradas únicamente con Fluoline ST.

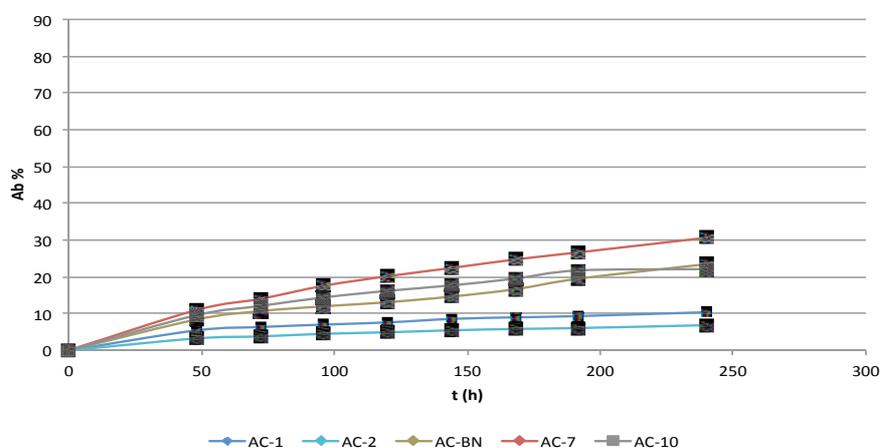


Imagen 7.11. Gráfico: curvas de absorción de agua a presión atmosférica de las masillas acrílicas de Acril® 33.

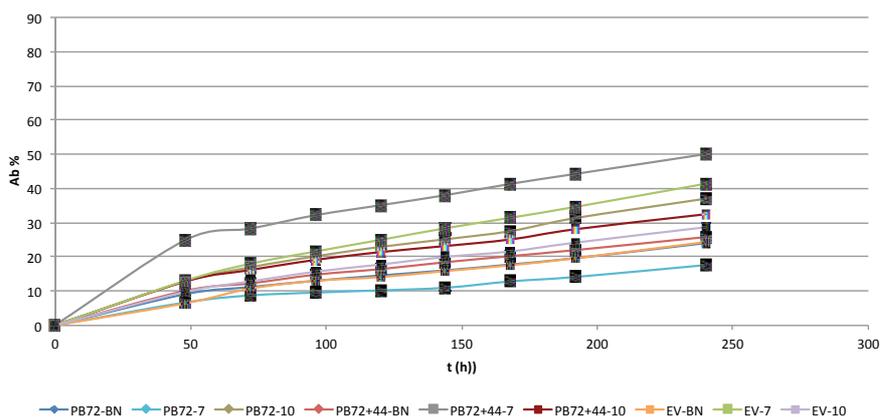


Imagen 7.12. Gráfico: curvas de absorción a presión atmosférica de las masillas acrílicas en base solvente: Paraloid™ B-72, Paraloid™ B-72+44 y Elvacite® 2044.

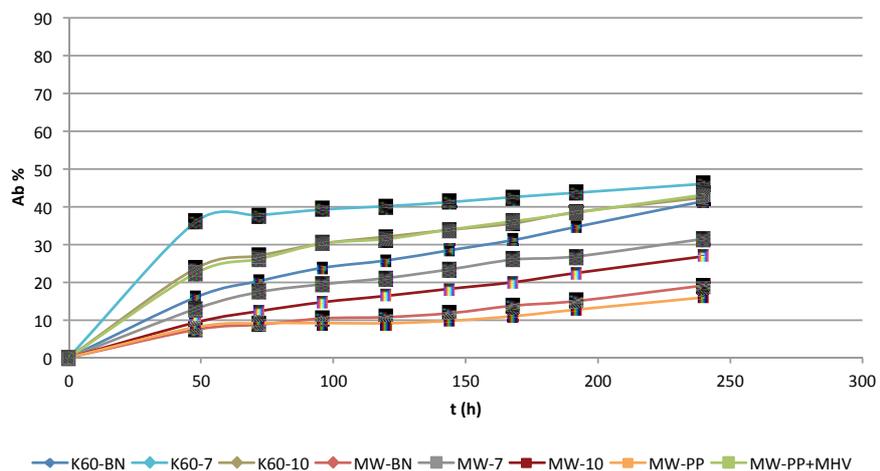


Imagen 7.13. Gráfico: curvas de absorción a presión atmosférica de las masillas vinílicas en base solvente: K60 y Mowital® B60HH.

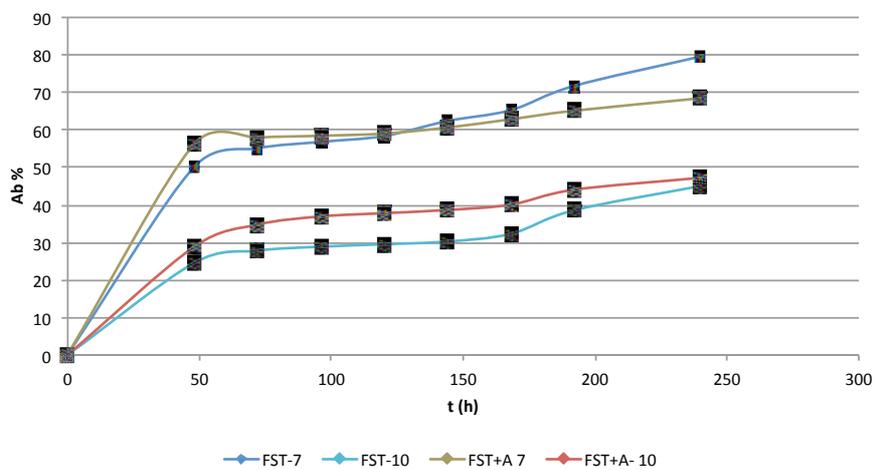


Imagen 7.14. Gráfico: curvas de absorción a presión atmosférica de las masillas a partir de fluorestanos Fluoline ST y Fluoline A.

7.2.2. Resultados después de los envejecimientos artificiales acelerados.

La capacidad de absorción (Ab) de las masillas después de los tratamientos de envejecimiento acelerado se ha visto modificada. Los gráficos correspondientes a las curvas de absorción a presión atmosférica se muestran en las imágenes 7.15 a 7.23.

Resultados de los estucos tradicionales, masillas comerciales y epoxídicas:

Como se observa en las curvas de absorción (imagen 7.15), se ha reducido la capacidad de absorción de las probetas de escayola Alamo 70(AL70 y AL70+AC), de Polyfilla® de interior (POL+AC) y Modoestuc® (MD) después de ambos envejecimientos. A excepción de la masilla Balsite® que ha incrementado ligeramente su capacidad de absorción; ni las masillas epoxídicas ni el estuco de cera han presentado variaciones.

- Masillas artesanales más empleadas en la restauración de material óseo y masillas alternativas desarrolladas en la segunda fase:

- Masillas acrílicas:

o Acril® -33:

Únicamente se han visto alteradas las masillas que llevan en su composición microesferas huecas de vidrio, se ha registrado un aumento de capacidad de absorción después de la radiación UV en AC-BN, mientras que AC-7 y AC-10 después de los envejecimientos se observa una progresión más lenta llegando a alcanzar los mismos niveles que las muestras patrón sin envejecer.

o Paraloid™ B-72:

Las masillas PB72-CC y PB72-MV han sufrido variaciones mínimas prácticamente inapreciables después de ambos envejecimientos simulados. Los cambios más significativos se han producido en “PB72-ARB” y en “PB72-MHV”, en la primera, la capacidad de absorción se ha visto reducida después del envejecimiento termohigrométrico y aumentada después de las 360 h radiación ultravioleta, en la segunda, se ha visto aumentada después de ambos envejecimientos.

Excepto la serie “7”, en la cual se puede observar un aumento considerable de capacidad de absorción llegando a alcanzar el 60% a las 240 h del ensayo después de ambos envejecimientos, las masillas PB72-BN y PB72-10 han mantenido un comportamiento similar antes y después de los envejecimientos, produciendo variaciones mínimas en el contenido de agua.

- Paraloid™ B-72 y B-44 (1:1):

Estas masillas son análogas en proporción de resina y carga empleada que las anteriores, con la diferencia en que se ha sustituido parte del Paraloid™ B-72 por Paraloid™ B-44. En este caso la serie más estable es “BN”, la capacidad de absorción se ha visto reducida después de las variaciones de humedad y temperatura en la serie “10”, y después de la radiación UV en la serie “7”.

- Elvacite® 2044

Estas masillas han sido las que menos variaciones han registrado en cuanto a la capacidad de absorción de agua.

- Vinílicas:

Tanto en las masillas vinílicas realizadas con K60 como en las de Mowital® B60HH, se ha obtenido un comportamiento común, en ambos casos se ha visto incrementada la capacidad de absorción de los materiales después de los E.A.A.⁶⁵ UV y reducida después del envejecimiento termohigrométrico, excepto en la serie 7 que se ha producido un aumento considerable después de ambos envejecimientos mucho más acusado en MW-7 que en K60 -7.

De la comparación del conjunto de resinas vinílicas se ha comprobado que la capacidad de absorción de las masillas elaboradas con piedra pómez se ha reducido después del envejecimiento termohigrométrico.

- Fluorestanos:

Después de los E.A.A. se han registrado resultados muy dispares en las cuatro tipologías ensayadas después de los E.A.A., no obteniendo patrones ni por el tipo de carga empleada ni por la resina (imagen 7.23). No obstante, las masillas que menos han variado su capacidad de absorción han sido las masillas reforzadas con Fluoline A, en primer lugar FST+A-10, seguida de FST+A-7.

⁶⁵ E.A.A.: Envejecimiento artificial acelerado

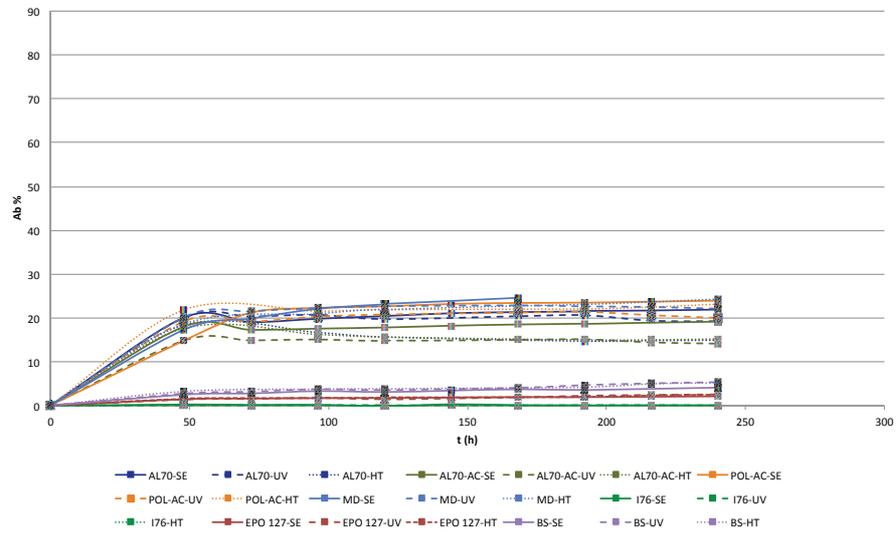


Imagen 7.15. Gráfico: curvas de absorción de las probetas de escayola (AL70, AL70+AC), estuco de cera I76, estucos comerciales Polyfilla® interior (POL+AC33) y Modoestuc® (MD) y masillas epoxídicas: EPO 127 y Balsite® (BS) antes y después de los envejecimientos UV y HT.

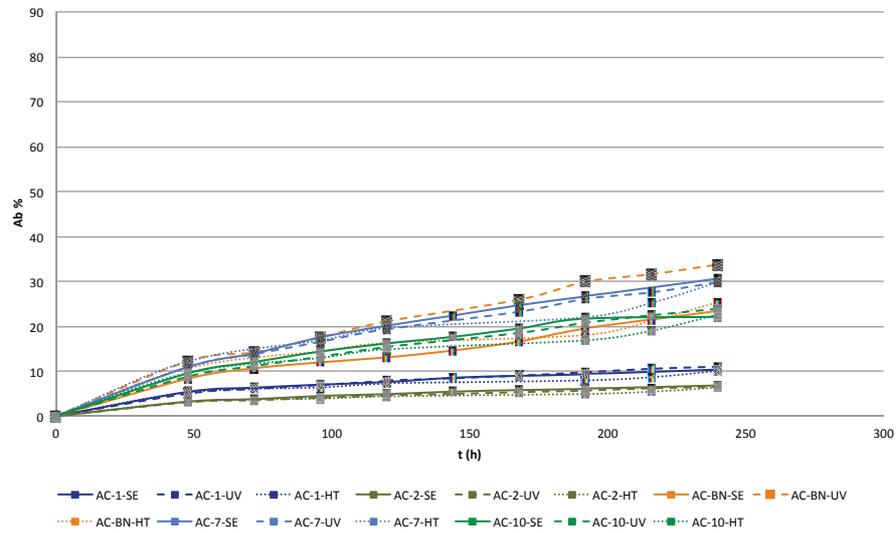


Imagen 7.16. Gráfico: curvas de absorción de agua a presión atmosférica de las masillas acrílicas con Acril® 33 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

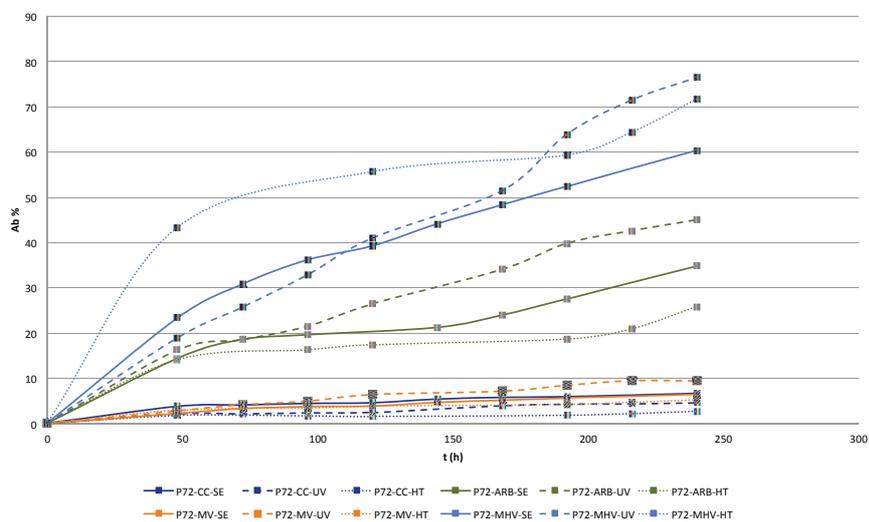


Imagen 7.17. Gráfico: curvas de absorción de agua a presión atmosférica de las masillas empeladas en la restauración de material óseo acrílicas de Paraloid™ B-72 “PB72-CC, PB72-AB, PB72-MV y PB72-MHV” antes y después de los envejecimientos UV y HT.

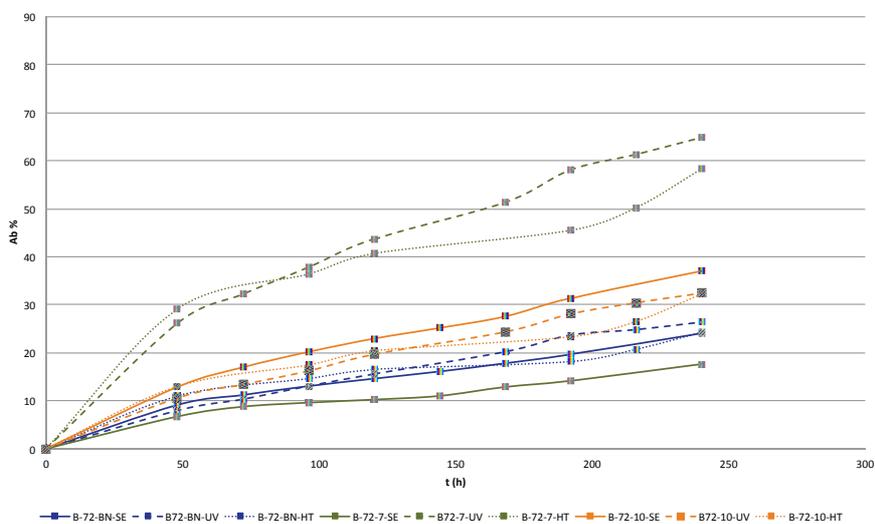


Imagen 7.18. Gráfico: curvas de absorción de agua por presión atmosférica de las masillas acrílicas con Paraloid™ B-72: PB72-BN, PB72-7 y PB72-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

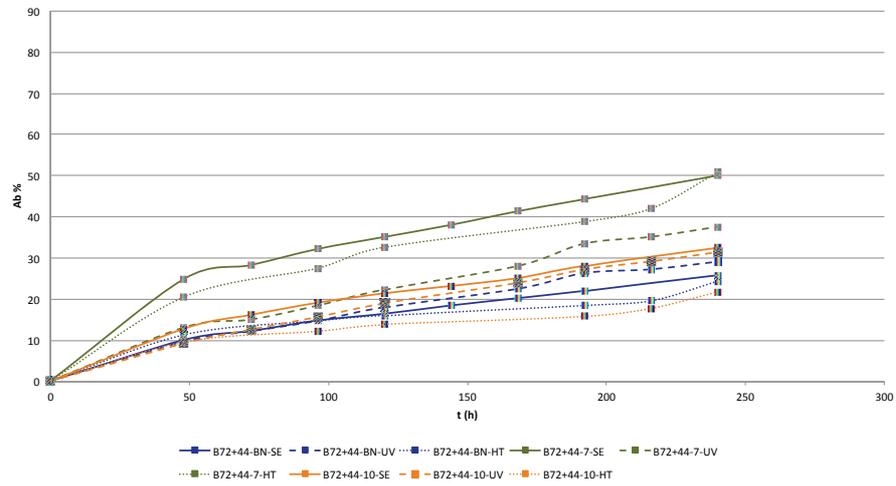


Imagen 7.19. Gráfico: curvas de absorción de agua por presión atmosférica de las masillas acrílicas con Paraloid™ B-72+44: PB72+44-BN, PB72+44-7 y PB72+44-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

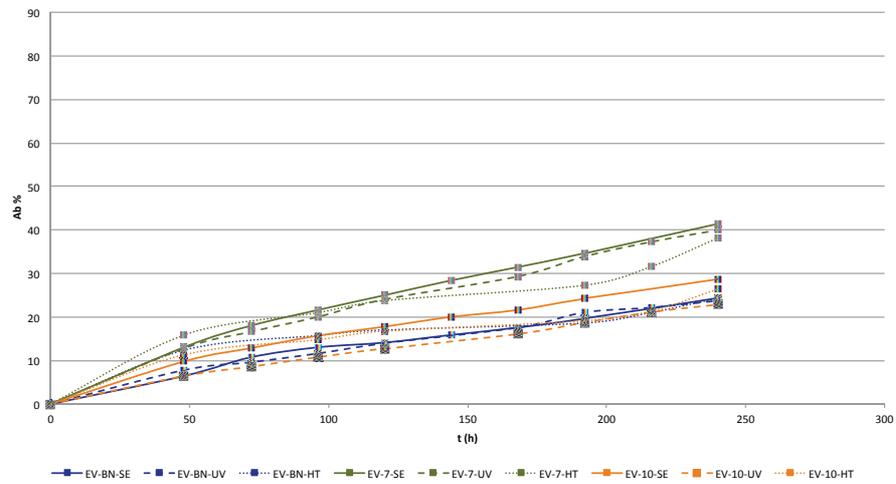


Imagen 7.20. Gráfico: curvas de absorción de agua por presión atmosférica de las masillas acrílicas con Elvacite® 2044: EV-BN, EV-7 y EV-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

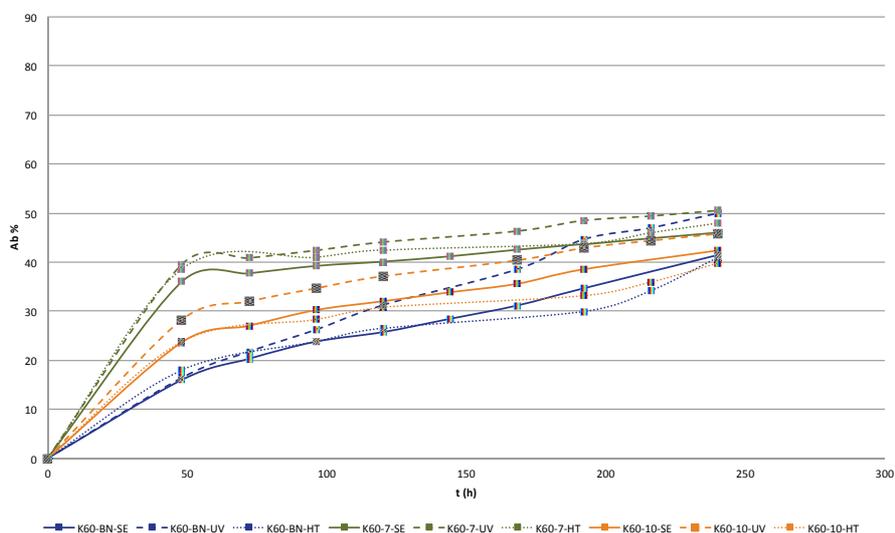


Imagen 7.21. Gráfico: curvas de absorción de agua por presión atmosférica de las masillas vinílicas con K60: K60-BN, K60-7 y K60-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

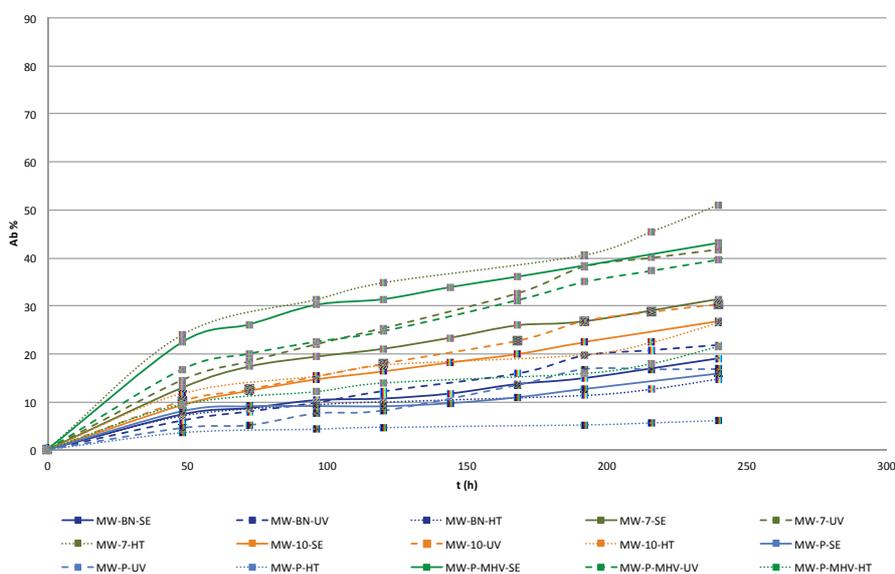


Imagen 7.22. Gráfico: curvas de absorción de agua por presión atmosférica del conjunto de las masillas vinílicas con Mowital® B60HH antes y después de los envejecimientos UV y HT.

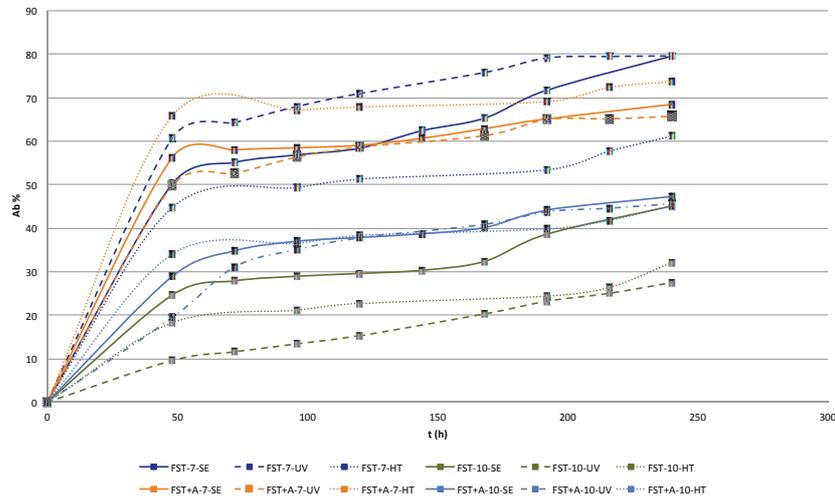


Imagen 7.23. Gráfico: curvas de absorción de agua por presión atmosférica de las masillas a base de fluorestanos: series FST y FST+A -7 y FST-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

7.3. Absorción de agua por capilaridad.

Mediante este ensayo se pretende comprobar si los estucos y masillas empleados en la restauración y desarrollados en la presente tesis permiten el paso de agua a través de la estructura capilar. Para su realización, el procedimiento se ha llevado a cabo según la norma UNE-EN 15801 (CEN, 2010), realizando modificaciones en el método de secado.

El secado y acondicionamiento se ha realizado a temperatura ambiente hasta masa constante (mo) con una diferencia de masa inferior al 0,1% en dos pesadas consecutivas en un desecador de vidrio con gel de sílice, en lugar de estufa a 60 ± 5 °C, para no alterar las propiedades de las resinas orgánicas empleadas como aglutinante y por la sensibilidad de los estucos de cera.

De cada tipología de masillas se han ensayado 9 probetas de 20 x 20 x 20 mm aprox., 3 de ellas sin envejecer, 3 sometidas a 360 h de radiación UV y 3 después del envejecimiento termohigrométrico.

Las probetas se han introducido en una cubeta con un lecho permeable de agua corriente; dentro de las primeras 24 h se han realizado pesadas consecutivas a los 15, 30, 60 minutos, 3, 6, 12 y 24 h, la masa saturada (mi) se ha continuado registrando cada 24 h hasta saturación completa, frenando el ensayo transcurridos los 10 días al no producirse la saturación.

El coeficiente de absorción de agua por capilaridad (AC) es la pendiente de la parte lineal de la curva obtenida representando la variación de masa por unidad de superficie (Q_i) en función de la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$).

La cantidad de agua absorbida de la probeta por unidad de superficie Q_i (g/cm^2) en el tiempo (s) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$Q_i = \frac{m_i - m_o}{A} \quad \text{Ecuación 7.3}$$

Dónde:

Q_i : absorción de agua a presión atmosférica expresado en % (contenido de humedad de saturación).

m_o : masa de la probeta en seco (g).

m_i : masa de la probeta en el tiempo t_i (g).

A : superficie de la probeta en contacto con el agua cm^2 .



Imagen 7.24. Ensayo de absorción por capilaridad

7.3.1. Resultados.

Los resultados obtenidos se han expresado en forma de curvas de absorción capilar representando el incremento de peso por superficie en función de la raíz cuadrada del tiempo.

Resultados masillas experimentales primera fase

En las curvas de absorción capilar representadas en el gráfico de la imagen 7.25, se muestran los resultados obtenidos de las masillas elaboradas con la resina Paraloid™ B-72 al 20 y al 25% p/v y los estucos de escayola y cera. Como se puede ver, los comportamientos son diferentes debido a que la fuerza de succión depende de la naturaleza de la superficie y del diámetro de poro.

Los estucos compuestos con microesferas huecas de vidrio han mostrado una absorción progresiva y lineal con poca diferencia entre ellos, independientemente de la carga o la concentración de la resina empleada en su formulación, revelando poca capacidad de penetrabilidad de agua.

Los estucos tradicionales a base de Alamo 70 (AL-70) son bastante higroscópicos e indican una alta velocidad de succión de agua en los primeros momentos del ensayo con pequeñas variaciones hasta llegar a la saturación del material. En cambio las probetas de cera I76 al ser un material impermeable, no han registrado variaciones de masa durante el ensayo.

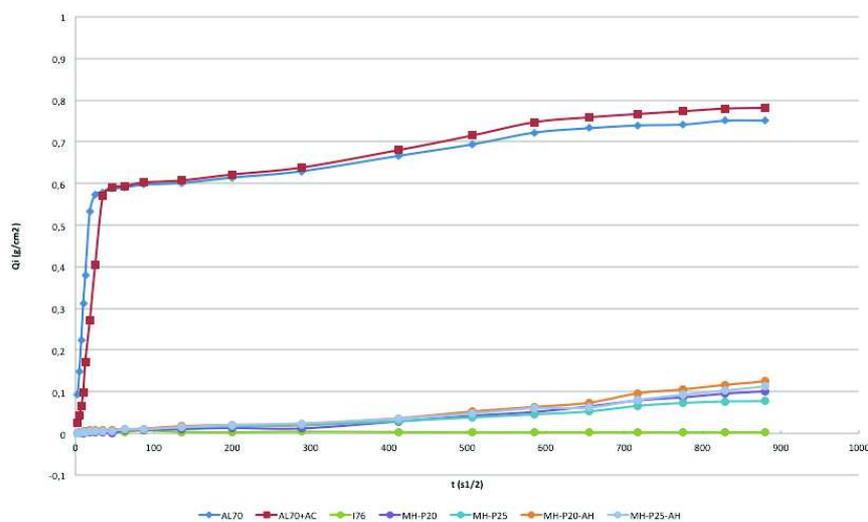


Imagen 7.25. Gráfico: curvas de absorción de las probetas de escayola (AL70, AL70+AC), cera (I76) y masillas alternativas de la primera fase (MH-P20, MH-P25, MH-P20-AH, MH-P25-AH).

Resultados masillas segunda fase

- *Estucos tradicionales de escayola y de cera, masillas comerciales y epoxídicas:*

Los estucos tradicionales a base de Alamo 70 son bastante higroscópicos e indican una alta velocidad de succión de agua en los primeros momentos del ensayo con pequeñas variaciones hasta llegar a la saturación, manteniendo el mismo comportamiento que los resultados obtenidos en las probetas similares ensayadas en la primera fase del estudio, a diferencia de que sí que se ha observado una menor capacidad de absorción en las probetas que contienen Acril[®] 33, AL70+AC respecto a AL70; Tanto la Polyfilla[®] de interior (POL+AC) como el Modoestuc[®] (MD) han revelado una capacidad de absorción similar a las escayola reforzada con Acril[®] 33 al 15% v/v (AL70+AC).

En este caso el estuco de cera tampoco ha presentado variaciones en el coeficiente de absorción por capilaridad (Q_i) durante el ensayo, ratificando una gran hidrorrepelencia al agua.

Las masillas epoxídicas también han mostrado bastante hidrorrepelencia al agua, en comparación se observa una mínima absorción un poco más acentuada en la masilla Blasite[®] que en EPO 127.

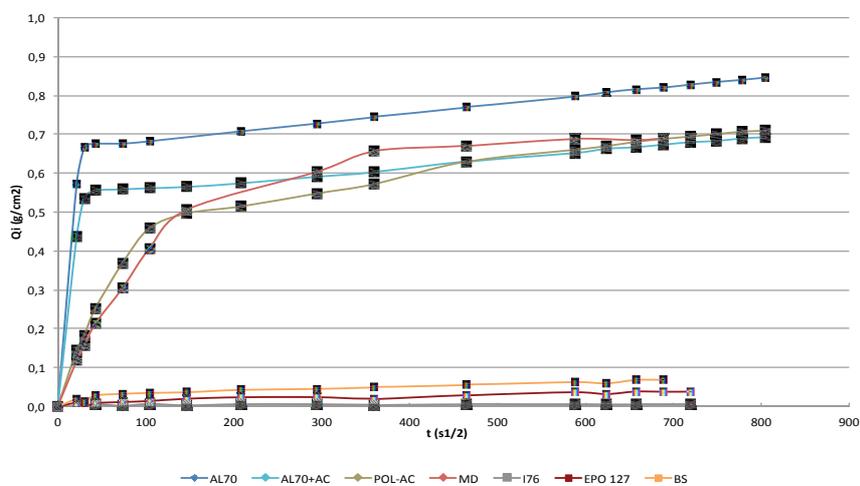


Imagen 7.26. Gráfico: curvas de absorción de las probetas de escayola (AL70, AL70+AC), masillas comerciales: Polyfilla[®] Interior (POL-AC) y Modoestuc[®] (MD), y masillas epoxídicas EPO 127 y Balsite[®] (BS).

- Masillas artesanales más empleadas en la restauración de material óseo:

Todas las masillas han obtenido un comportamiento lineal. Tras la comparación de los resultados obtenidos tanto en las masillas acrílicas de Paraloid™ B-72 “PB72-MV y PB72-MHV”, y las masillas vinílicas de Mowital® B60HH “MW-PP y MW-PP-MH”, se ha observado que las masillas en las que se ha empleado microesferas huecas de vidrio presentan una mayor capacidad de absorción, como se puede observar en el gráfico de la imagen 7.27. Del resto de masillas acrílicas, destacar que las elaboradas con Paraloid™ B-72, excepto “PB-72-AB”, han presentado mínimas variaciones en la capacidad de absorción, seguido de las masillas acrílicas en emulsión acuosa a partir de Acril® 33 “AC-1 y AC-2”.

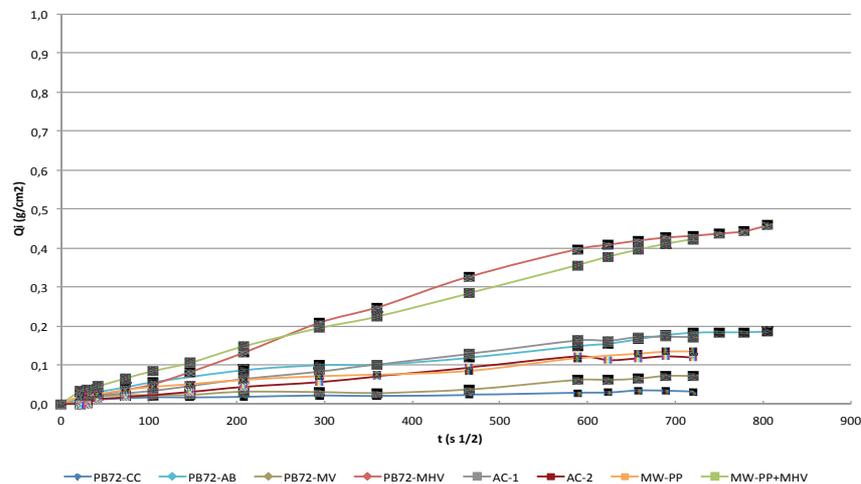


Imagen 7.27. Gráfico: curvas de absorción de las masillas acrílicas y vinílicas más empleadas para la reintegración de material óseo.

- Masillas alternativas desarrolladas en la segunda fase del estudio:

Los resultados se han interpretado en función de la carga y de la resina empleada en su composición. En función de la carga empleada se han obtenido los siguientes resultados:

- Bonestuc (hebodur y microesferas huecas de vidrio):
Dentro del grupo de las masillas elaboradas con hebodur, los picos se han registrado en las masillas vinílicas, las masillas realizadas con K60 son las que han presentado una mayor capacidad de absorción y las de Mowital® B60HH las más hidrofóbicas.

Las masillas acrílicas realizadas con Elvacite® 2044 y Paraloid™ B-72 y Paraloid™ B-44 han mostrado comportamientos similares, viendo un aumento en “P72+44” a los 8 días d ensayo.

- N° 7 (caolín y microesferas huecas de vidrio):
Las masillas compuestas con fluorestanos son las que tienen una mayor capacidad de absorción, siendo más acentuada en FST+A que ST.

Aunque al inicio del ensayo tanto las masillas acrílicas como las vinílicas mantienen un comportamiento similar, con pequeñas diferencias en la capacidad de absorción, las masillas vinílicas (K60 y MW) succionan menos cantidad de agua que las acrílicas.

Del conjunto de las masillas acrílicas testadas destacar que las realizadas con Paraloid™ B-72 y Paraloid™ B72+44 han presentado la misma capacidad de absorción.

- N° 10 (caolín, talco, carbonato cálcico y microesferas huecas de vidrio):
La masilla aglutinada con Paraloid™ B-72 prácticamente ha presentado valores mínimos de absorción, mientras que las elaboradas con Paraloid™ B-72+44 y Elvacite® 2044 han mantenido comportamientos similares entre ellos.

Las masillas con un coeficiente de absorción más alto han sido las elaboradas con resinas vinílicas y fluorestanos, registrando una mayor absorción en FST+A que ST, y en K60 que en MW.

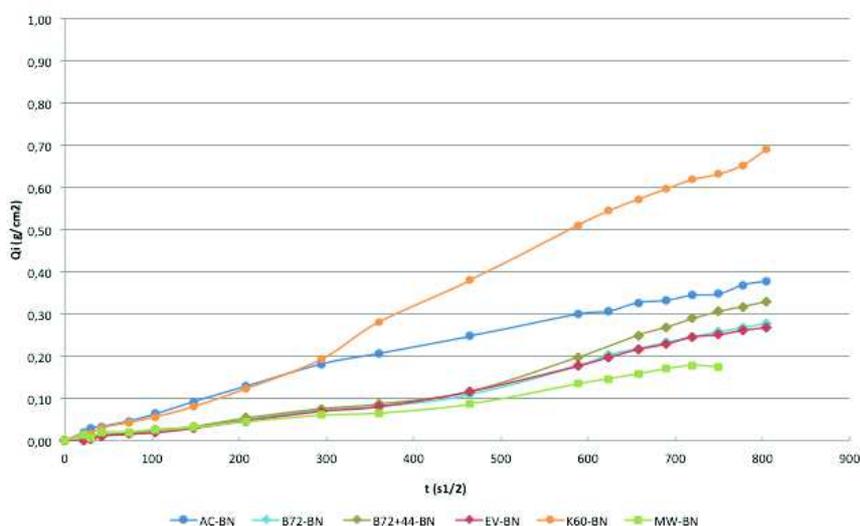


Imagen 7.28. Gráfico: curvas de absorción de todas las tipologías de masillas realizadas con Hebodur (-BN).

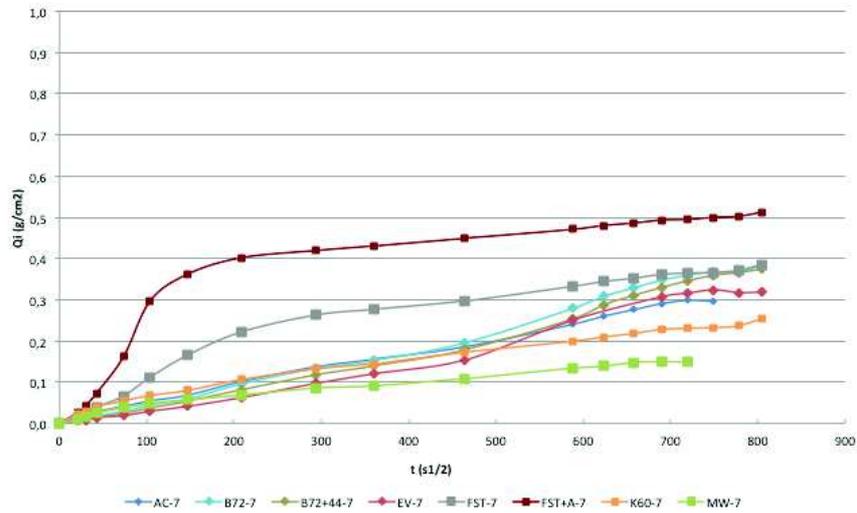


Imagen 7.29. Gráfico: curvas de absorción de todas las tipologías de masillas realizadas con Caolín (-7).

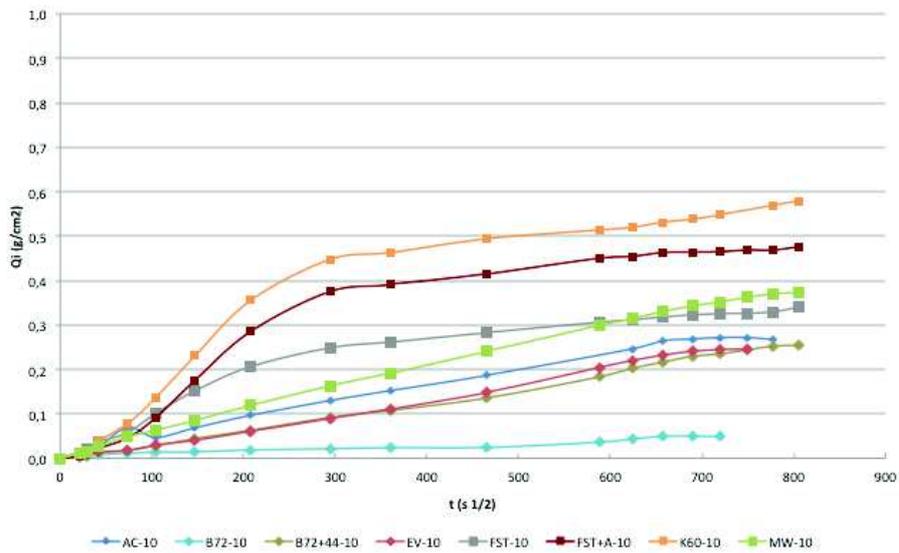


Imagen 7.30. Gráfico: curvas de absorción de todas las tipologías de masillas realizadas con Caolín, Talco y Carbonato cálcico (-10).

En función de la resina empleada se han obtenido los siguientes resultados:

- Masillas acrílicas:
 - Emulsión acuosa: Acril[®] 33:
Como se ha mencionado en el ensayo anterior, la incorporación de microesferas huecas de vidrio en las masillas ha influenciado en su capacidad de absorción. En la imagen 7.31, donde se representan las curvas de absorción de las masillas, se ve diferenciado el comportamiento, las masillas que menos han absorbido por succión han sido AC-1 y AC-2. La serie de probetas elaboradas con hebodur (BN) absorben más que las series 7 y 10, presentando ambas una capacidad de succión similar.
 - Base solvente: Paraloid[™] B-72, Paraloid[™] B-72+44 y Elvacite[®] 2044:
La velocidad y capacidad de absorción capilar de las masillas se ha mantenido entre 0,2 y 0,4 g/cm² excepto PB72-10. De mayor a menor capacidad de absorción se ha obtenido la siguiente clasificación: PB72-7, PB72+44-7 y EV-7; PB72+44-BN; PB72-BN, EV-BN, PB72+44-10 y EV-10, observándose una correlación en función de la carga empleada.
- Masillas vinílicas:
 - K60:
El conjunto de masillas elaboradas con K60 han revelado comportamientos muy diferentes, mientras que K60-10 presenta una mayor velocidad de absorción durante las primeras 24 h del ensayo manteniéndose estable durante el resto de los ensayos con pequeños incrementos en la capacidad de absorción, tanto K60-BN como K60-7 mantienen una velocidad de absorción más lineal, presentando una mayor capacidad de absorción la masilla elaborada con herbodur (K60-BN) en comparación con la elaborada con caolín (K60-7).
 - Mowital[®] B60HH:
Las masillas elaboradas con Mowital[®] B60HH han mostrado una menor capacidad de absorción por succión que las elaboradas con K60, produciéndose un mayor incremento en la serie nº 10.
- Masillas a partir de Fluorestanos:
La incorporación de Fluoline A al Fluoline ST ha influenciado en el aumento del coeficiente de absorción; la masillas nº 7 ligeramente presentan un mayor coeficiente que la nº 10.

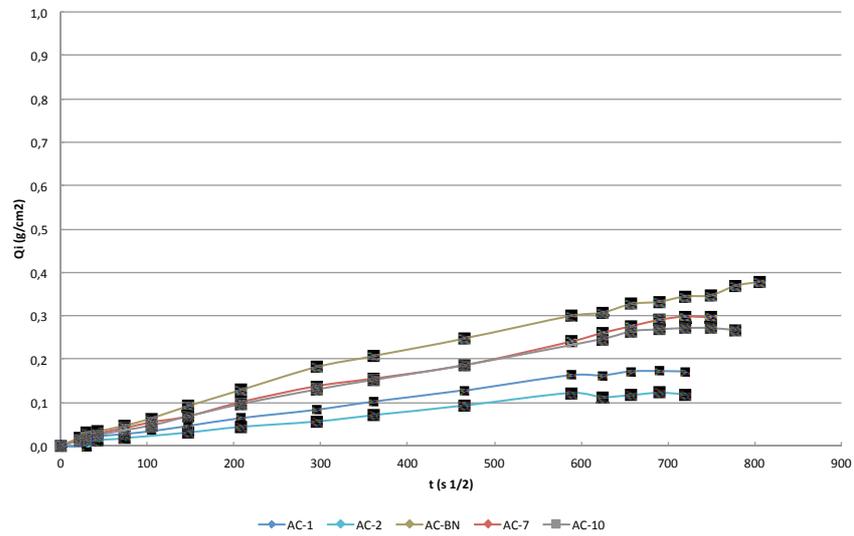


Imagen 7.31. Gráfico: curvas de absorción de las masillas acrílicas de Acril® 33.

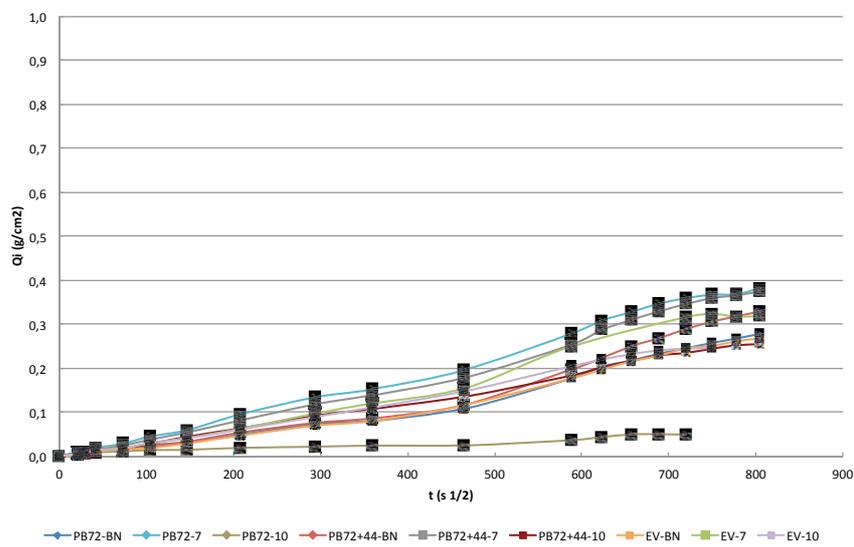


Imagen 7.32. Gráfico: curvas de absorción de las masillas acrílicas en base solvente: Paraloid™ B-72, Paraloid™ B-72+44 y Elvacite® 2044.

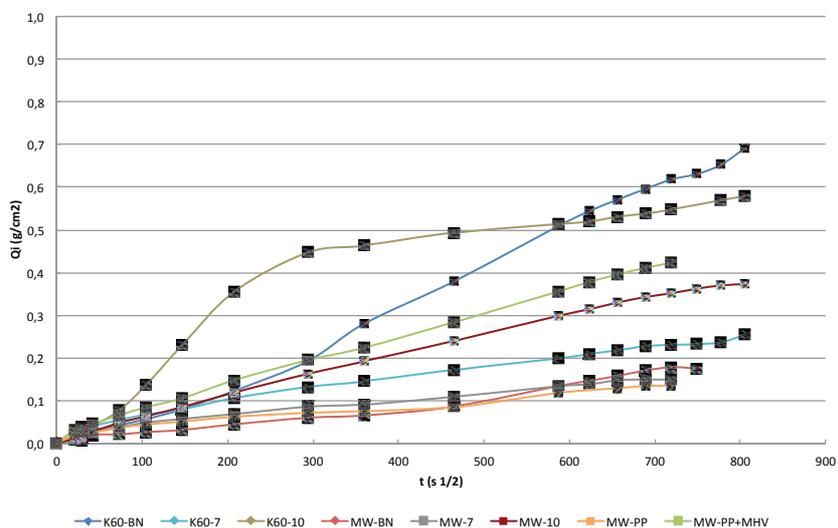


Imagen 7.33. Gráfico: curvas de absorción de las masillas vinílicas en base solvente: K60 y Mowital® B60HH.

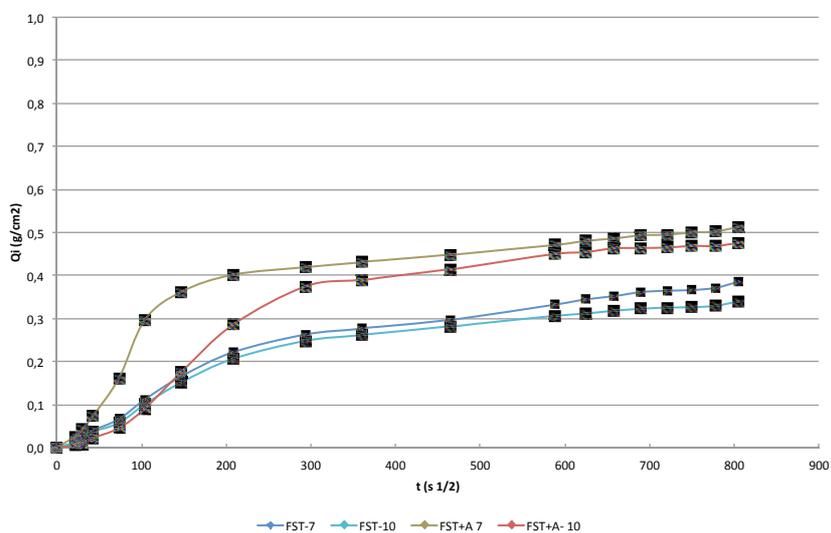


Imagen 7.34. Gráfico: curvas de absorción de las masillas a partir de fluorestanos Fluoline ST y Fluoline A.

7.3.2. Resultados después de los envejecimientos artificiales acelerados.

Se han observado modificaciones en los valores del coeficiente de absorción (Q_i) de las probetas sometidas a los diferentes envejecimientos artificiales acelerados en comparación con las probetas patrón sin envejecer, como se muestra en las curvas de absorción representados en los gráficos de las imágenes 7.35. a 7.60.

Escayolas, masillas comerciales y estuco de cera:

Como se muestra en las curvas de absorción (imagen 7.35), las muestras de escayola (AL70 y AL70+AC) han reducido su capacidad de absorción después de los envejecimientos simulados, estos estucos son bastante higroscópicos e indican una alta velocidad de succión de agua en los primeros momentos del ensayo, tanto antes como después de los E.A.A⁶⁶. con pequeñas variaciones hasta llegar a la saturación. Estas variaciones han sido mucho menos significativas en las masillas Polyfilla[®] de interior (POL+AC) y Modoestuc[®] (MD) (imagen 7.36), ya que no han sufrido variaciones importantes teniendo en cuenta la desviación estándar de los registros, en todos los casos se ha producido una primera absorción muy rápida en las primeras 24h que va aumentando progresivamente hasta lograr el equilibrio.

Tanto las resinas epoxídicas como el estuco de cera después de los E.A.A. no han presentado variaciones en el coeficiente de absorción por capilaridad (Q_i) en los diferentes tiempos durante el ensayo (imagen 7.37).

Masillas acrílicas:

- Acril[®] 33:
Las masillas acrílicas A1 y A2 no han revelado variaciones importantes en la capacidad de absorción (imagen 7.37) en comparación con las masillas en las que se ha incorporado microesferas huecas de vidrio AC-BN, AC-7 y AC-10) (imágenes 7.38 a 7.40). En las tres tipologías se ha visto reducida la capacidad de absorción después de las 360 h de radiación UV, mientras que se ha incrementado ligeramente en AC-BN y AC-10.
- Paraloid[™] B-72:
Después de los dos envejecimientos simulados todas las masillas elaboradas con Paraloid[™] B-72 han visto modificadas la capacidad de absorción por capilaridad, generalmente se ha producido un aumento tanto en la capacidad como en la velocidad de succión. La masilla más estable de las recopiladas de las referencias bibliográficas (PB72-CC, PB72-AB, PB72-MV y PB72-MHV) ha sido la elaborada con carbonato cálcico (PB72-CC), seguida de la compuesta por microesferas de vidrio (PB72-MV) (imagen 7.41). En lo

⁶⁶ E.A.A.: Envejecimiento artificial acelerado

referente a las masillas experimentales (PB72-BN, PB72-7 y PB72-10), PB72-BN es la que menos variaciones ha experimentado, no obstante se ha visto reducida su capacidad de absorción después de la radiación UV (imagen 7.42).

- ParaloidTM B-72 y B-44 (1:1):
La incorporación de ParaloidTM B-44 en ParaloidTM B-72 ha proporcionado una mayor estabilidad a las masillas, ya que su capacidad de absorción ha variado menos que las elaboradas con ParaloidTM B-72, análogas en proporción de resina y carga empleada, a excepción de la masilla PB72+44-10 que ha manifestado mayor capacidad de succión de agua después del envejecimiento de humedad y temperatura.
- Elvacite[®] 2044:
En comparación con las masillas anteriores, la receta nº10 ha mantenido buenos resultados, similares a las masillas “-BN”. Por lo que en este caso las mayores variaciones en la capacidad de absorción, respecto a la masilla patrón sin envejecer, se han registrado en las probetas de EV-7. No obstante, después del envejecimiento termohigrométrico, en todas las masillas de la serie Elvacite[®] 2044 se ha visto incrementada la capacidad de absorción.

Vinilicas:

- K60:
Las masillas elaboradas con K60 han presentado comportamientos muy diferentes entre ellas, nuevamente en la serie -10 no se ha registrado variaciones significantes, mientras que en la masilla K60-7 se ha producido un gran incremento de absorción después de ambos envejecimientos, más pronunciado después de los ciclos de humedad y temperatura.
- Mowital[®] B60HH:
Estas masillas, en comparación con las masillas elaboradas con K60, presentan menor capacidad de absorción de agua por capilaridad. Los datos registrados han evidenciado un incremento en la capacidad de absorción después de los envejecimientos artificiales acelerados muy pronunciados MW-10 (imagen 7.57) y en las masillas elaboradas con piedra pómez (MW-PP y MW-PP+MHV) (imagen 7.58).

Fluorestanos:

- Fluoline ST y Fluoline ST + Fluoline A:
En las cuatro tipologías ensayadas se ha observado que los E.A.A. han modificado la capacidad de absorción capilar de las masillas, obteniendo grandes diferencias dependiendo de las cargas o resinas empleadas. Se ha registrado una mayor absorción después de los envejecimientos en todas las masillas de la serie ST (Fluoline ST), excepto después de la radiación UV en

ST-10, siendo más relevantes en la serie -7 que en la -10 (imagen 7.59). estos cambios se han visto reducidos en las masillas en las que se ha incorporado Fluoline A al Fluoline ST (imagen 7.60).

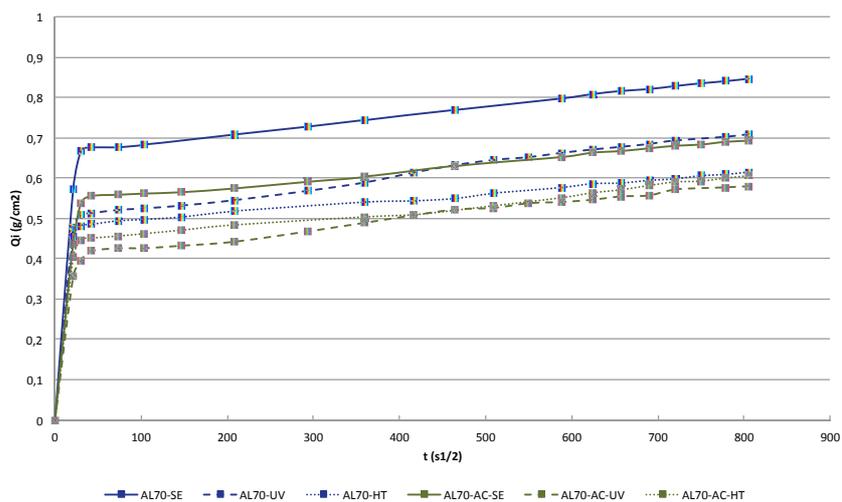


Imagen 7.35. Gráfico: curvas de absorción de las probetas de escayola (AL70, AL70+AC) antes y después de los envejecimientos UV y HT.

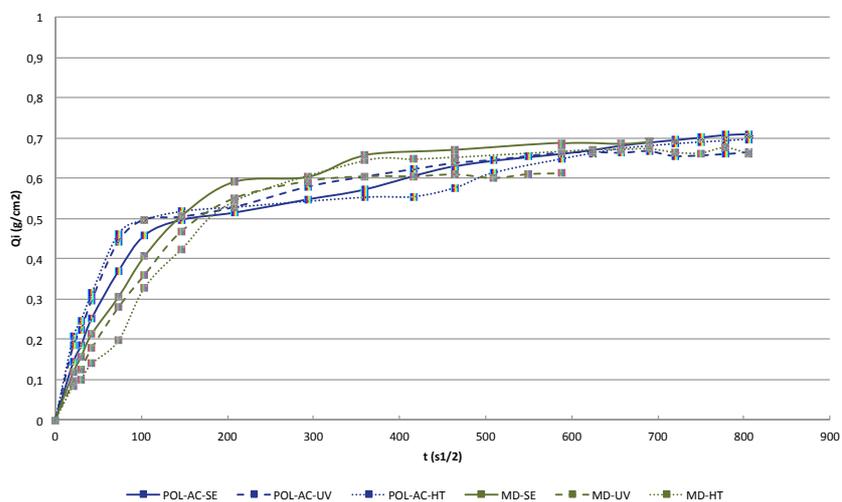


Imagen 7.36. Gráfico: curvas de absorción de las probetas comerciales Polyfilla® para interior (POL+AC33) y Modoestuc® (MD) antes y después de los envejecimientos UV y HT.

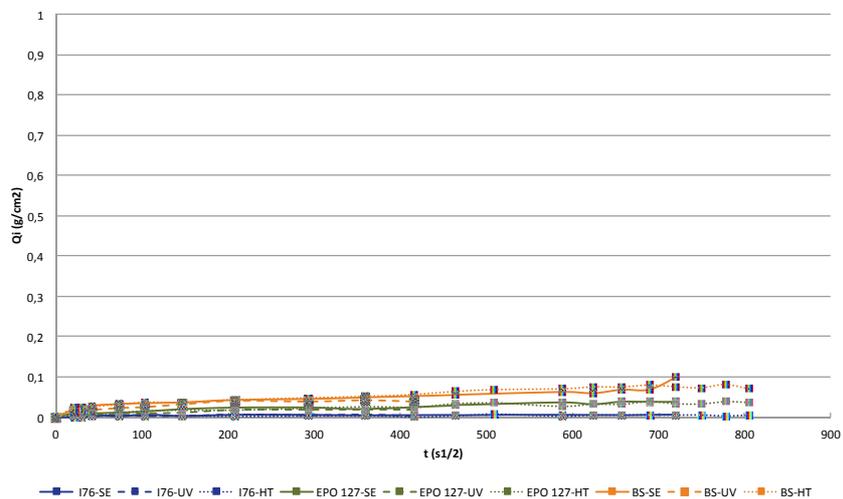


Imagen 7.37. Gráfico: curvas de absorción de las probetas comerciales epoxídicas: EPO 127 y Balsite[®] (BS), y estuco de cera I76 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

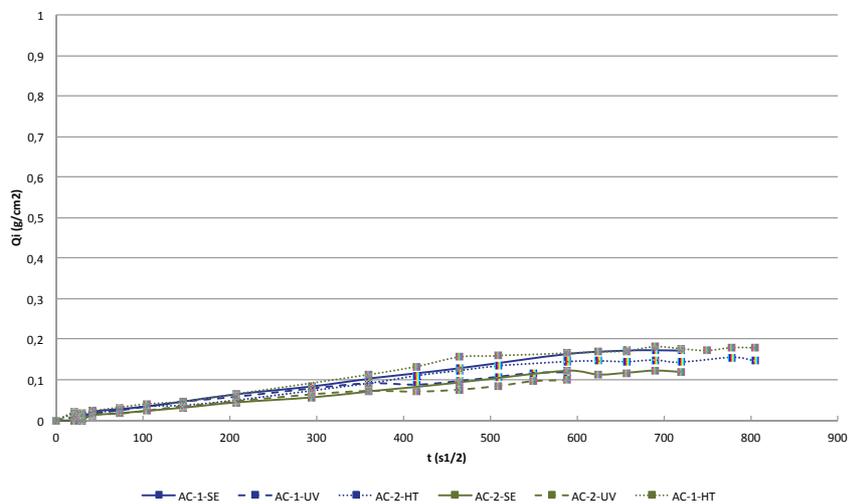


Imagen 7.38. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Acril[®] 33: AC1 y AC2 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

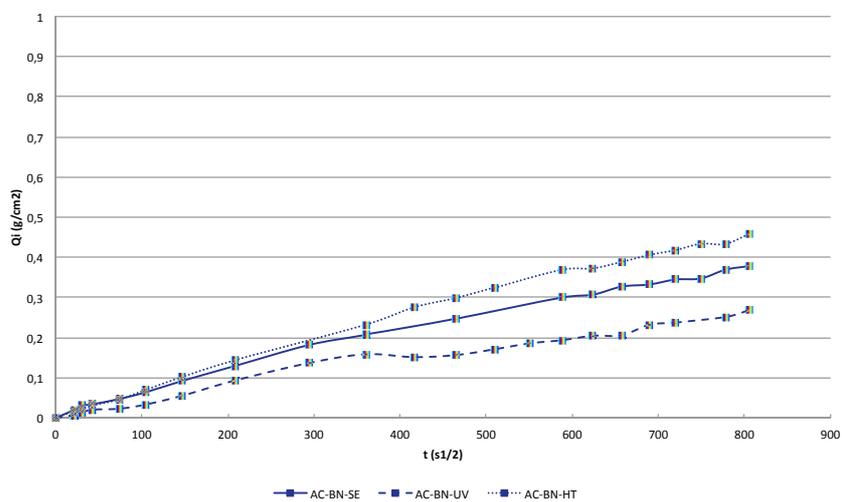


Imagen 7.39. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Acril® 33: AC-BN antes y después de los envejecimientos UV y HT.

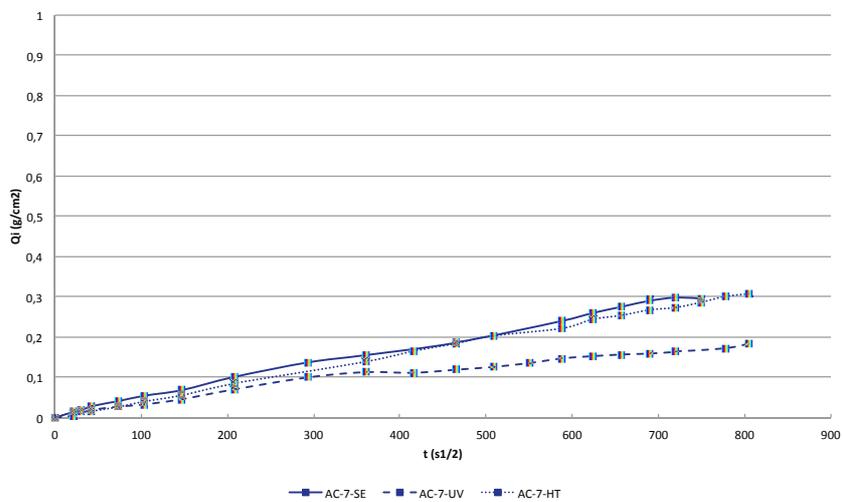


Imagen 7.40. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Acril® 33: AC-7 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

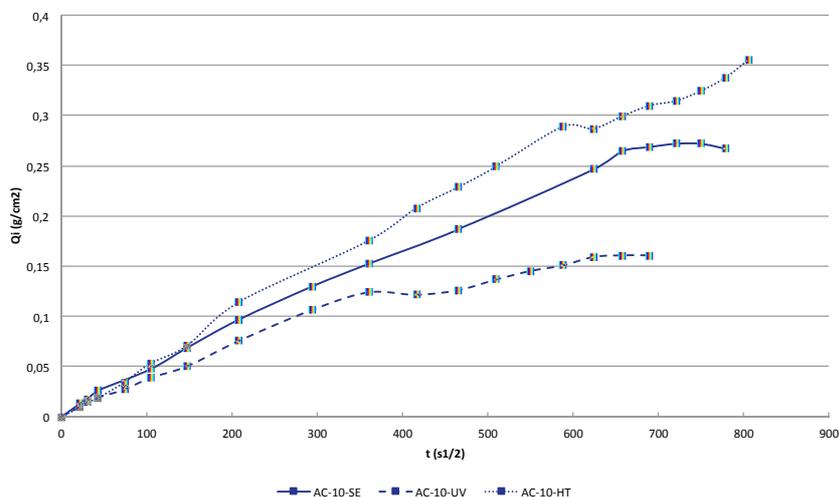


Imagen 7.41. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Acril® 33: AC-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

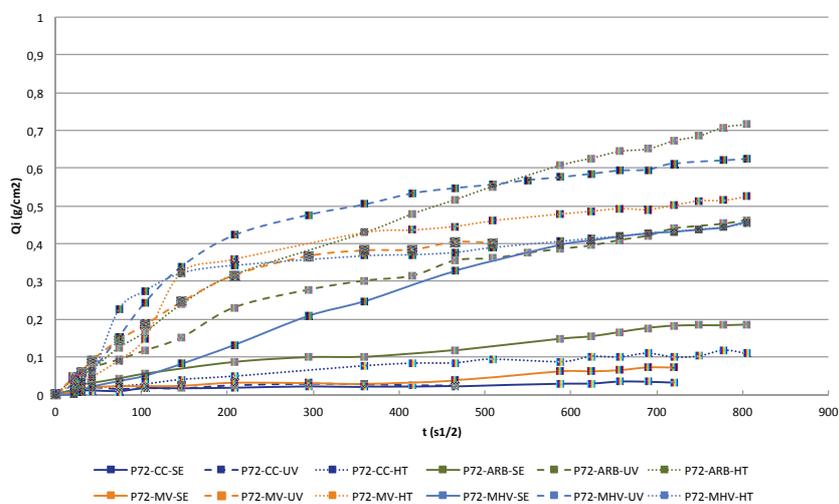


Imagen 7.42. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Paraloid™ B-72: PB72-CC, PB72-AB, PB72-MV y PB72-MHV antes y después de los envejecimientos UV y HT.

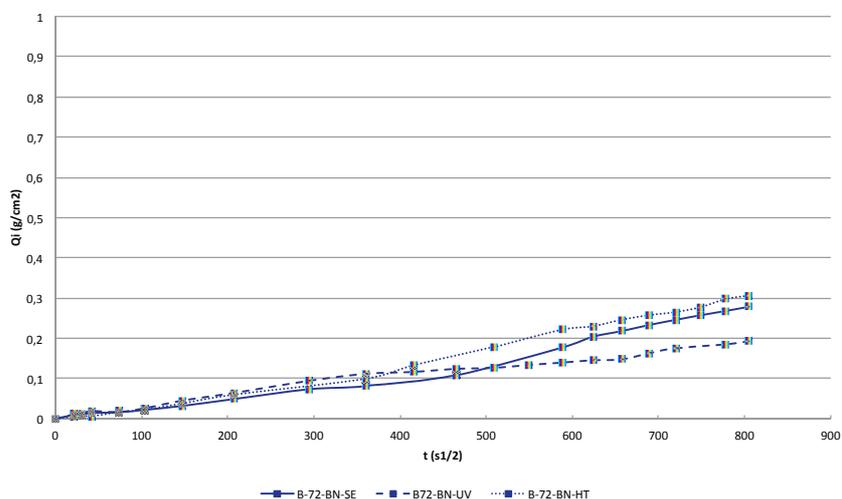


Imagen 7.43. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Paraloid™ B-72: PB72-BN antes y después de los envejecimientos UV y HT.

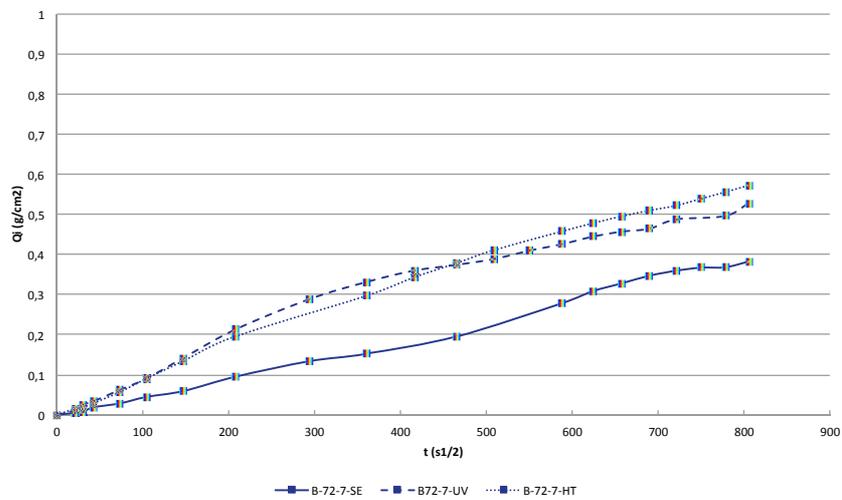


Imagen 7.44. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Paraloid™ B-72: PB72-7 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

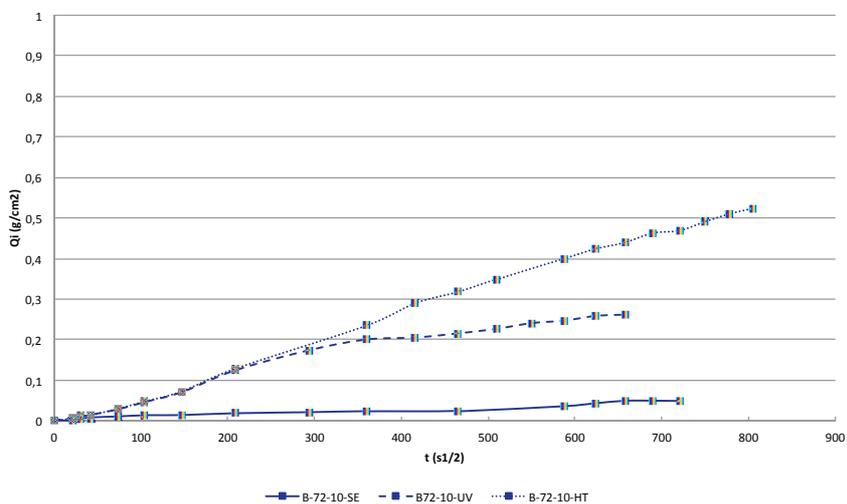


Imagen 7.45. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Paraloid™ B-72: PB72-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

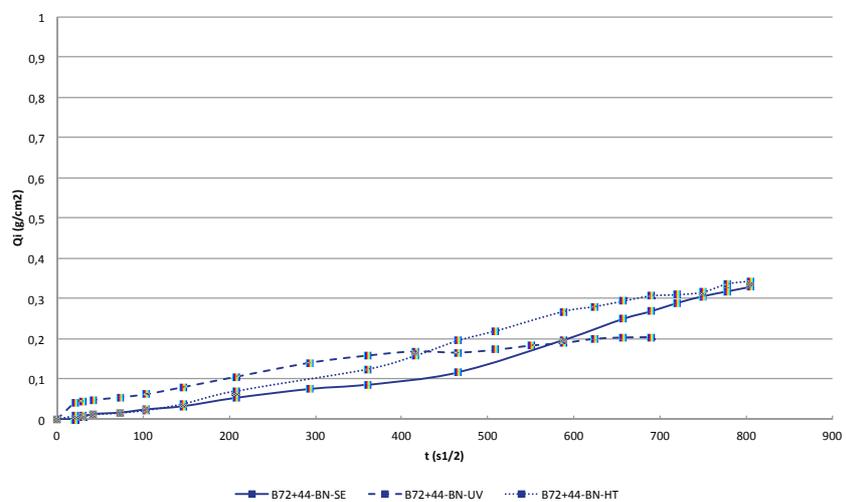


Imagen 7.46. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Paraloid™ B-72+44: PB72+44-BN antes y después de los envejecimientos UV y HT.

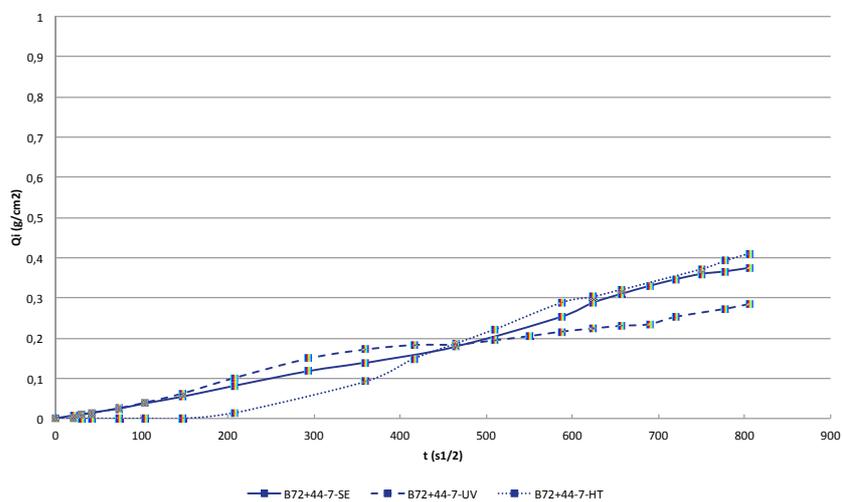


Imagen 7.47. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Paraloid™ B-72+44: PB72+44-7 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

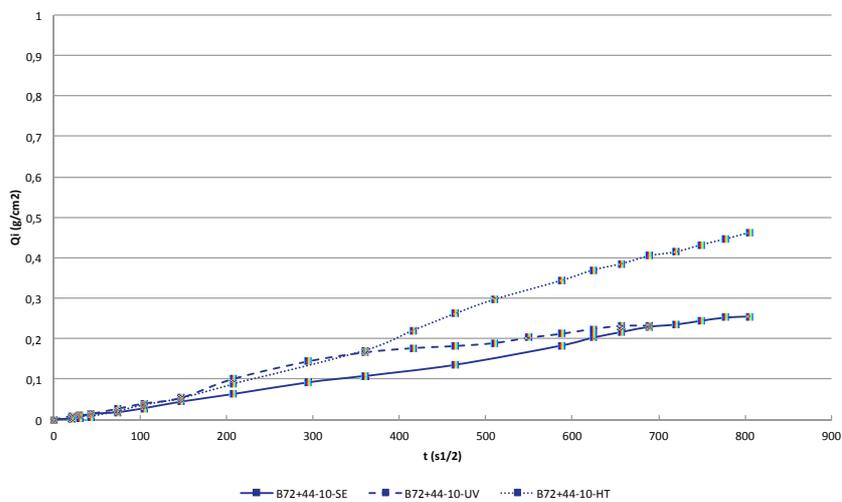


Imagen 7.48. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Paraloid™ B-72+44: PB72+44-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

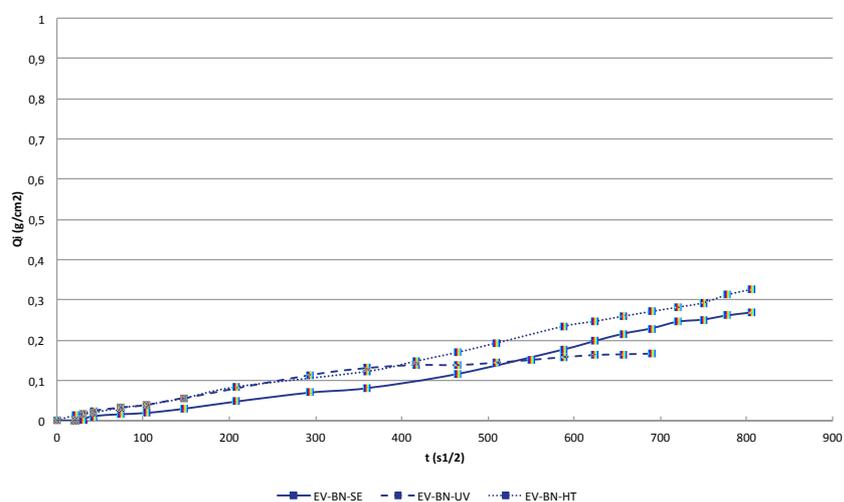


Imagen 7.49. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Elvacite® 2044: EV-BN antes y después de los envejecimientos UV y HT.

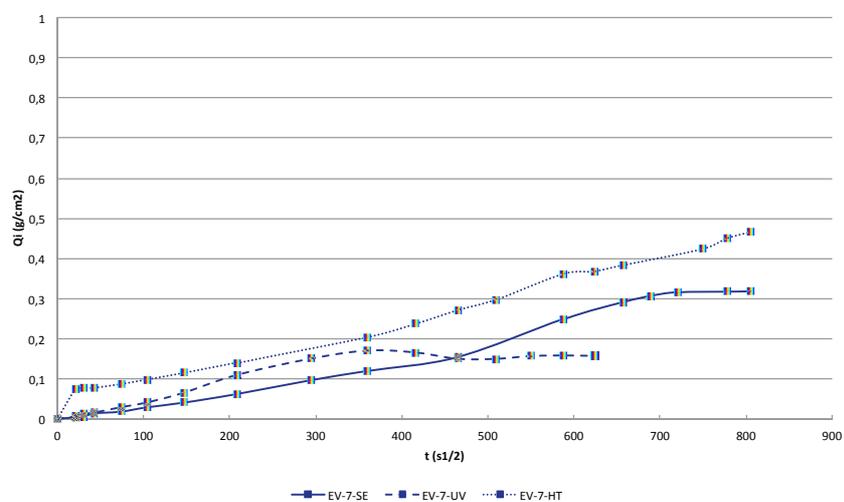


Imagen 7.50. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Elvacite® 2044: EV-7 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

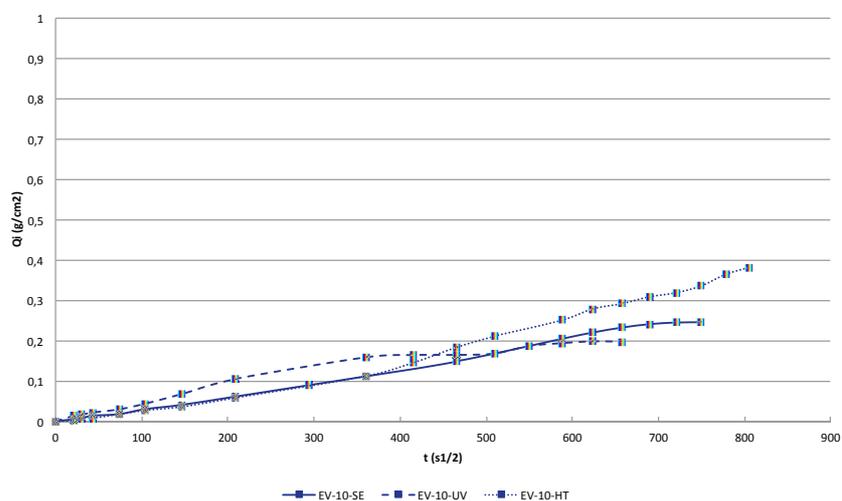


Imagen 7.51. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas acrílicas con Elvacite® 2044: EV-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

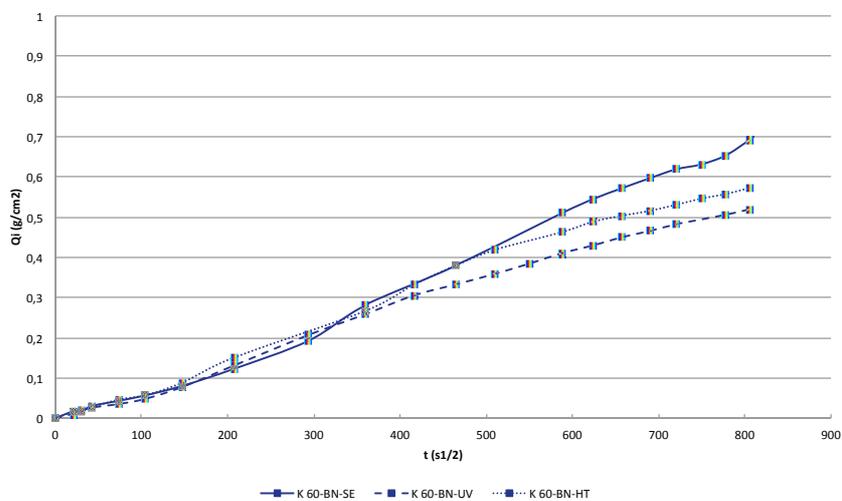


Imagen 7.52. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas vinílicas con K60: K60-BN antes y después de los envejecimientos UV y HT.

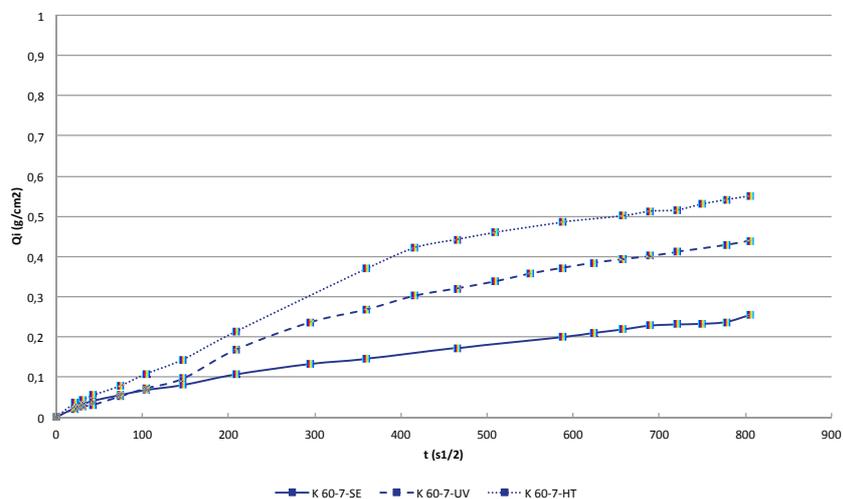


Imagen 7.53. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas vinílicas con K60: K60-7 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

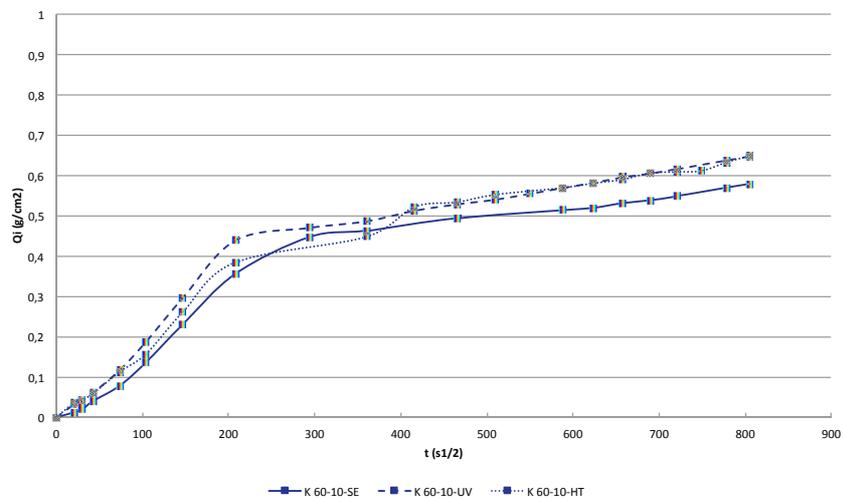


Imagen 7.54. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas vinílicas con K60: K60-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

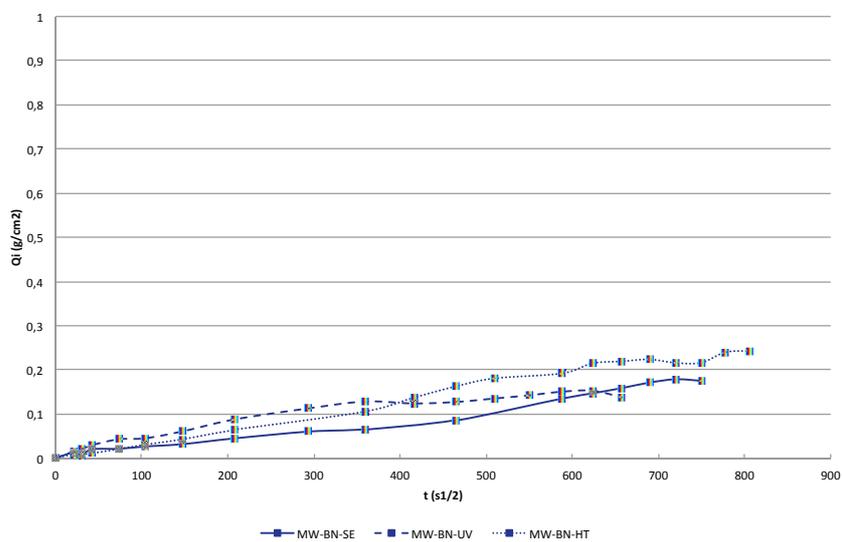


Imagen 7.55. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas vinílicas con Mowital® B60HH: MW-BN antes y después de los envejecimientos UV y HT.

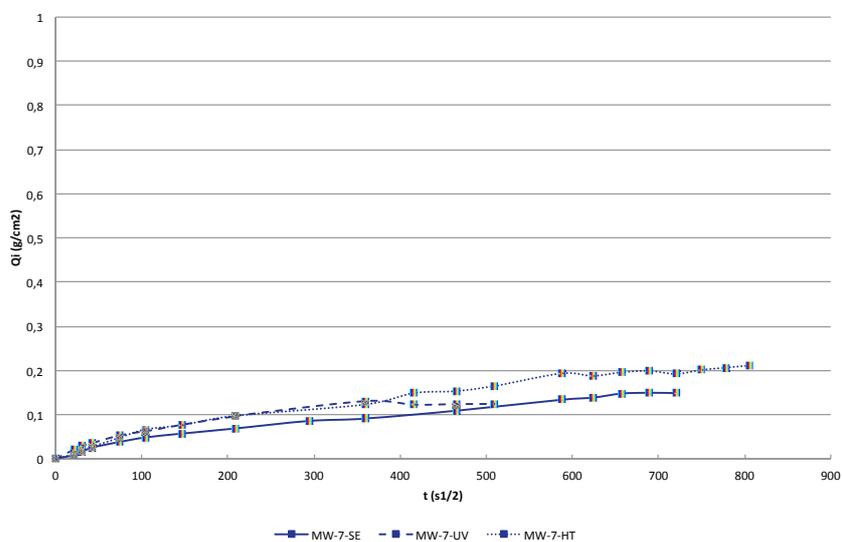


Imagen 7.56. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas vinílicas con Mowital® B60HH: MW-7 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

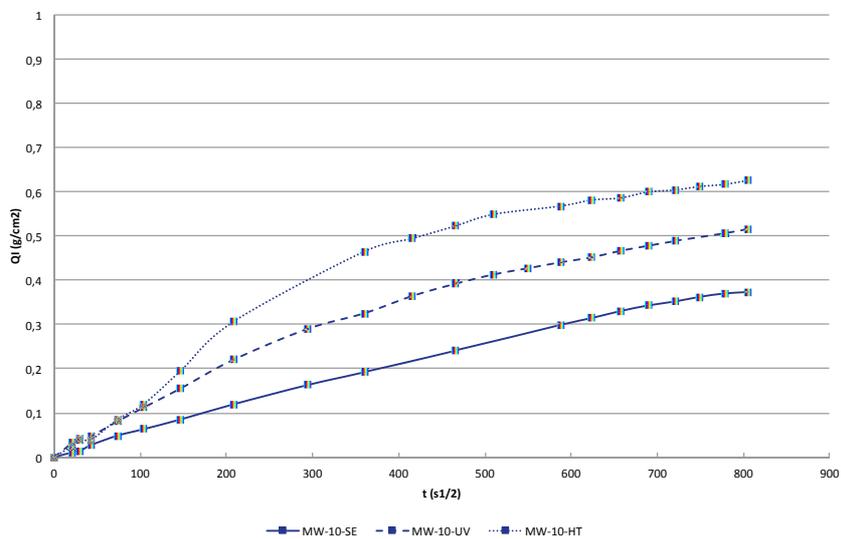


Imagen 7.57. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas vinílicas con Mowital® B60HH: MW-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

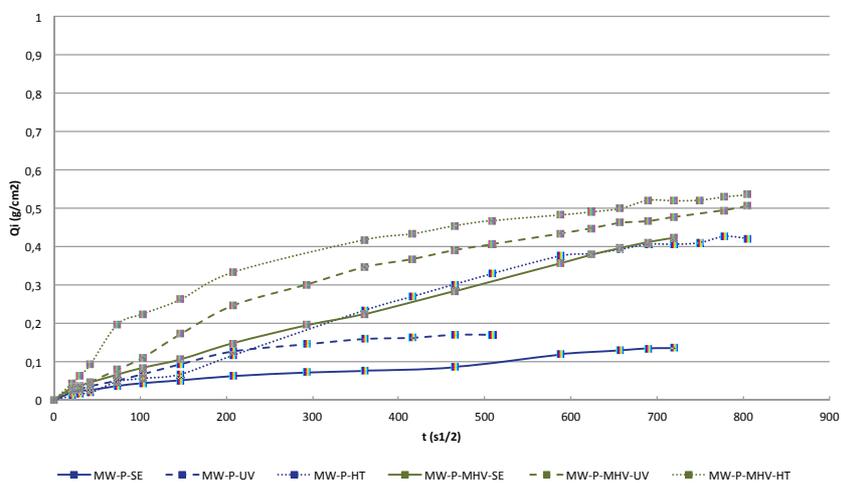


Imagen 7.58. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas vinílicas con Mowital® B60HH: MW-PP y MW-PP+MHV antes y después de los envejecimientos UV y HT.

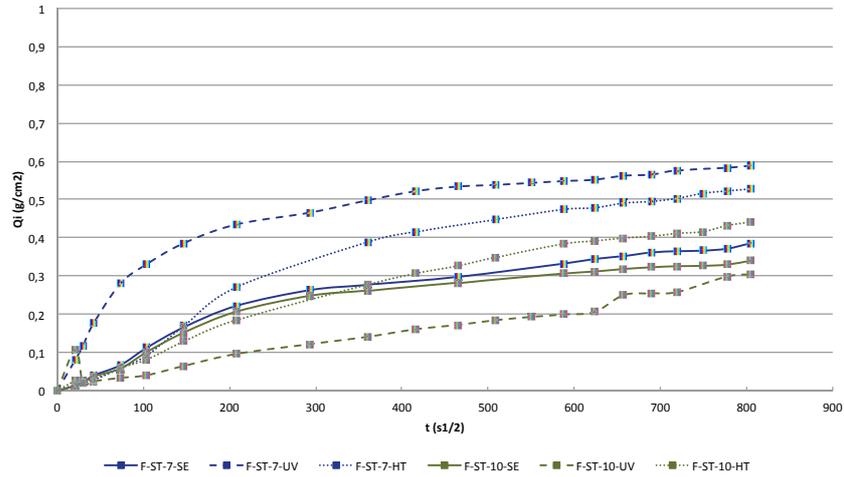


Imagen 7.59. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas a base de fluorestano: FST-7 y FST-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

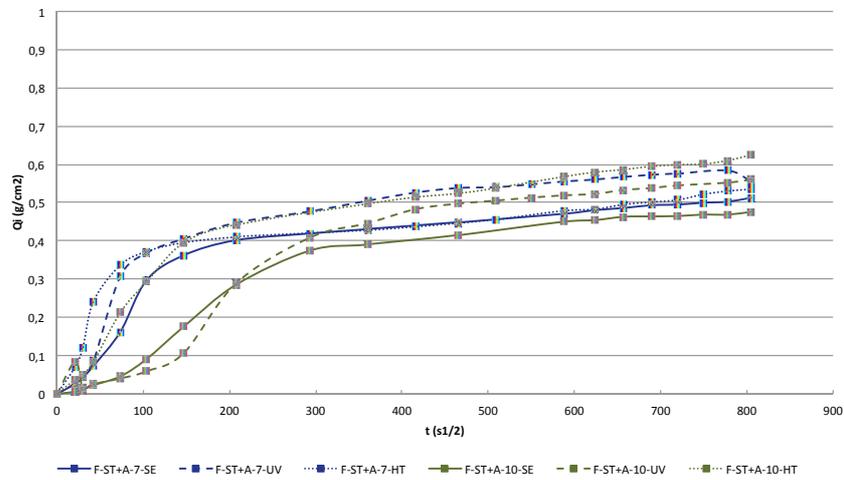


Imagen 7.60. Gráfico: curvas de absorción de agua por capilaridad de las masillas a base de fluorestano: FST+A-7 y FST+A-10 antes y después de los envejecimientos UV y HT.

7.4. Permeabilidad al vapor de agua

El principio del ensayo de permeabilidad al vapor de agua es la determinación de la transferencia de vapor de agua a través de una probeta sometida a diferentes presiones parciales de vapor de agua (CEN, 2009); para su realización se ha seleccionado el sistema de “cubeta húmeda” con una solución salina de Nitrato potásico KNO_3 (saturada), según UNE-EN 15803, selladas con Parafilm “M”.

El ensayo se ha realizado con objeto de comprobar si los estucos permiten la respiración del material óseo y su intercambio de humedad con el ambiente sin oponer resistencia al material.

En este caso se han ensayado 18 probetas cilíndricas de 36 mm de diámetro y 10 mm aproximadamente de espesor de cada serie de masilla, a 9 de ellas se les ha aplicado una reintegración cromática con pintura acrílica mediante aerógrafo para comprobar si el tratamiento final obstaculizaría la transpiración de la masilla. Al igual que en el resto de ensayos hídricos se han sometido 6 probetas de cada grupo (3u. + 3 u. pintadas) a envejecimiento artificial ultravioleta y 6 u. a cambios de humedad y temperatura.

El acondicionamiento de las probetas ha sido a temperatura ambiente y posterior introducción en desecador de vidrio con gel de sílice hasta alcanzar masa constante. El ensayo ha sido realizado en condiciones normales de laboratorio dentro de una campana de extracción para evitar la circulación de aire, registrando la masa cada 24 h durante diez días.



Imagen 7.61. Ensayo de permeabilidad al vapor de agua.

Los resultados se expresan en función de la variación de masa acumulada mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta m_i = m_i - m_o \quad \text{Ecuación 7. 4}$$

Dónde:

m: masa del conjunto de la probeta y de la cubeta en g.

m_i y m_o : la masa del dispositivo de ensayo en los tiempos t_i y t_o respectivamente en g.

$\Delta m_i =$ g/s.

La densidad del caudal de vapor de agua se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$g = \frac{G}{A} \quad \text{Ecuación 7. 5}$$

Dónde:

G: masa de vapor de agua que se transfiere a través de la probeta por unidad de tiempo y unidad de superficie. $\Delta m / \Delta t =$ g/s.

A: área de la superficie de ensayo en mm^2 .

g: g/s.

La penetración del vapor de agua se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$W_p = \frac{G}{A \cdot \Delta p_v} \quad \text{Ecuación 7. 6}$$

Dónde:

Δp_v : Pa

W_p : $\text{g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$

La permeabilidad del vapor de agua se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\delta_p = W_p \times D \quad \text{Ecuación 7. 7}$$

Dónde:

D: espesor medio de la probeta en cm.

δ_p : $\text{g}/(\text{mm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$.

7.4.1. Resultados.

Resultados masillas experimentales primera fase

En esta primera fase se han ensayado 3 probetas cilíndricas de 36 mm de diámetro y 18 mm aproximadamente de espesor para cada serie de masillas seleccionadas.

El ensayo trata de comprobar si el estuco experimental para material óseo base de la investigación y los estucos tradicionales de escayola y cera permiten el paso de agua a través de la estructura capilar, para ello los resultados se han valorado en función de las variaciones de masa en función del tiempo, representadas en el gráfico (imagen 7.62).

En los gráficos se muestra la pérdida de masa (Δm_i) de cada equipamiento de ensayo (probeta + cubeta) con respecto al intervalo de tiempo durante el ensayo.

La escayola permite una mayor evaporación del agua de la cubeta y penetración de vapor de agua que el resto de estucos acrílicos ensayados, viéndose reducida tanto por la aplicación de un estrato intermedio como por la aportación de Acril[®] 33.

El estuco de cera I76 ha actuado como un material aislante al no haber producido variaciones de masa durante el ensayo, por lo que se entiende que este material no permite la penetración de agua existente en el interior. En cambio, se observa una ligera pérdida de masa en las masillas experimentales elaboradas con Paraloid[™] B-72, por lo que en un principio se puede considerar que estos materiales respetarán el material original favoreciendo a los intercambios de humedad que mantiene constantemente el material óseo con el ambiente circundante, pero es necesario continuar realizando pruebas con diferentes resinas y cargas.

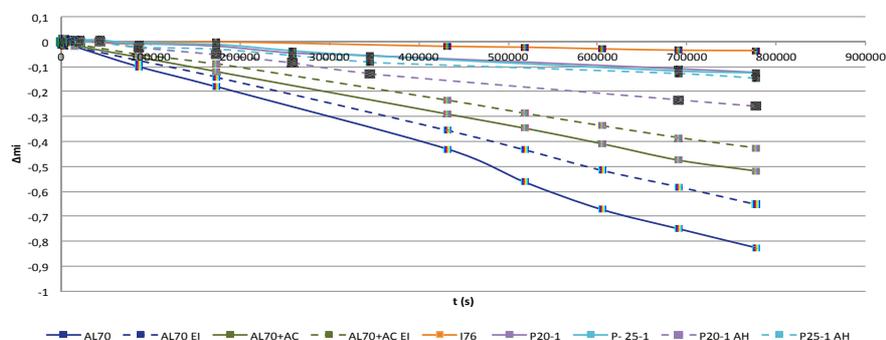


Imagen 7.62. Gráfico: curvas del Δm_i en el tiempo de las probetas de estuco (AL70, AL70+AC), cera (I76) y masillas primera fase (MH-P20, MH-P25, MH-P20-AH, MH-P25-AH). Ensayo de determinación de la densidad de caudal de vapor de agua.

Resultados masillas experimentales segunda fase

- Resultados de los estucos tradicionales y comerciales:

La incorporación de Acril[®] 33 a la escayola y a la Polyfilla[®] interior reduce la capacidad de evaporación del agua, reduciendo así su permeabilidad en comparación con los resultados obtenidos en Alamo 70 y Modoestuc[®].

El estuco de cera (I76), las masillas epoxídicas y las elaboradas con Acril[®] 33 (AC-1 y AC-2) mantienen un comportamiento bastante estanco en cuanto a la permeabilidad, pudiendo obstaculizar la respiración del material en la zona de unión.

En comparación con las acrílicas realizadas con Acril[®] 33, las masillas de Paraloid[™] B-72 permiten una mayor evaporación, siendo las de Arbocel[™] BWW 40 y (PB72-AB) microesferas huecas de vidrio (PB72-MHV) las que permiten una mayor permeabilidad con coeficientes de evaporación similares a las escayolas, teniendo en cuenta la desviación estándar. La incorporación de microesferas favorece la permeabilidad de las masillas, aumentando su porosidad y respiración como se puede ver en el gráfico representado en la imagen 7.63.

En las imágenes 7.64 y 7.65 se muestran los gráficos de las curvas del incremento de masa en las probetas reintegradas con la cara de ensayo hacia arriba, como se puede observar, no se han producido cambios significativos excepto en el estuco de escayola Alamo 70 y en la masilla Modoestuc[®], en los cuales se ha producido una disminución de la capacidad de penetración de vapor de agua.

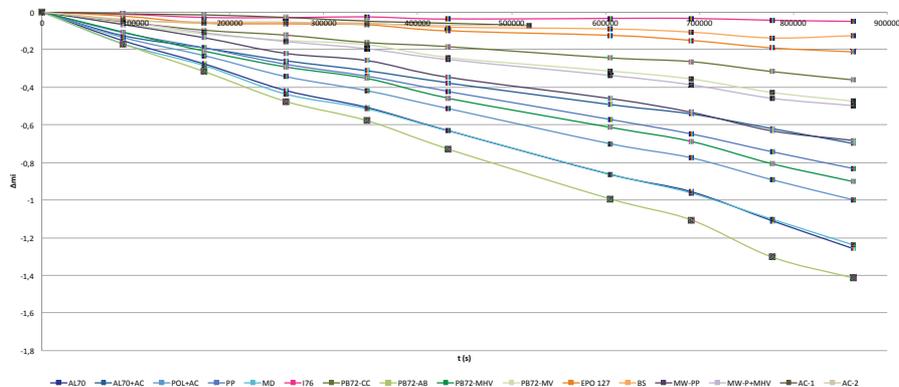


Imagen 7.63. Gráfico: curvas del Δm en el tiempo de las probetas de estucos de escayola, masillas comerciales, epoxídicas, acrílicas y vinílicas más empleadas en la restauración de material óseo. Ensayo de determinación de la densidad de caudal de vapor de agua.

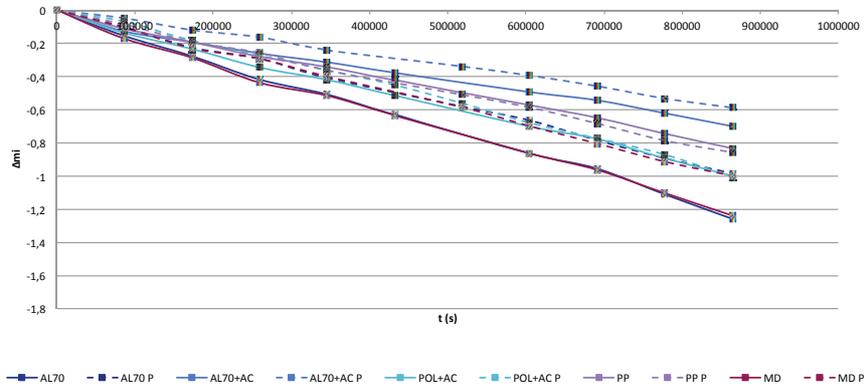


Imagen 7.64. Gráfico: representación de las curvas del Δm_i en el tiempo de las probetas de estucos de escayola, masillas comerciales, epoxídicas reintegradas cromáticamente. Ensayo de determinación de la densidad de caudal de vapor de agua.

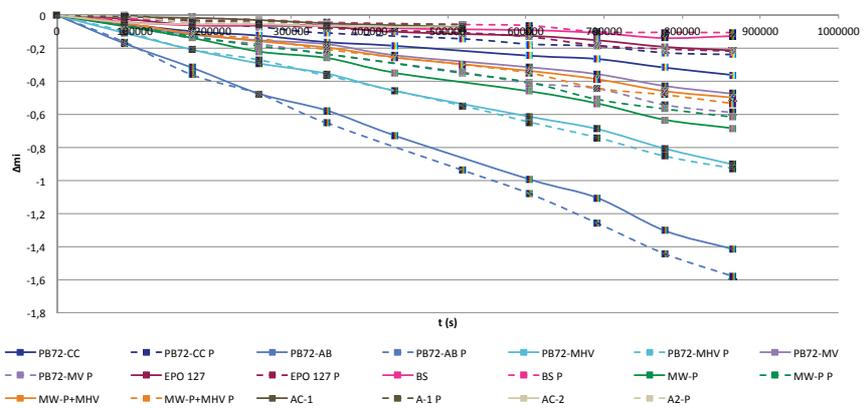


Imagen 7.65. Gráfico: representación de las curvas del Δm_i en el tiempo de las probetas de estucos acrílicos y vinílicos más empleados en la restauración de material óseo reintegrados cromáticamente. Ensayo de determinación de la densidad de caudal de vapor de agua.

- Resultados de las masillas propuestas a partir de microesferas huecas de vidrio:

Las masillas más permeables corresponden a las elaboradas con el ligante Fluoline ST, esta permeabilidad se ve reducida por la incorporación de Fluoline A (imagen 7.67).

Las masillas Acrílicas elaboradas con Acril[®] 33 (AC-BN, AC-7 y AC-10) son las más estancas, mantienen un comportamiento similar a AC-1 y AC-2 pese a la incorporación de microesferas huecas en su formulación.

Las masillas acrílicas⁶⁷ y vinílicas⁶⁸ en base solvente mantienen comportamientos similares como se muestra en el gráfico representado en la imagen 7.66; de todas las masillas han mantenido una mayor permeabilidad las elaboradas con Paraloid[™] B-72.

En lo referente al material de carga empleado, las series “-BN” y “-10” mantienen una mayor permeabilidad que en la serie “-7”, excepto EV-BN que es la masilla que menor permeabilidad ha registrado.

Las masillas reintegradas cromáticamente no han experimentado cambios significativos, por lo que no se han incluido los gráficos.

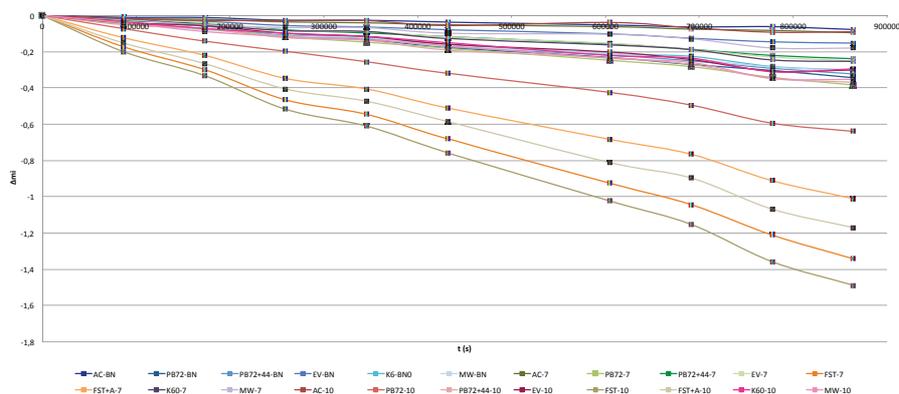


Imagen 7.66. Gráfico: representación de las curvas del Δm_i en el tiempo de las probetas de masillas alternativas elaboradas en la segunda fase con microesferas huecas de vidrio. Ensayo de determinación de la densidad de caudal de vapor de agua.

⁶⁷ Acrílicas: Paraloid[™] B72, Paraloid[™] B72 + Paraloid[™] B44 y Elvacite[®] 2044.

⁶⁸ Vinílicas: Mowital[®] B60HH y Vinavil[®] K60

7.4.2. Resultados después de los envejecimientos artificiales acelerados.

- Resultados de los estucos tradicionales y comerciales.

Los estucos tradicionales no han evidenciado diferencias significativas entre las probetas patrón con las sometidas previamente a envejecimientos artificiales acelerados, excepto las probetas de Alamo 70 con Acril® (AL70+AC), las cuales se ha reducido la permeabilidad, especialmente después de las variaciones de humedad y temperatura, y en la masilla Modoestuc® que se ha vuelto menos permeable después de la radiación ultravioleta (imagen 7.67).

En cambio, las masillas artesanales se han visto más afectadas por los envejecimientos, mientras que se ha producido una reducción de permeabilidad en las masillas vinílicas de Mowital® B60HH con piedra pómez (MW-P y MW-P+MHV) y en la masilla acrílica de Paraloid™ con Arbocel™ BWW 40 (PB72-AB), las masillas realizadas con microesferas de vidrio la han incrementado, especialmente la que contiene microesferas huecas de vidrio (PB72-MHV) después de ambos envejecimientos (imagen 7.68).

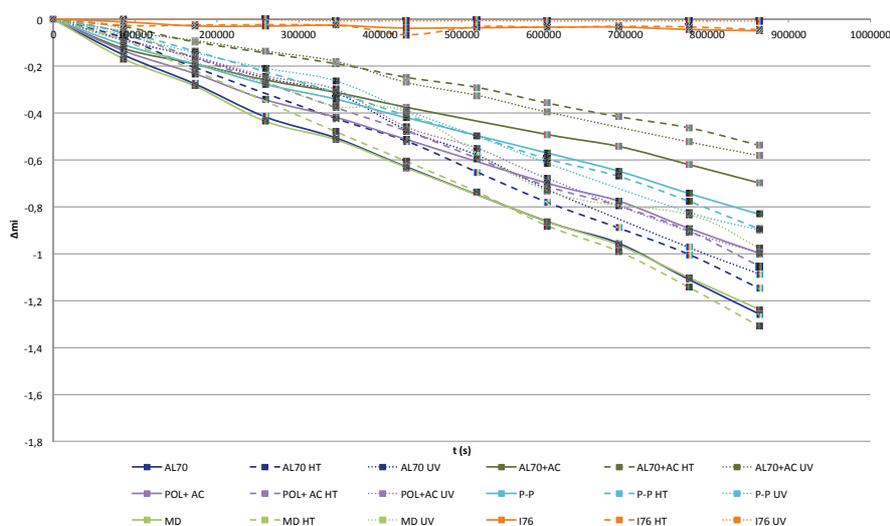


Imagen 7.67. Gráfico: representación de las curvas del Δm_i en el tiempo de las probetas de estucos de escayola, masillas comerciales, epoxídicas después de los envejecimientos artificiales acelerados. Ensayo de determinación de la densidad de caudal de vapor de agua.

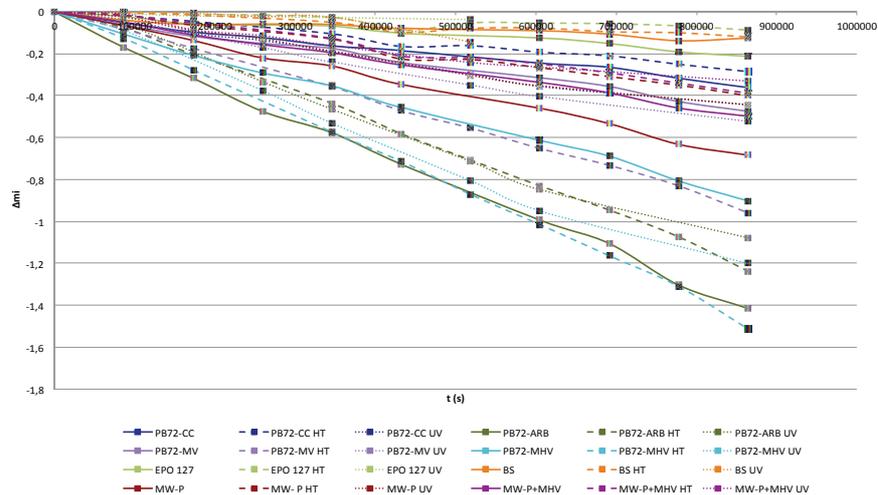


Imagen 7.68. Gráfico: representación de las curvas del Δm_i en el tiempo de las probetas de estucos acrílicos y vinílicos más empleados en la restauración de material óseo antes y después de los envejecimientos artificiales acelerados. Ensayo de determinación de la densidad de caudal de vapor de agua.

- Resultados de las masillas propuestas a partir de microesferas huecas de vidrio.

Después de los envejecimientos, en la mayoría de los casos, no se han producido variaciones significativas respecto a las masillas patrón sin envejecer, no obstante, se ha observado que tienden a volverse menos permeables después de la radiación ultravioleta mientras que después de las variaciones de humedad y temperatura tienden a aumentar la permeabilidad con algunas excepciones:

- Se ha reducido la permeabilidad en las masillas PB72-BN, K60-BN, PB-72-10 y PB72+44-10 después de los dos envejecimientos, mientras que la masilla PB-44+72-BN ha aumentado en ambos casos después del envejecimiento termohigrométrico.

No se han incluido los gráficos de las masillas reintegradas cromáticamente al no haber experimentado cambios significativos después de los envejecimientos artificiales acelerados simulados en cámaras.

Los datos de variación de masa (Δm_i), penetración del vapor de agua (W_p), permeabilidad del vapor de agua (δ_p) de las masillas reintegradas y sin reintegrar antes y después del ensayo de envejecimiento artificial acelerado y termohigrométrico a los 10 días del inicio del ensayo se han reflejado en las tablas 7.4 a 7.9.

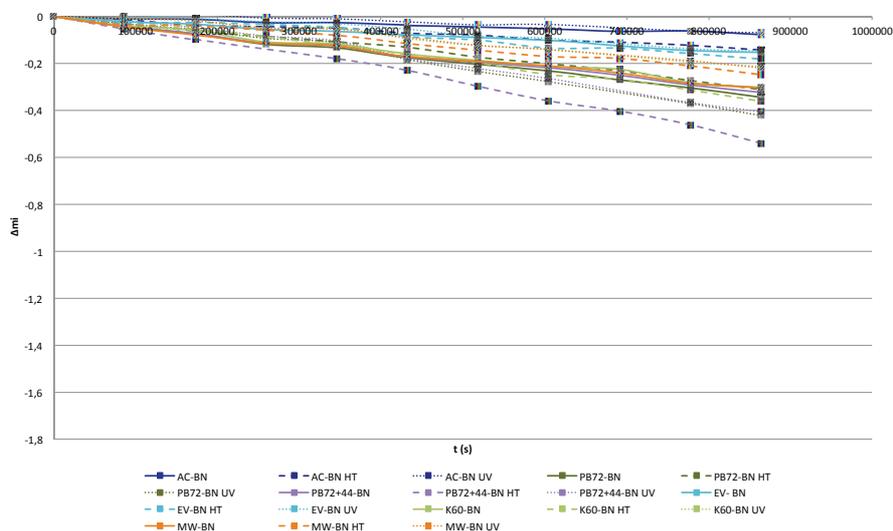


Imagen 7.69. Gráfico: representación de las curvas del Δm_i en el tiempo antes y después de los envejecimientos artificiales acelerados de las masillas correspondientes a la serie BN. Ensayo de determinación de la densidad de caudal de vapor de agua.

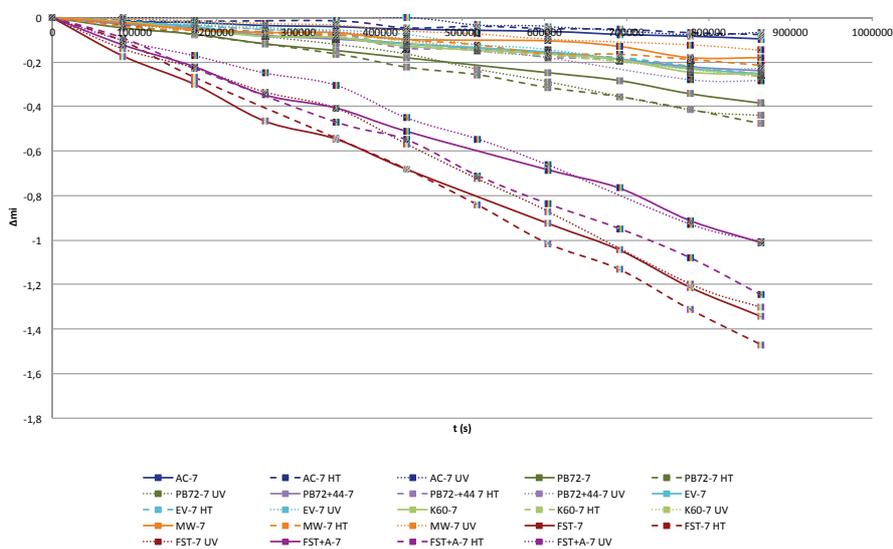


Imagen 7.70. Gráfico: representación de las curvas del Δm_i en el tiempo antes y después de los envejecimientos artificiales acelerados de las masillas correspondientes a la serie 7. Ensayo de determinación de la densidad de caudal de vapor de agua.

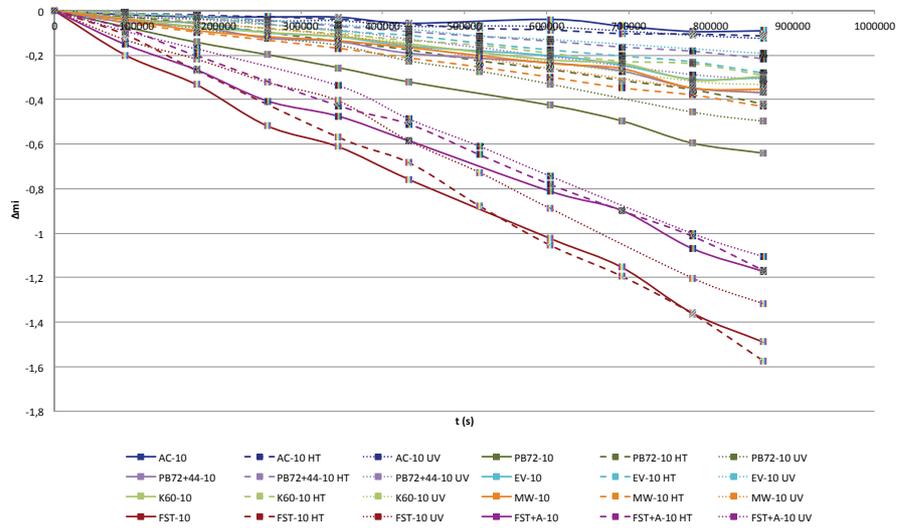


Imagen 7.71. Gráfico: representación de las curvas del Δm_i en el tiempo antes y después de los envejecimientos artificiales acelerados de las masillas correspondientes a la serie 10. Ensayo de determinación de la densidad de caudal de vapor de agua.

Tabla 7. 4. Resultados del ensayo de permeabilidad al vapor de agua: variación de masa (Δm_i), penetración del vapor de agua (W_p), permeabilidad del vapor de agua (δ_p).

MASILLA	Δm_i		WP		δ_p	
	x	σ	x	σ	x	σ
AC-BN	-0,078	0,017	2,63E-09	5,31E-10	2,00E-08	6,44E-09
PB72-BN	-0,344	0,029	1,23E-08	1,08E-09	8,73E-08	1,22E-08
PB72+44- BN	-0,323	0,052	1,16E-08	1,89E-09	7,71E-08	2,76E-09
EV-BN	-0,153	0,018	5,63E-09	5,98E-10	3,58E-08	4,23E-09
K 60-BN	-0,302	0,049	1,12E-08	1,88E-09	8,28E-08	2,16E-08
MW-BN	-0,304	0,015	1,05E-08	2,83E-10	6,00E-08	1,04E-08
AC-7	-0,096	0,038	3,57E-09	1,58E-09	2,39E-08	1,32E-08
PB72-7	-0,384	0,005	1,40E-08	3,13E-10	8,90E-08	1,36E-08
PB72+44-7	-0,239	0,027	8,59E-09	7,20E-10	5,13E-08	4,48E-09
EV-7	-0,252	0,025	9,40E-09	6,82E-10	5,53E-08	2,35E-09
FST-7	-1,343	0,044	5,01E-08	1,86E-09	3,26E-07	3,54E-08
FST+A-7	-1,011	0,089	3,76E-08	3,97E-09	2,74E-07	2,33E-08
K 60-7	-0,254	0,074	9,63E-09	2,57E-09	6,16E-08	1,09E-08
MW-7	-0,18	0,085	6,78E-09	3,25E-09	4,47E-08	2,13E-08
AC-10	-0,09	0,003	3,71E-09	1,99E-10	2,49E-08	1,07E-09
PB72-10	-0,64	0,222	2,33E-08	6,25E-09	1,47E-07	1,79E-08
PB72+44-10	-0,369	0,218	1,44E-08	8,09E-09	9,34E-08	4,70E-08
EV-10	-0,301	0,023	1,11E-08	7,01E-10	7,22E-08	2,18E-09
FST-10	-1,489	0,100	5,64E-08	6,59E-09	3,37E-07	5,84E-08
FST+A-10	-1,171	0,202	4,58E-08	8,71E-09	2,71E-07	3,55E-08
K 60-10	-0,295	0,103	1,06E-08	3,51E-09	6,40E-08	2,15E-08
MW-10	-0,353	0,044	1,34E-08	1,83E-09	8,39E-08	4,83E-09
AL70	-1,258	0,046	4,39E-08	2,82E-09	2,95E-07	4,23E-09
AL70+AC	-0,699	0,091	2,37E-08	1,98E-09	1,60E-07	1,78E-08
POL+AC	-0,998	0,04	3,93E-08	2,63E-09	3,40E-07	3,66E-08
P-P	-0,832	0,159	3,16E-08	5,01E-09	1,84E-07	3,07E-08
MD	-1,238	0,102	4,58E-08	2,31E-09	2,67E-07	1,90E-08
I76	-0,05	0,009	1,78E-09	3,38E-10	1,28E-08	1,98E-09
PB72-CC	-0,361	0,112	1,30E-08	4,33E-09	8,58E-08	2,58E-08
PB72-ARB	-1,414	0,135	5,28E-08	4,20E-09	2,86E-07	1,49E-08
PB72-MV	-0,474	0,105	1,50E-07	2,27E-07	9,84E-07	1,47E-06
PB72-MHV	-0,902	0,007	3,29E-08	1,24E-10	1,93E-07	1,82E-08
EPO 127	-0,212	0,032	2,86E-07	2,41E-07	1,31E-06	1,12E-06
BS	-0,126	0,045	1,03E-07	4,27E-08	7,44E-07	2,93E-07
MW-P	-0,683	0,04	2,39E-08	9,87E-10	1,51E-07	9,32E-09
MW-P+MHV	-0,498	0,054	1,84E-08	1,60E-09	1,23E-07	2,56E-08

Tabla 7. 5. Resultados del ensayo de permeabilidad al vapor de agua: variación de masa (Δm_i), penetración del vapor de agua (W_p), permeabilidad del vapor de agua (δ_p) del conjunto de masillas y estucos seleccionados después del envejecimiento termohigrométrico.

MASILLA	Δm_i		WP		δ_p	
	x	σ	x	σ	x	σ
AC-BN	-0,143	0,021	4,96E-09	6,95E-10	3,12E-08	5,12E-09
PB72-BN	-0,312	0,029	1,14E-08	1,21E-09	7,38E-08	1,80E-08
PB72+44- BN	-0,54	0,17	1,96E-08	6,80E-09	1,37E-07	5,07E-08
EV-BN	-0,182	0,013	6,38E-09	4,28E-10	3,90E-08	3,23E-09
K 60-BN	-0,362	0,101	1,26E-08	3,64E-09	7,56E-08	1,17E-08
MW-BN	-0,248	0,002	9,39E-09	1,13E-09	7,14E-08	2,51E-08
AC-7	-0,076	0,011	3,01E-09	4,65E-10	2,27E-08	3,57E-09
PB72-7	-0,476	0,069	1,73E-08	3,15E-09	1,09E-07	2,65E-08
PB72+44-7	-0,259	0,054	8,96E-09	1,61E-09	5,46E-08	7,87E-09
EV-7	-0,254	0,014	9,46E-09	3,64E-10	6,16E-08	2,64E-09
FST-7	-1,469	0,095	5,15E-08	2,84E-09	3,25E-07	3,52E-08
FST+A-7	-1,246	0,105	4,33E-08	4,95E-09	2,85E-07	1,28E-08
K 60-7	-0,266	0,055	1,02E-08	1,66E-09	6,57E-08	2,29E-09
MW-7	-0,214	0,054	8,28E-09	2,22E-09	5,84E-08	1,30E-08
AC-10	-0,113	0,064	3,09E-09	8,80E-10	2,29E-08	4,94E-09
PB72-10	-0,419	0,049	1,43E-08	1,62E-09	8,28E-08	8,92E-09
PB72+44-10	-0,216	0,052	8,05E-09	1,90E-09	5,92E-08	1,48E-08
EV-10	-0,28	0,038	1,04E-08	1,48E-09	7,07E-08	7,30E-09
FST-10	-1,573	0,194	5,84E-08	8,54E-09	3,59E-07	3,32E-08
FST+A-10	-1,167	0,05	4,27E-08	2,80E-09	2,65E-07	2,36E-08
K 60-10	-0,29	0,018	1,09E-08	2,99E-10	7,34E-08	6,79E-09
MW-10	-0,431	0,051	1,64E-08	2,50E-09	1,01E-07	1,45E-08
AL70	-1,148	0,071	4,02E-08	2,63E-09	2,44E-07	3,29E-08
AL70+AC	-0,538	0,03	1,89E-08	1,69E-09	1,74E-07	7,62E-09
POL+AC	-1,053	0,127	3,82E-08	7,35E-09	3,20E-07	7,30E-08
P-P	-0,895	0,084	3,36E-08	2,64E-09	1,95E-07	1,71E-08
MD	-1,31	0,058	4,96E-08	3,74E-09	2,80E-07	2,40E-09
I76	-0,045	0,048	1,75E-09	1,89E-09	1,27E-08	1,21E-08
PB72-CC	-0,285	0,021	1,02E-08	9,86E-10	5,60E-08	1,81E-09
PB72-ARB	-1,237	0,137	4,77E-08	4,76E-09	2,74E-07	6,88E-08
PB72-MV	-0,958	0,196	3,53E-08	6,87E-09	2,38E-07	3,79E-08
PB72-MHV	-1,512	0,258	5,27E-08	8,70E-09	3,02E-07	1,25E-08
EPO 127	-0,087	0,05	2,96E-09	1,73E-09	2,54E-08	1,83E-08
BS	-0,12	0,106	4,55E-09	4,20E-09	3,18E-08	1,87E-08
MW-P	-0,4	0,053	1,51E-08	1,89E-09	1,03E-07	1,34E-08
MW-P+MHV	-0,388	0,046	1,49E-08	1,53E-09	8,89E-08	1,36E-09

Tabla 7. 6. Resultados del ensayo de permeabilidad al vapor de agua: variación de masa (Δm_i), penetración del vapor de agua (W_p), permeabilidad del vapor de agua (δ_p) del conjunto de masillas y estucos seleccionados después del envejecimiento ultravioleta.

MASILLA	Δm_i		WP		δ_p	
	x	σ	x	σ	x	σ
AC-BN	-0,069	0,015	2,41E-09	4,76E-10	2,12E-08	1,95E-09
PB72-BN	-0,422	0,131	1,54E-08	4,40E-09	7,57E-08	1,47E-08
PB72+44- BN	-0,406	0,052	1,48E-08	1,83E-09	1,00E-07	1,99E-08
EV-BN	-0,147	0,015	5,47E-09	5,95E-10	3,40E-08	2,89E-09
K 60-BN	-0,213	0,024	8,05E-09	8,23E-10	5,65E-08	3,75E-09
MW-BN	-0,22	0,045	8,17E-09	1,04E-09	5,83E-08	5,65E-09
AC-7	-0,067	0,02	2,72E-09	8,90E-10	1,91E-08	5,48E-09
PB72-7	-0,44	0,058	1,60E-08	2,45E-09	1,07E-07	1,01E-08
PB72+44-7	-0,283	0,109	1,04E-08	3,33E-09	5,83E-08	8,05E-09
EV-7	-0,229	0,084	8,35E-09	3,04E-09	6,25E-08	5,55E-09
FST-7	-1,302	0,127	4,64E-08	3,26E-09	3,24E-07	1,58E-08
FST+A-7	-1,006	0,06	3,86E-08	3,42E-09	2,43E-07	5,94E-08
K 60-7	-0,266	0,063	7,42E-09	4,39E-09	5,47E-08	2,74E-08
MW-7	-0,147	0,007	7,28E-09	2,85E-09	5,61E-08	2,33E-08
AC-10	-0,125	0,073	4,83E-09	2,75E-09	3,44E-08	2,00E-08
PB72-10	-0,497	0,103	1,87E-08	3,76E-09	1,31E-07	3,03E-08
PB72+44-10	-0,307	0,132	1,11E-08	4,62E-09	7,98E-08	2,99E-08
EV-10	-0,192	0,036	7,32E-09	1,34E-09	5,12E-08	7,41E-09
FST-10	-1,317	0,05	5,37E-08	1,00E-08	3,48E-07	6,61E-08
FST+A-10	-1,106	0,109	3,87E-08	4,14E-09	2,65E-07	2,47E-08
K 60-10	-0,332	0,03	1,24E-08	1,27E-09	7,53E-08	4,79E-10
MW-10	-0,366	0,058	1,40E-08	1,45E-09	8,62E-08	5,41E-09
AL70	-1,087	0,075	3,76E-08	2,87E-09	2,44E-07	2,62E-08
AL70+AC	-0,582	0,044	2,04E-08	2,05E-09	1,62E-07	5,75E-09
POL+AC	-0,997	0,048	3,89E-08	1,33E-09	3,44E-07	1,26E-08
P-P	-0,899	0,04	3,33E-08	2,10E-09	1,86E-07	2,08E-08
MD	-0,976	0,082	3,53E-08	8,47E-10	3,04E-07	2,25E-08
I76	-0,009	0,007	3,25E-10	2,50E-10	2,86E-09	2,09E-09
PB72-CC	-0,443	0,018	1,58E-08	7,14E-10	9,23E-08	8,08E-09
PB72-ARB	-1,078	0,083	4,05E-08	1,43E-09	2,54E-07	2,97E-08
PB72-MV	-0,522	0,257	1,87E-08	9,34E-09	1,11E-07	5,39E-08
PB72-MHV	-1,2	0,279	4,12E-08	9,68E-09	3,04E-07	8,20E-08
MW-P	-0,443	0,032	1,69E-08	1,30E-09	1,19E-07	9,90E-09
MW-P+MHV	-0,33	0,038	1,24E-08	1,67E-09	8,16E-08	2,05E-08

Tabla 7. 7. Resultados del ensayo de permeabilidad al vapor de agua: variación de masa (Δm_i), penetración del vapor de agua (W_p), permeabilidad del vapor de agua (δ_p) del conjunto de masillas y estucos seleccionados reintegrados cromáticamente.

MASILLA	Δm_i		WP		δ_p	
	x	σ	x	σ	x	σ
AC-BN	-0,13	0,022	4,45E-09	6,92E-10	3,34E-08	6,27E-09
PB72-BN	-0,449	0,062	1,63E-08	2,31E-09	1,10E-07	7,25E-09
PB72+44- BN	-0,407	0,048	1,45E-08	1,12E-09	8,04E-08	1,53E-09
EV-BN	-0,18	0,075	6,87E-09	2,82E-09	4,55E-08	7,09E-09
K 60-BN	-0,353	0,129	1,37E-08	5,70E-09	9,30E-08	3,34E-08
MW-BN	-0,268	0,064	9,54E-09	2,63E-09	6,21E-08	2,22E-08
AC-7	-0,139	0,046	5,53E-09	1,70E-09	3,95E-08	1,54E-08
PB72-7	-0,401	0,057	1,47E-08	1,50E-09	9,93E-08	1,27E-08
PB72+44-7	-0,362	0,066	1,36E-08	2,34E-09	7,16E-08	1,26E-08
EV-7	-0,243	0,03	9,08E-09	1,19E-09	5,81E-08	2,27E-09
FST-7	-1,331	0,154	4,79E-08	6,80E-09	3,18E-07	2,76E-08
FST+A-7	-1,088	0,07	3,97E-08	3,59E-09	2,44E-07	7,59E-08
K 60-7	-0,318	0,055	1,22E-08	1,37E-09	7,40E-08	1,05E-08
MW-7	-0,225	0,075	8,41E-09	3,05E-09	5,36E-08	2,09E-08
AC-10	-0,102	0,009	3,99E-09	3,53E-10	2,67E-08	4,19E-09
PB72-10	-0,588	0,37	2,14E-08	1,35E-08	1,24E-07	8,69E-08
PB72+44-10	-0,422	0,156	1,58E-08	6,15E-09	1,04E-07	3,15E-08
EV-10	-0,265	0,013	9,79E-09	3,26E-10	7,19E-08	8,82E-09
FST-10	-1,507	0,247	5,29E-08	7,71E-09	3,16E-07	7,75E-08
FST+A-10	-1,097	0,071	4,01E-08	2,42E-09	2,40E-07	2,38E-08
K 60-10	-0,32	0,037	1,28E-08	1,11E-09	7,88E-08	8,29E-09
MW-10	-0,393	0,006	1,42E-08	4,09E-10	8,68E-08	1,22E-08
AL70	-0,983	0,003	3,49E-08	4,71E-10	2,27E-07	1,06E-08
AL70+AC	-0,587	0,065	2,03E-08	1,94E-09	1,57E-07	1,14E-08
POL+AC	-1,005	0,085	3,79E-08	5,14E-09	4,01E-07	1,22E-08
P-P	-0,857	0,046	3,30E-08	2,38E-09	2,06E-07	1,55E-08
MD	-0,998	0,048	3,98E-08	1,26E-09	2,25E-07	1,91E-08
PB72-CC	-0,238	0,071	8,09E-09	2,53E-09	4,73E-08	7,80E-09
PB72-ARB	-1,579	0,209	5,94E-08	8,21E-09	2,96E-07	3,15E-08
PB72-MV	-0,589	0,111	2,13E-08	3,65E-09	1,52E-07	2,86E-08
PB72-MHV	-0,927	0,081	3,13E-08	2,63E-09	1,93E-07	1,42E-08
EPO 127	-0,217	0,035	7,52E-09	8,80E-10	3,47E-08	8,98E-09
BS	-0,104	0,013	3,84E-09	6,53E-10	2,89E-08	1,57E-09
MW-P	-0,616	0,053	2,32E-08	2,45E-09	1,68E-07	1,85E-08
MW-P+MHV	-0,533	0,098	1,99E-08	3,82E-09	1,43E-07	1,43E-08

Tabla 7. 8. Resultados del ensayo de permeabilidad al vapor de agua: variación de masa (Δm_i), penetración del vapor de agua (W_p), permeabilidad del vapor de agua (δ_p) del conjunto de masillas y estucos seleccionados reintegrados cromáticamente después del envejecimiento termohigrométrico.

MASILLA	Δm_i		WP		δ_p	
	x	σ	x	σ	x	σ
AC-BN	-0,165	0,071	5,92E-09	2,53E-09	3,90E-08	1,37E-08
PB72-BN	-0,317	0,046	1,14E-08	1,60E-09	7,87E-08	3,99E-09
PB72+44- BN	-0,572	0,198	2,08E-08	7,57E-09	1,33E-07	5,09E-08
EV-BN	-0,217	0,028	8,12E-09	1,29E-09	5,06E-08	1,56E-08
K 60-BN	-0,302	0,038	1,11E-08	1,65E-09	7,64E-08	1,56E-09
MW-BN	-0,23	0,048	8,09E-09	1,58E-09	5,99E-08	1,52E-08
AC-7	-0,115	0,03	4,75E-09	1,29E-09	3,01E-08	6,84E-09
PB72-7	-0,46	0,036	1,69E-08	1,92E-10	1,17E-07	2,17E-08
PB72+44-7	-0,232	0,038	8,41E-09	1,75E-09	4,87E-08	1,15E-08
EV-7	-0,263	0,015	9,82E-09	7,26E-10	6,17E-08	6,56E-09
FST-7	-1,533	0,146	5,28E-08	5,90E-09	3,11E-07	7,98E-10
FST+A-7	-1,038	0,063	3,72E-08	8,62E-10	2,42E-07	2,93E-08
K 60-7	-0,273	0,018	1,04E-08	6,81E-10	7,39E-08	7,39E-09
MW-7	-0,258	0,03	9,41E-09	7,42E-10	6,18E-08	9,03E-09
AC-10	-0,12	0,028	4,75E-09	1,15E-09	3,73E-08	1,33E-08
PB72-10	-0,423	0,042	1,50E-08	1,61E-09	9,56E-08	1,60E-08
PB72+44-10	-0,318	0,094	1,16E-08	3,58E-09	7,79E-08	2,63E-08
EV-10	-0,325	0,075	1,18E-08	2,54E-09	6,39E-08	6,65E-09
FST-10	-1,393	0,121	5,40E-08	3,43E-09	3,81E-07	5,24E-08
FST+A-10	-1,077	0,084	3,86E-08	3,61E-09	2,83E-07	5,82E-08
K 60-10	-0,467	0,127	1,77E-08	5,07E-09	1,08E-07	2,78E-08
MW-10	-0,45	0,04	1,74E-08	1,53E-09	1,02E-07	1,01E-08
AL70	-1,013	0,432	3,56E-08	1,49E-08	2,09E-07	4,47E-08
AL70+AC	-0,593	0,084	2,04E-08	2,53E-09	1,62E-07	1,37E-08
POL+AC	-1,012	0,136	3,55E-08	7,24E-09	2,99E-07	8,81E-08
P-P	-0,707	0,031	2,67E-08	4,86E-10	1,80E-07	9,17E-09
MD	-1,238	0,113	4,42E-08	4,07E-09	3,07E-07	7,96E-09
PB72-CC	-0,277	0,083	9,59E-09	2,32E-09	5,47E-08	1,07E-08
PB72-ARB	-1,357	0,125	5,27E-08	6,82E-09	2,64E-07	4,24E-08
PB72-MV	-0,332	0,053	1,20E-08	2,01E-09	8,89E-08	1,27E-08
PB72-MHV	-1,223	0,41	4,37E-08	1,33E-08	2,64E-07	3,62E-08
EPO 127	-0,083	0,038	2,84E-09	1,37E-09	2,27E-08	1,20E-08
BS	-0,117	0,025	4,10E-09	8,57E-10	3,00E-08	6,01E-09
MW-P	-0,387	0,11	1,46E-08	3,61E-09	1,12E-07	1,67E-08
MW-P+MHV	-0,327	0,033	1,21E-08	1,25E-09	8,62E-08	2,11E-08

Tabla 7. 9. Resultados del ensayo de permeabilidad al vapor de agua: variación de masa (Δm_i), penetración del vapor de agua (W_p), permeabilidad del vapor de agua (δ_p) del conjunto de masillas y estucos seleccionados reintegrados cromáticamente después del envejecimiento ultravioleta.

MASILLA	Δm_i		WP		δ_p	
	x	σ	x	σ	x	σ
AC-BN	-0,08	0,009	2,91E-09	3,43E-10	2,14E-08	2,01E-09
PB72-BN	-0,356	0,055	1,31E-08	2,13E-09	8,60E-08	1,79E-08
PB72+44- BN	-0,483	0,138	1,74E-08	4,65E-09	1,10E-07	2,47E-08
EV-BN	-0,162	0,011	6,14E-09	1,87E-10	3,59E-08	8,03E-09
K 60-BN	-0,223	0,041	8,14E-09	1,30E-09	5,51E-08	2,91E-09
MW-BN	-0,283	0,067	1,10E-08	3,33E-09	7,24E-08	2,32E-08
AC-7	-0,22	0,236	9,72E-09	1,07E-08	6,17E-08	6,62E-08
PB72-7	-0,433	0,04	1,52E-08	1,69E-09	9,12E-08	1,22E-08
PB72+44-7	-0,232	0,002	8,22E-09	3,30E-10	4,86E-08	7,41E-09
EV-7	-0,226	0,01	8,36E-09	3,16E-10	6,53E-08	4,54E-09
FST-7	-1,242	0,07	4,59E-08	2,76E-09	3,05E-07	1,79E-08
FST+A-7	-1,039	0,033	3,85E-08	2,17E-09	2,32E-07	3,06E-08
K 60-7	-0,216	0,01	8,31E-09	2,00E-10	5,70E-08	8,41E-09
MW-7	-0,131	0,013	4,96E-09	7,92E-10	3,63E-08	1,57E-09
AC-10	-0,083	0,02	3,20E-09	8,95E-10	2,28E-08	5,81E-09
PB72-10	-0,434	0,093	1,52E-08	3,55E-09	1,07E-07	3,45E-08
PB72+44-10	-0,332	0,085	1,24E-08	2,73E-09	9,09E-08	2,61E-08
EV-10	-0,319	0,025	1,21E-08	6,05E-10	8,24E-08	7,39E-09
FST-10	-1,162	0,076	4,30E-08	2,14E-09	2,90E-07	6,45E-09
FST+A-10	-1,052	0,063	3,82E-08	1,41E-09	2,40E-07	1,77E-08
K 60-10	-0,373	0,05	1,36E-08	2,24E-09	8,57E-08	3,24E-09
MW-10	-0,389	0,063	1,47E-08	1,79E-09	8,59E-08	4,64E-09
AL70	-1,04	0,015	3,57E-08	1,27E-09	1,98E-07	6,50E-08
AL70+AC	-0,571	0,04	2,00E-08	1,13E-09	1,38E-07	2,43E-08
POL+AC	-0,957	0,036	3,69E-08	1,12E-09	3,17E-07	3,92E-08
P-P	-0,812	0,049	3,14E-08	3,38E-09	2,01E-07	2,36E-08
MD	-1,05	0,01	3,58E-08	1,42E-09	2,68E-07	1,49E-08
PB72-CC	-0,319	0,032	1,09E-08	7,49E-10	6,10E-08	1,84E-09
PB72-ARB	-1,058	0,199	3,95E-08	7,26E-09	1,93E-07	3,56E-08
PB72-MV	-0,401	0,297	1,44E-08	1,10E-08	1,05E-07	7,31E-08
PB72-MHV	-0,918	0,427	3,14E-08	1,41E-08	2,51E-07	8,16E-08
MW-P	-0,482	0,086	1,73E-08	2,63E-09	1,08E-07	1,70E-08
MW-P+MHV	-0,308	0,024	1,17E-08	9,79E-10	8,34E-08	1,19E-08

Capítulo 8

Caracterización Propiedades Mecánicas

En este capítulo se han estudiado las características de rigidez y resistencia de las masillas con el objeto de comprobar su adecuación a los requisitos que se les exigen a las masillas o materiales de relleno descritos en el apartado 4.4.3. *Requisitos de las masillas*.

Para la determinación del comportamiento mecánico de los materiales se han seleccionado los ensayos reflejados en la tabla 8.1.

Tabla 8.1. Clasificación de ensayos físicos.

Ensayos mecánicos	
Propiedades mecánicas superficiales	Dureza
	Resistencia a la abrasión / desgaste
Propiedades mecánicas intermedias	Resistencia a la adhesión
Propiedades mecánicas globales	Resistencia a la rotura por compresión
	Resistencia a la abrasión / desgaste
	Resistencia a la flexión

8.1. Durometría.

Uno de los requisitos primordiales a la hora de seleccionar la masilla o estuco a emplear en su reintegración es que sean de menor dureza que el material original. La realización del ensayo de dureza⁶⁹ se ha realizado con un medidor de dureza Shore C con una escala 0-100 u., este ensayo permite conocer el grado de penetración en los materiales, este dispositivo se emplea habitualmente para medir durezas de materiales blandos como yeso, escayola, cerámica...,

El material óseo es un material bastante heterogéneo, por ello se ha realizado un promedio de 14 mediciones en un fragmento de hueso largo para obtener el valor de referencia del ensayo. De cada tipología de estuco o masilla se han realizado 5 mediciones para calcular la media y desviación estándar, destinando 3 probetas de 40 x 40 x 20 mm aprox., de las cuales es 1ud. sin envejecer, 1ud. sometida a 360 h de radiación U.V. y 1ud. después de dos ciclos de cambios de humedad y temperatura.



Imagen 8.1. Izquierda: Medidor de dureza Shore C. Derecha: marcas de medición material óseo

8.1.1. Resultados.

Como se ha dicho anteriormente, el material óseo es muy heterogéneo y presenta diferentes grados de dureza dependiendo del estado de deterioro en el que se encuentra, de la composición de la zona y del tipo de hueso (entre otros aspectos). Se ha obtenido una media de 68,4 dureza (50-86) como valor de referencia para la valoración de los resultados obtenidos en las masillas reflejados en la tabla 8.2.

Los niveles de dureza más altos, superando el valor de referencia del material original, se han obtenido en las masillas de relleno más empleadas en la reintegración de material óseo, tanto la escayola, Polyfilla[®] interior, Modoestuc[®] y masillas epoxídicas,

⁶⁹ Ensayo realizado en el laboratorio de Construcción de la ETS de Arquitectura de la UPV.

como las masillas artesanales a partir de Paraloid™ B-72 (PB72-CC, PB72-MV), Acril® 33 (AC-1, AC-2) y Mowital® B60HH (MW-P), por lo que en un principio se desaconsejaría su empleo como masillas de relleno en materiales óseos arqueológicos. No obstante presentan diferentes grados de dureza, dentro de las masillas comerciales la Polyfilla® y el Modostuc® son estucos más blandos que las escayolas, y el Balsite® es más blando que EPO 127. Por otra parte la incorporación de microesferas huecas favorece la idoneidad de las masillas realizadas con Paraloid™ B-72, Acril® 33 y Mowital® B60HH, como se puede comprobar de la comparación de los datos obtenidos en PB72-MV (75,0) con los de PB72-MHV (20,2) y las masillas en las que se les ha sustituido parte de la carga inerte por microesferas huecas de vidrio: MW-P (76,6) y MW-P+MHV (52,8); AC-1 (71,8) y AC-7 (37,4); o AC-2 (81,4) y AC-10 (44,8).

Del conjunto de masillas propuestas en la segunda fase de la investigación se ha determinado que las masillas vinílicas son más duras que las acrílicas, rozando el valor de referencia obtenido del material óseo.

En lo referente a las masillas acrílicas elaboradas a partir de Paraloid™ B72, Paraloid™ B-44 y Elvacite® 2044 mantienen una dureza aceptable por debajo del nivel establecido, no obstante destacar su comportamiento en función de la carga, la serie 10 compuesta por caolín, carbonato cálcico y talco es más dura que la serie BN (hebodur) y 7 (caolín).

Las masillas elaboradas con los diferentes Fluoline son excesivamente blandas, por lo que no serían aptas para su uso, sin embargo el aporte de Fluoline A al Fluoline ST le confiere mayor dureza.

Resultados obtenidos después de los envejecimientos artificiales acelerados de radiación ultravioleta y termohigrométrico:

La escayola Alamo 70 ha incrementado ligeramente su dureza después de los dos envejecimientos simulados, esto puede ser consecuencia de haber tomado las mediciones en alguna oquedad. En cambio, los estucos en pasta seleccionados han visto modificada su dureza, la Polyfilla® ha aumentado después de la radiación UV mientras que el Modostuc® se ha vuelto más blando, sobre todo después del envejecimiento termohigrométrico en el que se han producido cambios bruscos de humedad y temperatura. Otras masillas que se han vuelto más blandas después de los envejecimientos simulados han sido las epoxídicas, especialmente EPO 127.

Los cambios no han sido significativos, teniendo en cuenta la desviación estándar en las mediciones, en las superficies del estuco de cera y de las masillas de Paraloid™ B-72, en comparación con la masilla de Mowital® B60HH con piedra pómez que sí que se ha visto incrementada considerablemente en ambos casos. Dentro del grupo de masillas acrílicas los mayores cambios se han producido en las masillas realizadas con Acril® 33.

La mayoría de los cambios producidos en las masillas experimentales no han sido significativos teniendo en cuenta la desviación estándar, generalmente se han vuelto más blandas después del envejecimiento termohigrométrico y más duras después de la radiación UV, con algunas excepciones como en la serie BN, las cuales se han vuelto más blandas después de los dos envejecimientos simulados. Estos cambios han sido más evidentes del envejecimiento termohigrométrico, a excepción de la masilla elaborada con Elvacite® 2044 que se ve incrementado ligeramente, siendo prácticamente es estable.

La masilla que peor se ha comportado ante los envejecimientos simulados ha sido MW-7 al verse reducida considerablemente su dureza con un incremento entre los 20 y 30 puntos de dureza SHORE C.

A partir de estos resultados obtenidos consideramos que el aporte de microesferas huecas en la formulación ha favorecido los objetivos deseados en cuanto a la búsqueda de un material más blando que el original. Los datos reflejados en las tablas 8.2. y 8.3 nos aporta información para seleccionar el material de relleno en función del tipo y o estado de resto óseo que necesitemos restaurar, no obstante se requiere de otros ensayos complementarios para continuar verificando su compatibilidad con el material.

Tabla 8. 2. Resultados de la comparación de la dureza SHORE C de la superficie del material óseo con el conjunto de masillas ensayadas en la investigación.

MUESTRA			Δ E-H	MUESTRA			Δ E-H
	x	σ			x	σ	
M. ÓSEO	68,4	11,8		PB72-BN	55,8	1,5	-12,6
AL70	90,3	1,9	21,8	PB72-7	38,2	2,4	-30,2
AL70+AC	90,7	1,2	22,2	PB72-10	65	3,4	-3,4
POL+AC	79,6	4,4	11,2	PB72+44-BN	54	1,9	-14,4
P. PASTA	77,2	4,1	8,8	PB72+44-7	40	6,7	-28,4
MD	75,2	3,8	6,8	PB72+44-10	55,4	2,5	-13
EPO+T	93,6	1,7	25,2	EV-BN	44,8	4	-23,6
EPO 127	88	3,3	19,6	EV-7	44,8	3,1	-23,6
BS	72,8	7,3	4,4	EV-10	58,4	1,1	-10
I76	52,5	2,1	-15,9	FST-7	10,2	0,4	-58,2
PB72-CC	94	1,4	25,6	FST+A-7	23,6	2,5	-44,8
PB72-ARB	65,6	8	-2,8	FST-10	10	0,7	-58,4
PB72- MV	75	5	6,6	FST+A-10	29,2	2,5	-39,2
PB72-MHV	20,2	1,6	-48,2	K60-BN	58,2	1,6	-10,2
AC-1	71,8	2,5	3,4	K60-7	77,4	2,6	9,0
AC-2	81,4	2,3	13	K60-10	66,6	1,8	-1,8
AC-BN	38,6	4,7	-29,8	MW-BN	53,2	2,6	-15,2
AC-7	37,4	2,4	-31	MW-7	77	1,6	8,6
AC-10	44,8	3,3	-23,6	MW-10	56,4	1,1	-12
MW-P	76,6	4,7	8,2	MW-P+M	52,8	5,8	-15,6

Tabla 8. 3. Resultados de dureza SHORE C de la superficie de los estucos y masillas ensayadas en la investigación antes y después de los envejecimientos artificiales acelerados.

MUESTRA	SE		HT		Δ HT	UV		Δ UV
	x	σ	x	σ		x	σ	
AL70	90,3	1,9	94	2	3,8	94,4	1,5	4,2
AL70+AC	90,7	1,2	93,8	1,1	3,1	96,6	0,5	5,9
POL+AC	79,6	4,4	82,4	3,2	2,8	83,4	1,5	3,8
P. PASTA	77,2	4,1	81,8	3,3	4,6	87	2,3	9,8
MD	75,2	3,8	65,6	1,5	-9,6	72,4	2,1	-2,8
EPO 127	88	3,3	73,4	3,9	-14,6	75,6	2,3	-12,4
BS	72,8	7,3	66,4	4,4	-6,4	69	4,1	-3,8
I76	52,5	2,1	56,8	2,2	4,3	59,6	4,3	7,1
PB72-CC	94	1,4	93,8	2,3	-0,2	88,8	4,8	-5,2
PB72-ARB	65,6	8	65,4	2,9	-0,2	67	3,2	1,4
PB72- MV	75	5	73,6	3	-1,4	69,6	2,7	-5,4
PB72-MHV	20,2	1,6	22,6	0,9	2,4	22,2	1,9	2
MW-P	76,6	4,7	86,4	2,8	9,8	84	1,6	7,4
MW-P+M	52,8	5,8	73	1,7	20,2	67	4,6	14,2
AC-BN	38,6	4,7	27,6	3,5	-11	47,2	2,8	8,6
AC-7	37,4	2,4	31	1,4	-6,4	37,8	2,2	0,4
AC-10	44,8	3,3	31,6	1,8	-13,2	51	0,7	6,2
PB72-BN	55,8	1,5	41,2	3,4	-14,6	40,2	2,9	-15,6
PB72-7	38,2	2,4	37,2	2,8	-1	41,2	1,9	3
PB72-10	65	3,4	67,8	3,4	2,8	67,2	5,1	2,2
PB72+44-BN	54	1,9	49,4	3	-4,6	53,6	5,5	-0,4
PB72+44-7	40	6,7	38,6	2,3	-1,4	40,6	3,4	0,6
PB72+44-10	55,4	2,5	55,2	3,4	-0,2	53,6	2,1	-1,8
EV-BN	44,8	4	47,8	4,8	3	50,4	1,3	5,6
EV-7	44,8	3,1	53,6	1,8	8,8	56,4	2,4	11,6
EV-10	58,4	1,1	54,2	1,6	-4,2	58,6	2,9	0,2
FST-7	10,2	0,4	9,4	0,5	-0,8	10,2	0,4	0
FST+A-7	23,6	2,5	26,5	1,7	2,9	25	2,4	1,4
FST-10	10	0,7	11,2	0,8	1,2	10,6	0,5	0,6
FST+A-10	29,2	2,5	33,4	3,2	4,2	31,6	2,2	2,4
K60-BN	58,2	1,6	55,4	4	-2,8	53,4	3	-4,8
K60-7	77,4	2,6	73,4	5,2	-4	76,6	4,5	-0,8
K60-10	66,6	1,8	69,2	4,7	2,6	69,8	2,6	3,2
MW-BN	53,2	2,6	51,2	6,1	-2	53	1,6	-0,2
MW-7	77	1,6	55,3	3,2	-21,7	46,5	3	-30,5
MW-10	56,4	1,1	57,6	3,6	1,2	57,6	2,3	1,2

8.2. Resistencia a la abrasión.

El ensayo de resistencia a la abrasión se ha realizado con un abrasímetro lineal TABER[®] Linear Abraser Modelo 5750 NEURTEK Instruments.

Los parámetros constantes para la configuración del abrasímetro han sido:

- Longitud de carrera 12,7 mm.
- Velocidad de contacto de 15 ciclos/minuto (velocidad máxima de 9,91 mm/s)
- Peso del conjunto de eje más cabezal:
- Duración de los ciclos: 5, 10 y 15.
- Puntas de fricción Weareser Estandar[®] de 1/4 ''de diámetro de acción abrasiva: CS-10F , CS-8, CS-10, H-10.

Teniendo en cuenta las características de las masillas se han seleccionado diferentes puntas de fricción Weareser Estandar[®] de 1/4 ''de diámetro: Calibrase[®] elásticos CS-8, CS-10F para acción abrasiva suave, CS-10 para una acción abrasiva media y Calibrase[®] vitrificado H-10 para una mayor acción abrasiva.

El procedimiento se ha llevado a cabo sobre probetas patrón de 40 x 90 x 10 mm aprox. para determinar la cantidad de masa de probeta perdida por rozamiento en seco y sobre probetas reintegradas cromáticamente con 4 capas de pintura acrílica aplicada con aerógrafo para verificar la adhesión de la película acrílica a la masilla.

Los resultados se han valorado visualmente al no poder realizar el cálculo de diferencia de peso debido a que la diferencia entre dos pesadas de los ciclos es inferior a 0,01% de la masa de la probeta de ensayo.

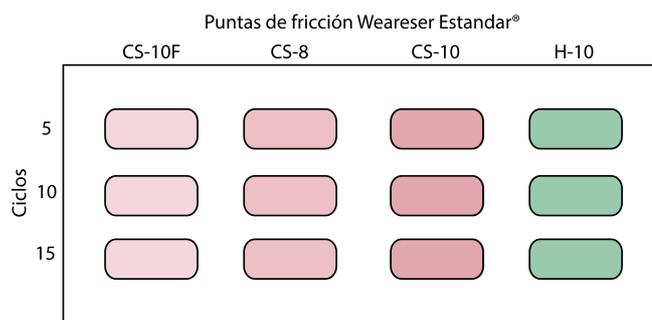


Imagen 8.2. Plantilla de zonas de actuación de desgaste para la abrasión.



Imagen 8.3. TABER[®] Linear Abraser Modelo 5750 NEURTEK Instruments.

8.2.1. Resultados.

Resultados masillas experimentales primera fase.

En esta primera fase preliminar, el ensayo se ha realizado antes y después de los envejecimientos simulados, con los siguientes parámetros de ensayo:

- Longitud de carrera 12,7 mm.
- Velocidad de contacto de 15 ciclos/minuto (velocidad máxima de 9,91 mm/s.
- Duración de los ciclos: 5, 10 y 15.
- Punta de fricción Weareser Estandar[®] de 1/4 ''de diámetro de acción abrasiva CS-8.

Las masillas ensayadas han presentado resistencias completamente diferentes según la carga y la resina empleada en su composición. Por una parte las masillas que contienen Alamo 70 en su composición (MH-P20 AH y MH-P25 AH) son menos resistentes a la abrasión, mientras que por otra parte las masillas elaboradas con una concentración de resina al 25% p/v ofrecen mayor resistencia (MH-P25 y MH-P25 AH).

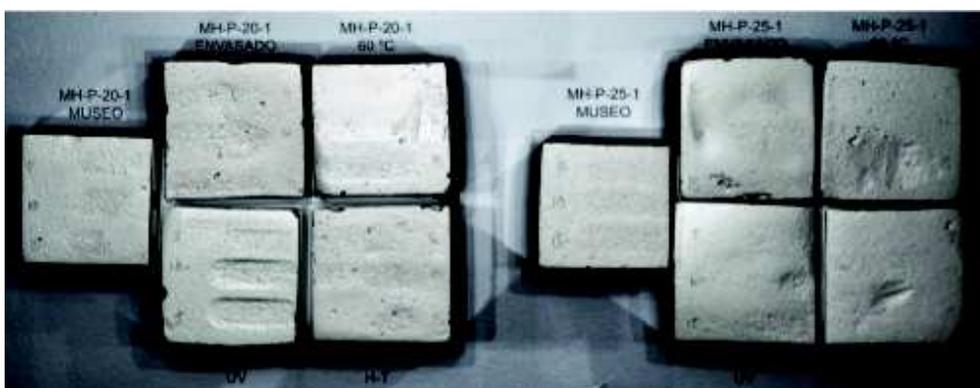


Imagen 8.4. Imagen RTI Specular Enhancement⁷⁰ del conjunto de probetas después de la abrasión. Grupos MH-P20-1 y MH-P25-1.



Imagen 8.5. Imagen RTI Specular Enhancement del conjunto de probetas después de la abrasión. Grupos MH-P20-1 AH y MH-P25-1 AH.

⁷⁰ Las imágenes por Transformación de Reflectancia RTI Specular Enhancement se realizaron en colaboración con el Trabajo Final de Máster de Silvia Noemi Manrique Tamayo. Título: Aplicaciones del Reflectance Transformation Imaging para el análisis por imágenes de superficies en la conservación y restauración de bienes culturales. Fecha de lectura 12/09/2013.

Resultados masillas segunda fase.

La reintegración cromática se adhiere bastante bien a todas las superficies de las masillas testadas, ya que se han visto ralladas mayormente en los abrasivos vitrificados CS-10 y H-10. Estas puntas de fricción Weareaser Estandar[®] abrasivas son las que han producido una mayor abrasión en todas las masillas ensayadas, obteniendo los siguientes resultados:

- Masillas comerciales y escayolas:

Como se refleja en las imagen 8.6 las masillas de yeso y escayola son más sensibles a la abrasión con los Wereaser[®] CS-10 y H-10 que los estucos de cera I76 y las masillas epoxídicas EPO 127 y Balsite[®]. La escayola Alamo 70 y la Polyfilla[®] interior reforzada con Acril[®] 33 al 15% v/v ofrecen más o menos la misma resistencia a la abrasión, presentando menor resistencia la Polyfilla[®] interior; resultado que también se ha verificado en ensayo de dureza. La masilla que ha ofrecido menor resistencia ha sido el Modoestuc[®], los abrasímetros blandos Wereaser[®] CS-10F y CS-8 han producido una ligera abrasión en la muestra sin reintegrar, mientras que en la reintegrada aparecen los primeros indicios de abrasión a los 15 ciclos de Wereaser[®] CS-8 llegando a ser evidente desde los 5 ciclos en CS-10 y H-10.

- Masillas empeladas en la restauración de material óseo: Acril[®] 33, ParaloidTM B-72 y Mowital[®] B60 HH.

La superficie de las masillas elaboradas con Acril[®] 33 “A-1 y A-2” han soportado el ensayo de abrasión, únicamente se ha producido un rayado en A-2 con el abrasímetro vitrificado H-10. En cambio en la reintegración cromática se ha observado un desgaste en la superficie con CS-8, CS-10, H-10 en ambas masillas, indicando poca adherencia del film acrílico a la superficie de la masilla.

Del grupo de masillas realizadas con ParaloidTM B-72 (imagen 8.9), la elaborada con microesferas huecas de vidrio (PB72-MHV) ha sido la que ha presentado menor resistencia a la abrasión por rozamiento al evidenciarse, desde el inicio del ensayo, huella o desgaste con los 4 abrasímetros seleccionados. Del resto de masillas del ParaloidTM B72, la compuesta por microesferas de vidrio (PB72-MV) ha presentado menor resistencia que la de carbonato cálcico (PB72-CC) y la de ArbocelTM BWW 40 (PB72-ARB) al haberse producido huella en las zonas ensayadas con H-10, esto puede ser debido a que el estuco o masilla “PB72-MV” sea menos compacta que las otras dos. Las abrasiones producidas han sido más reducidas en las zonas reintegradas cromáticamente.

En estas superficies reintegradas, particularmente se ha observado un desgaste sin llegar a levantar el film de pintura acrílica en la masilla elaborada con ArbocelTM BWW 40 (PB72-ARB) al igual que en la elaborada con carbonato cálcico (PB72-CC) durante el ensayo con los abrasímetros CS-10 y H-10.

Las masillas vinílicas elaboradas con Mowital[®] B60 HH y piedra pómez han presentado menor estabilidad a los abrasímetros CS-10 y H-10 que las masillas anteriores, produciéndose un mayor desgaste en las superficies de las masillas elaboradas con microesferas huecas de vidrio. En los ensayos realizados sobre las zonas reintegradas cromáticamente se ha observado un desgaste por rozamiento con los abrasímetros CS-10F y CS-8, sobre todo a los 15 ciclos de CS-8, mientras que las gomas abrasivas CS-10 y H-10 han ejercido una mayor abrasión desde los primeros 5 ciclos al dejar visible la superficie del estuco en puntos localizados del área de ensayo.

- Masillas alternativas desarrolladas en la segunda fase del estudio:

Del conjunto de muestras testadas las que han mantenido una menor resistencias han sido las masillas realizadas con Fluoline ST al fracturarse durante su testado imposibilitando la realización del ensayo completo. No obstante, se ha observado que la aportación de Fluoline A en su elaboración le confiere una mayor resistencia, principalmente en la dosificación FST+A-10, al obtener una menor profundidad de huella. En las áreas de ensayo de las probetas reintegradas cromáticamente se han observado tanto levantamientos del film acrílico a partir de los 10 ciclos realizados con la punta de abrasión CS-8, como desgaste completo en las áreas ensayadas con los abrasímetros CS-10 y H-10 (imagen 8.7).

Como se ha comentado anteriormente, las masillas que incorporan microesferas huecas de vidrio en su composición han presentado menor resistencia a la abrasión, como se observa en los resultados obtenidos en las masillas realizadas con Acril[®] 33 (imagen 8.9), en la imagen se puede comparar la huella de las muestras AC-BN, AC-7 y AC-10 respecto a la resistencia que mantienen A-1 y A-2.

Comparando las probetas de AC-BN, AC-7 y AC-10 se han observado las siguientes diferencias: la superficie de la muestra AC-10 es la que ha opuesto una mayor resistencia al desgaste, la formación de huella se ha producido durante la realización de los ciclos con el Calibrase[®] vitrificado H-10, mientras que tanto en AC-BN como en AC-7 la abrasión se ha registrado desde los primeros 5 ciclos con el Calibrase[®] elástico CS-10 que ejerce una acción abrasiva media. Las superficies reintegradas han opuesto menor resistencia, el desgaste se ha observado desde el empleo del Calibrase[®] elástico CS-8.

Las masillas elaboradas con Paraloid[™] B-72, Paraloid[™] B72+44 y Elvacite[®] 2044 han obtenido patrones similares, en función de la carga empleada la menor y la mayor resistencia a la abrasión han sido obtenidas por las series “BN” y “10” respectivamente. Respecto a la resina empleada, las superficies de las masillas elaboradas con Paraloid[™] B-72 han opuesto una menor resistencia, la incorporación a las diferentes dosificaciones de Paraloid[™] B-44 les ha conferido una mayor resistencia a la abrasión sin llegar a la resistencia registrada en las muestras elaboradas con Elvacite[®] 2044.

Profundizando en los resultados se ha observado que tanto en Paraloid[™] B-72 como en Paraloid[™] B-72+44 se ha producido formación de huella en las zonas ensayadas con

los Calibrase® CS-10 y H-10 en ambas superficies (reintegradas cromáticamente y sin reintegrar) observándose un rallado puntual sin desprender toda la zona de ensayo en las superficies de las series 7 y 10, mientras que los abrasímetros más blandos CS-10F y CS-8 han producido un desgaste de color. Las masillas vinílicas han mantenido un comportamiento similar a las acrílicas, nuevamente la serie “BN” ha sido la menos resistente y la más resistente la serie “10”.

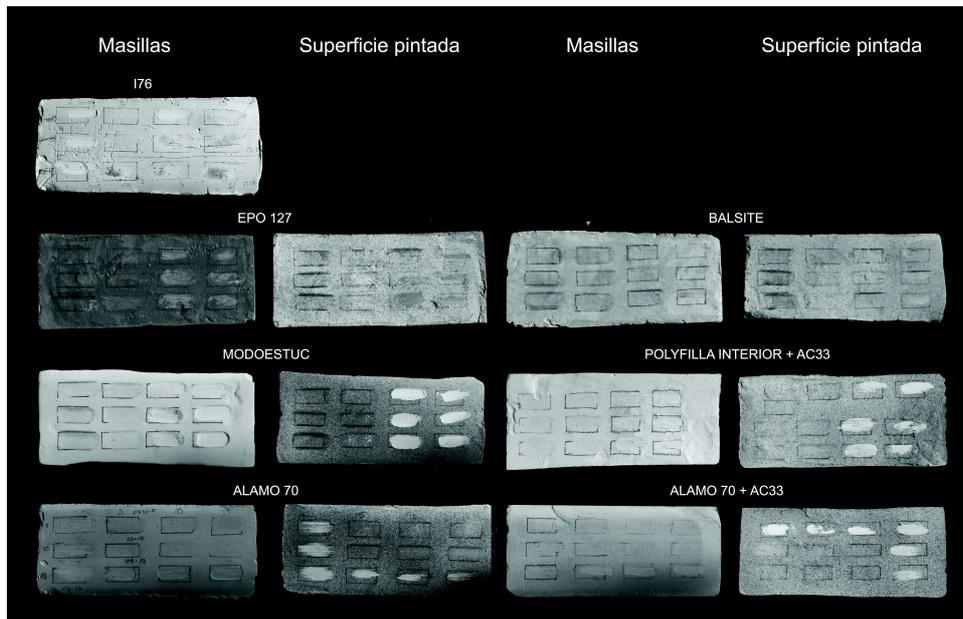


Imagen 8.6. Ensayo realizado por abrasión en las escayolas y masillas comerciales.

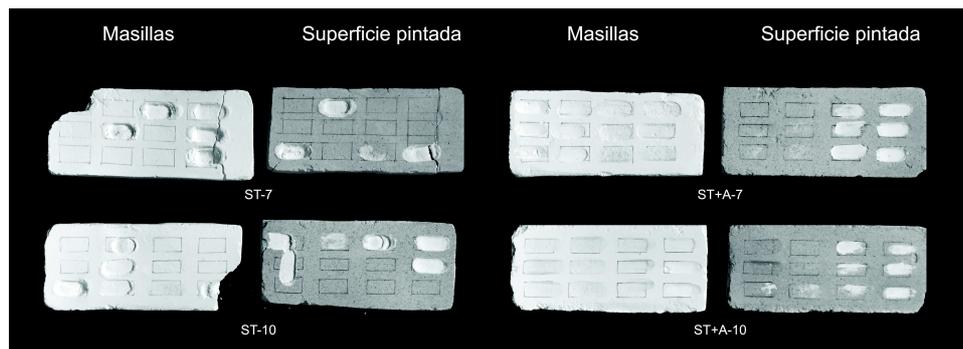


Imagen 8.7. Ensayo realizado por abrasión masillas elaboradas con Fluoline ST.

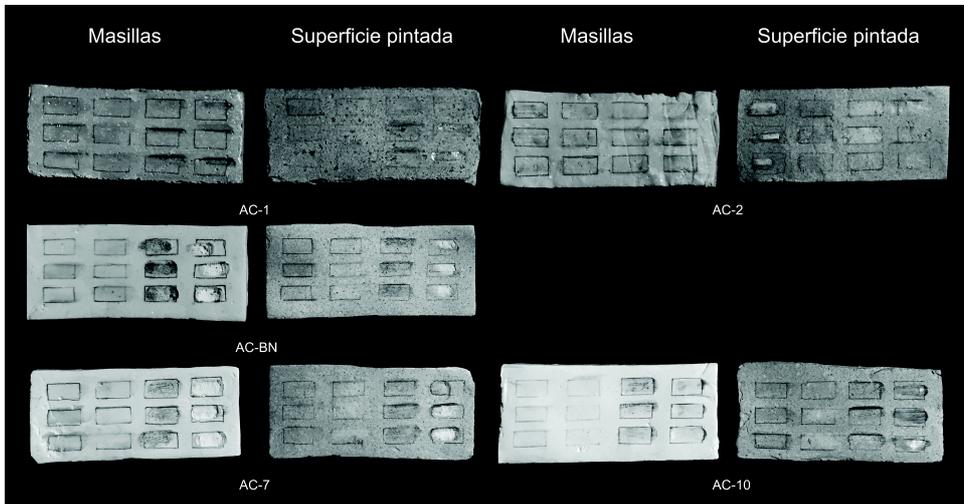


Imagen 8.8. Ensayo realizado por abrasión en la superficie de masillas elaboradas con AC[®] 33.

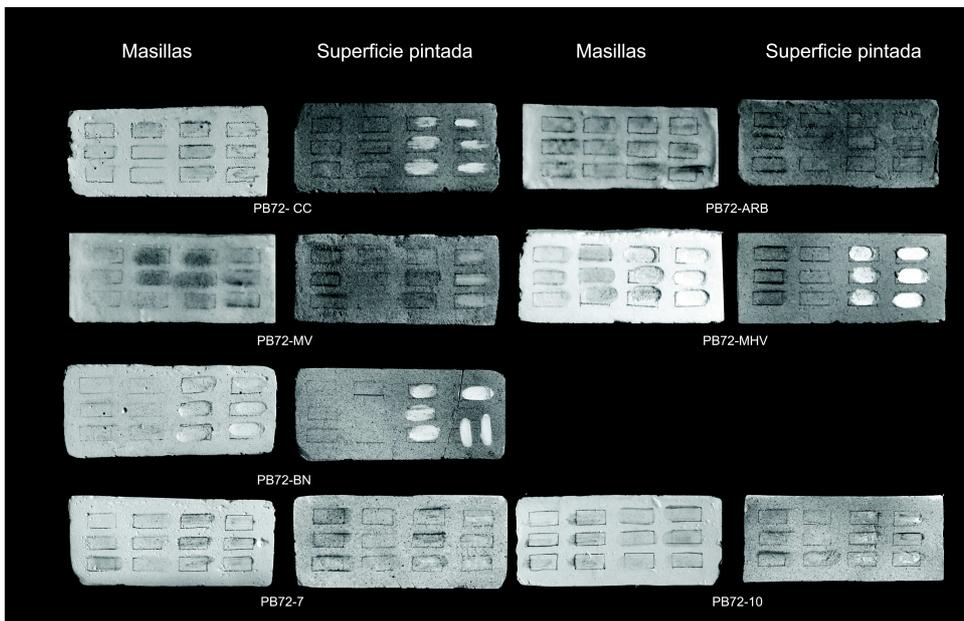


Imagen 8.9. Ensayo realizado por abrasión en la superficie de las masillas elaboradas con Paraloid[™] B-72.

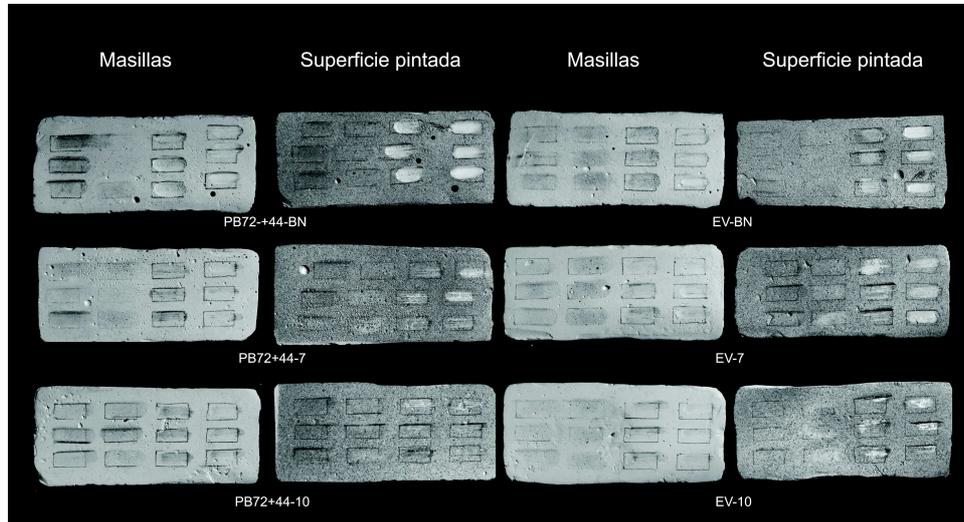


Imagen 8.10. Ensayo realizado por abrasión en la superficie de las masillas elaboradas con Paraloid™ B-72+44 y Elvacite® 2044.

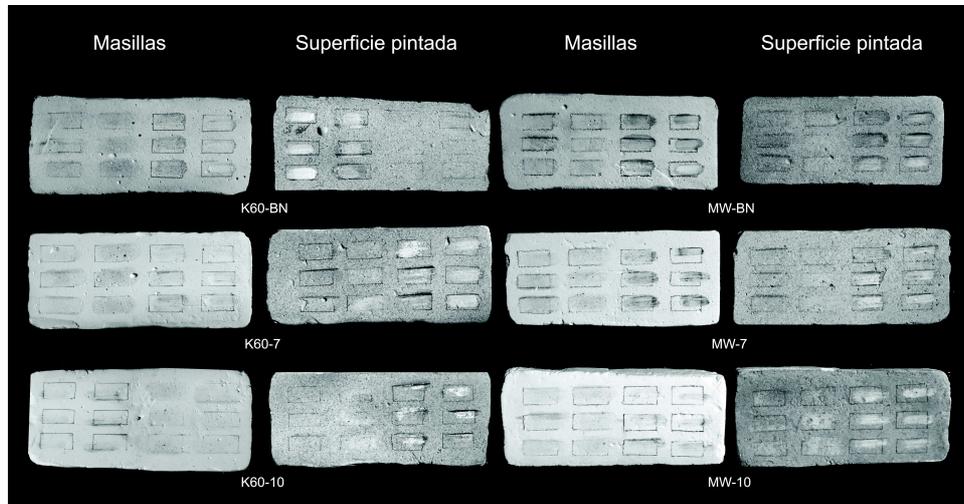


Imagen 8.11. Ensayo realizado por abrasión en la superficie de las masillas elaboradas con K60 y Mowital® B60HH.

8.3. Resistencia a la compresión.

Se denomina resistencia a la compresión a la carga máxima por unidad de superficie que es capaz de soportar una probeta hasta que se produzca la rotura (Mas i Barberà, 2006).

El ensayo se ha realizado con una máquina universal Ibertest STIB 200W⁷¹ con el objetivo de someter las probetas a un esfuerzo de compresión simple con la ayuda de una prensa a una velocidad de carga de 50 N/s. Para ello se han seleccionado una serie de probetas de 40 x 40 x 20 mm acondicionadas previamente a temperatura ambiente hasta masa constante (m_0), con una diferencia de masa inferior al 0,1% en dos pesadas consecutivas.

El cálculo de la resistencia a compresión R_c (N/mm²) se ha calculado según la fórmula referenciada en UNE-EN-196-1 para la determinación de resistencias mecánicas en los métodos de ensayo de cementos (CEN, 2004):

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad \text{Ecuación 8. 1}$$

Dónde:

R_c : resistencia a compresión (en mPa).

F_c : carga máxima de rotura (en N).

1600 = 40 x 40 mm; es la superficie de los platos auxiliares (en m²).

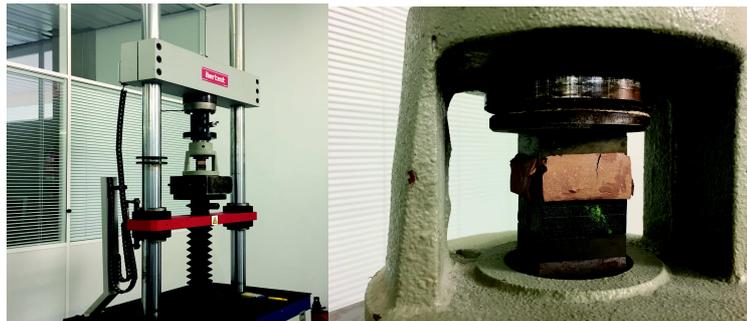


Imagen 8.12. Equipo Ibertest STB empleado en el ensayo de resistencia a la compresión.

⁷¹ Ensayo realizado en el laboratorio de Construcción de la ETS de Arquitectura de la UPV.

8.3.1. Resultados.

Los resultados obtenidos en el ensayo de compresión aparecen reflejados en la tabla 8.4 y en su el gráfico correspondiente (imagen 8.13).

- Masillas comerciales y escayolas:

El estuco en pasta MODOESTUC[®] es más flexible que las escayolas, como se observa en la imagen 8.14 se forman grietas durante la compresión, mostrando cierta flexibilidad antes de la rotura. En comparación, las escayolas son materiales muy rígidos en los que se produce la rotura sin producir compresión a un menor recorrido (imagen 8.15).

- Masillas empeladas en la restauración de material óseo: Paraloid[™]B-72.

Un comportamiento similar a la escayola en cuanto a la rigidez ha sido la masilla elaborada con Paraloid[™] B-72 y Carbonato cálcico (PB72-CC), en la cual se han registrado los valores más altos de resistencia. Un comportamiento muy diferente dentro del mismo grupo se ha producido en la masilla elaborada con Arbocel[™] BWW 40 (PB72-ARB) en la cual se ha producido compresión del material sin llegar a producirse rotura (imágenes 8.16 y 8.17).

- Masillas alternativas desarrolladas en la segunda fase del estudio:

El conjunto de masillas experimentales elaboradas con Microesferas huecas de vidrio han registrado valores de resistencia a la compresión muy inferiores a las escayolas, estucos en pasta, masillas epoxídicas y recetas elaboradas a partir de Paraloid[™] B-72.

Los estucos elaborados con resinas vinílicas son más rígidos y oponen mayor resistencia a la compresión que los acrílicos. Las masillas acrílicas de las series BN, 7 y 10 elaboradas con Paraloid[™] B72, Paraloid[™] B72 + 44 y Elvacite[®] 2044 han obtenido comportamientos similares, son materiales que permiten cierta compresión pero terminan formándose grietas que finalizan en descohesión de las capas exteriores sin desprendimiento de partículas, por compactación. No obstante, se observa una mayor resistencia en la serie 10, y una mayor flexibilidad en las elaboradas con Elvacite[®] 2044.

Estas masillas o estucos muestran cierta flexibilidad pero muy limitada en comparación con los estucos acrílicos elaborados con Acril[®] 33 (AC-BN, AC-7 y AC-10), en los que se ha producido la compresión del material sin producirse rotura recuperando su volumen después de la compresión en reposo (imagen 8.18).

Las masillas que han presentado menor resistencia, con resultados muy por debajo al resto, han sido las elaboradas con Fluoline ST; revelando poca resistencia a la compresión, ya que se producen las roturas a fuerzas muy bajas.

Tabla 8. 4. Resultados Resistencia a la compresión.

RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN			Mpa / Nmm2	
MUESTRAS			x	σ
ESCAYOLAS Y MASILLAS COMERCIALES	ALAMO 70	AL70	16,925	1,138
	ALAMO 70 + AC	AL70+AC	19,505	0,587
	MODOESTUC	MD	5,295	0,827
	POLYFILLA INTERIOR	P+AC	10,445	0,318
	POLYFILLA PASTA	PP	13,66	-
	EPO 127	EP 127	11,205	3,939
	BALSITE	BS	6,1	0,552
	I76	AR+T	4,425	0,375
MASILLAS ARTESANALES	PARALOID™ B72	PB72+CC	22,88	
		P72+ARB	20,07	7,128
		PB72+MV	7,52	4,596
		PB72+MHV	2,52	0,382
	MOWITAL® B60HH	MW-PP	8,335	3,444
		MW-P+MHV	3,9	0,99
MASILLAS EXPERIMENTALES ACRÍLICAS	ACRIL® 33	AC-BN	4,94	1,089
		AC-7	3,25	0,651
		AC-10	5,46	1,344
	PARALOID™ B-72	PB72-BN	4,615	1,11
		PB72-7	3,565	0,431
		PB-72-10	4,06	0,41
	PARALOID™ B-72 + 44	PB72+44-BN	2,785	1,704
		PB72+44-7	3,7	-
		PB72+44-10	4,5	0,933
	ELVACITE® 2044	EV-BN	4,44	0,042
		EV-7	4,245	0,007
		EV-10	5,49	0,071
MASILLAS EXPERIMENTALES VINÍLICAS	K60	K60-BN	5,615	0,021
		K60-7	7,125	3,302
		K60-10	7,5	0,735
	MOWITAL® B60HH	MW-BN	2,82	0,127
		MW-7	3,44	0,608
		MW-10	4,55	0,368
MASILLAS FLUORESTANOS	FLUOLINE ST	FST-7	0,655	0,148
		FST-10	0,9	0,014
	FLUOLINE ST+A	FST+A-7	2,22	0,41
		FST+A-10	2,9	0,792

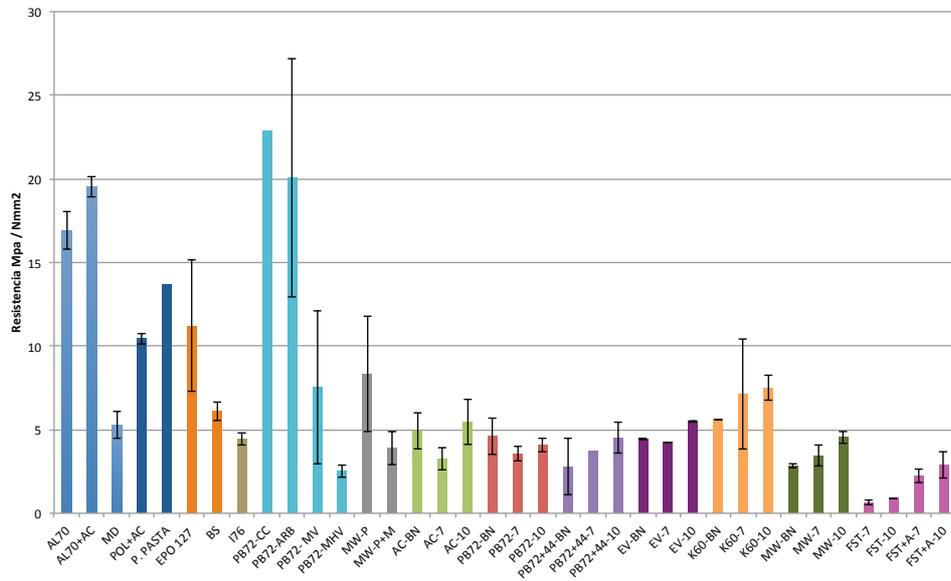


Imagen 8.13. Gráfico: Resistencia a la compresión.



Imagen 8.14. Ensayo de compresión de las muestras de escayola Al70, Polyfilla[®] interior, Modostuc[®] y Estuco de cera I76.

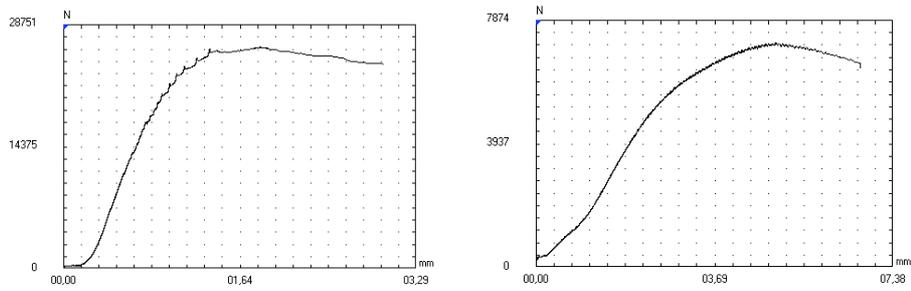


Imagen 8.15. Curvas ensayo de compresión N/mm. Izquierda: escayola Al70. Derecha: Modoestuc[®].



Imagen 8.16. Compresión de la masilla ParaloidTMB72 + ArbocelTM BWW 40 (PB72+AB).

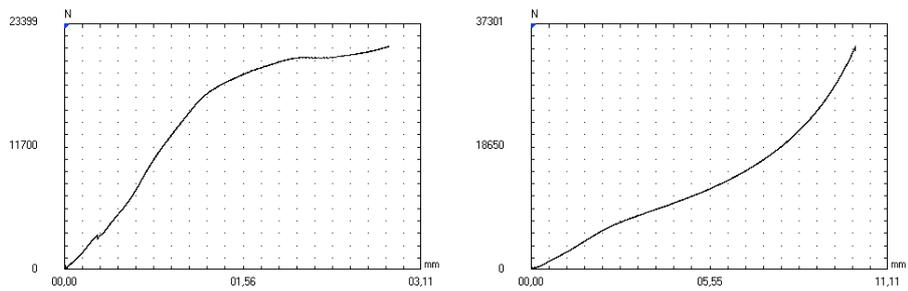


Imagen 8.17. Curvas ensayo de compresión N/mm. Izquierda: PB72-CC. Derecha: PB72-ARB.



Imagen 8.18. Ensayo de compresión de las masillas de Acril® 33: AC-BN y AC-7 antes y después de la realización del ensayo.

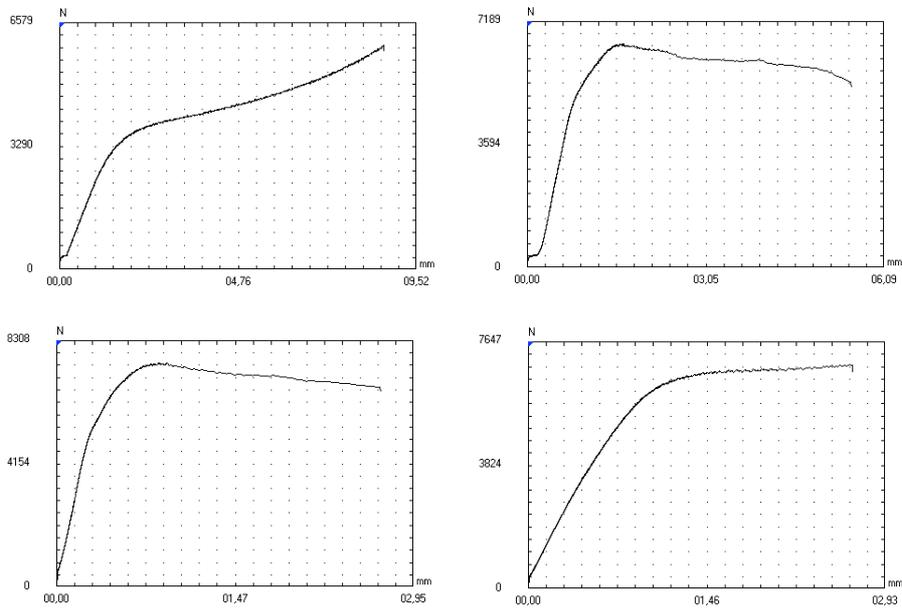


Imagen 8.19. Curvas ensayo de compresión N/mm. Superior; izquierda: AC-10; derecha: PB72-10. Inferior; izquierda: PB72+44-10; derecha: EV-10.

8.4. Resistencia a la adhesión en estado endurecido mediante tracción directa.

La resistencia a la adhesión (resistencia de unión) se define como la tracción máxima al arrancamiento por carga directa perpendicular a la superficie del mortero para revoco o enlucido que se ha aplicado sobre un soporte (UNE-EN 1015-12:2000).

El instrumental seleccionado para su realización ha sido el probador de adherencia digital KN-10. NEURTEK Instruments, con un rango de medición 5 a 1.000 Kgf., debido al tamaño de las muestras a ensayar se han seleccionado las sufrideras de \varnothing 20 mm más adecuadas para el ensayo de adherencia por tracción empleado en pinturas y barnices (EN ISO 4624:2003).

La carga de tracción se aplica sobre la pastilla de tracción, pegada directamente a la superficie mediante un adhesivo epoxídico (Araldite rápido 5 min Ceys), realizando el montaje de ensayo ilustrado en la imagen 8.20.

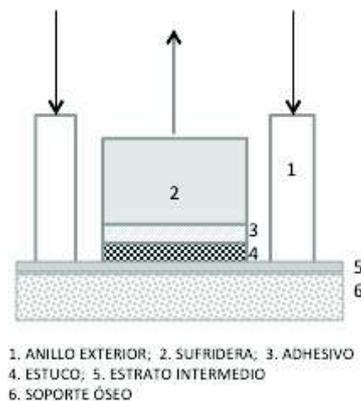


Imagen 8.20. Montaje de ensayo sobre un sustrato rígido.

La tensión de rotura σ en mega pascales viene dada por la fórmula:

$$\sigma = F/A \quad \text{Ecuación 8.2}$$

Dónde:

F es la fuerza de la rotura en newtons;

A es el área de la sufridera en milímetros cuadrados.

Para las sufrideras de 20 mm de diámetro la tensión de rotura, en megapascales, viene dada por la fórmula:

$$\sigma = 4F/400\pi = F/314 \quad \text{Ecuación 8.3}$$

La realización del ensayo de adherencia por tracción directa de las masillas una vez endurecido tiene como objetivo verificar si las masillas que se emplean en la reintegración volumétrica presentan una correcta fuerza cohesiva y adhesiva al material original, comprobando así cual es el componente más débil del montaje para ensayo, si se produce la rotura por la interfase de la masilla y el sustrato, para poder comprobar cuáles son las más adecuadas para su uso. Los resultados se han valorado dependiendo del tipo de rotura especificado en la tabla 8.5.

Tabla 8. 5. Designación tipos de rotura.

A	ROTURA ADHESIVA	Rotura en la interfase en el estuco y el soporte. Valor de ensayo igual a la resistencia a la adhesión (resistencia de unión)
B	ROTURA COHESIVA	Rotura en el estuco. La resistencia a la adhesión (resistencia de unión) es mayor que el valor de ensayo.
C	ROTURA COHESIVA	Rotura en el soporte La resistencia a la adhesión (resistencia de unión) es mayor que el valor de ensayo.
Y	ROTURA ADHESIVA	Rotura entre el adhesivo y la sufridera

Preparación de las muestras para ensayo

Para la realización del ensayo se ha seleccionado la parte del hueso compacto de los huesos largos⁷² y se ha aplicado un estrato intermedio de Paraloid™ B-72 al 25 % disuelto en Acetato de butilo (Bac) en toda la superficie de ensayo.

Las masillas han sido aplicadas homogéneamente adaptándose a las curvaturas y formas de cada área del soporte óseo con un espesor aproximado de 5 mm, dejándolas secar un mínimo de 15 días; realizando entre 2 y 3 ensayos de cada una.

Una vez secas se han recortado al tamaño de las sufrideras con ayuda de un bisturí; para obtener una superficie homogénea y lisa, la superficie se ha preparado mediante remoción con solvente y pulido con cartas abrasivas, finalizando con una limpieza con alcohol etílico para eliminar cualquier resto pulverulento que perjudique la adherencia al adhesivo de ensayo.

⁷² Los restos óseos descontextualizados provienen del *Museu Arqueològic de Llíria* (MALL), València.



Fuente: Linares, M.A. Et al. (2016)

Imagen 8.21. Preparación del montaje de ensayo de tracción directa sobre material óseo.

8.4.1. Resultados: comparativa entre los estucos o masillas tradicionales y las masillas experimentales primera fase

Los estucos o masillas tradicionales, tanto los de escayola Alamo 70 (A170, A170+AC33) como el de cera (I76), han evidenciado poca adherencia al soporte; en todos los casos se ha producido una separación completa entre el estuco y el hueso a valores de tracción inferiores a 5 kgf (0,16 N/mm²) (rotura tipo A).

Este fallo de adhesión ratifica el comportamiento obtenido en los ensayos de envejecimiento artificial acelerado (humedad - temperatura y radiación ultravioleta), en los que se observan fisuras y separaciones en la zona de unión de ambos materiales tras los diferentes ciclos del ensayo (ver apartado 4.1. *Evaluación de los principales cambios en las propiedades morfológicas de las probetas*).

Las masillas experimentales ensayadas mantienen un comportamiento mecánico bastante heterogéneo, esto puede ser consecuencia tanto del diferente estado de conservación de la estructura ósea como a la resistencia del material óseo, ya que no responde igual en zonas de tejido óseo compacto que en zonas donde el hueso laminar es muy fino y prevalece el material esponjoso interno.

En los huesos blandos o con un estado de degradación avanzado se han producido roturas de tipo C, es decir, una rotura cohesiva en el soporte; este tipo de rotura se ha producido repetidamente independientemente del empleo de un estrato intermedio, del porcentaje de resina del aglutinante y / o carga seleccionada.

En los huesos más densos y compactos las roturas producidas han sido del tipo A (adhesiva), en estos casos se ha producido una separación del estuco en la zona de unión con el hueso, indicando una baja adherencia del estuco al soporte, pero a fuerzas más altas que los estucos de escayola o de cera. Este comportamiento corrobora lo ocurrido en el ensayo de envejecimiento artificial de humedad y temperatura, ya que después de dos ciclos de variaciones de humedad y temperatura las masillas han presentado indicios de fisuración en la zona de unión de los fragmentos óseos compactos.

El comportamiento general en la tipología de roturas producidas en la mayoría de muestras ensayadas, en las que no se ha aplicado un estrato intermedio, ha sido de tipo B; las roturas de tipo cohesivo se han producido en el estuco en la zona cercana a la zona de unión hueso-estuco, debido a que la adherencia estuco-soporte es superior a la cohesión interna del estuco. Una de las causas puede ser por la presencia de burbujas y oquedades distribuidas en el interior del material y otra la posibilidad de que la unión de ambos materiales se vea favorecido por la aplicación de un estrato intermedio en este tipo de masillas acrílicas al existir compatibilidad entre la resina aplicada como estrato intermedio y las masillas experimentales, al emplearse la misma resina en diferentes concentraciones.

Concluyendo estos primeros resultados se puede decir que aparentemente la fuerza de tracción es superior en las masillas con una concentración del 25% de la resina en el aglutinante (MH-P25-1 y MH-P25-1 AH) en las que se ha aplicado un estrato intermedio, pero la adherencia hueso-estuco no depende tanto de la concentración de la resina en el aglutinante o aplicación de un estrato intermedio, si no de la naturaleza y estado de degradación del hueso, como se refleja en los resultados en la tabla 8.6.

Tabla 8. 6. Resultados tracción directa de las masillas y estucos ensayados en la primera fase.

MASILLA		TIPO ROTURA	FUERZA DIRECTA (Kgf)		ADHERENCIA (N/mm ²)		
ESCAYOLA	AI 70	A	<5-12		> 0,16		
	AI70 + AC	A	<5-12		> 0,16		
CERA	I76	A	<5		> 0,16		
		SIN E. INTERMEDIO			ESTRATO INTERMEDIO		
MASILLA		TP	Kgf	N/mm ²	TP	Kgf	N/mm ²
MASILLAS PRIMERA FASE.	MH-P20-1	B	18	> 0,58	B	14	> 0,45
		B	10	> 0,32	C	22	> 0,7
	MH-P20-1 AH	B	10	0,32	C	<5	> 0,16
		A-B	22	0,7	C	<5	> 0,16
	MH-P25-1	A	<5	> 0,16	C	18	> 0,58
		C	<5	> 0,16	A	10	0,32
	MH-P25-1 AH	B	16	0,51	C	16	0,51
		A	20	0,64	A	24	0,77

8.4.2. Resultados masillas experimentales segunda fase

Los resultados de los ensayos realizados han sido nuevamente heterogéneos, debido al diferente estado de deterioro de los soportes óseos y de la distribución de la estructura ósea. Estos resultados se han reflejado en la tabla 8.7 y en la imagen 8.23, donde se muestra una selección de los modelos de rotura obtenidos.

- *Masillas comerciales y escayolas:*

Nuevamente se ha corroborado la baja adherencia de las masillas elaboradas con Álamo 70 (AL70, AL70-AC), Polyfilla[®] para interiores (P-AC) y del estuco de cera elaborado a partir de la receta italiana I76⁷³, ya que en todos los casos se ha producido una separación completa entre las masillas y el soporte óseo a valores de tracción inferiores a 5 kgf (0,16 MPa), independientemente de si se ha empleado una resina como refuerzo (Acril[®] 33).

Las masillas en pasta han mostrado mayor adherencia que las escayolas; la Polyfilla[®] en pasta presenta una rotura adhesiva con valores entre la masilla y el adhesivo epoxi a fuerzas de 22,0-24,0 kgf., lo que indica una buena resistencia interna del hueso y cohesión interna del estuco. En cambio, la masilla Modoestuc[®] refleja una reducida cohesión interna de la masilla al haber obtenido una rotura cohesiva tipo B.

Todas las masillas epoxídicas (Epo 127 (EPO-M), Balsite[®] (BS) y Araldite[®] + talco (AR-DV+T)) han obtenido una rotura cohesiva tipo C a valores de fuerza de tracción directa entre 28,0 y 48 kgf; la fractura se ha producido en el hueso abarcando prácticamente toda el área de ensayo, indicando una adherencia entre el estuco y el hueso superior a 0,87 - 1,50 Mpa. El desprendimiento producido en el soporte ha sido menor, realizándose muy cerca en la zona de unión de ambos materiales, en los estucos epoxídicos preparados EPO-127⁷⁴ y Balsite[®], mientras que en EPO+T se ha desprendido un espesor considerable de la estructura laminar del fragmento óseo.

- *Masillas empeladas en la restauración de material óseo: Acril[®] 33, ParaloidTMB-72 y Mowital[®] B60HH.*

Todas las masillas formuladas con la resina acrílica Acril[®] 33 (A1, A2, BN-AC1, AC-7, AC-10) han presentado una rotura cohesiva en el soporte (Tipo C) a valores de fuerza de tracción altos (>22-48 kgf); estos resultados han indicado una buena resistencia interna del hueso pero inferior al poder de adhesión de la masilla al soporte y de su cohesión interna. En estos casos las roturas producidas han llegado a arrancar toda la estructura laminar dejando visible la parte esponjosa e incluso llegando a

⁷³ En este caso se ha empleado en la receta de I76 cera microcristalina Cosmoloid H80 en lugar de parafina.

⁷⁴ En las áreas donde se ha testado el estuco "EPO-127" se había aplicado previamente un papel japonés como estrato intermedio entre el estuco y el material óseo.

producir fracturas en el fragmento óseo. La adhesión ha sido tan fuerte que en ha llegado a producirse la separación entre el adhesivo epoxídico y la sufridera (Tipo Y).

Un resultado similar se ha obtenido en una de las masillas elaboradas a base de Paraloid™ B-72, como se puede observar en la imagen 8.22, en las zonas ensayadas con la masilla “P72-ARB” se ha producido rotura en el soporte arrancando toda el área de ensayo e incluso rompiendo gran parte de la estructura ósea circundante a fuerzas de tracción mayor de 22-26 kgf (0,69-0,81 Mpa).

En cambio, el resto de masillas elaboradas con Paraloid™ B-72 más empleadas en la reintegración volumétrica han mantenido comportamientos completamente diferentes:

- La masilla “P72-CC” ha presentado una rotura adhesiva / cohesiva en la capa más próxima a la zona de unión a fuerzas muy bajas de 10,0 kgf, indicando una baja adherencia a la tracción; esto puede ser consecuencia a la presencia de oquedades internas en el estuco.
- Tanto las masillas elaboradas con microesferas de vidrio como con microesferas huecas de vidrio (P72-MV y P72-MHV) han obtenido roturas del tipo adhesivo A/ cohesivo B:
 - o Se ha producido una rotura cohesiva en el estuco cercana a la zona de unión hueso- estuco a fuerzas de tracción muy bajas de 10 kgf (0,31 Mpa) en la masilla “P72-MV”; no obstante, pese a la reducida cohesión interna del estuco, la adherencia estuco-soporte es superior a la cohesión interna del estuco.
 - o La masilla “P72-MHV” ha mostrado una mayor adherencia al material que “P72-MV”; la separación se ha producido en la interfase masilla-soporte a fuerzas de tracción entre 16-22 kfg.

Las masillas elaboradas con Piedra Pómez (MW-PP, MW-PP+MHV), más empleadas en restos paleontológicos, han reflejado baja adherencia en la mayoría de los ensayos realizados; en la mayoría de los casos se ha separado por la zona de unión (incluyendo el estrato intermedio) desprendiendo puntualmente parte de la estructura laminar ósea (tipo A). Esta rotura se ha producido a fuerzas de tracción muy bajas entre 12 y 14 kgf.

- *Masillas alternativas:*

Todas las masillas elaboradas a partir de elastómeros fluorados (Fluoline ST y Fluoline A) “FST-7”, “FST+A-7”, “FST-10” y “FST+A-10”, han revelado tanto una muy baja adhesión al soporte como una reducida cohesión interna del estuco al producirse principalmente las fracturas en el estuco y por la zona de unión a valores de tracción directa muy reducidos (<10 kgf). La incorporación de Fluoline A incrementa la resistencia, como en “FST+A-7”, pero no lo suficiente como para emplearlo como material reintegrante.

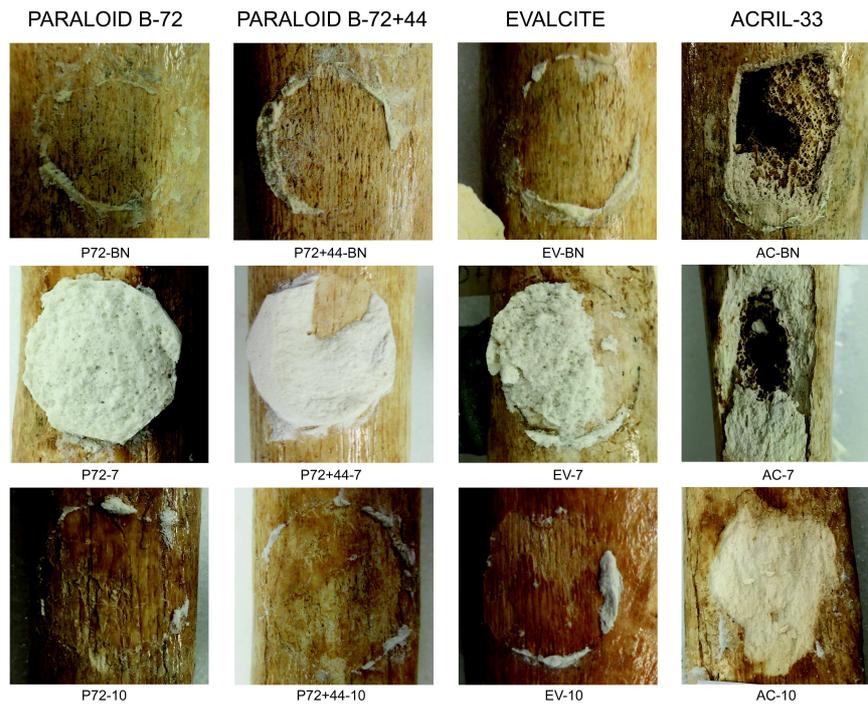
El resto de masillas propuestas como alternativas se han valorado por su composición, tanto en función de la carga empleada como de la resina seleccionada como aglutinante:

- Las elaboradas con la composición del Bonestuc (BN): en la mayoría de los ensayos han presentado un fallo adhesivo tipo A en la zona de unión, a excepción de la masilla aglutinada con Elvacite® 2044 “EV-B”, la cual ha indicado una baja cohesión interna del estuco a fuerzas de tracción directa muy baja <10,0 kgf (0,31Mpa), arrastrando puntualmente pequeñas zonas de la estructura superficial del hueso (capa muy superficial en estado de deterioro avanzado adherida al estrato intermedio). Dentro de los aglutinantes vinílicos empleados, la elaborada con Mowital® B60HH (MW-BN) ha ofrecido una menor adherencia al soporte que la de K60 (K60-BN).
- Las masillas elaboradas con caolín (-7) han revelado resultados más heterogéneos, en parte puede ser producido por a las oquedades internas de la masilla como ocurre principalmente en MW-7. Estas oquedades son más evidentes en la masilla elaborada con Mowital® B60HH, en efecto la elaborada con K60 ha presentado una mayor cohesión interna del estuco, las roturas se han producido en la capa superficial del material óseo (50% A/C) a mayores fuerzas de tracción de hasta 1,06 Mpa. Estos resultados han sido muy similares a los obtenidos en los ensayos realizados con las masillas “MW-10” y “K60-10”, pese a que se ha observado que la aportación de talco y carbonato cálcico ha reducido la resistencia a la adhesión del soporte.
- Tanto en las elaboraciones “-7” como en “-10”, las masillas aglutinadas con Paraloid™ B-72 (P72-7, P72-10) han evidenciado una baja adherencia al soporte al producirse la separación por la zona de unión de ambos materiales (Rotura A) a valores de tracción muy reducidos (<10 kgf). Esta adhesión se ve favorecida cuando se ha incorporado Paraloid™ B-44 a la composición (P72+44-7 y P72+44-10).
- Las masillas aglutinadas con Elvacite® 2044 han mostrado comportamientos diferentes; en “EV-10” la adherencia estuco-soporte es superior a la cohesión interna del estuco (rotura tipo C) mientras que en “EV-7” la rotura se ha producido en el estuco cerca de la unión con el hueso (tipo B) llegando a alcanzar una fuerza mayor a 34,0 kgf.



Fuente: Linares, M.A. Et al. (2016)

Imagen 8.22. Proceso de realización del ensayo de adherencia PB72-ARB.



Fuente: Linares, M.A. Et al. (2016)

Imagen 8.23. Selección de tipos de rotura obtenidos en el ensayo de tracción.

Tabla 8. 7. Resultados obtenidos en el ensayo de adherencia por tracción directa en la segunda fase de las masillas experimentales y masillas comerciales.

MASILLA		SIGLADO	VALOR		TIPO DE ROTURA
			Kgf	Mpa	
BN	ACRIL [®] 33	AC-BN	>26	0,81	100% C
			>46	1,43	100% C
	PARALOID B-72	P72-BN	16	0,5	100% A
			16	0,5	100% A
			22	0,69	90% A / 10% C
	P. B72+44	P72+44-BN	12	0,37	95% A / 5% C
			30	0,94	80% A / 20% C
	EVALCITE	EV-BN	<10	0,31	50 % B / 45% A / 5% C
			<10	0,31	50 % B / 50% A- C
	K 60	K60-BN	20	0,62	90% A / 10% C
			18	0,56	90% A / 10% B-C
	MOWITAL [®] B60HH	MW-BN	12	0,37	95% A / 5% C
10			0,31	90% A / 10% C	
N° 7	ACRIL [®] 33	AC-7	>28	0,87	100% C
			>28	0,87	100% C
	PARALOID B-72	P72-7	>10	0,31	80% A / 20% C
			<10	0,31	100% B
	P. B72+44	P72+44-7	>20	0,62	100% C
			>30	0,94	80% B / 20% C
			>24	0,75	30% C
	ELVACITE [®] 2044	EV-7	>34	1,06	100% B
			>16	0,5	80% C / 20% B
	FLUOLINE ST	F.ST-7	<10	0,31	100% B
			<10	0,31	70% B / 30% A
	FLUOLINE ST+A	F.ST+A-7	>14	0,44	100% B
			>16	0,5	100% B
	K 60	K60-7	>12	0,37	50% A / 50% AC
			>34	1,06	50% A / 50% AC
MOWITAL [®] B60HH	MW-7	<10	0,31	100% B	
		>22	0,69	90% C / 10% A	
		>12	0,37	100% C	

Continuación Tabla 8.7

MASILLA		VALOR			TIPO DE ROTURA
		SIGLADO	Kgf	Mpa	
N° 10	ACRIL® 33	AC-10	>24	0,74	Y
			>38	1,18	100% C
			>48	1,49	100% C
	PARALOID B-72	P72-10	<10	0,31	80% A / 20% AC
			<10	0,31	70% A / 30% AC
	P. B72+44	P72+44-10	18	0,56	75% A / 25% AC
			12	0,37	70% A / 30% AC
			10	0,31	80% A / 20% AC
	ELVACITE® 2044	EV-10	>16	0,5	60% C
			>26	0,81	40% C / 60% AB
			>22	0,69	40% C / 15% B
	FLUOLINE ST	F.ST-10	<10	0,31	100% A
			<10	0,31	90% B / 10%A
	FLUOLINE ST+A (2:1)	F.ST+A-10	<10	0,31	100% A
			<10	0,31	100% A
	K 60	K60-10	20	0,62	70% A / 30% AC
			20	0,62	70% A / 30% AC
			>24	0,75	70% C
MOWITAL® B60HH	MW-10	<10	0,31	70% A / 30% AC	
		18	0,56	100% A	
P. B-72	CARBONATO CÁLCICO	P72-CC	10	0,31	90% A / 10%B
			10	0,31	60% A / 10%C
	Arbocel™ BWW 40	P72-ARB	12	0,37	Y
			10	0,31	Y
			>26	0,81	100% C
	M. VIDRIO	P72-MV	>22	0,69	100% C
			<10	0,31	70% A / 30%B
	M. HUECAS VIDRIO	P72-MHV	>10	0,31	100% B
			16,0	0,50	100% A
			10,0	0,31	60% A / 40%B
ACRIL® 33	A2	22,0	0,69	70% A / 20%B / 10%C	
		A1	> 22	0,69	100% C
		>52	1,62	100% C	
		>26	0,81	Y	
		>22	0,69	Y	
		> 40	1,25	100% C	

Continuación Tabla 8.7

MASILLA		VALOR			TIPO DE ROTURA
		SIGLADO	Kgf	Mpa	
ALAMO 70	AL 70	AL70	<5	0,16	100% A
			<5	0,16	100% A
	AL70+AC	AL70-AC	<5	0,16	100% A
			<5	0,16	100% A
POLYFI LLA	POL + AC 33	P-AC	<10	0,31	100% A
			<10	0,31	100% A
	P. PASTA	P.P	22	0,69	Y
			24	0,75	Y
OTROS	MODOESTUC	MD	>14	0,44	100% B
			>22	0,69	100% B
	CERA	I76	<5	0,16	100% A
			<5	0,16	100% A
	EPO 127	EPO-127	>38	1,19	70% C / 30% B
			>48	1,5	90% C / 10% B
	BALSITE	BS	>28	0,87	100% C
			>28	0,87	100% C
	EPO + TALCO	AR-DV+T	>28	0,87	50% C / 50% A
			<10	0,31	100% C
MOWI TAL® B60HH	PIEDRA POMEZ	MW-PP	10	0,31	90% A / 10% C
			14	0,44	100% A
	P. POMEZ + MHV	MW-P + MHV	14	0,44	75% A / 15% C
			>12	0,37	100% C

Capítulo 9

Caracterización Propiedades Químicas

9.1. pH

El pH es la medida de acidez de una disolución expresada a partir de la concentración de iones hidronio $[H_3O^+]$. El concepto y la escala de pH (0-14) son introducidos en 1909 por Sorensen (San Andrés Moya & de la Viña Ferrer, 2004).

El pH de los materiales que se emplean en el campo de la conservación y restauración de bienes culturales se limita a un pH neutro de $7,0 \pm 1,5$ (5,5-8,5); conocer su pH es importante debido a los materiales ácidos o alcalinos que permanecen en contacto directo con materiales orgánicos favorecen su deterioro (Thickett & Lee, 2004).

En las fichas técnicas de los productos y materiales que se emplean en este campo no siempre aportan toda la información que necesitamos, además de no aparecer en algunos casos el pH del material, no siempre se reflejan las condiciones de ensayo ni el protocolo empleado para su análisis; por ejemplo, en la ficha técnica del Acril[®] 33 se refleja un valor de pH de 9-10, valor que no corresponde con los resultados obtenidos que se reflejan en la tabla 9.3., ya que estos resultados dependen del agua de ensayo.

Ante la ambigüedad de resultados y con objeto de realizar el análisis comparativo del pH de las masillas, en primer lugar, se ha procedido a medir el pH de las resinas puras; en segundo lugar, el pH de las resinas disueltas con los distintos disolventes empleados en la formulación de los aglutinantes; y en tercer y último lugar, el pH de todos los materiales empleados en este estudio como masillas de relleno o estucos.

Para la obtención del pH de las masillas y aglutinantes empleados se ha realizado el método extracción de pH en agua basado en la norma BS4971:2002, descrito en *Selection of Materials for the Storage r Display of Museum Objects* (Thickett & Lee, 2004).

En la toma de medidas de pH se han empleado como instrumental las tiras de papel tornasol 0-14 y un pHmetro⁷⁵ electrónico portátil modelo Combo pH & EC by HANNA[®] calibrado con buffers de referencia 7.01 y 4,01 de HANNA[®] Instruments.

Preparación del ensayo:

Las muestras de las resinas disueltas en los diferentes disolventes y de las resinas ya preparadas se han obtenido tras haber sido aplicadas por vertido sobre un soporte inerte de vidrio, permaneciendo durante 7 días antes de su toma para asegurar la evaporación completa del solvente. En cambio, las masillas se han mantenido a temperatura ambiente durante un mes hasta masa constante.

Una vez se obtenidas todas las muestras, se introdujo 1 g de cada material en 50 ml de agua desionizada⁷⁶ con una conductividad 000 mμ.

9.1.1. Resultados.

Las resinas sólidas empleadas (Paraloid[™] B-44, Paraloid[™] B-72, Elvacite[®] 2044, Mowital[®] B60HH y K60) se consideran aptas para la formulación de los aglutinantes de las masillas al no haberse producido variaciones en el pH respecto al agua de referencia (pH 6) como se muestra en la tabla 9.1.

- Resinas empeladas como aglutinantes:

Las resinas Paraloid[™] B-72, Acril[®] 33 y Mowital[®] B60HH son bastante estables, al no evidenciarse diferencias de acidez, por el contrario tanto las resinas Evalcite[®] 2044 y Paraloid[™] B-44 como las resinas preparadas a partir de fluorestanos (Fluormet ST y Fluormet A) y la resina vinílica K60 dan valores de pH ligeramente más ácidos, sobre todo las disueltas en acetato de etilo (Eac), como se puede observar en la tabla 9.3.

- Estucos y masillas de relleno:

Conforme a los resultados obtenidos, aportados en la tabla 9.4, se podría decir que todas las masillas comerciales y escayolas empleadas en el ensayo son de pH neutro, mientras que las masillas experimentales son más básicas; esto puede deberse a las cargas empleadas en su composición, ver tabla 9.2.

⁷⁵ El pHmetro mide la diferencia de potencial entre un electrodo de trabajo y uno de referencia dando valores de pH.

⁷⁶ Agua tratada en columna con resina intercambiadora de iones que atrapa las impurezas.

Generalmente todas las masillas permanecen en el rango de pH neutro⁷⁷ a excepción de: en las masillas donde hay una alta concentración de microesferas huecas de vidrio como en PB-72-MHV y MW-PP+MHV; las mezclas elaboradas con caolín y microesferas huecas de vidrio (-7) tanto en el ParaloidTM B-72 como en los elastómeros fluorados Fluoline A y ST; y en todas las masillas elaboradas con K60.

Tabla 9.1. Resultados de pH de las resinas puras

MUESTRA	pH	°C	Δ pH
Agua	6	20	
P-B44	6,5	19,9	0,5
P-B72	6	20	0
Elvacite 2044	5,7	20,1	-0,3
MowitalB60HH	6,6	20	0,6

Tabla 9. 2. pH de los materiales de carga

MUESTRA	pH	MUESTRA	pH
Agua	7	Microesferas huecas*	7 - 9
Caolín*	5 - 8	Arbocel TM BWW 40	6,5 ±1
Carbonato cálcico	9,4	Piedra pómez	7,5 - 8
Talco*	9 - 9,5	Bentonita*	8,5
Microesferas de vidrio	8,84	* Información tomada de la Ficha técnica del producto	

Tabla 9. 3. Resultados de pH de las resinas disueltas en diferentes disolventes

MUESTRA	pH		Δ pH	MUESTRA	pH		Δ pH
	x	σ			x	σ	
Agua	6,05	0,07		Agua	6,05	0,07	
Acril [®] 33	6,25	0,21	0,2	P-B44 Acetona	5,95	0,21	-0,1
Araldit 5'	6,65	0,35	0,6	P-B44 Eac	4,8	0,42	-1,25
Elvacite Acetona	5,1	0,28	-0,95	P-B44 Bac	5,15	0,35	-0,9
Elvacite Eac	4,8	0,28	-1,25	P-B44 DW	5,7	0	-0,35
Elvacite Bac	5,25	0,35	-0,8	Fluoline ST	5,5	0	-0,55
Elvacite DW	5,15	0,35	-0,9	Fluoline A	5,55	0,07	-0,5
P-B72 Acetona	5,95	0,21	-0,1	l Acetona	6,05	0,21	0
P-B72 Eac	5,9	0	-0,15	Mowital Alcohol	5,9	0,14	-0,15
P-B72 Bac	5,45	0,35	-0,6	K60 Acetona	5,4	0,14	-0,65
P-B72 DW	6,05	0,21	0	K60 Alcohol	5,65	0,07	-0,4

⁷⁷ En el rango de ±1,5 en función del agua de referencia empleada en el ensayo.

Tabla 9. 4. Resultados de pH de las masillas

MUESTRA	pH		Δ pH	MUESTRA	pH		Δ pH		
	x	σ			x	σ			
Agua	6	0		Agua	6	0			
Hebodur	6	0	0	Elvacite® 2044	BN	6,17	0,29	0,17	
Alamo 70	6	0	0		7	7	0	1	
Alamo 70 + AC	6	0	0		10	6,75	0,35	0,75	
Polyfilla + AC	6	0	0	Mowital® B60HH	BN	6,25	0,35	0,25	
Polyfilla® pasta	6	0	0		7	7,25	0,35	1,25	
Modoestuc®	6	0	0		10	6,17	0,29	0,17	
EPO 127	6,17	0,29	0,17		PP+MHV	8,38	0,48	2,38	
Balsite	6,17	0,29	0,17	PP	6,17	0,29	0,17		
EPO+Talco	6,17	0,29	0,17	K60	BN	7,38	0,48	1,38	
I76	6	0	0		7	10,17	0,76	4,17	
Paraloid B-72	AB	6,5	0,5		0,5	10	10,13	0,63	1,38
	MHV	8	0,41	2	Acril®33	AC1	6,17	0,29	4,17
	MV	6,38	0,48	0,38		AC2	6,17	0,29	4,13
	CC	6,5	0,5	0,5		AC-BN	6,17	0,29	0,17
	BN	6,17	0,29	0,17		AC-7	7,83	0,29	0,17
	7	9,5	0,5	3,5		AC-10	7,38	0,48	0,17
	10	6,83	0,29	0,83	Fluoline ST	FST-7	7,75	0,29	1,83
BN	6	0	0	FST-10		6,83	0,29	1,38	
Paraloid B-72+44	7	7,17	0,29	1,17	Fluoline ST+A	FST+A-7	7,75	0,29	1,75
	10	6,25	0,35	0,25		FST+A-10	7,17	0,29	0,83

9.2. Conductividad de las masillas

Los materiales de carga empleados en las elaboraciones de las masillas de relleno son en su mayoría materiales minerales que pueden aportar sales al material original.

Con objeto de evitar el aporte de sales al material original, antes de la aplicación de la masilla o material de relleno se ha aplicado un estrato intermedio para aislar el material, pero no se conoce hasta que límite funciona como barrera de separación, por ello se ha propuesto el siguiente ensayo experimental como método para descartar los materiales que supongan un mayor riesgo para la estabilidad de los restos óseos.

El ensayo ha consistido en medir la conductividad del agua tras 72 h de haber introducido 1 g de cada material⁷⁸ en 50 ml de agua desionizada⁷⁹ con una conductividad 000 μm; para ello se ha empleado un conductímetro modelo DIST 3 by HANNA® Instruments.

⁷⁸ Las muestras se han mantenido previamente a temperatura ambiente hasta masa constante.

⁷⁹ Agua tratada en columna con resina intercambiadora de iones que atrapa las impurezas.

9.2.1. Resultados.

Los resultados obtenidos (tabla 9.5) han evidenciado que tanto la escayola Alamo 70, los estucos de Polyfilla[®] como todas las masillas experimentales en las que se ha empleado Hebodur como parte de carga (-BN) contienen altos niveles de conductividad, por lo que su empleo quedaría en principio descartado al existir la posibilidad de transportar sales solubles al material óseo por su higroscopicidad.

En cuanto a los resultados obtenidos en función de las resinas empleadas las variaciones entre ellas son mínimas, a excepción de las elaboradas con K60, las cuales han registrado altos valores de conductividad respecto al resto. Los resultados obtenidos son más relevantes en función de la carga empleada; a modo general se ha observado que la serie -10 contienen un nivel inferior de conductividad que la serie -7, por lo que presenta aparentemente una mejor adecuación al material original.

Las masillas más estables han sido las epoxídicas (Epo 128, Balsite[®] y Epo + Talco) y el estuco de cera I76 , no obstante han presentado otros inconvenientes como excesiva dureza, poca reversibilidad y problemas de adherencia.

Tabla 9. 5. Resultados de conductividad (mμ) de las masillas

MUESTRA		Δ mμ	MUESTRA		Δ mμ
Agua		0	Agua		0
Hebodur		1.345	Elvacite [®] 2044	BN	>1.999
Alamo 70		1.683		7	153
Alamo 70 + AC		1.556		10	96
Polyfilla + AC		1.647	Mowital [®] B60HH	BN	1.887
Polyfilla Pasta		1.576		7	115
Modoestuc [®]		141		10	74
EPO 127		9		PP+MHV	270
Balsite [®]		27		PP	95
EPO+Talco		5	K60	BN	>1.999
I76		206		7	497
				10	533
Paraloid [™] B-72	AB	35	Acril [®] 33	AC1	58
	MHV	220		AC2	64
	MV	10		AC-BN	1.705
	CC	32		AC-7	192
	BN	1965		AC-10	176
	7	494		FST-7	238
	10	98		FST-10	121
PB-72+44	BN	1.785	Fluoline ST	FST+A-7	249
	7	162	Fluoline ST+A	FST+A-10	136
	10	82			

9.3. Estabilidad a los disolventes

Con objeto de comprobar la reversibilidad de las masillas de relleno y su estabilidad a los disolventes se ha realizado un nuevo ensayo experimental de inmersión en diferentes disolventes. El ensayo ha consistido en introducir una serie de probetas⁸⁰ de 40 x 10 x 5 mm en 50 ml de cada disolvente durante 1, 3, y 5 minutos para comprobar su solubilización. Los disolventes empleados han sido Alcohol etílico, Dowanol PM, Acetato de Butilo, Acetato de Etilo y Acetona.



Imagen 9.1. Muestras de estuco después de inmersión en disolventes.

9.3.1. Resultados.

- Escayolas, masillas comerciales, epoxídicas y estuco de cera:

Estos estucos y masillas han permanecido estables al ensayo, en todos los casos las muestras han resistido a los 5 disolventes sin presentar indicios de solubilización a excepción del reblandecimiento producido en la masilla Modoestuc[®] tras entrar en contacto con alcohol durante un tiempo determinado.

Otro aspecto a resaltar es la rugosidad observada en las masillas epoxídicas EPO 127 y Balsite[®] tras su inmersión en alcohol etílico, este reblandecimiento en alcohol facilita su tallado tras su secado.

- Masillas acrílicas más empleadas en la restauración de material óseo: Acril[®] 33 y ParaloidTMB-72.

⁸⁰ Muestras secadas a temperatura ambiente hasta masa constante.

Las masillas elaboradas con Acril[®] 33 han permanecido estables a todos los disolventes después de 5 minutos de inmersión, únicamente se ha observado un reblandecimiento de aspecto gomoso después de la inmersión en acetona y acetato de etilo (Eac). En comparación, las masillas realizadas con Paraloid[™] B-72 son menos estables a los disolventes; las masillas realizadas con microesferas de vidrio (PB72-MV y PB72-MHV) y con Arboce[™]l BWW 40 (PB72-AB) no han resistido al ensayo, se han disuelto completamente antes de 60 segundos, mientras que la masilla realizada con carbonato cálcico (PB72-CC) ha ido disolviéndose progresivamente, llegando a apreciar un aumento de porosidad en la superficie tras el primer minuto de inmersión.

- *Masillas experimentales: Paraloid[™] B-72, Paraloid[™] B44 y Elvacite[®] 2044.*

Las masillas más estables a los disolventes, tras un minuto de inmersión, han sido en primer lugar las elaboradas con Elvacite[®] 2044, seguidas por las de Paraloid[™] B-72+B-44 y por último las de Paraloid[™] B-72, oponiendo mayor resistencia la serie 10 y menor la serie BN.

Una vez transcurridos los 5 minutos se ha observado mayor disolución de las masillas en acetona, acetato de etilo, acetato de butilo y por último alcohol etílico y Dowanol PM. Esta disolución parcial favorece el retiro o eliminación del material, favoreciendo a su reversibilidad.

- *Masillas vinílicas experimentales: Mowital[®] B60HH y K60.*

Las masillas vinílicas han ofrecido una mayor resistencia que las acrílicas en base solvente pero inferior a las elaboradas con Acril[®] 33; de la comparación entre ambas se ha podido observar que las elaboradas con Mowital[®] B60HH son más resistentes que las elaboradas con K60, ya que se han reblandecido adquiriendo un aspecto gomoso en lugar de producirse una disolución prácticamente completa. Al igual que las anteriores la serie BN es la más inestable a los disolventes.

- *Masillas experimentales: Fluoline ST y Fluoline ST+A.*

Del conjunto de masillas experimentales testadas, las masillas a base de elastómeros fluorados son las más vulnerables; no se ha observado diferencias entre las cargas empleadas, sin embargo sí que se aprecia mayor estabilidad en las muestras en las que lleva incorporado una parte de Fluoline A en su composición.

Una vez finalizado el ensayo las masillas vuelven a solidificarse en función de la evaporación o volatilidad del disolvente empleado en la inmersión, llegando a desintegrarse por una mayor retención en su interior como ocurre en algunas muestras tras su inmersión en alcohol etílico.

9.4. Oddy Test

El test de corrosión *Oddy Test*, desarrollado en el *British Museum* por Andrew Oddy en 1973, se emplea para detectar contaminantes volátiles (VOCs) de materiales para diseño en vitrinas (Banik, 2013), debido a que en espacios cerrados algunos materiales liberan componentes (solventes, ácidos orgánicos, etc.) que producen la corrosión de metales o materiales orgánicos.

Este ensayo ayuda a predecir que materiales producen la corrosión en los 3 metales indicadores: plata (Ag), cobre (Cu) y plomo (Pb), en fase gaseosa a una HR del 100%.

Con el objetivo de detectar que materiales reintegrantes serían los más adecuados se ha realizado el ensayo según el método “3 in 1” (Thickett & Lee, 2004) en una selección de resinas empleadas como aglutinantes y masillas (tablas 9.6 y 9.7).

El protocolo de ensayo llevado a cabo ha sido el siguiente:

- Preparación de las láminas metálicas:
 - o Cortar láminas en fragmentos de 35 x 10 mm aproximadamente.
 - o Limpieza con lápiz de fibra de vidrio los productos de corrosión e impurezas.
 - o Desengrasar en baños de acetona de 5 minutos.
- Preparación de los recipientes de ensayo:
 - o Introducción de 2 g de cada material en estado sólido en fragmentos pequeños.
 - o Introducción de un capilar de agua con 0,8 ml de agua destilada con un tampón de algodón hidrófilo.
 - o Incorporación de las láminas metálicas en el tapón de silicona, sin entrar en contacto unas con otras.
 - o Tapar las probetas de ensayo de cristal.
- Introducción en estufa a una temperatura de 60° durante 28 días.



Imagen 9.2. Ensayo Oddy Test

Tabla 9. 6. Resinas testadas en el Oddy Test.

RESINA	DISOLVENTE	RESINA	DISOLVENTE	RESINA	DISOLVENTE
Paraloid™ B72	Acetona	Paraloid™ B-44	Acetona	Elvacite® 2044	Acetona
	Eac		Eac		Eac
	Bac		Bac		Bac
	Dowanol PM		Dowanol PM		Dowanol PM
K60	Acetona	Mowital® B60HH	Acetona	Fluoline ST	(puro)
	Alcohol etílico		Alcohol etílico		Fluoline A
Acril® 33	(puro)				

Tabla 9. 7. Masillas testadas en el Oddy Test.

RESINA	MASILLA	RESINA	MASILLA
Acril® 33	AC-1	Paraloid™ B-72	PB72-MV
Paraloid™ B-72	PB72-BN		K60
	PB72-7	K 60-BN	
	PB72-10	K 60-7	
Paraloid™ B-72 + B44	PB72+44- BN	Mowital® B60HH	K 60-10
	PB72+44-7		MW-P
	PB72+44-10		176
Elvacite® 2044	EV-BN	Epoxy	EPO+T
	EV-7		EPO 127
	EV-10		Modoestuc®

9.4.1. Resultados.

Para la valoración de los resultados se han introducido dos probetas control de cada metal. Cada metal detecta diferentes agentes corrosivos (AIC, 2014):

- La plata detecta compuestos de azufre educidos y sulfuro de carbono.
- El plomo detecta ácidos orgánicos, aldehído y gases ácidos.
- El cobre detecta cloruros, óxidos y componentes del azufre.

En función del resultado obtenido se pueden atribuir tres niveles de calidad al material probado, clasificándolo en uso permanente, temporal y nulo, como se detalla en la tabla 9.8.

Tabla 9.8. Guía para la valoración de resultados.

RESULTADO	Niveles de calidad de los materiales	Símbolo
Ausencia de corrosión	Uso permanente	P
Corrosión ligera	Uso temporal, hasta seis meses	T
Corrosión claramente visible	No se debe utilizar	F

Antes de comenzar con la valoración visual resaltar que las muestras control de cobre presentan iridiscencias rojas anaranjadas debido a la oxidación de la superficie del cobre (Thickett & Lee, 2004); esto puede ser debido a que el cobre puro se oxida rápidamente cuando se expone al aire húmedo cubriéndose frecuentemente de una película delgada de óxido que les da un aspecto opaco (Plenderleith, 1967). También destacar que la superficie del plomo puede adquirir un tono púrpura debido a la oxidación producida por la corrosión acuosa (Thickett & Lee, 2004).

9.4.1.1. Valoración visual de las resinas testadas empleadas como aglutinante en la formulación de masillas.

- Resinas acrílicas:

Las alteraciones por las resinas acrílicas se han producido en la placa de plomo:

- La muestra ensayada de Acril[®] 33 ha producido una pequeña corrosión visibles como puntos de corrosión de color blanco localizados en la parte más cercana a la muestra de ensayo.
- Las resinas acrílicas Paraloid[™] B-72, Paraloid[™] B-44 y Elvacite[®] 2044 disueltas en dowanol PM y acetona no han producido indicios de alteración , mientras que ha ocurrido lo contrario en las muestras preparadas con las resinas disueltas en acetato de butilo (Bac) y acetato de etilo (Eac).
- La corrosión producida en el plomo es más pronunciada en las muestras de Paraloid[™] B-44 que en las de Paraloid[™] B72. Como se puede observar en la imagen 9.3, PB-44 Eac muestra una alteración en el plomo de color blanco en la zona más cercana a la muestra de ensayo de la placa metálica, mientras que PB44-Bac ha ocasionado una corrosión más severa y generalizada de color blanco y rojo. Estos resultados coinciden con los resultados de extracción del pH ya que son más ácidos que el agua de ensayo: PB-44 Eac (agua 6/ muestra $4,8 \pm 0,42$) y PB-44 Bac ($5,15 \pm 0,35$).
- Además de la corrosión de las muestras de resina Elvacite[®] 2044 preparadas con Eac y Bac, también se ha producido corrosión en la placa de plomo en forma de manchas de color grisáceo oscuro en las muestras testadas con la resina disuelta en acetona. Nuevamente los resultados coinciden con la acidez de la resina (EV-Bac pH $4,8 \pm 0,28$; Bac pH $5,25 \pm 0,35$; acetona pH $5,1 \pm 0,28$).

- Resinas vinílicas:

Ambas resinas disueltas en alcohol etílico han producido una mayor corrosión en el plomo, especialmente K60, la cual ha producido una corrosión muy agresiva en la placa de plomo de color blanco y rojo (similar al Paraloid[™] B-44 disuelto en Bac) y manchas representativas en el cobre de color oscuro. Las muestras ensayadas de Mowital[®] B60HH han producido corrosión en la placa de cobre situadas en la parte más alejada a la muestra de ensayo.

- Fluorestanos:

Ambas resinas han presentado velos grisáceos de corrosión en las placas de plomo, no obstante son más presentes en el metal correspondiente a la muestra Fluoline ST.

Tabla 9. 9. Resultados Masillas testadas en el *Oddy Test*.

RESINA	DISOLVENTE	RESULTADOS		
		Plata (Ag)	Plomo (Pb)	Cobre (Cu)
Acril® 33	Puro	P	T	P
Paraloid™ B-72	Acetona	P	P	P
	Acetato de Etilo	P	T	P
	Acetato de Butilo	P	T	P
	Dowanol PM	P	P	P
Paraloid™ B-44	Acetona	P	P	P
	Acetato de Etilo	P	T	P
	Acetato de Butilo	P	F	P
	Dowanol PM	P	P	P
Elvacite® 2044	Acetona	P	T	P
	Acetato de Etilo	P	T	P
	Acetato de Butilo	P	P	P
	Dowanol PM	P	P	P
K60	Acetona	P	P	P
	Alcohol Etilico	P	F	T
Mowital® B60HH	Acetona	P	P	T
	Alcohol Etilico	P	P	T
Fluoline ST	Puro	P	T	P
Fluoline A	Puro	P	P	P

9.4.1.2. Valoración visual de las masillas.

La selección de masillas testadas ha respondido correctamente al ensayo de corrosión, las placas metálicas no se han visto alteradas a excepción de las muestras de cobre correspondientes a las masillas EV-BN y K60-7, en las que se observa mayor cantidad de iridiscencias rojas anaranjadas que viran al negro que en las muestras de control; en consecuencia el uso de estos materiales quedaría limitado para caso temporal, pero al tratarse de reintegraciones volumétricas descartaríamos inicialmente su uso a falta de verificar con otros ensayos, ya que la valoración visual es subjetiva.

Tabla 9. 10. Resultados Masillas testadas en el *Oddy Test*.

RESINA	MASILLA	RESULTADOS		
		Plata (Ag)	Plomo (Pb)	Cobre (Cu)
Acril® 33	AC-1	-	-	-
Paraloid™B-72	PB72-BN	P	P	P
	PB72-7	P	P	P
	PB72-10	P	P	P
Paraloid™B-72 + B44	PB72+44- BN	P	P	P
	PB72+44-7	P	P	P
	PB72+44-10	P	P	P
Elvacite® 2044	EV-BN	P	P	T
	EV-7	P	P	P
	EV-10	P	P	P
Paraloid™B-72	PB72-MV	P	P	P
	PB72-CC	P	P	P
K60	K 60-BN	P	P	P
	K 60-7	P	P	T
	K 60-10	P	P	P
Mowital® B60HH	MW-P	P	P	P
Cera	I76	P	P	P
Epoxy	EPO+T	P	P	P
	EPO 127	P	P	P
Modoestuc®	MD	P	P	P

La mayoría de alteraciones se han producido en el plomo, lo que indica una posible presencia de ácidos orgánicos, aldehído y gases ácidos (AIC, 2014) principalmente en las resinas disueltas en acetato de etilo y acetato de butilo. Con los resultados obtenidos se podría concluir que el Dowanol PM o Metoxipropanol es el disolvente que menos ha afectado a los metales.

En cuanto a las corrosiones producidas en los metales comentar que se puede intuir el tipo de corrosión que se ha producido en función del color, como indica Mourey (1993)⁸¹ la corrosión roja del cobre podría ser cuprita (Cu_2O) y la negra, tenorita (CuO). El producto de corrosión más característico del plomo es el carbonato básico (Plenderleith, 1967), según el color de la corrosión del plomo se podría distinguir: si es grisáceo coluro de plomo (PbCl_2), gris óxido de plomo (PbO) y blanco carbonato de plomo (PbCO_3 , Pb(OH)_2) (Mourey, 1993). En algunos casos la oxidación del plomo ha sido de color rojo, conocida como minio o tetróxido de plomo (Pb_3O_4).

⁸¹ Información sacada de la tabla nº 4: color de los productos de corrosión. Publicada en: Procesos de alteración, análisis y conservación de los metales antiguos pp 43-60. En: Arqueología y conservación. 1993.

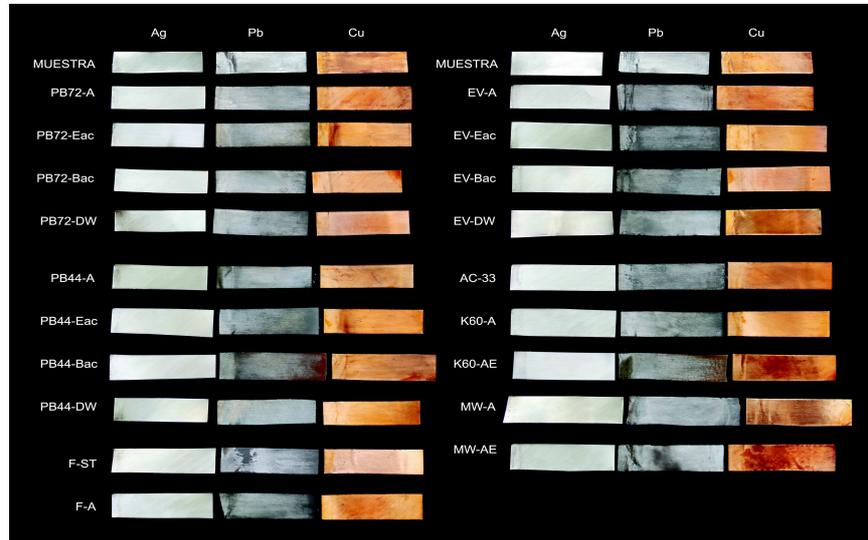


Imagen 9.3. Resultados Oddy Test Disolventes.

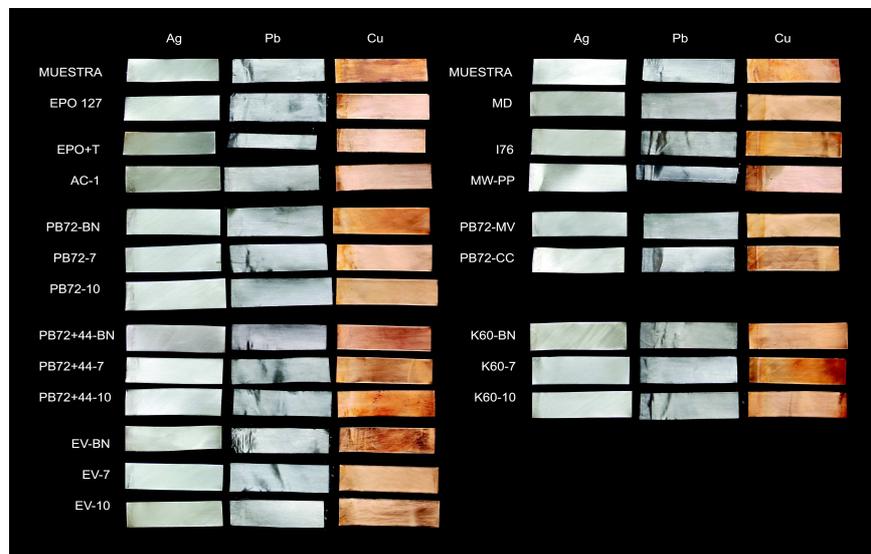


Imagen 9.4. Resultados Oddy Test Masillas.

9.5. Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier FT-IR

La Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier es una técnica espectrométrica no dispersiva. Se trata de la absorción de energía de la región infrarroja (2,5-25 micras) del espectro electromagnético por las moléculas de la sustancia analizada. El espectro que se obtiene proporciona información acerca de los grupos funcionales de la molécula, y en general, de los enlaces químicos que existen en el compuesto analizado, permitiéndonos identificar los compuestos orgánicos e inorgánicos de las masillas.

Los análisis FT-IR⁸² se han empleado para la evaluación de los cambios químicos en la composición de las probetas como consecuencia de la acción de los agentes degradantes que se han producido en las probetas de estuco seleccionados.

Para su análisis se ha empleado un Equipo Vertex 70 (Bruker Optics) con detector FR-DTG-S (sulfato de triglicina deuterado) con sistema estabilizador de temperatura. Los espectros de absorción IR son adquiridos en modo de reflectancia total atenuada (ATR). Número DE scans, 32; Resolución, 4cm-1. Los espectros IR son procesados mediante el programa informático OPUS/IR.

9.5.1. Resultados masillas tradicionales: escayola Alamo 70 y estuco de cera I76.

En los análisis por FT-IR de la probeta de Alamo-70 y Alamo70 y Acril[®] 33 (AL70+AC33) no se han observado cambios significativos tras la comparación de los espectros infrarrojos obtenidos en las probetas antes y después de ser sometida a la radiación UV y a ciclos de humedad-temperatura (HT). En la muestra de Alamo-70 evidencia bandas características del yeso (CaSO₄.2H₂O: 3520, 3397, 1682, 1618, 1102, 1004, 667 y 595 cm⁻¹) y en la de Alamo70 al 15% con Acril[®] 33 (AL70+AC33) se han identificado nuevamente bandas de absorción características del yeso (CaSO₄.2H₂O: 3521, 3397, 1682, 1619, 1097, 1004, 666 y 594 cm⁻¹) y de una resina sintética de naturaleza acrílica (1731 cm⁻¹) asociada al Acril[®] 33.

El análisis por Espectroscopia FT-IR de la masilla tradicional de cera elaborada a partir de la receta I76 pigmentada, evidencia bandas características del yeso (CaSO₄.2H₂O: 3521, 3391, 1682, 1617, 1107, 662 cm⁻¹) y de una sustancia orgánica cerosa (cera de abeja: bandas a 2955, 2915, 2847, 1735, 1471, 1376 cm⁻¹). Por una parte se han observado cambios en el espectro infrarrojo asociados a la hidrólisis de los ácidos grasos de los glicéricos que constituyen la cera (banda a 1711 cm⁻¹) después de la exposición a la radiación UV; por otro parte, tras los ciclos de humedad-temperatura (HT) las alteraciones han sido mucho más significativas, y se asocian a la aparición de carboxilatos metálicos formados entre los ácidos grasos liberados y el ion calcio presente en el yeso (incremento de la intensidad y ensanchamiento de las bandas a

⁸² Ensayos de caracterización de los compuestos de las masillas realizados por la Universitat de València. Financiado con el Proyecto prueba de concepto programa de incentivo a la innovación de la U.P.V. INNOVA-01-11. Estuco para la construcción y restauración de materiales óseos.

≈3000 cm⁻¹ asociada a grupos carboxilo (-COOH), que indica un incremento de grupos carboxilo libres en la cera, ensanchamiento a 1580 y aparición de bandas a 1554, 717 cm⁻¹, aumento de la intensidad de las bandas a 1000-1100 cm⁻¹ asociadas a vibraciones de tensión del enlace C-O del grupo éster y disminución de la intensidad de la absorción correspondiente a la vibración de los grupos metileno (2915, 2847 cm⁻¹).

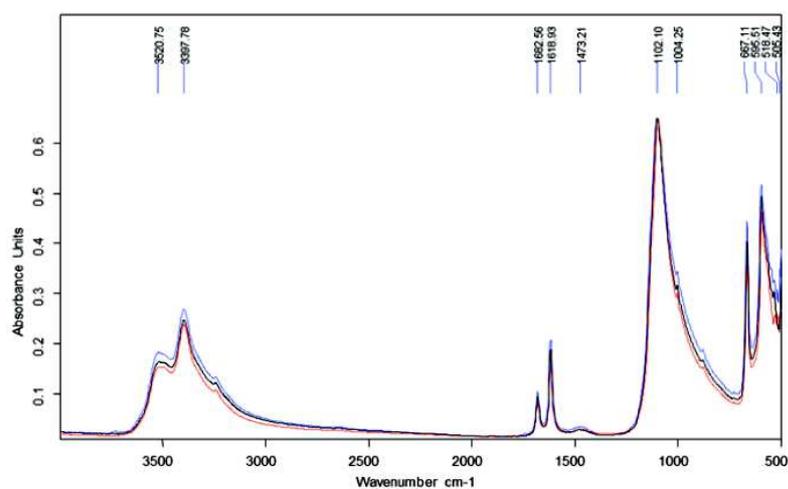


Imagen 9.5. Espectros infrarrojos de Alamo 70. Línea negra: sin envejecer; línea roja: humedad y temperatura; línea azul: UV.

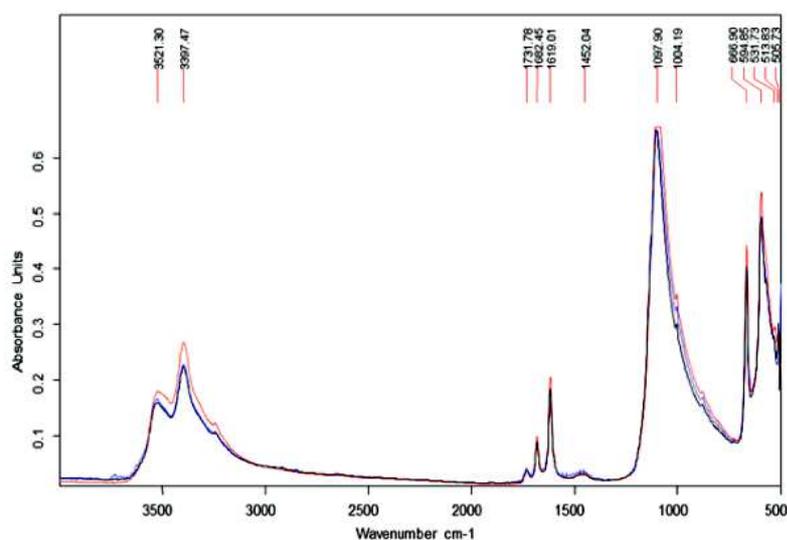


Imagen 9.6. Espectros infrarrojos de Alamo 70+Acril@ 33. Línea negra: sin envejecer; línea roja: humedad y temperatura; línea azul: UV.

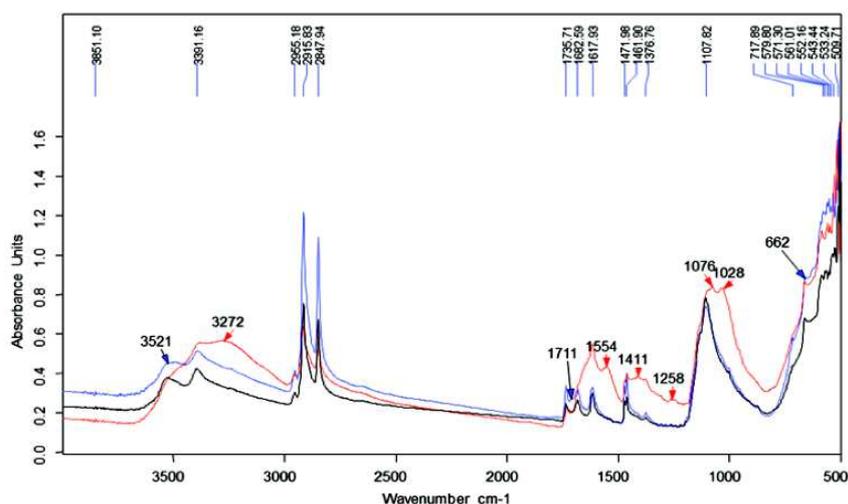


Imagen 9.7. Espectros infrarrojos de 176. Línea negra: sin envejecer; línea roja: humedad y temperatura; línea azul: UV.

9.5.2. Resultados primera fase de las masillas.

MH P20 y **MH P20 AH**: en el espectro infrarrojo obtenido en ambos casos se observan bandas relativas a la hemhidrita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: 3604, 3532, 1616, 1111, 658 y 596 cm^{-1}), a silicatos (banda a 1005 cm^{-1}) y a una resina sintética de tipo acrílica (2981, 2918, 1722, 1445, 1390 cm^{-1}). Al comparar los espectros infrarrojos de las probetas antes y después del envejecimiento se aprecian cambios significativos en la probeta sometida a ciclos de humedad-temperatura (HT), relativos a la conversión de la hemhidrita a yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por su hidratación (bandas a 3399, 1683 y 1074 cm^{-1}). Ambos tipos de envejecimiento (UV y HT) favorecen la oxidación del polímero (ensanchamiento de la banda a 1721 cm^{-1}) así como escisiones del mismo (fragmentación de la resina acrílica), como lo indica la disminución significativa de la intensidad de las bandas características de la resina.

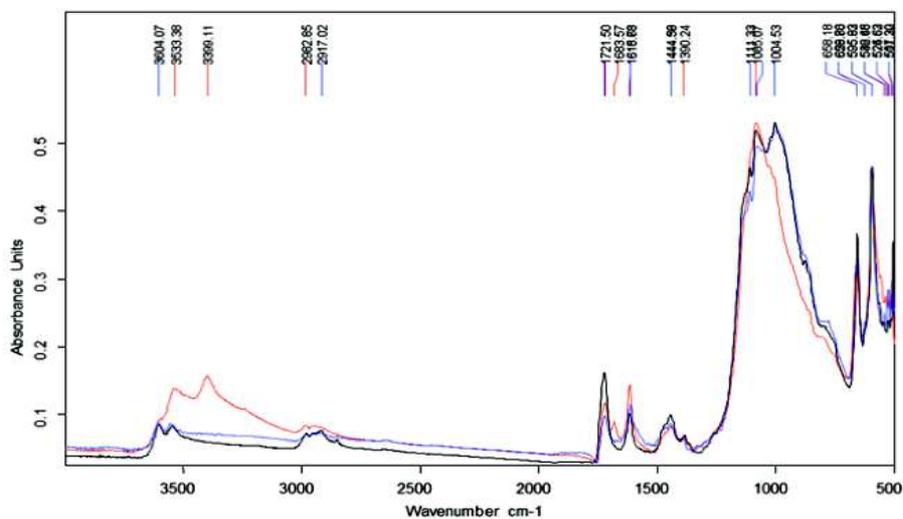


Imagen 9.8. Espectros infrarrojos MH P20.
 Línea negra: sin envejecer; línea roja: humedad y temperatura; línea azul: UV.

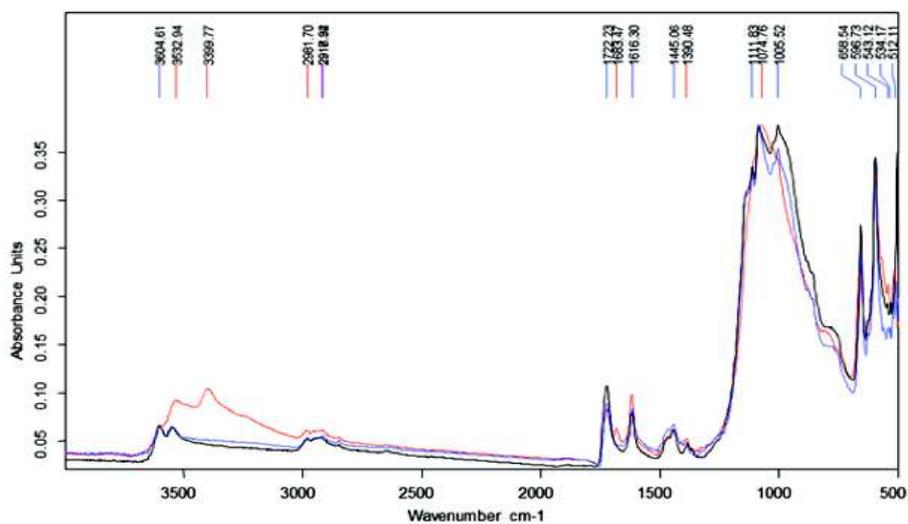


Imagen 9.9. Espectros infrarrojos MH P20 AH.
 Línea negra: sin envejecer; línea roja: humedad y temperatura; línea azul: UV.

MH P25: en el espectro infrarrojo obtenido se identifican bandas asociadas a la hemhidrita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: 3603, 3550, 1615, 1111, 658 y 595 cm^{-1}) y a una resina sintética de tipo acrílica (2981, 2918, 1720, 1440, 1390 cm^{-1}). Al comparar los espectros infrarrojos obtenidos después de ser sometida a calentamiento en estufa no se observan cambios significativos, mientras que si se han evidenciado cambios después de los ciclos de humedad-temperatura (HT), asociados principalmente a la conversión de la hemhidrita a yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por su hidratación (bandas a 3400, 1684 y 1098 cm^{-1} y disminución significativa de la banda a 1004 cm^{-1}). Tras la exposición a la radiación UV, ha aparecido un pequeño hombro a 1694 cm^{-1} asociado a la formación de grupos ácido libres por escisiones del polímero acrílico y oxidaciones (formación de hidroperóxidos y su consiguiente descomposición a cetonas y ácidos).

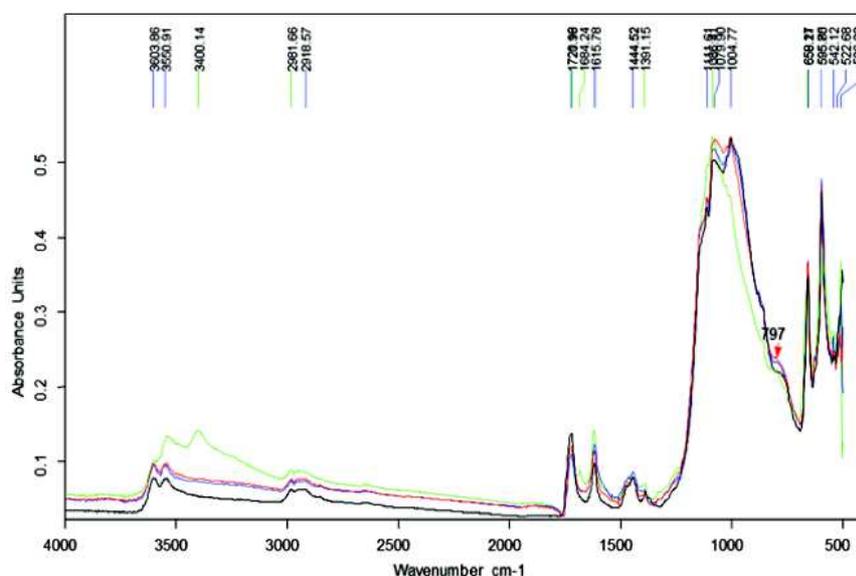


Imagen 9.10. Espectros infrarrojos MH P25 . Línea negra: sin envejecer; línea roja: estufa; línea verde: humedad y temperatura; línea azul: UV.

MH P25 AH: los resultados han sido similares a MH P25; en el espectro infrarrojo obtenido se identifican bandas asociadas a la hemhidrita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: 3603, 3541, 1617, 1110, 657 y 596 cm^{-1}) y a una resina sintética de tipo acrílica (2982, 2918, 1720, 1444, 1391 cm^{-1}). Igual que en las muestras anteriores se ha producido conversión de la hemhidrita a yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por su hidratación (bandas a 3399, 1683 y 1110 cm^{-1} y disminución significativa de la banda a 1005 cm^{-1}) después de los ciclos de humedad-temperatura (HT), además una disminución de la absorbancia a 1721 cm^{-1} (correspondiente a los grupos éster del polímero acrílico), hecho que sugeriría que se han producido escisiones del polímero y liberación de los monómeros.

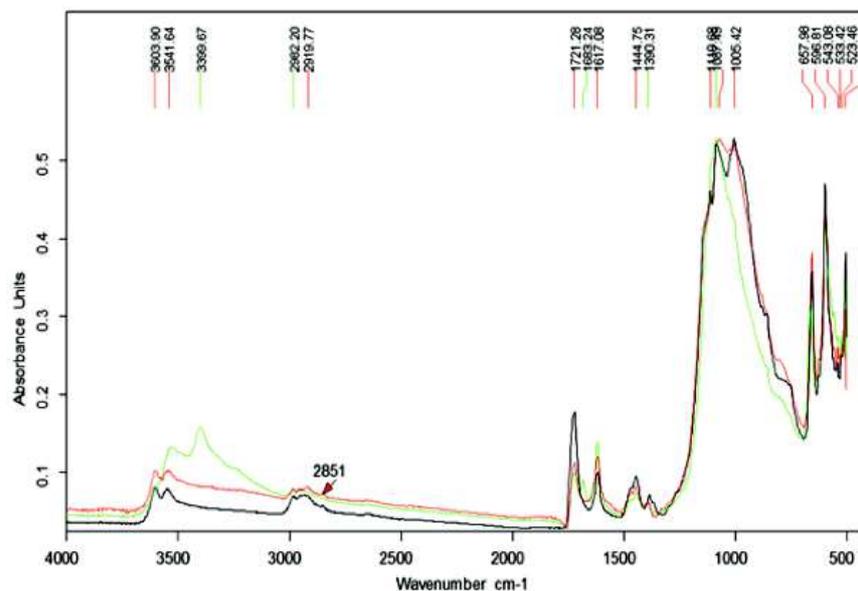


Imagen 9.11. Espectros infrarrojos MH P25 AH. Línea negra: sin envejecer; línea roja: estufa; línea verde: humedad y temperatura; línea azul: UV.

9.5.3. Masillas empleadas en la restauración de materiales óseos.

Las masillas más empleadas en la reintegración de material óseo arqueológico han sido las escayolas, Polyfillas, masilla epoxidica tipo Araldite[®] madera e incluso masillas artesanales elaboradas a partir de ParaloidTM B72. Debido a que muchas de ellas ya han sido analizadas anteriormente en otras investigaciones como la realizada por M. Lastras⁸³ (2007) sobre análisis de las masillas de relleno para la reintegración de lagunas cerámicas arqueológicas⁸⁴.

De la Tesis Doctoral de la Dra. Montserrat Lastras se han obtenido como referencia los datos que proporciona en los análisis por Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FT-IR)⁸⁵ tanto de las escayolas, masillas comerciales Polyfilla[®] de interior, Modoestuc[®] y EPO 127, como de las masillas artesanales compuestas por ParaloidTM

⁸³ Tesis Doctoral: Investigación y análisis de las masillas de relleno para la reintegración de lagunas cerámicas arqueológicas.

⁸⁴ El protocolo realizado en la investigación ha sido el siguiente: dos ciclos de H.R. (98% y 15%) cada doce horas durante 10 semanas, con un total de 140 ciclos en desecadores de vidrio (húmedo: 95-98% HR, seco con gel de sílice: 10-15% H.R.) para el ensayo de Humidificación y secado; dos exposiciones de 5 horas en cámara QUV en el de radiación ultravioleta.

⁸⁵ Normalización de espectros de IR y comparación en el programa .OPUS para la obtención de parámetros en % de afinidad entre los espectros de las probetas sin tratar, respecto a las probetas envejecidas.

B72 con Microesferas de vidrio y carbonato cálcico, se han obtenido de la investigación realizada; obteniendo las siguientes conclusiones:

- Las muestras de escayola Alamo 70, Hebodur y Modoestuc[®] pese a que retienen agua en su interior, mantienen una estabilidad alrededor del 95 % en comparación con las probetas de referencia sin envejecer, aumentando alrededor del 98 % en las muestras de Alamo 70 y Polyfilla[®] de interior que contienen una pequeña proporción de Acril[®] 33.
- En las masillas elaboradas con resina epoxídica se ha observado una oxidación del polímero orgánico después de la radiación UV.
- La masilla de ParaloidTM B72 y microesferas de vidrio aumenta su higroscopicidad reteniendo agua en el interior después del envejecimiento de humedad y secado, mientras que la elaborada con carbonato cálcico ha permanecido prácticamente estable al envejecimiento de humedad y secado.

9.5.4. Resultados segunda fase de las masillas.

Las resinas empleadas como aglutinantes de las masillas experimentales han sido empleadas como adhesivos y consolidantes en otros materiales arqueológicos. La elección de los diferentes Paraloids empleados viene justificada en parte por los resultados obtenidos en el estudio de consolidantes de metales de Elena González y Joaquina Leal⁸⁶ (2008) preparados al 5% en xileno⁸⁷.

Este estudio nos ha aportado información relevante sobre algunos de los polímeros empleados en la elaboración de las masillas elaboradas: *“La combinación del ensayo de humedad-temperatura con la posterior radiación provoca mayor degradación ya que el agua supone un medio de reacción por su carácter disociante e iónico”*; *“No se aprecian cambios significativos en las bandas en los espectros FT-IR después de someter los productos a los ciclos de calor-humedad, pero después de la radiación presentan cambios en los Paraloids”*. Concluyendo que *“el ParaloidTM B-72 es el más idóneo para la mayoría de los tratamientos en metales, presentando buena estabilidad hacia la oxidación. El B-44 recomendable en un interior no expuesto a una radiación intensa y continuada)”*.

El uso del ParaloidTM B72 también es considerado como el *top-seller* entre los productos para la restauración como destacan Borgioli y Cremonesi (2005) en el apartado del libro “El envejecimiento del ParaloidTM B72, además de ser calificado por Feller (1994) como clase A, partiendo de la premisa de emplearlo en ambientes

⁸⁶ Comportamiento de consolidantes de metales sometidos a envejecimiento acelerado.

⁸⁷ El protocolo de ensayo que han llevado a cabo en el estudio de consolidantes de metales elaborado por Elena Gonzalez y Joaquina Leal ha sido: 400 h de Radiación UV; ciclos de humedad y temperatura: 24h 23±2 °C 92% HR, 24 h 55±2 °C 28% HR, 72 h 23±2 °C 92%HR, 48 h 55±2 °C 28% HR.

protegidos de radiación UV. Pese a los inconvenientes de predominar el *cross-linking* en los casos donde la temperatura ambiental es elevada acercándose a la de la transición vítrea (t_g), reduciendo así su reversibilidad en un tiempo prolongado, presenta mejores prestaciones que otros polímeros.

Con los resultados obtenidos en la primera fase del FT-IR y los resultados obtenidos en los ensayos físicos, mecánicos y de pH se ha decidido analizar en una futura investigación ensayos por espectroscopia FT-IR las series “-7” y “-10” de las masillas compuestas por ParaloidTM B-72, ParaloidTM B72+44 y Elvacite[®] 2044, descartando la serie BN al producirse transformación de la hemidrata a yeso por hidratación después del envejecimiento UV entendiéndose que se produciría lo mismo en las masillas compuestas por ParaloidTM B72+44 y Elvacite[®] 2044.

Capítulo 10

Conclusiones

10.1. Conclusiones 1ª fase

Los resultados obtenidos nos han aportado información sobre la mejora del producto o masilla inicial al sustituir la parte de carga de microesferas de vidrio por microesferas huecas de vidrio y seleccionar la combinación de acetona y dowlanol PM como disolventes de la resina ParaloidTM B-72. Del conjunto de dosificaciones realizadas se ha considerado que el material de relleno que ha mantenido un mejor comportamiento ante los envejecimientos y ensayos desarrollados ha sido MH-P25.

En comparación con otros estucos empleados como yesos, escayolas y estucos de cera, el material seleccionado muestra mejores características de idoneidad y adecuación al material óseo arqueológico, considerándola como una masilla de relleno apta para la reintegración volumétrica de materiales orgánicos sensibles a la humedad (material óseo arqueológico). Esta masilla o material de relleno ofrece las siguientes características:

- Permite su conservación en el envase por un tiempo determinado sin formación de sedimentación, estratificación de los componentes ni piel superficial.
- Permite su aplicación con espátula a un espesor de hasta 1 cm; el tiempo de secado es inferior a 24 h en soporte de vidrio y en entorno a las 4 h sobre el material original en función del espesor aplicado. Además acepta la aplicación diferentes estratos sin aportar humedad a la pieza al no estar elaborado con

- agua ni con resinas en emulsión.
- Se produce una mínima variación del volumen y contracción durante el proceso de secado, sin observarse grietas, ampollas, descamaciones tras su secado.
- Al ser un material blando la preparación de la superficie se puede realizar fácilmente mediante tallado con bisturí y pulido con papeles abrasivos sin necesidad de emplear disolventes, posibilitando la realización de texturas similares a la textura de la superficie del hueso. Por lo que es reversible mecánicamente con bisturí eliminando los residuos adheridos con disolventes orgánicos como la acetona, acetato de etilo y acetato de butilo.
- El resultado final presenta una buena adherencia al material original sin aportar un peso excesivo al ser un material ligero.
- Acepta una posterior reintegración cromática con pigmentos aglutinados con ParaloidTM B-72 y pinturas acrílicas.
- Ha presentado una estabilidad cromática leve y buena estabilidad de adhesión al material original tras los ensayos de envejecimiento artificial ultravioleta y termohigrométrico.
- Aparentemente presenta adecuadas propiedades hidricas al permitir evaporación de agua (ensayo de permeabilidad), lo que no obstaculizaría el intercambio de humedad del hueso con el ambiente.

Los alumnos de la asignatura de conservación y restauración de material óseo impartida en el curso 2013 en el Master de Conservación y Restauración de Bienes Culturales han empleado la dosificación MH-P25 en la realización de las reconstrucciones volumétricas como se muestran en las imágenes 10.1 y 10.2.

Con los resultados obtenidos se han realizado fichas (imagen 10.3) para la elaboración de una futura base de datos.



Imagen 10.1. Izquierda: reintegración volumétrica del material óseo con MH-P25 (*Bonestuc*). Derecha: reintegración cromática con pinturas acrílicas.



Imagen 10.2. Procesos de reintegración volumétrica realizados en el aula docente.

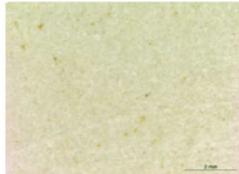
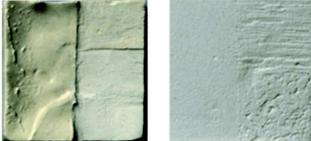
Estuco		Formulación	
MH-P25-1		Resina: Paraloid™ B-72 al 25% Disolvente: Acetona: Downanol PM 3:1 Carga: Hebodur + Microesferas Huecas de Vidrio Q-CEL® 5020FPS	20 ml Paraloid™ B72 18,0 gr de Hebodur 4,52 gr de Microesferas Huecas de vidrio 0,12 gr de Estearato de Magnesio 1 ml White Spirit
Apariencia morfológica antes			
			
Comportamiento			
Aplicación: espátula en molde y en original	Maleabilidad, tabajabilidad y texturización: mecánico con bisturí y papel abrasivo sin necesidad de empleo de disolvente		
Tiempo de secado al tacto: 60 segundos Tiempo de secado total: 24 horas	 <p>Permite trabajarlo directamente sobre la laguna con un molde o trabajarlo como laguna desmontable.</p>		
La evaporación del solvente tarda un par de días más, por lo que se recomienda que tras las 12 h se retire la primera capa para favorecer la evaporación.			
Ajuste cromático		Envasado	
Permite la adición de pigmentos en su composición. Permite un retoque cromático con pinturas acrílicas y con pigmentos aglutinados en Paraloid™ B-72		La formulación permite su envasado. Mejor resultado tubo metálico. No se presencia sedimentación, estratificación de los componentes ni piel superficial	
Ensayos hídricos			
Menor capacidad de absorción de agua		Mayor hidrorrepelencia al agua	
Ensayo de adhesión			
Permite superposición de capas	Tracción directa: Resultados heterogéneos consecuencia del estado de degradación del hueso. MH-P25-1: presenta una mayor cohesión interna del estuco Presenta una mayor adherencia al soporte		
Abrasímetro lineal	Presenta mayor resistencia a la abrasión sin envejecer, después de los envejecimientos y tras su envasado		
VALORACIÓN VISUAL DE LOS CAMBIOS ANTE EL ENVEJECIMIENTO			
No se han detectado alteraciones o cambios en la superficie. Grado de agrietamiento 0 Grado de ampollamiento 0 Grado de escamación 0	Cambio de color visual. Envejecimiento natural Museo y almacenamiento: 0. Dif. Leve. Imperceptible Envejecimiento artificial acelerado UV: 2-3 Leve claramente perceptible H-T: 2-3. Moderada T: 0. Dif. Leve. Imperceptible	La adhesión entre la masilla y el hueso es buena. Se adapta a las exigencias del hueso después de los ensayos de envejecimiento artificial ultravioleta y humedad y temperatura sin aparecer fisuras, descamaciones... Buen comportamiento independientemente de la forma, espesor, si son blandos o porosos. Se evidencia indicios de separación en la zona de unión de huesos duros.	

Imagen 10.3. Ficha modelo de las masillas de reintegración MH-P25 (*Bonestuc*).

10.2. Conclusiones 2ª fase

En la segunda fase de la investigación se ha decidido ampliar tanto los métodos de caracterización de los estucos empleados en la reconstrucción volumétrica de material óseo como la variedad de masillas a testar, con el objetivo de conocer sus propiedades, ventajas e inconvenientes, tanto de los materiales de uso más habitual como de las masillas alternativas desarrolladas en esta investigación. Con los resultados obtenidos se han resumido las siguientes conclusiones teniendo en cuenta que se tratan de materiales óseos arqueológicos, material *sub-ffossil*, en los que no se ha completado el proceso de mineralización.

Se descarta o desaconseja el uso de:

- Los estucos elaborados con Alamo 70 y materiales a fines como la Polyfilla® de interior o el Modostuc® no se recomiendan debido a que no han presentado unas buenas características de adhesión, por ser materiales más duros y rígidos que el material original, a excepción del Modostuc® y la Polyfilla® en pasta. Además han presentado una gran capacidad de absorción de agua en muy poco tiempo y valores de conductividad altos, lo que podría favorecer al transporte de sales al material original si no se ha aplicado previamente un estrato intermedio adecuado. Por el contrario, mantienen una buena estabilidad cromática tras los envejecimientos artificiales acelerados.
- Los estucos de cera elaborados a partir de la receta I76 son más blandos que el material original y se eliminan con facilidad, pero además de presentar problemas de adhesión en lagunas de gran formato, como se ha observado en piezas reintegradas tras pocos años de su aplicación, no ha pasado el ensayo de adhesión por tracción directa en estado endurecido. Otros inconvenientes añadidos han sido que ha resultado ser uno de los estucos con mayores cambios cromáticos después del envejecimiento ultravioleta, que ha presentado alta sensibilidad a los cambios de temperatura y a los cambios químicos como se ha observado en los espectros analizados por FT-IR y por último, es un material hidrorrepelente que ni absorben humedad ni permiten la permeabilidad, por lo que en un hipotético caso que el material contuviera humedad obstaculizaría su evaporación produciendo condensación en la interfase de ambos materiales, favoreciendo la proliferación de microorganismos.
- Las masillas epoxídicas también quedan desaconsejadas por su mínima reversibilidad y dureza, aspectos comprobados en el ensayo de tracción, donde los resultados obtenidos han indicado una cohesión interna de las masillas mayor a la del material óseo, produciendo fracturas en el sustrato óseo a fuerzas de tracción muy altas. Al igual que las ceras, estos estucos tampoco son permeables ni estables cromáticamente, llegando incluso a manchar el material original tras su aplicación; los cambios cromáticos producidos han

sido muy visibles desde las primeras 24 h del ensayo de radiación ultravioleta, estos cambios pueden ser debidos a que los materiales epoxídicos tienen tendencia a amarillear sin tener en cuenta la función del tiempo, dependiendo de la resina el cambio puede producirse progresivamente, inicialmente o de forma repentina incluso en oscuridad (Borgioli, 2002). En caso de optar por su aplicación se recomendaría aplicar un estrato intermedio de papel japonés, como en la restauración realizada por María Isabel García-Galán (2005), o realizar una laguna desmontable, como propone la Dra. Trinidad Países (2012), quedando así limitado el contacto con el material original.

- Las masillas elaboradas a partir de Acril[®] 33 y caolín (A1) y su modificación con carbonato cálcico, caolín y talco (A2) quedan descartadas tras la obtención de los resultados negativos; al tratarse de una resina en emulsión las masillas tardan excesivamente en secar, contraen durante el proceso de secado (llegando a separarse del material original y formando grietas durante el proceso de secado) y dan como resultado unas masillas duras y poco reversibles. A estos inconvenientes se añade que no son materiales permeables al vapor de agua y presentan mayor sensibilidad a la radiación UV que las elaboradas con Paraloid[™] B-72.
- Las masillas artesanales elaboradas con Paraloid[™] B-72 en combinación con microesferas de vidrio, carbonato cálcico o Arbocel[™] BWW 40, empleadas como material de relleno en la restauración de materiales óseos, no se han adecuado a los requisitos exigidos a pesar de presentar estabilidad cromática y no haber mostrado variaciones en los ensayos hídricos después de los envejecimientos artificiales acelerados simulados en el laboratorio. Su descarte se fundamenta en que una vez secas son más duras que el material original, producen estratificación durante su secado y formación de una película de resina por decantación muy dura como en el caso del PB72-ARB y formación de burbujas en el interior en PB72-CC; es necesario aplicar disolventes orgánicos para trabajarlas, lo que aumenta la toxicidad del producto y que se produzca la disolución de la masilla provocando desmoronamiento de la pasta. Concretamente la masilla P72-ARB ha presentado una elevada adhesión al soporte; P72-CC, presenta menor adhesión, pero es menos reversible y presenta oquedades internas; y PB72-MV al decantar hacia la superficie la resina no presenta mucha cohesión en aplicación de grades estratos presentando menor adhesión que las la masilla elaborada con microesferas huecas de vidrio (PB72-MHV).
- Las masillas vinílicas elaboradas con K60 y Mowital[®] B60 HH han revelado una menor idoneidad que las acrílicas elaborados con Paraloid[™] B72, Paraloid[™] B72 mezclado con Paraloid[™] B44 y Elvacite[®] 2044. El conjunto de resultados obtenidos en los ensayos mecánicos y los resultados químicos obtenidos en el ensayo de Oddy test de las resinas así como el pH obtenido de las masillas, han sido decisivos para no analizarlos químicamente por FT-IR y

descartar su empleo como material reintegrante. Los resultados obtenidos revelan que son masillas menos reversibles, (ensayo disolventes), lo que aumenta la dificultad de trabajar la superficie; presentan una mayor dureza que las acrílicas, manteniéndose en el límite de los valores registrados por el material óseo; además de presentar una mayor vulnerabilidad cromática a la radiación ultravioleta, debido a que en la mayoría de los casos se ha producido un amarilleamiento visible de la superficie.

De la comparación de las dos resinas empleadas se concluye que : las masillas de K60 han presentado mayores niveles de conductividad y son un poco más ácidas (medición de extracción de pH), pero son más homogéneas y muestran una mayor cohesión interna y adhesión al soporte que las masillas elaboradas con Mowital[®] B60 HH, las cuales presentan formación de oquedades en el interior, al ser más viscosas permiten una peor homogenización y se producen grietas durante su secado.

- Las masillas que han presentado una menor estabilidad mecánica han sido las elaboradas con Fluoline ST; al haber obtenido materiales excesivamente blandos, han presentado sensibilidad al rozamiento, produciéndose fracturas y descohesión durante su manipulación; han presentado poca o nula resistencia en el ensayo de tracción; son las masillas más permeables al vapor de agua, pero han adquirido una mayor capacidad de retención y absorción de agua. Estos inconvenientes se han visto favorecidos al incorporar Fluoline A en la mezcla a una concentración de la resina 3:1, no obstante continúan presentando baja resistencia y poco tiempo de manipulación.

Los mejores resultados se han obtenido en las masillas elaboradas con Paraloid[™] B-72, Paraloid[™] B72+44 y Elvacite[®] 2044, estableciendo las siguientes diferencias:

- La incorporación de microesferas huecas de vidrio favorece la permeabilidad de las masillas, aumentando su porosidad y permitiendo su respiración; todas mantienen comportamientos similares, destacando una mayor permeabilidad en las elaboradas con Paraloid[™] B-72.
- Los disolventes acetato de etilo y acetato de butilo quedan descartados para la elaboración de las masillas por los problemas que producen durante el secado; por el aumento de acidez en las resinas Elvacite 2044 y Paraloid[™] B-44 disueltas en acetato de etilo (Eac); y por la corrosión ocasionada en la placa de plomo durante el ensayo de Oddy Test en los ensayos que corresponden a las resinas disueltas en acetato de etilo (Eac) y acetato de butilo (Bac).
- El disolvente más estable para la disolución de las resinas ha sido el Dowanol PM por sus resultados en el test cromático después de la radiación UV, pH y Oddy test; por lo que se ha considerado idóneo, en combinación con acetona, en la elaboración de las masillas experimentales.

- Después de los envejecimientos artificiales acelerados las variaciones no han sido muy significativas, no obstante se observa una tendencia a reducir la permeabilidad después de la radiación ultravioleta y a aumentar después de las variaciones de humedad y temperatura.
- Las reintegraciones cromáticas con pintura acrílica no han bloqueado la permeabilidad de las masillas, no obstante se ha visto reducida sin presentar cambios después de los envejecimientos artificiales acelerados.
- Las masillas elaboradas con Elvacite[®] 2044 han presentado mayor estabilidad a los envejecimientos después de los ensayos hídricos, al producir menores cambios en cuanto a la velocidad de absorción y comportamiento hidrófugo en el cálculo del ángulo de contacto estático respecto a las probetas patrón.
- Las series “-BN” son las más blandas y vulnerables a la abrasión; la dureza se ha visto reducida después de los dos envejecimientos artificiales acelerados.
- La aportación de Paraloid[™] B-44 al B-72 le confiere mayor resistencia y dureza, como se ha comprobado en el ensayo de tracción directa, en el ensayo de abrasión y dureza Shore C.
- En cuanto a las resinas empleadas se ha observado que las masillas realizadas con Elvacite[®] 2044 son más resistentes, y en cuanto a la carga, la serie “-10” ofrece mayor resistencia, dureza, homogenización, resistencia a disolventes y menor conductividad.
- No se han observado separaciones en la zona de unión con el material original después de las variaciones en humedad y temperatura del envejecimiento termohigrométrico; además, los mayores cambios cromáticos se han producido en la serie “-BN”, mientras que en las series “-7” y “-10” los cambios han sido imperceptibles, con un incremento de ΔE_{00} inferior a 1 ud. en las tres variantes: Paraloid[™] B-72, Paraloid[™] B72+44 y Elvacite[®] 2044.

Las masillas acrílicas han mostrado sus ventajas y desventajas. Quedarían descartadas todas las masillas de la serie “-BN”, aunque presenten buenos resultados en los ensayos mecánicos, al mantener seguramente los mismos problemas que MH-P25 al contener Herbodur como parte de carga, se podría producir una transformación de la hemidrata a yeso por hidratación después del envejecimiento termohigrométrico, lo que ocurriría siempre que el material esté sometido a condiciones de alta humedad. Ante esta situación se realizaron modificaciones en la carga (series 7 y 10) y en el aglutinante (sustitución de parte de Paraloid[™] B72 por B44 y empleo de Elvacite[®] 2044 y Fluoline ST y A), de la masilla en busca de un material más idóneo y en la posibilidad de elaborar una línea de masillas más afines que se adapten a la necesidad del material original.

Con todo ello se ha decidido seleccionar para su uso las series “-7” y “-10” en ParaloidTM B-72, ParaloidTM B72+44 y Elvacite[®] 2044, dejando pendiente para una investigación posterior su análisis mediante FT-IR como método decisivo de eliminación.

Con toda la información obtenida de los resultados obtenidos en los ensayos realizados se han cumplimentado las fichas modelo imagen 10.4 para realizar una base de datos, dejando a criterio del restaurador la aplicación del material que considere más idóneo para cada tipología de material.

ESTUCO		FORMULACIÓN	
APARIENCIA MORFORLÓGICA ANTES			
APLICACIÓN		TRATAMIENTO DE SUPERFICIE	
TIEMPO SECADO			
EVAPORACIÓN			
ENSAYOS HÍDRICOS			
ABSORCIÓN DE AGUA	CAPILARIDAD	CONTACTO ÉSTÁTICO	PERMEABILIDAD VAPOR DE AGUA
ENSAYOS MECÁNICOS			
ABRASÍMETRO LINEAL		TRACCIÓN DIRECTA	
VALORACIÓN VISUAL (ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL ACELERADO)			
ADHESIÓN EN LA ZONA DE UNIÓN	ALTERACIONES Y CAMBIOS EN LA SUPERFICIE	CAMBIO DE COLOR	
ESPECTOFOTOMETRÍA / COLORIMETRÍA			
CARTA DE COLOR		DIAGRAMA CIELAB	
APARIENCIA ANTES			
INCREMENTOS			

Imagen 10.4. Nuevo modelo de ficha para la realización de la base de datos.

Referencias Bibliográficas

Aberasturi, A., Ferrer, R., & Cobos, A. (2009). Preparación de un fémur de dinosaurio (Colorado, EE UU). *Kausis* (6), 71- 78. [En línea] <<http://www.patrimonioculturaldearagon.es/documents/10157/0627ddd4-b6b4-4148-9802-fa41e333ce88> > [Acceso: 21/02/2014]

AEND, A. E. (2002). *Ensayos no destructivos. Líquidos Penetrantes nivel II*. Madrid: Fundación Confemetal.

AIC. (20AIC de 08 de 2014). *AIC Wiki*. [En línea] <www.conservation-wiki.com/wiki/Oddy_Test> [Acceso:17/ 03/ 2017]

Antón, E., Carrascosa, B., Belinchón, M., & Illobre, S. (2016). Treating a Historic Restoration of a Megatherium SP. Tail from the Rodrigo Botet Collection in the Museum of Natural Sciences of Valencia. *Journal of Paleontological Techniques* (15), 112-132. [En línea] <www.jpaleontologicaltechniques.org>[Acceso:24/03/2017]

ASTM. (2003). D 4303-03. Standart Test Methods for Lightfastness of Colorants Used in Artist materials. (A. International, Ed.)

ATTP. (2008). *ATTPP. Aplicaciones técnicas procesos productivos*. Tablas de viscosidad, [En línea] <www.atpplleal.com> [Acceso: 12/05/2017]

Baeza Chico, E., Menéndez, S., & Rodrigo, A. (2009). La reintegración en materiales paleontológicos. Criterios utilizados. Justificación y propuestas de intervención en el museo geominero (IGME, Madrid). *IV Congreso del GEIIC*, (págs. 207-395). Cáceres. [En línea] <http://ge-iic.com/files/IVcongreso/20_eluterio_baeza3.pdf> [Acceso: 18/09/2014]

Banik, G. (2013). *KLUG CONSERVATION*. The Oddy Test-What Works and What Doesn't. [En línea] < www.klug-conservation.com/Current-News/2013/The-Oddy-Test-What-Works-and-What-Doesn-t> [Acceso: 17/03/2017]

Bernáldez Sánchez, M., & Bernáldez Sánchez, E. (2002). Conservación del material fósil y subfósil en *DOSSIER: Actuaciones y servicios para la conservación del patrimonio Histórico (LAPH, 1999-2001)*. *Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, Año nº10, nº39, 138-139. [En línea] < www.iaph.es> [Acceso: 24/06/2015]

Borgioli, L. (2007). *Disolventes de baja toxicidad*. C.T.S. España. [En línea] <www.ctseurope.com> [Acceso: 05/03/2015]

Borgioli, L. (2002). *Polimeri di sintesi per la conservazione della pietra*. (Vol. Collana i talenti 13). Padova: il prato.

Borgioli, L., & Cremonesi, P. (2005). *Le resine sintetiche usate nel trattamento di opere policrome*. (Vol. Collana i talenti 17). Padova: il prato.

Botfeldt, K., & Richter, J. (1998). A new approach to bone conservation: physically balanced dehydration. *25 Years School of Conservation: the Jubilee Symposium, Preprints 18-20*, 163-166. [En línea] <www.research.kadk.dk> [Acceso: 10/09/2016]

Bouzas Abad, A., & Laborde Marqueze, A. (2003). La degradación del hueso. *Monte Buceiro* (9), 268-275. [En línea] <<http://dialnet.uniroja.es/servlet/articulo?codigo=759270>> [Acceso: 22/10/2015]

Brothwell, D. (1987). *Desenterrando huesos. La excavación, tratamiento y estudio de restos del esqueleto humano*. Madrid: Fondo de Cultura Económica, S.A. de C.V.

BS, B. S. (2002). BS 4971-1. *Recommendations for repair and allied processes for the conservation of documents. Recommendations for treatment of sheets, membranes and seals*. London: BSI Standards.

- Buttler, C. J. (1994). Damage to sub-fossil bone. *Conservation of Geological Collections* , 9-13 .
- Calvo Manuel, A. (2003). *Conservación y restauración. Materiales, técnicas y procedimientos. De la A a la Z*. Barcelona: Ediciones del Serbal.
- Cantos Martínez, O. (1993). Conservación y Restauración de la cerámica, el vidrio y el material óseo. En VVAA, *Arqueología y Conservación* (págs. 21-42). Lima: Excmo. Concello de Xinzo de Lima.
- Canzi, A., & MInozzi, S. (2005). Lo scavo, il restauro e la conservazione. En *Dei resti umani. Dallo scavo al laboratorio* (págs. 93-115). Roma: Carroci editore.
- Carbonell Calvo, J. (2009). *Pinturas y recubrimientos. Introducción a su tecnología*. Madrid: Diaz de Santos.
- Carrascosa Moliner, M. B., & Linares Soriano, M. A. (2014). *Patente nº ES2399273 B1*. España.
- Cemausa, C. d. (s.f.). *Cemausa* [En línea] < www.cemausa.com/docs/DUREZA.pdf> [Acceso:02/05/2017]
- CEN. (2004). UNE-EN 196-1. Métodos de ensayo de cementos. Parte1: Determinación de resistencias mecánicas. AENOR.
- CEN. (2000). UNE-EN 1015-12:2000. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 12: Determinación de la resistencia a la adhesión de los morteros para revoco y enlucido endurecidos aplicado sobre soportes. AENOR.
- CEN. (2002). UNE-EN ISO 3668:2002. Pinturas y barnices. Comparación visual del color de pinturas. AENOR.
- CEN. (2002). UNE-EN ISO 3668:2002. Pinturas y barnices. Comparación visual del color de pinturas. AENOR.
- CEN. (2003). UNE-EN ISO 4624:2003. Pinturas y Barnices. Ensayo de adherencia por tracción. AENOR.

CEN. (2016). UNE-EN ISO 4628-1:2016. Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. *Parte 1: Introducción general y sistema de designación*. Madrid: AENOR.

CEN. (1999). UNE-EN 48301. Pinturas y Barnices. Tiempos de secado al taco y total. (AENOR, Ed.)

CEN. (2003). UNE-EN ISO 9142. Adhesivos. Guía para la selección de condiciones de envejecimiento normalizadas de laboratorio para someter a ensayo juntas pegadas. Madrid: AENOR.

CEN. (2008). UNE-EN 13755. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la absorción de agua a presión atmosférica. Madrid: AENOR.

CEN. (2010). UNE-EN 15801. Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. determinación de la absorción de agua por capilaridad. (AENOR, Ed.)

CEN. (2010). UNE-EN 15802. Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. determinación del ángulo de contacto estático. (AENOR, Ed.)

CEN. (2009). EN 15803. Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Determinación a la permeabilidad de agua. (AENOR, Ed.)

CEN. (2010). UNE-EN 15886 : 2011 Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Medición del color de superficies. España: AENOR.

Ceys. (2013). Araldite[®] Rápido (Ficha técnica). [En línea]<www.mundoceys.com> [Acceso:20/01/2014]

CIE. (1976). Recommendations on uniform color spaces, color difference equations psychometric color terms. *Colorimetry. Bureau centra de la CIE. , Supplement no 2 to CIE publication no 1.*

Ciocchetti, C., & Munzi, C. (2007). La Balsite[®]: un nuovo materiale per il risanamento dei supporti lignei e per la realizzazione di parti mancanti. *Bolletino ICR. Nuova Serie* (15), 19-37. [En línea] < www.balsite.ctseurope.com > [Acceso:05/03/2014]

Cirujano Gutiérrez, C., & Laborde Marqueze, A. (2001). La conservación arqueológica. *Arbor CLXIX* , 691-709 [En línea] <<http://arbor.revistas.csic.es>> [Acceso:23/06/2015]

- Cronyn, J. (1990). *The elements of archaeological conservation*. London: Routledge.
- CTS Slr. (s.f.). *CTS EUROPE*. Fichas técnicas [En línea] <www.ctseurope.com>
- Cultura, M. d. (2007). Decálogo de la Restauración. Madrid, España.
- De La Baume, S. (1990). Chapier VI. Les matériaux organiques. En M. C. Berducou, *Méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques* (págs. 222-270). Paris, Milan, Barcelone, Mexico: MASSON.
- Domenech Carbó, M. T. (2013). *Principios físico-químicos de los materiales integrantes de los bienes culturales*. Valencia: Universitat Politècnica de València.
- Escalas, M., & Bertral, A. (2009). Restauració del conjunt paleontològic dels jaciments de la Cova del Rinoceront i les Terrasses dels Canyars. *Rescat n° 17. Bulletí del Centre de Restauració d Bens Mobles de Catalunya*, 8-9.
- Feller, R. (1994). *Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects* (Vol. 4). (T. G. Institute, Ed.) United States of America: Research in conservation. [En línea] <www.getty.edu> [24/10/2012]
- Fenoy, E. (2009). Restauración de material óseo procedente del yacimiento de Bilbis (Calatayud). *Kausis* (6), 6-35. [En línea] <<http://www.patrimonioculturaldearagon.es/documents/10157/0627ddd4-b6b4-4148-9802-fa41e333ce88>> [Acceso: 21/02/2014]
- Fernández Magán, M. (1982). Avance a un nuevo tipo de reintegración de los "Bienes Culturales": Metodología de restauración en hueso y marfil. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Granada*, Vol 7, 423-424.
- Fernández-Jalvo, Y., & Marín Monfort, M. D. (2008). Experimental taphonomy in museums: preparation protocols for skeletons and fossil vertebrates under the scanning electron microscopy. *Geobios* (41), 157-181.
- Ferrer Rogríguez, M., & Páez Costa, J. (2008). La conservación preventiva en colecciones de origen orgánico: elemento clave para la didáctica museal. *Educación* (126), 20-26. [En línea] <www.patrimoniociudad.cult.cu> [Acceso: 12/06/2015]

Fox, M. (2001). Searching for the filler of my dreams - an odyssey in gaps and glues. *Base don a Platform Presentation at the Society of Vertebrate Paleontology, Annual Meeting*. Bozeman, Montana. [En línea] <www.preparation.paleo.amnh.org> [Acceso:06/06/2013]

Fulcher, K. (2014). The diverse use of AJK dough in conservation. *Journal of Institute of Conservation* , 37 (1), 32-42. [En línea] <www.researchgate.net> DOI: 10.1080/19455224.2013.873726 [Acceso:18/01/2017]

Gallardo Parrodi, M. (2001). El hueso: composición, deterioro y tratamiento. En R. S. Glantz, *En Conservación "In situ" de materiales arqueológicos: un manual*. España: Instituto Nacional de Antropología e Historia.

García Fortes, S. (2001). *La terracota como elemento ornamental en la arquitectura de Barcelona. Técnicas de fabricación, Conservación y Restauración* (Tesis doctoral ed.). Universitat de Barcelona. [En línea] <www.tdx.cat> [Acceso:10/02/2015]

García Fortes, S., & Flos Travieso, N. (2008). *Conservación y restauración de bienes arqueológicos* (Vol. 2008). España: Síntesis, S.A.

García-Galán Ruiz, M. (2005). Restauración de materiales orgánicos pertenecientes al yacimiento de Cabezos Viejos, Archena. *Verdolay* (9), 355-374. [En línea] <www.dialnet.uniroja.es> [Acceso:20/05/2013]

González, E., & Leal, J. (2008). Comportamiento de consolidantes de metales sometidos a envejecimiento acelerado. *Revista Bienes Culturales. IPCE nº 8. Ciencias Aplicadas al patrimonio* , 223-231. [En línea] <www.mecd.gob.es> [Acceso:21/10/2014]

Grant, T. (2002). Conservation of wet faunal Remains: Bone, antler, and Ivory. *CCI Notes 4/3. Canadian Conservation Institute* , 1-4. [En línea] <www.canada.ca> [Acceso:08/05/2013]

Hamilton, D. L. (1998). Methods of Conserving Archaeological material from Underwater Sites. *ANTH 605, Conservation of Cultural Resources I. nautical Archaeology Program*. Texas: Texas A&M University. [En línea] <www.naturach.tamu.edu> [Acceso:27/01/2014]

- Herráez, J. A., & Lorite, M. A. (1999). La Conservación Preventiva de las Obras de Arte. *Arbor "Conservación del Patrimonio Artístico". Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CLXIV, 645), 1-11. [En línea] <www.arbor.revistas.csic.es> [Acceso:10/11/2016]
- Hiscox, G. D., & Hopkins, A. A. (1994). *Recetario industrial. Enciclopedia de fórmulas, secretos, recetas, prácticas de taller, manipulaciones, métodos de laboratorio, conocimientos útiles, trabajos lucrativos para pequeñas empresas*. Barcelona: G.G. S.L.
- Horie, C. (1987). *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*. London: Butterworths.
- ICOMOS (1990). Carta Internacional para la Gestión del Patrimonio Arqueológico. [En línea] <www.icomos.org> [Acceso:03/10/2013]
- ICOMOS (1964). Carta Internacional sobre la Conservación y la restauración de Monumentos y Sitios (Carta de Venecia 1964). [En línea] <www.icomos.org> [Acceso:03/10/2013]
- IIC, G. E. (s.f.). *GE-IIC*. <www.ge-iic.com>
- INSTRUMENTS, N. (s.f.). Abrasímetro Lineal Taber Modelo 5750. Manual de Instrucciones. Eibar, España.
- IPCE, M. d. (2011). *Evaluación de Productos utilizados en Conservación y Restauración de Bienes Culturales (POLYEVART)*. <www.mecd.gob.es/cultura-mecd/areas-cultura/patrimonio/mc/polyevart/presentacion.html>
- Johnson, J. (1994). Consolidation of Archaeological Bone: A Conservation Perspective. *Journal of Field Archaeology* , 21 (2), 221-233. [En línea] <<http://www.jstor.org/stable/529866>> [Acceso: 31/10/2012]
- Koob, S. P. (1984). The consolidation of archaeological Bone. *Adhesives and Consolidants*. (págs. 98-102). London: Preprints of the IIC Paris Congres.
- Kres, L., & Lovell, N. (1995). A comparison of consolidants for archaeological bone. *J. Field Archaeology* , 22, 508-515. [En línea] <www.researchgate.net> DOI: 10.1179/009346995791974134 [Acceso: 20/11/2016]

Laborde Marqueze, A. (1986). *Conservación y restauración en yacimientos prehistóricos (restos óseos, madera, piedra)*. (Vol. Cahier Noir 3 Monográfico). Girona: Ajuntament de Girona. Centre de Recerques Paleo-eco-socials. Museu d'Historia de la Ciutat.

Larkin, N., & Makridou, E. (1999). Comparing gap-fillers used in conservating sub-fossil material. *The Geological curator* 7 (2) , 81-90. [En línea] <www.researchgate.net> [Acceso: 20/11/2016]

Lastras Pérez, M. (2007). *Investigación y análisis de las masillas de relleno para la reintegración de lagunas cerámicas arqueológicas* (Tesis Doctoral ed.). Valencia: Universitat Politècnica de València. [En línea] <<http://hdl.handle.net/10251/11224>> [Acceso: 13/10/2012]

Linares Soriano, M. A. (2012). *Estudio del Comportamiento Físico-Mecánico de Masillas Experimentales Destinadas a la Reintegración Volumétrica de material Óseo Arqueológico*. (Tesis Final de Máster ed.). Valencia: Universitat Politècnica de València. [En línea] <<http://hdl.handle.net/10251/16193>>

Linares Soriano, M. A., & Carrascosa Moliner, M. B. (2016). Consolidation of bone material: chromatic evolution of resins after UV accelerated aging. *Journal of Paleontological Techniques* , 15, 46-67. [En línea] <www.jpaleontologicaltechniques.org> [Acceso:24/03/2017]

Linares Soriano, M. A., & Carrascosa Moliner, M. B. (2016). Determinación de la resistencia a la adhesión de las masillas empleadas en la reintegración volumétrica de materiales óseos arqueológicos. *Emerge 2016. Jornadas de Investigación Emergente en Conservación y Restauración del Patrimonio* (págs. 185-192). Valencia: Editorial Universitat Politècnica de València. [En línea] doi: <http://hdl.handle.net/10251/83669>

Linares Soriano, M. A., & Carrascosa Moliner, B. (2014). La masilla "Bonestuc" como alternativa para la restauración de materiales sensibles a la humedad: ensayos preliminares. *Emerge. Jornadas de investigación Emergente en Conservación y Restauración de Patrimonio* (págs. 329-338). Valencia: Universitat Politècnica de València. [En línea] doi: <http://dx.doi.org/10.4995/EMERGE2014.2014>

López Mata, L. (2003). Capítulo 3. Métodos de conservación del material óseo. En A. Isidro, & A. Malgosa, *Paleopatología, la enfermedad no escrita* (págs. 25-32). Barcelona: Massori.

López-Polín, L., Gómez Merino, G., García-Antón, M. D., Ibáñez López, N., Solé, A., Guiu i Forès, J., y otros. (2008). La restauración de restos óseos e industria lítica en los yacimientos pleistocenos de la Trinchera del Ferrocarril (Sierra de Atapuerca, Burgos) . *Pátina* (15), 33-44.

Marín Monfort, M. D., González Santiago, G. E., Ortiz Robla, J., & Añaños Cáncer, B. (2005). Un caso práctico de preparación paleontológica: los materiales fósiles de la puebla de Valverde . *Kausis* , 3, 59-65. [en línea] <<http://www.patrimonioculturaldearagon.es/documents/10157/a9985887-fc0d-44a1-aec1-e8c32ec58b1a>> [Acceso: 21/02/2014]

Martínez Bazán, M. L. (1999). *Determinación de los colores existentes en la decoración al fresco, ejecutada por A. Palomino, en un fragmento de la nave central de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia* (Tesis Doctoral ed.). Valencia: Universitat Politècnica de València.

Mas i Barberà, X. (2006). *Estudio y Caracterización de morteros compuestos, para su aplicación en intervenciones de sellados, reposiciones y réplicas, de elementos pétreos escultórico-ornamentale*. (Tesis Doctora ed). Valencia: Universitat Politècnica de València. [En línea] <<http://hdl.handle.net/10251/1941>> [Acceso: 13/10/2012]

Masschelein-Kleiner, L. (2004). *Los Solventes*. Santiago de Chile: Centro nacional de Conservación y Restauración DIBAM. [En línea] <<http://www.cncr.cl>> [Acceso: 04/04/2015]

Matteni, M., & Moles, A. (2001). *La química en la restauración. Los materiales del arte pictórico*. Sevilla. Junta de Andalucía: Nerea, S.A.

Melgosa, M., Pérez, M., Yebra, R., & Huertas, E. (2001). Algunas reflexiones y recientes recomendaciones internacionales sobre evaluación de diferencias de color. *Óptica Pura y Aplicada* , 34, 1-10. [En línea] <<http://www.optica.unican.es/RNO7/Contribuciones/articulos/pdf/corbalan1.pdf>> [Acceso: 20/02/2011]

Miccio, A. (1998). Modifiche ed evoluzioni dell'integrante 176. *Appunti di restauro* , 131-133.

Michalski, S. (1993). Relative Humidity in Museums, Galleries, and Archives: Specification and Control. En d. N. W. Rose y A. Tenwolde (Ed.), *Bug, Mold and Rot III: Moisture Specification and Control in Buildings* (págs. 51-62). Washington.

Morales, D., & Ruiz del Águila, E. (2004). El problema de la conservación de Restos Arqueológicos en la Amazonía Peruana. El caso del sitio "El Zapotal" en la Reserva nacional PACAYASAMIRIA. *Supay, Revista de Humanidades y Ciencias del Hombre de la UNFV*, 111-132. [En línea] <<http://es.scribd.com>> [Acceso: 23/01/2014]

Mourey, W. (1993). Procesos de alteración, análisis y conservación de los metales antiguos. En C. Fernández Ibáñez, L. Castro Pérez, & F. Pérez Losada, *Arqueología y conservación* (págs. 43-60). Excmo. Concello de Xinzo de Limia.

Muñoz Viñas, S., Osca Pons, J., & Gironés Sarró, I. (2014). *Diccionario Técnico Akal de Materiales de Restauración*. Madrid: Ediciones Akal S.A.

Navarro Fajardo, J. C. (2014). *Bóvedas valencianas. Arquitecturas ideales, reales y virtuales en época medieval y moderna*. Valencia, España: Editorial Universitat Politècnica de València.

Neiro, M. (2003). Adhesive replacement: Potential new treatment for stabilization of archeological ceramics. *Journal of American Institute for Conservation*. [En línea] <www.cool.conservation-us.org> [Acceso: 23/01/2014]

Ontiveros Ortega, E., & Villegas Sánchez, R. (1998). Programa de normalización de estudios previos y control de calidad en las intervenciones: Prpiedades Hídricas. I Parte. *PH Boletín, Año n° 6, N° 22*, 45-49. [En línea] <www.iaph.es> [Acceso: 26/09/2014]

Ontiveiros Ortega, E., & Villegas Sánchez, R. (1998). Programa de normalización de estudios previos y control de calidad en las intervenciones: Propiedades hídricas 2ª parte. *PH Boletín, Año n° 6, N° 23*, 40-45. [En línea] <www.iaph.es> [Acceso: 26/09/2014]

Ontiveiros Ortega, E., & Villegas Sánchez, R. (1999). Programa de normalización de estudios previos y control de calidad de las intervenciones. Propiedades mecánicas. 1ª parte. *Boletín PH, Año n° 7, N° 28*, 73-78. [En línea] <www.iaph.es> [Acceso: 26/09/2014]

Ontiveiros Ortega, E., & Villegas Sánchez, R. (2000). Programa de normalización de estudios previos y control de calidad de las intervenciones. Propiedades mecánicas 2ª parte. *PH Boletín, Año n° 8, N° 32*, 121-129. [En línea] <www.iaph.es> [Acceso: 26/09/2014]

Padilla Cano, M. (2015). Introducción a la conservación y mantenimiento de los materiales óseos del Museo de Anatomía Comparada de Vertebrados de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Complutense de Madrid. *Reduca (Biología). Serie Técnicas y Métodos* , 8 (3), 1-21 . [En línea] <<http://www.revistareduca.es>> [Acceso: 23/01/2017]

Pasies Oviedo, T. (2014). Los trabajos de conservación-restauración en el laboratorio del Museo de Prehistoria de Valencia: problemática de las antiguas intervenciones. *PH Investigación* (3), 1-19. [En línea] <<http://www.iaph.es/phinvestigacion/index.php/phinvestigacion/article/view/62>> [Acceso: 23/08/2016]

Pasies Oviedo, T. (2012). Reconstrucciones desmontables como alternativa reversible en el proceso de reintegración de materiales arqueológicos. *Ge-conservación* , n° 3, 117-131. [En línea] <<http://www.ge-ooc.com/ojs/index.php/revista/article/view/103>> [Acceso: 04/03/2015]

Pasies Oviedo, T., & Carrascosa Moliner, B. (2002). Alternativas en el proceso de reintegración de lagunas en cerámicas arqueológicas. *Actas Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales XIV, II*, págs. 709-714. Valladolid 2002.

Plenderleith, H. (1967). *La Conservación de antigüedades y obras de arte*. London: Instituto Central de Conservación y Restauración de Arte, Arqueología y Etnología (España).

Porto Tenreiro, Y. (2000). Medidas urgentes de Conservación en Intervenciones arqueológicas. *Capa 13. Criterios e Convencions en Arqueologia da Paisaxe* . [En línea] <www.digital.csic.es> [Acceso: 21/02/2014]

Prunas, E., & Somon, M. (1989). Metodologie correnti di Intervento e nuove proposte. En A. Melucco Vaccaro, E. Prunas, M. Somon, & M. Nugari, *La reintegrazione della ceramica da scavo* (págs. 17-34). Faenza Editrice.

Quevedo Herrero, A., & Rodriguez Gil, I. (2001). Restauración del material óseo excavado en la iglesia de San Francisco de Paula. *Gabinete de Arqueología. Boletín N°1* , 56-59. [En línea] <www.cubaarqueologica.org> [Acceso: 23 /02/2014]

Rixon, A. E. (1976). *Fossil Animal remains: their Preparation and Conservation*. London: Athlone Press.

Rodgers, B. A. (2004). *The archaeologist's manual for conservation. A guide to non-toxic, minimal intervention artifact stabilization* . New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers.

San Andrés Moya, M., & de la Viña Ferrer, S. (2004). *Fundamentos de química y física para la conservación y restauración*. Madrid: Síntesis, S.A.

Sanchis, A. (2015). *Un món de feres. Grans carnívors en la prehistòria valenciana*. Valencia: Diputació de València. Museu de Prehistòria de València.

Sease, C. (1994). A conservation manual for the Field Archaeologist. *Archaeological Research Tools* , 4, 114.

Thickett, D., & Lee, L. (2004). *Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects* (Vol. 111). London: The British Museum Occasional Papers. [En línea] <www.britishmuseum.org> [Acceso: 08/03/2017]

UNESCO (1931). Carta de Atenas [En línea] <www.unesco.org > [Acceso:03/10/2013]

Werner, A. (1969). La conservación del cuero, la madera, el hueso, el marfil y los materiales de archivo. En *La conservación de los bienes culturales* (Vol. Museos y monumentos XI, págs. 294-97). Paris: Unesco. [En línea] < www.unesdoc.unesco.org> [Acceso: 25/03/2014]

White, T., & Folkens, P. (2005). Laboratory procedures & reporting. En *The human bone manual* (págs. 333-359). USA: ELSEVIER ACADEMIC PRESS.

Wills, B., & Sáiz Gómez, V. (2014). Chaper 6. Conservation of Human Remains from Archaeological Context. En B. M. 197, A. Fletcher, D. Antoine, & D. J. Hill (Edits.), *Regarding the Dead: Human Remains in the British Museum*. (págs. 49-74). UK: The Trustees of the British Museum. [En línea] <www.britishmuseum.org> [Acceso: 14/11/2016]

X-Rite. (2002). Guía para entender la comunicación del color. [En línea] <www.x-reite.com> [Acceso: 25/03/2015]

