

Programa de Doctorado en Conservación y Restauración de Bienes Culturales

TESIS DOCTORAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**MICROEMULSIONES, SOLUCIONES
MICELARES Y EMULSIONES SIN
TENSOACTIVOS EN LA LIMPIEZA DE
PINTURA MURAL AL FRESCO**

PAULA PÉREZ BENITO

DIRECTORES

M. PILAR ROIG PICAZO
JOSÉ LUIS REGIDOR ROS

Junio 2019

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BIENES CULTURALES

INSTITUTO DE RESTAURACIÓN DEL PATRIMONIO (IRP)

Programa de Doctorado en Conservación y Restauración de Bienes Culturales

TESIS DOCTORAL

**MICROEMULSIONES, SOLUCIONES
MICELARES Y EMULSIONES SIN
TENSOACTIVOS EN LA LIMPIEZA DE
PINTURA MURAL AL FRESCO**

PAULA PÉREZ BENITO

DIRECTORES

M. PILAR ROIG PICAZO
JOSÉ LUIS REGIDOR ROS

Junio 2019

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BIENES CULTURALES

INSTITUTO DE RESTAURACIÓN DEL PATRIMONIO (IRP)



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



departament
Conservació
Restauració
Béns
Culturals



IRP

INSTITUTO DE
RESTAURACIÓN DEL
PATRIMONIO
INSTITUTO UNIVERSITARIO DE INVESTIGACIÓN

A mi madre, mi hermana y por supuesto,
a la estrella más luminosa del firmamento,
va por ti papá...

La presente tesis doctoral se ha realizado gracias a la concesión de varias becas y de una estancia breve en Estados Unidos con la que se opta a *La Mención Doctorado Internacional*. Estas ayudas han resultado indispensables para la elaboración y llegada a término de este trabajo de investigación:

- *Contratos pre-doctorales del Programa para la Formación de Personal Investigador (FPI) de la Universitat Politècnica de València-Subprograma 1. Convocatoria 2015* financiada por la Universitat Politècnica de València. El período de disfrute de la beca fue de 01/02/2016 al 30/06/2016.
- *Ayudas para la contratación de personal investigador de carácter predoctoral (DOCV núm. 7738, de 10.03.2016). Cofinanciadas por el Fondo Social Europeo (FSE) de acuerdo con el Programa Operativo de FSE 2014-2020 de la Comunitat Valenciana* financiada por la Consellería de Educación, Investigación, Cultura y Deporte de la Generalitat Valenciana. Duración de la ayuda: 01/07/2016 hasta el 31/01/2019.
- Para optar al título de Mención Doctorado Internacional, se ha llevado a cabo parte de la investigación, en uno de los centros más relevantes en el campo de la Conservación y la Restauración de Estados Unidos. El Museo Winterthur, adscrito al *Winterthur/University of Delaware Program in Art Conservation* bajo la supervisión de Joyce Hill Stoner y Richard Wolbers. Esta estancia predoctoral de tres meses de duración, fue posible gracias a la concesión de una de las *Subvenciones para estancias de contratos predoctorales en centros de investigación fuera de la Comunidad Valenciana, Cofinanciadas por el Fondo Social Europeo (FSE) de acuerdo con el Programa Operativo de FSE 2014-2020 de la Comunitat Valenciana* financiada por la Consellería de Educación, Investigación, Cultura y Deporte de la Generalitat Valenciana. Período: 01/09/2017 hasta el 01/12/2017. Parte de los resultados de esta estancia se reflejan en el capítulo VI de esta tesis.

Los trabajos de investigación se han desarrollado en el Taller de Análisis e Intervención de Pintura Mural, Luís Roig d'Alós, del Instituto de Restauración del Patrimonio (IRP-UPV) vinculado al Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universitat Politècnica de València. Debido a lo cual, ha sido posible participar en diversos proyectos de restauración, investigación, desarrollo e innovación que se señalan a continuación:

- Restauración de las pinturas murales, esculturas y revestimiento ornamental de la nave central de la Iglesia Parroquial de San Nicolás Obispo y San Pedro Mártir de Valencia. Entidad convocante/financiadora: Arzobispado de Valencia. La fecha de inicio participación: 05/05/2014 y fecha de finalización: 31/12/2015.
- Proyecto de intervención en la Capilla de la Comunión de la Iglesia Parroquial de San Nicolás Obispo y San Pedro Mártir de Valencia. Recuperación de las pinturas murales, dorados, estucos y zócalos cerámicos de la Capilla de la Comunión. Entidad convocante/financiadora: Arzobispado de Valencia. La fecha de inicio participación: 12/04/2017 y fecha de finalización: 04/02/2108.

Parte de los resultados de esta tesis han sido expuestos en diversas comunicaciones en congresos y van ser próximamente publicados en:

- Comunicación oral: "Sistema emulsionado sin tensoactivos como alternativa al uso de un *Solvent Gel*. Emulsion system without surfactant as an alternative to the use of a Solvent Gel." En el II Colóquio Investigações em Conservação do Património del 27 al 29 de Septiembre de 2018 en la Faculdade de Belas-Artes Universidade de Lisboa.
- Pérez Benito, P.; Regidor Ros, J. L.; Roig Picazo, P., 'Sistema emulsionado sin tensoactivos como alternativa al uso de un solvent gel', *Conservar Património* (volume no prelo), <https://doi.org/10.14568/cp2018051>.
- Comunicación oral: "Microemulsiones vs Emulsiones sin Tensoactivos". En *Emerge 2018, Jornadas de Investigación Emergente en Conservación y Restauración de Patrimonio*. Octubre 2018.
- Pérez Benito, P.; Regidor Ros, J. L.; Roig Picazo, P., *Microemulsiones vs Emulsiones sin Tensoactivos*. *Emerge 2018, Jornadas de Investigación Emergente en Conservación y Restauración de Patrimonio*. Libro de Actas, Primera Edición, 2018.
- *Microemulsions for Cleaning Hydrophobic Material from Spanish Wall Paintings*. *Youth in Conservation of Cultural Heritage – Yococu 2016, Madrid-Book of Abstracts*, 2016. Vol. 1. p 184. ISBN: 978-84-617-4237-0.
- *Microemulsiones para eliminar estratos hidrofóbicos de dos pinturas murales valencianas*. Resultados académicos de la Facultad de Bellas Artes de San Carlos de la Universidad Politécnica de Valencia curso 2015/2016.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dedicar estas primeras líneas a todas aquellas personas e instituciones que directa o indirectamente han contribuido en el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Quiero expresar mi más sentido agradecimiento a todos aquellos que me han apoyado y ayudado durante el período de elaboración de esta investigación.

En primer lugar, agradecer especialmente a mis directores, M. Pilar Roig Picazo y José Luis Regidor Ros por brindarme la oportunidad de trabajar con ellos y hacer posible esta investigación, así como por su dedicación y apoyo durante todo el proceso. Por facilitarme todos los medios a su alcance.

Al equipo del Laboratorio Físico-Químico y Medioambiental del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV, en especial a Laura Osete Cortina y María Teresa Doménech Carbó, por los informes analíticos y su ayuda con los análisis de espectroscopia FTIR que aparecen en esta tesis.

A los miembros del departamento de Conservación y Restauración, al personal técnico y de mantenimiento por su callada labor.

A mis compañeros del IRP por todo el apoyo de quienes por estar en la misma situación, entienden todo el proceso.

A mis compañeros de San Nicolás, por esa gran experiencia profesional y vital que fue trabajar con ellos.

A mi familia, a toda ella, en especial a Mercedes y Ana porque son mis pilares. Por todo su amor y ayuda, por enseñarme los valores del esfuerzo, la humildad y la responsabilidad, a ser luchadora, a vivir siempre con una sonrisa y a ver el lado positivo de la vida. Porque les debo todo, esta investigación va dedicada a ellas.

A mi padre, que a pesar de irse demasiado pronto, siempre me ha acompañado, siendo mi referente y modelo de inspiración.

A Elena Castro, por su cariño, su consejos, su inestimable ayuda y ser un ejemplo a seguir.

A Cristina Sapiña por ser como es, sus risas y su estímulo constante.

A mis amigos, en especial a Ana, por su apoyo y amistad incondicional, porque lleva a mi lado desde los tres años y porque debido a nuestra conexión especial, me entiende mejor que nadie. A Isabel, Tanit, Carmen, Estefanía...a todos ellos, por estar siempre a mi lado, por las risas y los buenos momentos compartidos.

A Nik y en especial a Chun (Tracy) Liu, por su ayuda en la traducción.

Por último, un sentido y nostálgico agradecimiento a todos los miembros del equipo que forman parte del Museo Winterthur de Delaware en Estados Unidos. Muy especialmente a Joyce Hill Stoner, Richar Wolbers, Matthew Cushman y Debra Hess Norris, por su ayuda incondicional y sus aportaciones durante mi estancia en esa maravillosa Institución. Por su puesto, agradecer a

Josh Summer sus consejos, nuestras charlas y los buenos momentos compartidos, ya que él fue el nexo y el inicio de esa gran experiencia. A Chun (Tracy) Liu, por su gran amistad y su incondicional ayuda. Y por supuesto a Keara, Julianna, Amanda y a todos los alumnos WUDPAC de primer y segundo curso. Por todos los grandes momentos que viví junto a ellos.

Y para que les llegue directamente, dirigido a ellos:

A heartfelt and nostalgic thank you to all the team members who were part of the Winterthur Museum of Delaware in the United States when I was there. I am very grateful to have had the opportunity to work in that amazing institution. I would like to thank everyone who made that possible. Especially my supervisor Dr. Joyce Hill Stoner, for accepting me as an intern, teaching me everything she could show me and preparing every single detail of my stay. Also, I would like to thank Debra Hess Norris for making my stay possible.

I would like to especially thank Richard Wolbers, for accepting me in all his classes, teaching and sharing his knowledge with me. It was a wonderful time and he explained many things that I could use in this thesis and also in my future as a conservator. In addition, I would like to thank Matthew Cushman, for helping me with many things during my internship in the conservation studio. And to Brian Baade, for allowing me to attend one of his lectures about fresco painting and for giving me the fresco sample that I used as my cleaning project for Richard Wolbers's Class.

I would like to especially thank Josh Summer for his advice, our talks and the good moments we shared together, since he was the nexus and the beginning of this great experience. I would like to thank the affection and treatment received by all WUDPAC students in the program. Especially Chun (Tracy) Liu, for her great friendship; for helping me, making my stay perfect and also for helping me with the English translation of this thesis. Thanks Keara, Julianna, Amanda and all WUDPAC students because they made my stay more comfortable and fun. Finally, I want to thank the teachers Catherine R. Matsen, Jocelyn Alcántara-García, Rosie Grayburn for their assistance and help during the analytical class and Jim Schneck, Conservation Photographer for making and giving me the photograph of the Portrait of Gisela Richer that I restored.

A todos ellos gracias.

La limpieza de superficies pictóricas es uno de los procedimientos con mayor complejidad conceptual y dificultad técnica de los llevados a cabo durante un proceso de restauración. La aplicación en sucesivas intervenciones de estratos protectores o para refrescar la superficie pictórica mural, fue un procedimiento habitual y muy extendido hasta no hace tanto tiempo. Las sustancias aplicadas, en la mayoría de los casos, son productos insolubles en agua. Ejemplo de ello serían las ceras, los distintos polímeros sintéticos o los barnices naturales entre otros muchos materiales.

La problemática que surge con el uso de este tipo de sustancias hidrofóbicas se debe a la penetración del material en la red porosa de la obra, y a la consecuente fragilidad que esto genera en su superficie. Este hecho provoca que la retirada de estos productos del estrato pictórico sea tremendamente complicada. Los procedimientos tradicionales de eliminación de estas sustancias de naturaleza mixta, implican el empleo de medios mecánicos o disolventes orgánicos. En consecuencia, se trata de intervenciones potencialmente agresivas con la pintura mural al fresco. Debido a estas razones, los sistemas nanoestructurados, como las soluciones micelares y las microemulsiones, se están considerando como una alternativa para la remoción de esta clase de productos.

El propósito del estudio que aquí se presenta, consiste en analizar las clases de agentes de limpieza empleados para eliminar este tipo de estratos, así como, la búsqueda de nuevos tratamientos eficientes sí, pero incidiendo especialmente en su no toxicidad. Los productos de limpieza seleccionados para su evaluación son: soluciones micelares, microemulsiones y emulsiones sin tensoactivos.

Tras la publicación de algunas intervenciones llevadas a cabo con éxito en Italia, esta investigación persigue revisar los sistemas nanoestructurados que forman parte de la nueva paleta de agentes de limpieza a disposición del conservador-restaurador. Confrontando las características constitutivas de la pintura mural italiana, con la casuística propia de las obras españolas y en concreto del barroco valenciano. Para ello, se ha establecido un marco experimental que ha permitido analizar los resultados de diversas pruebas tanto en probetas realizadas ex profeso, como en las pinturas murales de las iglesias de San Nicolás y de los Santos Juanes, situadas ambas en la ciudad de Valencia.

El procedimiento experimental ha permitido observar ventajas y desventajas de los sistemas nanométricos que necesariamente, deben ser evaluadas para aportar conclusiones que faciliten la labor del conservador-restaurador al enfrentarse a este tipo de problemática. Este estudio ha conseguido diseñar una alternativa viable, eficaz y no tóxica, mediante el empleo de emulsiones sin tensoactivos, que intenta resolver los inconvenientes encontrados en la práctica a la hora de trabajar con los sistemas nanométricos en obras murales del barroco valenciano. Esta línea de investigación abre un amplio campo de estudio científico con ambiciosas posibilidades futuras que pueden ser claves en la salvaguarda del patrimonio artístico.

ABSTRACT

The cleaning of pictorial surfaces is one of the most complex restoration processes in the field of Conservation. It is both conceptually challenging and technically rigorous. The application of different layers of coatings that serve to either protect the mural painting or to resaturate the pictorial surface, was a habitual and widespread practice that endured until only recently. In most cases, the applied materials were and remain insoluble in water. Examples of some of these substances include waxes, various synthetic polymers, or natural and synthetic varnishes among many other materials.

The major problem that arises from the use of the aforementioned products is a result of their ability to penetrate into the artwork's porous network. This penetration can severely compromise the stability of the painting's surface and renders the removal of these products from the pictorial layer tremendously complicated. Traditional cleaning methods also employ mechanical action and include the use of organic solvents. These types of interventions are potentially aggressive to fresco mural paintings. Consequently, nanostructured systems, such as micellar solutions and microemulsions, are being considered as alternatives for their removal.

The aim of this study is to analyse different cleaning agents used to eliminate hydrophobic materials from the fresco mural paintings while investigating new, efficient and non-toxic treatment options. The cleaning products selected for analysis include micellar solutions, microemulsions and emulsions without surfactants.

After the publication of some recent successful innovations made in Italy, this research aims to review the nanostructured systems available as cleaning agents for mural paintings to the conservator-restorer. It also attempts to analyse the effects of these substances while bearing in mind the constitutive differences between Italian and Spanish mural paintings, specifically in paintings from the Baroque period in the Spanish city of Valencia. To this end, an experimental framework has been established that enables the results of various tests to be analysed both on mock-up samples done *ex professo*, and *in situ* samples on mural paintings from the Valencian churches of San Nicolás and Santos Juanes.

The described experimental procedure has allowed for the observation of advantages and disadvantages inherent in nanometric systems, which will provide findings that facilitate the work of practising conservator-restorers grappling with these types of problems. This study has resulted in the development of an effective and non-toxic alternative solution that employs emulsions without surfactants. This new solution takes steps towards rectifying practical disadvantages associated with current microemulsion-based cleaning systems. This line of research opens up a wide field of scientific study with broad future possibilities integral to the successful safeguarding of artistic heritage.

La neteja de superfícies pictòriques és un dels procediments amb major complexitat conceptual i dificultat tècnica dels duts a terme durant un procés de restauració. L'aplicació en successives intervencions d'estrats protectors o per refrescar la superfície pictòrica mural, va ser un procediment habitual i molt estès fins no fa tant de temps. Les substàncies aplicades, en la majoria dels casos, són productes insolubles en aigua. Exemple d'això serien les ceres, els diferents polímers sintètics o els vernissos naturals entre molts materials.

La problemàtica que sorgeix amb l'ús d'aquest tipus de substàncies hidrofòbiques es deu a la penetració del material a la xarxa porosa de l'obra, i a la consegüent fragilitat que això genera en la seua superfície. Aquest fet provoca que la retirada d'aquests productes de l'estrat pictòric sigui tremendament complicada. Els procediments tradicionals d'eliminació d'aquestes substàncies de naturalesa mixta, impliquen l'ús de mitjans mecànics o dissolvents orgànics. En conseqüència, es tracta d'intervencions potencialment agressives amb la pintura mural al fresc. A causa d'aquestes raons, els sistemes nanoestructurats, com les solucions micelars i les microemulsions, s'estan considerant com una alternativa per a la remoció d'aquesta classe de productes.

El propòsit de l'estudi que aquí es presenta, consisteix a analitzar les classes d'agents de neteja emprats per eliminar aquest tipus d'estrats, així com, la recerca de nous tractaments eficients sí, però incidint especialment en la seua no toxicitat. Els productes de neteja seleccionats per a la seua avaluació són: solucions micelars, microemulsions i emulsions sense tensioactius.

Després de la publicació d'algunes intervencions dutes a terme amb èxit a Itàlia, aquesta investigació persegueix revisar els sistemes nanoestructurats que formen part de la nova paleta d'agents de neteja que es troba a disposició del conservador-restaurador. Confrontant les característiques constitutives de la pintura mural italiana, amb la casuística pròpia de les obres espanyoles i en concret del barroc valencià. Per a això, s'ha establert un marc experimental que ha permès analitzar els resultats de diverses proves tant en provetes realitzades expressament, com en les pintures murals de les esglésies de Sant Nicolau i dels Sants Joans, situades totes dues a la ciutat de València.

El procediment experimental ha permès observar avantatges i desavantatges dels sistemes nanomètrics que necessàriament, han de ser avaluades per a aportar conclusions que faciliten la tasca del conservador-restaurador al enfrontar-se a aquest tipus de problemàtica. Aquest estudi ha aconseguit dissenyar una alternativa viable, eficaç i no tòxica, mitjançant l'ús d'emulsions sense tensioactius, que intenta resoldre els inconvenients trobats en la pràctica a l'hora de treballar amb els sistemes nanomètrics en obres murals del barroc valencià. Aquesta línia de recerca obre un ampli camp d'estudi científic amb ambicioses possibilitats futures que poden ser claus en la salvaguarda del patrimoni artístic.

	Pág
RESUMEN.....	15
ABSTRACT.....	16
RESUM.....	17
Section I INTRODUCTION.....	24 - 29
1.1. THE APPROACH TO THE PROBLEM AND THE JUSTIFICATION OF THIS STUDY.....	25
Capítulo II. OBJETIVOS Y ESTRATEGIA METODOLÓGICA	30 - 33
1. OBJETIVOS.....	31
2. METODOLOGÍA.....	31
Capítulo III. MARCO TEÓRICO: LA PINTURA MURAL Y SU LIMPIEZA.....	34 - 65
1. LA PINTURA MURAL: CARACTERÍSTICAS Y PROBLEMAS DE CONSERVACIÓN.....	35
1.1. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LA PINTURA MURAL.....	35
1.2. CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DE LA PINTURA MURAL AL FRESCO.....	38
1.3. PROBLEMAS CONSERVATIVOS DE LAS PINTURAS MURALES.....	40
2. ESTRATOS APLICADOS INTENCIONADAMENTE.....	41
2.1. SUSTANCIAS APLICADAS PARA REAVIVAR LOS COLORES.....	47
2.2. MÉTODOS RECOMENDADOS POR TRATADISTAS Y RESTAURADORES PARA ELIMINAR ESTAS SUSTANCIAS.....	49
3. EL CONCEPTO DE LIMPIEZA.....	51
3.1. EVOLUCIÓN.....	52
3.2. CLEANING CONTROVERSY.....	52
3.3. EL TÉRMINO PÁTINA.....	53
4. TIPOS DE LIMPIEZA EN PINTURA MURAL Y SUS MÉTODOS DE APLICACIÓN.....	54
4.1. MEDIOS MECÁNICOS.....	54
4.2. MEDIOS FISICOQUÍMICOS.....	56
5. LOS RESIDUOS EN EL PROCESO DE LIMPIEZA.....	58
5.1. RESIDUOS DE LOS DISOLVENTES.....	59
5.2. RESIDUOS DE LOS SOPORTANTES.....	60
5.3. RESIDUOS DE LOS JABONES DE RESINA.....	60
5.4. RESIDUOS DE LOS SOLVENT GELS.....	61
5.5. RESIDUOS DE LOS GELES ACUOSOS.....	62

	5.6. RESIDUOS DE ENZIMAS.....	63
	5.7. RESIDUOS DE LOS QUELANTES.....	63
	5.8. RESIDUOS DE LAS LIMPIEZAS EN SECO.....	64
6.	TOXICIDAD DE LOS DISOLVENTES PARA LOS RESTAURADORES Y EL MEDIO AMBIENTE.....	65
Capítulo IV.	ESTADO DE LA CUESTIÓN: EMULSIONES, MICROEMULSIONES Y SISTEMAS COMPLEJOS.....	66 - 129
1.	LA QUÍMICA DEL AGUA.....	67
	1.1. LA ESTRUCTURA DEL AGUA Y SUS PROPIEDADES.....	67
	1.2. PROCESO DE DISOLUCIÓN.....	69
	1.3. COMPORTAMIENTO DEL AGUA FRENTE A DIFERENTES COMPUESTOS.....	69
	1.4. CLASES DE AGUA PURIFICADA.....	70
	1.5. ¿CÓMO MODIFICAR EL PH Y LA CONDUCTIVIDAD AGUA?.....	71
	1.5.1. Modificación del pH	
	1.5.2. Conductividad	
2.	TENSOACTIVOS.....	74
	2.1. TENSIÓN SUPERFICIAL.....	74
	2.2. MODO DE ACCIÓN DE LOS TENSOACTIVOS.....	76
	2.3. SUSTANCIAS ANFIPÁTICAS Y TENSOACTIVOS.....	77
	2.4. TIPOS DE TENSOACTIVOS.....	78
	2.5. PROPIEDADES DE LOS TENSOACTIVOS.....	80
	2.5.1. Concentración micelar crítica (CMC)	
	2.5.2. Número de balance de hidrofilia/lipofilia (Nº HBL),	
	2.5.3. Temperatura de Krafft.	
	2.5.4. Agregación de tensoactivos.	
	2.5.5. Parámetro de empaquetamiento.	
	2.6. JABONES DISEÑADOS ESPECÍFICAMENTE PARA LA RESTAURACIÓN DE OBRAS DE ARTE.....	83
	2.6.1. <i>Resin Soap y Bile Acid Soap</i> de Richard Wolbers	
	2.6.2. Los <i>Resin Soap</i> ingleses	
3.	EMULSIONES.....	85
	3.1. LOS SISTEMAS DISPERSOS.....	85
	3.1.1 Características de los sistemas dispersos	
	3.2. CARACTERÍSTICAS DE LAS EMULSIONES.....	85
	3.3. TIPOS DE EMULSIONES.....	86
	3.4. LA REGLA DE BANCROFT.....	86
	3.5. LA TEMPERATURA DE INVERSIÓN DE FASE O PUNTO PIT.....	87

4.	MICROEMULSIONES.....	87
	4.1. CLASIFICACIÓN MICROEMULSIONES.....	88
	4.2. CONCEPTO DE DIFERENCIA HIDROFÍLICA-LIPOFÍLICA (HLD).....	89
	4.3. CARACTERÍSTICAS DE LAS MICROEMULSIONES.....	89
	4.4. COTENSOACTIVOS.....	90
	4.5. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE MICROEMULSIONES.....	90
5.	USO DE SOLUCIONES MICELARES, MICROEMULSIONES Y SISTEMAS COM- PLEJOS EN LA RESTAURACIÓN Y CONSERVACIÓN DE BIENES CULTURA- LES.....	91
	5.1. USO DE NANOTECNOLOGÍA EN EL ÁMBITO DE LA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE TODO TIPO DE BIENES CULTURALES.....	94
	5.2. NANOTECNOLOGÍA APLICADA A LOS PROCESOS DE LIMPIEZA EN RESTAURACIÓN..	95
	5.2.1. El problema de los tensoactivos.	
	5.2.2. Microemulsiones W/O para la limpieza de acrílicos.	
	5.2.3. Avances recientes en materia de limpieza y sus aplicaciones	
	5.2.4. Agar- agar para gelificar una microemulsión.	
	5.2.5. Problemas y reflexiones, usar o no tensoactivos.	
6.	USO DE GELES EN LA RESTAURACIÓN Y CONSERVACIÓN DE BIENES CUL- TURALES.....	111
	6.1. TIPOS DE GELIFICANTES.....	111
	6.1.1. Espesantes directos.	
	6.1.2. Gelificantes de tipo físicos.	
	6.1.3. Gelificantes de tipo químico	
	6.2. <i>RESPONSIVE GELS</i>	118
	6.2.1. Geles rheoreversibles	
	6.2.2. Geles nanomagnéticos.	
	6.2.3. Geles eliminados por pelado.	
	6.3. <i>PICKERING EMULSIONS, GELES PARTICULADOS: VELVESIL PLUS® Y KSG-350z</i>	125
	6.3.1. Material silicónico: Velvesil Plus® y la ciclotricono D5	
	6.4. GREEN CHEMISTRY.....	128
	6.4.1. Geles polisacáridos. Emulsiones sin tensoactivos: versatilidad de la goma xantano	
	6.4.2. Nuevos productos	
Capítulo V.	APORTACIÓN DE ESTE PROYECTO, REFLEXIONES.....	130 - 145
1.	CASUÍSTICA VALENCIANA.....	131
	1.1. LA FIGURA DE ANTONIO PALOMINO EN VALENCIA.....	132
	1.1.1. Características de la pintura de Antonio Palomino	
	1.1.2. Antonio Palomino y su discípulo Dionís Vidal	

2.	PROBLEMAS SURGIDOS DURANTE LA APLICACIÓN PRÁCTICA. REFLEXIONES.....	141
	2.1. INTERVENCIÓN EN LAS PINTURAS DEL PATIO DE LAS CAÑAS DEL PALAU DUCAL DE GANDIA.....	141
	2.2. MICROEMULSIÓN TESTADA DURANTE LA INTERVENCIÓN DE LA IGLESIA DE SAN NICO- LÁS EN VALENCIA.....	143
Capítulo VI.	EXPERIENCIAS PRÁCTICAS EN EL TESTADO DE MICROEMULSIONES Y SISTEMAS SIN TENSOACTIVOS SOBRE SUPERFICIES MURALES.....	146 - 261
1.	ELABORACIÓN DE PROBETAS.....	147
	1.1. SOPORTE NO POROSO: PORTAOBJETOS DE VIDRIO.....	147
	1.2. SOPORTE POROSO, 1º GENERACIÓN: LADRILLOS CERÁMICOS IMITANDO UNA PINTU- RA MURAL DE TAMAÑO 20 X 30 CM.....	149
	1.3. SOPORTE POROSO, 2º GENERACIÓN: LADRILLOS CERÁMICOS IMITANDO UNA PINTU- RAMURAL.....	150
	1.4. MUESTRA DE PINTURA AL FRESCO (ESTANCIA PRE-DOCTORAL EN EL MUSEO WIN- TERTHUR).....	153
2.	DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA DE LOS DISTINTOS ENSAYOS ANALÍTIC- COS REALIZADOS EN LAS PROBETAS.....	154
	2.1. ENSAYO DEL BRILLO DE LAS SUPERFICIES.....	154
	2.2. ENSAYO COLORIMÉTRICO DE LAS SUPERFICIES.....	155
	2.3. ENSAYO ABSORCIÓN DE LAS SUPERFICIES	157
	2.4. FLUORESCENCIA VISIBLE INDUCIDA POR RADIACIÓN ULTRAVIOLETA.....	159
	2.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER	160
3.	TESTADO DE PRODUCTOS, ENSAYOS Y PRUEBAS REALIZADAS EN LAS PROBETAS.....	161
	3.1. PRUEBAS REALIZADAS A LAS PROBETAS DE SOPORTE NO POROSO.....	162
	3.1.1. Test de capacidad de disolución de los disolventes seleccionados	
	3.1.2. Ensayo del brillo de las superficies	
	3.2. PRUEBAS REALIZADAS A LAS PROBETAS DE SOPORTE POROSO, 1º GENERACIÓN: LADRILLOS CERÁMICOS IMITANDO UNA PINTURA MURAL DE 20 X 30 CM.....	168
	3.2.1. Ensayo del brillo de las superficies antes de realizar las pruebas de limpieza	
	3.2.2. Ensayo colorimétrico de las superficies antes de realizar las pruebas de limpieza	
	3.2.3. Ensayo absorción de las superficies antes de realizar las pruebas de limpieza	
	3.2.4. Test de capacidad de disolución de los disolventes seleccionados	
	3.2.5. Ensayo del brillo de las superficies después de realizar las pruebas de limpieza	
	3.2.6. Ensayo colorimétrico con el espectrofotómetro después de realizar las pruebas de limpieza	
	3.3. PRUEBAS REALIZADAS A LA MUESTRA DE PINTURA AL FRESCO (ESTANCIA MUSEO WINTERTHUR).....	174

3.3.1. Ensayo colorimétrico de las superficies antes de realizar las pruebas de limpieza	
3.3.2. Test de capacidad de disolución de los disolventes seleccionados	
3.3.3. Ensayo colorimétrico de las superficies después de realizar las pruebas de limpieza	
3.4. PRUEBAS REALIZADAS A LA SEGUNDA GENERACIÓN DE PROBETAS DE SOPORTE POROSO CON PIGMENTO AZUL.....	181
3.4.1. Ensayo absorción de las superficies antes de aplicar la capa de protección de cera y parafina	
3.4.2. Ensayo colorimétrico de las superficies antes de aplicar la capa de protección de cera y parafina	
3.4.3. Ensayo absorción de las superficies después de aplicar la capa de protección de cera y parafina	
3.4.5. Ensayo colorimétrico de las superficies con el espectrofotómetro antes de los test de limpieza, tras la aplicación de las capas hidrofóbicas	
3.4.6. Test de capacidad de disolución de los disolventes seleccionados	
3.4.7. Ensayo absorción de las superficies después de los test de limpieza	
3.4.8. Ensayo colorimétrico de las superficies con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza	
3.4.9. Caracterización química mediante análisis por Espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR) de las pruebas de los sistemas de limpieza 4D, F,1A y R en las probetas	
4. PRUEBAS Y ANÁLISIS DEL TESTADO LLEVADO A CABO EN OBRA REAL..	208
4.1. CAPILLA DE COMUNIÓN DE LA IGLESIA DE SAN NICOLÁS DE VALENCIA.....	208
4.1.1. Pruebas de limpieza en los estucos pulidos	
4.1.2. Pruebas de limpieza en las decoraciones doradas	
4.2. PINTURAS MURALES DE LA REAL PARROQUIA DE LOS SANTOS JUANES DE VALENCIA.....	213
4.2.1. Pruebas de limpieza en los paneles arrancados y ya tratados en la última restauración	
4.2.2. Caracterización química mediante análisis por espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR) de las muestras obtenidas de los paneles de la bóveda de la Real Parroquia de los Santos Juanes antes de realizar las pruebas de limpieza	
4.2.3. Pruebas de limpieza <i>in situ</i> en los paneles de la bóveda de la Real Parroquia de los Santos Juanes	
Section VII. RESULTS.....	262 - 265
CONCLUSIONS.....	266 - 269
BIBLIOGRAFÍA	270 - 293
BIBLIOGRAFÍA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN.....	271
BIBLIOGRAFÍA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE PINTURA MURAL.....	279
BIBLIOGRAFÍA GELES.....	281
BIBLIOGRAFÍA MICROEMULSIONES.....	285
PATENTES.....	289
NORMATIVA.....	289
SITIOS WEB.....	290

ANEXOS.....	294 - 423
ANEXO 1: Datos colorimétricos de la probeta al fresco, estancia predoctoral.....	296
ANEXO 2: Pruebas depósito de gota de disolventes en los portaobjetos de vidrio.....	297
ANEXO 3: Efectos de cristalización en las muestras D2c, A8ñ, C8ñ, D8ñ, D9p y D9q.....	298
ANEXO 4: Muestras A4h, B4h, A6k, B6k, A7m, B8ñ, A9p y B9p se han formado gotas con apariencia transparente...299	
ANEXO 5: Portaobjetos de vidrio.....	301
ANEXO 6: TABLA RESULTADOS Test de capacidad de disolución de los disolventes seleccionados. Probetas de soporte no poroso.....	302
ANEXO 7: Ensayo del brillo de las superficies. Medición del brillo sobre las gotas de disolvente aplicadas en la prueba de la gota. Portaobjetos de vidrio.....	349
ANEXO 8: Pruebas realizadas a las probetas de soporte poroso 20 x 30 cm. Ensayo brillo de las superficies antes de realizar las pruebas de limpieza.....	350
ANEXO 9: Datos relativos al uso del colorímetro en las probetas porosas 20 x 30 cm primera fase antes de las pruebas de limpieza.....	351
ANEXO 10: Datos absorción de la superficie de las probetas porosas 20 x 30 cm. Primera fase antes de las pruebas de limpieza.....	357
ANEXO 11: Pruebas de limpieza realizadas a las probetas de la primera generación.....	360
ANEXO 12: Mediciones realizadas a las pruebas 20 x 30 cm después de las pruebas de limpieza.....	374
ANEXO 13: Datos relativos a las pruebas en la pintura al fresco analizada durante la Estancia en el Museo Winterthur en Delaware.....	381
ANEXO 14: Ensayo de absorción realizados a la segunda generación de probetas antes de aplicar las capas de cera y parafina y tras la aplicación de los estratos hidrofóbicos.....	385
ANEXO 15: Ensayo brillómetro a las probetas de la segunda generación después de la aplicación de los estratos hidrofóbicos.....	390
ANEXO 16: Mediciones colorimétricas antes de realizar las pruebas de limpieza en las probetas azules. Y resultados de los test de limpieza.....	392
ANEXO 17: Pruebas de limpieza de la segunda generación de probetas.....	401
ANEXO 18: Datos absorción de la superficie de las probetas porosas azules después de las pruebas de limpieza.....	409
ANEXO 19: Datos colorimétricos después de las pruebas de limpieza en las probetas de la 2º generación.....	415
ANEXO 20: Caracterización química probetas 2º generación.....	420



SECTION I

INTRODUCTION

The research carried out in this thesis has been structured in seven different sections. Section one introduces and contextualizes the research question and justifies the motivation for addressing it. This section concludes with an initial discussion of the use of microemulsions and emulsions without surfactants.

Section two identifies the objectives and explains the methodology followed. Part three discusses the different types of layers applied to mural paintings throughout history for both the protective and revival purposes. This is followed by discussion on the concept of cleaning, toxicity considerations of the associated cleaning agents and the possible residues left behind by these agents.

Chapter four presents a complete bibliographic review of the use of microemulsions and systems without surfactants. It also addresses the chemical characterization of the various components that make up each cleaning systems and their inherent properties. The section finishes with examples of their use in the cleaning of Cultural Heritage, particularly in mural paintings.

Section five summarizes and reflects on the project's main ideas, which includes data comparison informed by practical experiences with the use of micellar solutions and microemulsions in some paintings from Valencia. Section six subsequently presents the practical experiments carried out in mock-up samples and on *in situ* panels of the vault of the Real Parroquia de los Santos Juanes in Valencia. These practical experiments attempted to keep in mind the importance of using cleaning systems with reduced toxicity that also meet the different objectives needed. To bring this body of work to a close, chapter seven discusses the results obtained, both in mock-up samples and in the tests carried out *in situ*. Conclusions to this investigation are developed and elaborated.

1.1. THE APPROACH TO THE PROBLEM AND THE JUSTIFICATION OF THIS STUDY

This research attempts to shed light within a complex area of study: the cleaning of artistic works in the Conservation and Restoration of Historical-Artistic Heritage. In particular, it focuses on the problems that arise when cleaning hydrophobic substances from the surfaces of fresco murals with a particular mind to identifying non-toxic treatments and limit, to the extent possible, the deposition of residues from the cleaning agents.

It can be said that an artwork, from the moment of its creation, possibly even as the idea is conceived, pursues the transmission of values, concepts and physical integrity to future generations. It is the search for durability and ultimately transcendence into the artistic stratosphere that precipitated the need for restoration treatments. Initially, artists themselves performed treatments on their own works, but later, both the creation and the restorative procedures of art became specialized, and thus emerged the conservator-restorer¹ profession.

The field of Conservation and Restoration of Cultural Heritage was born from a crucial need to maintain aesthetic, conceptual and physical values of heritage from past eras for the future. In addition to this, the field is concerned with preserving the identity of different communities.

Although in the beginning, restoration treatments were based on practical experiences with little to no scientific support, the figure of the restorer evolved from an enigma as an artisan, to become what is regarded today as a highly-specialized technician with multidisciplinary training that increasingly draws upon advanced scientific training. In the UNESCO's General Conference of November 1972, the field's current foundations were established and general conventions on approaches to the protection of World, Cultural and Natural Heritage was adopted. From these

¹ From here on the term conservator-restorer will be shortened to conservator or restorer but retains the same meaning.

proceedings, an international protective system was established and ratified in 1975.² Since then, those involved in the defence of heritage safeguarding it from different views and the implementation of diverse strategies of preservation.

Consequently, preservation is needed, but governed by appropriate and ethical procedures. Issues such as what the final condition of an artwork will be after a cleaning process should be taken into account in the process of restoration. Control and selectivity in available methods of cleaning a work of art is essential. It is unacceptable to undertake the cleaning of a work of art without regard to the safety of the paint film, as cleaning is an irreversible procedure that drastically alters both the aesthetic look and their material integrity. Unfortunately, the cleaning methods employed by certain conservators are not sustainable. The future preservation of artistic works is only possible if properly executed treatments are carried out to allow for their long-term durability.

Another important aspect to be taken into account, and one that has been ignored for a long time, is the toxicity of treatments, for both the conservator and environment. The use of toxic products has always been linked to this profession. However, with so many technological advancements in allied fields paired with the facile access to information, the use of non-toxic treatments should become a priority so that previously established harmful practices can be replaced. Therefore, it is essential in the field of conservation and restoration to pursue the reduction of toxicity, as well as encourage the use of green products and practices.

In a pictorial surface, a variety of materials can be found, such as various types of deposited dirt, in addition to layers of varnish, adhesives, and natural and/or synthetic protective coatings. These substances undergo ageing phenomenon that result in material degradation and potentially significant chromatic alterations. Moreover, the application of materials bearing incompatible chemical properties to those of the artwork exacerbates their deterioration with time. To complicate matters, the conservators have historically paid greater attention to the removal of layers to the detriment of the superficial cleaning of the pictorial strata. There are often minimal references to their methods and procedures used, which were mostly mechanical.³

Consider the pictorial surface as a set of heterogeneous strata with a multitude of substances that interact. Given this complexity, it is vital to understand the action and reaction of a particular cleaning method used. Each artwork and the condition of the different strata will react to the procedures used for its restoration. Consequently, it is essential to contemplate the pictorial surface as a heterogeneous microstructure of fissures, cracks, pore networks and different materials that create a unified whole.

In the past, artists and restorers experimented with a multitude of substances used as cleaning agents. Traditional methods include the use of vinegar, wine, lemon juice, solutions of potassium chloride, potato, garlic or onion, in addition to physiological fluids such as saliva, blood, urine or bile. Most of these products contain the main functional components that are used in modern cleaning solutions today.⁴

Wine is a mixture of water and ethanol that can be considered a precursor to subsequent solvent mixtures. Vinegar, on the other hand, is composed of acetic acid, which can clean certain substances thanks to its pH level. Nonetheless, within the family of traditional substances, saliva may be the most complex and effective cleaning system used to date.⁵ Water and saliva were modified by adding products such as ammonia, perhaps one of the most frequently used alkalis during the twentieth century to adjust the pH of the resulting solutions and alter its characteristics.⁶

2 <https://es.unesco.org/themes/patrimonio-mundial> [Consulted November 4th, 2018]

3 STAVROUDIS, Chris; DOHERTY, Tiarna; WOLBERS, Richard, A New Approach to Cleaning I: Using Mixtures of Concentrated Stock Solutions and a Database to Arrive at an Optimal Aqueous Cleaning System, WAAC Newsletter, 2005, vol. 27, no. 2. Available in: <http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn27/wn27-2/wn27-205.pdf> [Consulted August 31th, 2015]

4 BAGLIONI, Michele [et. al] Smart cleaning of cultural heritage: a new challenge for soft nanoscience, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 1, pp. 42-53.

5 Nowadays its used a saliva synthetic alternative

6 STAVROUDIS, Chris; DOHERTY, Tiarna; WOLBERS, Richard, 2005. op.cit.

Some of the aforementioned products share the presence of surface-active agents or surfactants. Soaps have been known since antiquity. These substances are derived from vegetable oils or animal fats that help solubilize many materials deposited on painted surfaces. During this last century, a significant number of new surfactant products have been developed as a result of advances in the cosmetic and detergent industries. Among them, microemulsions and micellar solutions stand out.

The petrochemical industry developed technology that led to the evolution of detergents and surfactants at the end of the 19th century. Its exponential growth was also reflected in the appearance of products with applications in the field of conservation and restoration. From the second half of the 20th century the use of commercial detergents such as Triton X-100 or Vulpex was common.⁷ Since the mid-20th century, certain restorers began to publish and share the cleaning solution formulations they used, breaking the secrecy that reigned throughout most of the past. Some of the most famous cleaning systems included AB 57 by Paolo and Laura Mora and Paul Philippot.⁸ It was created for the cleaning of mural paintings. Other successful mixtures were the methodological procedures published by Richard Wolbers in the 1980s.⁹

As previously mentioned, past practices employed overly aggressive cleaning solvents with insufficient specificity and/or selectivity. They also exhibited limited control in the effects of their solubilization and penetration in the porous network of the artistic material. In recent decades, new systems have been developed with greater control and selectivity. An example includes, Richard Wolbers' Solvent Gels are systems that improve both selection and control. However, these gelled systems are limited by the content of non-volatile substances in their formulation. Given this, nanoscience emerges as a potential alternative.

Water alone is a good solvent for hydrophilic materials and also has the ability to promote chemical reactions within it. Its unique properties, above all, have important implications for sustaining life. In spite of these beneficial properties, it has certain limitations for use as a liquid phase cleaning agent on pictorial surfaces. It can generate osmotic gradients that result in diffusion into a painting's porous network, which can cause undesired effects on the work's surface.¹⁰ Additionally, ideal cleaning agents should possess the ability to interact with and eliminate hydrophobic materials. Naturally, water does not have that power. However, with the modification of its properties using amphiphilic systems, it can be modified to enable the elimination of insoluble material. Binary and ternary systems formed by water, surfactants and other additives belong to what is known as soft matter, whose nanometric scale contributes to and determines their interaction with microstructured surfaces such as pictorial layers.¹¹

Detergency is a complex phenomenon that rarely involves solubilization of material, even though this is the commonly accepted idea. The formation of surfactant aggregates above their critical micelle concentration (CMC) can be regarded as a phase separation that creates nano-sized compartments that have different dielectric properties from the continuous phase. Therefore, on the nanoscale, the properties of the fluid are not isotropic. These micelles can include water-insoluble materials both in their hydrophobic core, as well as in the interfacial region or in the hydrophilic peripheral region. Some studies carried out on these detergency mechanisms seem to indicate that aqueous systems with surfactants, particularly those with microemulsions, produce optimal cleaning effects.¹² A microemulsion is a visually and thermodynamically stable isotropic system formed by water, oil and an amphiphile.¹³ In other words, it is a thermodynamically stable

7 STAVROUDIS, Chris; DOHERTY, Tiarna; WOLBERS, Richard, 2005. op.cit.

8 MORA, Paolo; MORA, Laura; PHILIPPOT, Paul, *La Conservazione delle Pitture Murali*, Editrice Compositori, Bologna, 2001. ISBN 88-7794-279-7

9 STAVROUDIS, Chris; DOHERTY, Tiarna; WOLBERS, Richard, 2005. op.cit.

10 CREMONESI, Paolo, Rigid Gels and Enzyme Cleaning. En: *New Insights into the Cleaning of Paintings - Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference*. Washington DC: Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013, pp. 179-183.

11 BAGLIONI, Michele [et. al] *Smart...*2012. op. cit.

12 Ibid.

13 DANIELSSON, Ingvar; LINDMAN, Björn, The definition of microemulsion, *Colloids and Surfaces*, Volume 3, Issue 4, December 1981, pp. 391-392

and homogeneous dispersion of water and surfactant aggregates.¹⁴

The use of microemulsions and micellar solutions is an alternative to the use of organic solvents. In terms of organic solvents, their main disadvantages lie in their lack of control and the risks they present in inducing swelling and solubilization of the pictorial film. While organic solvents solubilize dirt or varnish layers targeted for removal, they penetrate easily into the porous network of the artwork, carrying solubilized material in the process. From a health and safety perspective, the toxicity of organic solvents poses greater risks to conservators and contributes more negatively to environmental contamination. In many cases, solvents are used because of their ability to achieve the desired aesthetic effects, but the possible chemical impact on the surface and redeposition of solubilized material into the porous network of the material are not taken into account.¹⁵

Consequently, some scientists claim the use of nanostructured fluids in lieu of organic solvents for the cleaning of works of art, represents a significant advancement in cleaning technology. Specifically, they claim the following:¹⁶

- The processes that lead to swelling and removal of the substances desired for removal include the interaction and exchange of matter at the interface between nano-sized micelles, the aqueous continuous phase and the surface of the layer to be removed.

- In certain cases, these nanostructured systems can eliminate substances that traditional methods are incapable of eliminating or that require the use of overly aggressive reagents or solvents. This is due to the inherent mechanisms of interaction that exist between the substrate and the nano-fluids.

- When substances are solubilized, they become trapped in micelles surrounded by an aqueous phase, preventing the redeposition of the material within the porous matrix of the substrate. During the application of these systems, the porous surface of the artwork is covered by a layer of water (in the case of microemulsions water base) that prevents the re-adhesion of the hydrophobic material already removed. This process is also favoured due to water's lower evaporation rate compared to most organic solvents.¹⁷

- The content of organic solvents in these systems is relatively low, which reduces the toxic risk for both restorers and the environment.

- As thermodynamically stable systems, they can be used in different environmental conditions without risk of phase separation. Additionally, they are macroscopically monophasic products.

Unfortunately, the use of the aforementioned nanotechnology is not innocuous. Its main drawback when it comes to application in porous artworks, such as mural paintings, is the possible deposition of non-volatile surfactant residues after use. In many cases, the quantity of surfactant needed to generate certain microemulsions is remarkably high.

The presence of these non-volatile substances as long-term residues can cause future conservation problems, and unfortunately rinsing of porous surfaces is non-trivial. Scientists like Richard Wolbers have proposed moving away from the use of these nanoproducts in porous artworks in favour of systems without surfactants. This idea will be developed in depth throughout the different sections of this thesis.

It is important for conservators to be able to not only use existing cleaning recipes, but understand the needs of each case and have the ability to adjust the chemical properties of the cleaning solution to match the specific needs of each object. As mentioned above, restoration campaigns often employ cleaning cycles that are not sustainable.

14 MITCHELL, D. John; NINHAM, Barry W., Micelles, vesicles and microemulsions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1981,77, pp. 601-629

15 BAGLIONI, Piero; CHELAZZI, David; GIORGI, Rodorico, Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage. A compendium of materials and techniques, *Springer Science + Business Media*, 2015. pp. 67

16 Ibid. pp.7-8.

17 Ibid.

All of the aforementioned approaches are currently employed in dealing with a subject as complex as the cleaning of artistic surfaces. Due to the complexity inherent in cleaning historical pictorial surfaces, there is a constant need to expand the conservator-restorer's toolbox by developing new approaches that utilize chemical reagents capable solubilizing the layer to be eliminated, while preserving the surface to be conserved.

To deal with all these problems, the experimental framework of the research has focused on representative works of art from the Valencian Baroque period. These specific works were chosen because they have particular differences in their methods of construction compared to other types of wall paintings (i.e. the presence of internal gypsum mortars). Access to these artworks during their restoration presents great advantages since the analyses and tests carried out have practical repercussions and allow for a deeper evaluation of the problems presented above.



CAPÍTULO II

OBJETIVOS Y ESTRATEGIA METODOLÓGICA

1. OBJETIVOS.

El objetivo principal de esta tesis doctoral consiste en determinar, diseñar y plantear sistemas de limpieza de reducida toxicidad que eliminen sustancias de naturaleza cerosa de las pinturas murales al fresco. Para ello, se realiza una valoración crítica de la eficacia de los sistemas nanométricos y las emulsiones sin tensoactivos para determinar su aplicabilidad real en limpieza de pinturas al fresco con estratos internos de yeso.

Este objetivo principal se subdivide en los siguientes objetivos específicos:

- Definir y plantear el estado de la cuestión en el uso de nanosistemas y sistemas complejos sin tensoactivos como agentes de limpieza a partir de la consulta de la bibliografía. Centrando el foco en la eliminación de sustancias hidrofóbicas como la cera de abejas y la parafina de superficies murales.
- Desarrollar las estrategias para proponer y elaborar sistemas de limpieza específicamente diseñados para cada obra, teniendo en cuenta las características tanto del sustrato a eliminar, como de la superficie pictórica a preservar, y que sean prácticas, útiles y de fácil implementación.
- Proponer sistemas de control de la eficacia del procedimiento de limpieza, a través de parámetros objetivos como cambios cromáticos, presencia de residuos, cambios de absorción del estrato poroso, etc.
- Mejorar el sistema y la metodología de aplicación, haciendo repaso de los sustentantes y gelificantes que pueden emplearse.
- Diseñar, ejecutar y valorar un protocolo de aplicación práctica en obra real a partir de ensayos analíticos.

2. ESTRATEGIA METODOLÓGICA.

Los objetivos propuestos en esta investigación serán alcanzados a través de las diferentes actividades y tareas que se desglosan en el siguiente plan de trabajo dividido en cuatro fases:

1ª Fase: Recopilación documental y bibliográfica que trate el tema de los estratos hidrofóbicos aplicados en las superficies murales, así como las investigaciones científicas que aborden el análisis del uso de microemulsiones, soluciones micelares y emulsiones sin tensoactivos.

En esta primera etapa se realiza una búsqueda exhaustiva de bibliografía especializada ampliando el campo de estudio lo máximo posible para poder obtener una visión global del estado de la cuestión. En el transcurso de la investigación, y tras las distintas experiencias prácticas, se va acotando la búsqueda de material bibliográfico centrando el contenido del mismo en el uso de sistemas nanométricos y sobre todo, de emulsiones sin tensoactivos.

Para localizar la documentación científica relevante, se realiza una identificación del vocabulario controlado en tesauros, para hacer rastreos sistemáticos. La información se busca en bases de datos, catálogos de bibliotecas, museos y a través de motores de búsqueda y directorios elaborados.

2ª Etapa: Fase experimental, elaboración de distintos tipos de probetas para las pruebas de limpieza de los productos seleccionados en la bibliografía científica consultada. Ensayos para el control de la eficacia de los procedimientos de limpieza estudiados.

En esta fase se procede en primer lugar, a la elaboración de las distintas clases de probetas:

- Probetas de superficie no porosa. Para evaluar el grado de disolución del material hidrofóbico por parte de los diferentes disolventes, se precisa de la no interferencia con el soporte. Por este motivo, se elige un sustrato no poroso como es el vidrio para observar la capacidad de disolución de los solventes frente a la cera y la parafina que serán aplicados a modo de film sobre vidrio. Se elaboran cincuenta probetas de sustrato no poroso que, a su vez, son divididas para obtener cuatro series distintas de modo que dos de ellas son sometidas a envejecimiento acelerado.

- Probetas imitando las características constructivas de las pinturas murales del periodo barroco valenciano. Las distintas probetas realizadas pueden clasificarse en tres subgrupos, probetas de primera y segunda generación y, por otro lado, la probeta que imita la pintura al *buon fresco* utilizada durante la estancia predoctoral en el museo Winterthur en Estados Unidos. Como características constitutivas, las probetas realizadas ex profeso para esta investigación, están formadas por un primer estrato de yeso y un segundo estrato de cal y polvo de mármol con dosificaciones y aspecto superficial rugoso propios de la pintura mural barroca valenciana.

Una vez elaboradas las probetas se llevan a cabo los ensayos pertinentes en cada una de ellas:

- En las probetas de superficie no porosa se realizan las mediciones del brillo de las superficies como parámetro físico, antes y después de las pruebas de limpieza. Y la prueba de capacidad de disolución de los disolventes en estado libre. Las primeras pruebas se enfocan en la evaluación de la respuesta de los estratos hidrofóbicos frente a los distintos disolventes evaluados. De manera que lo que se pretende con estos ensayos, es obtener una lista ampliada de disolventes capaces de alterar, aunque sea parcialmente el estrato de cera o parafina y buscar así, solventes menos tóxicos a los empleados tradicionalmente. La respuesta de las diferentes mezclas es evaluada mediante lupa binocular. Se realizan un total de 72 pruebas de solubilidad con 18 disolventes o mezclas de disolventes todas ellas en estado líquido.

- En las probetas de superficie porosa, se analizan los parámetros físicos relativos al color, el brillo y al comportamiento hídrico, antes y después de las pruebas de limpieza. Se realizan un total de 240 pruebas de limpieza en la primera generación y 182 en la segunda generación, variando mezclas y tiempos de contacto. Todos los sistemas se testan con cuatro tipos de sustentantes o gelificantes y con cuatro tiempos de aplicación. En conjunto se prueban varias microemulsiones, soluciones micelares y emulsiones sin tensoactivos. Pero de forma general, los sistemas diseñados presentan un contenido acuoso superior al 70% con un pH ajustado entre 8-9. La cantidad de disolventes de elevada toxicidad se reduce a valores inferiores a un 5% en la primera fase y en la última, se eliminan de todas las formulaciones. La composición de los sistemas de limpieza va adaptándose cada vez más a las características de las probetas observando todos los resultados obtenidos en las pruebas de brillo, absorción, colorimetría y observación visual con radiación ultravioleta, antes de aplicar los estratos cerosos, después y tras las pruebas de limpieza. Las probetas se someten al ensayo del brillo de superficie con el uso de un brillómetro y siguiendo la normativa para caracterizar, y sobre todo, observar cómo influye la colocación de los estratos hidrofóbicos sobre la superficie. También se evalúa el cambio colorimétrico con la ayuda de varios colorímetros y un espectrofotómetro. Por otro lado, el ensayo de absorción de la superficie permite detectar como influye en la permeabilidad de los estratos la presencia de capas protectoras hidrofóbicas.

- Dentro de la fase experimental se sitúa la probeta utilizada durante la estancia predoctoral en el museo Winterthur. Durante ese periodo y bajo la supervisión de Richard Wolbers, se diseñan varias mezclas con disolventes eco-compatibles en formulaciones para microemulsiones y emulsiones sin tensoactivos. Estas pruebas sirven de guía para obtener a la vuelta de la estancia, las mezclas que finalmente se diseñan y prueban en obra real.

-
- Antes de pasar a la fase de testado de productos en obra real, se prueban cuatro sistemas de limpieza seleccionados tras realizar la batería de pruebas en las probetas y en los paneles del laboratorio. Además, se lleva a cabo el seguimiento analítico de estas probetas mediante el uso de espectroscopia FTIR que permite observar la presencia o no de sus posibles residuos.

3ª Fase: Probar en obra real y evaluar la eficacia de los diferentes sistemas de limpieza con la caracterización química a través de Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) de las muestras extraídas de uno de los paneles de la bóveda de la Real Parroquia de los Santos Juanes antes y después de las pruebas de limpieza.

El otro gran bloque que completa la fase experimental de esta tesis se basa en las pruebas realizadas en varias obras valencianas. Aprovechando la coincidencia de su intervención con la parte experimental, se tuvo la oportunidad de probar varias microemulsiones, soluciones micelares y emulsiones sin tensoactivos para la eliminación de estructuras de diversa naturaleza.

- Pruebas de limpieza con soluciones micelares, microemulsiones y emulsiones sin tensoactivos en la nave central y en la Capilla de la Comunión de la Iglesia de San Nicolás de Valencia.

- Pruebas de limpieza de los sistemas con mejores resultados obtenidos en las probetas aplicados en el caso de estudio de los paneles de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia. Para la puesta a punto del procedimiento experimental y antes de acometer el testado de los productos diseñados y seleccionados en la bóveda de la Real Parroquia de los Santos Juanes, se prueban una serie de sistemas sobre los restos del panel número 8 que se encontraba en el laboratorio. Este panel conserva solo el soporte y los repintes desechados en anteriores fases de restauración, cuya pintura original, fue recolocada en la bóveda en la última intervención realizada por el IRP. Las pruebas de limpieza llevadas a cabo en esta fase de la experimentación se realizan de forma paralela a las últimas pruebas realizadas en las probetas para ir ajustando al máximo las formulaciones de las mezclas y así obtener los sistemas más idóneos en la eliminación de los distintos estratos no originales presentes en las pinturas de la Iglesia de los Santos Juanes.

- Pruebas *in situ* para la eliminación de la materia orgánica no original de la superficie de las pinturas de la bóveda de la Real Parroquia de los Santos Juanes. En esta fase se procede a la caracterización química de once muestras mediante análisis por Espectroscopia FTIR. Para obtener, por un lado, los datos relativos al tipo de sustancias presentes en la obra, y por otro, como método de control y evaluación de los tratamientos de limpieza aplicados. Prestando especial atención al nivel de reducción o retirada de las sustancias a eliminar y a la posible presencia de residuos de los productos de limpieza.

4ª Fase: Discusión de resultados.

Recopilados los datos relativos a la investigación, se procede a su estudio y análisis comparativo obteniendo las conclusiones. Estas se alcanzan evaluando toda la información obtenida en las diferentes pruebas de limpieza realizadas. Por último, los resultados empíricos se contrastan con los análisis químicos de las muestras tomadas en las pinturas murales de la bóveda de la Real Parroquia de los Santos Juanes de Valencia.



CAPÍTULO III

MARCO TEÓRICO. LA PINTURA MURAL Y SU LIMPIEZA

La superficie pictórica mural es una estructura heterogénea constituida por una mezcla de materiales originales y ajenos que ha ido modificándose a lo largo de la historia. Por lo que en este capítulo se resume la evolución y características que presenta su estructura, para comprender los fundamentos sobre los que se asienta este trabajo de investigación. Con el objetivo de aportar una imagen general y situar al lector en este contexto, el capítulo se ha dividido en dos apartados que describen en primer lugar, la evolución histórica de la pintura mural, sus características técnicas de ejecución y los problemas de conservación que presenta. Y por otro, se describen las protecciones propias de la técnica pictórica que persiguen resolver su conservación desde su origen, así como su adaptación posterior como técnicas de restauración.

1. LA PINTURA MURAL: CARACTERÍSTICAS Y PROBLEMAS DE CONSERVACIÓN.

1.1. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LA PINTURA MURAL

Las primeras decoraciones y pinturas murales datan del Paleolítico. En dicho período, se decoraban las cuevas con pinturas rupestres. Estas pinturas no se realizaban sobre un estrato preparatorio propiamente dicho pero, en ocasiones, alisaban la pared previamente o aplicaban con anterioridad un estrato de grasa animal para facilitar el proceso. Nuestros antepasados realizaban dichas pinturas con los dedos, ayudados con palos de madera u otros materiales, o bien lanzando los pigmentos con la boca a través de diferentes instrumentos. Algunas pinturas fueron ejecutadas con la llamada técnica de la puntaseca, que consiste en frotar la roca con carbón o piedras de colores. Los pigmentos que empleaban eran minerales, óxidos naturales, rojos, negros y hollín. En algunas de estas pinturas se han encontrado incisiones preparatorias de los dibujos.¹⁸ El color solía aplicarse aglutinado con ligantes como la sangre, la leche, la orina o el huevo. Estos dibujos hoy en día presentan unas características superficiales de pintura mineral, debido a que la humedad y los procesos naturales de cristalización de las rocas donde fueron realizadas han generado una capa de carbonato cálcico que las protege.



Figura 1: Detalle de las pinturas rupestre de la cueva de Altamira.¹⁹

18 BOTTOCELLI, Guido, *Metodologia di restauro delle pitture murali*, Centro Di. 1992.

19 Imagen obtenida de: <http://losinsistentes.blogspot.com.es/2011/03/altamira-y-lascaux-las-pinturas.html>. [Consultada el 07/04/2016 a las 13:09]

Desde entonces y hasta nuestros días, la pintura mural ha seguido realizándose, aunque con cambios sustanciales. Este tipo de pintura se diseña y elabora sobre el muro para el que está proyectada. En consecuencia, desde su origen está ligada a dicho muro, técnica y conceptualmente. En algunas situaciones, se adapta a la arquitectura, respetando los elementos arquitectónicos, reforzándolos y, en otras, los oculta simulando arquitecturas ficticias. La pintura mural se caracteriza por su monumentalidad y poliangularidad, ya que diferentes puntos de vista conviven en un mismo campo plástico. Por todo ello, se encuentra condicionada por la forma y dimensiones del espacio, la luz, los colores y el estilo arquitectónico que la alberga.

Se atribuye al período Neolítico la aparición del concepto de “capa de preparación.” Aunque serán los egipcios los primeros en emplear un estrato preparatorio fino de yeso o yeso y cola. Si la pintura iba a realizarse sobre roca excavada, se aplicaban dos estratos. Un primer mortero de creta, estiércol, paja y crin, y un segundo de yeso. Sobre el *intonaco*²⁰ seco, pintaban con técnicas a seco con un aglutinante orgánico.

En Mesopotamia, el *intonaco* podía ser de yeso o de cal blanca mezclada con cenizas, y era frecuente el uso de *cocciopesto*.²¹ En la actualidad se conservan vestigios del periodo minoico y de la pintura etrusca, como son las pinturas murales de excelente calidad de los Palacios minoicos de *Cnosos* (Figura 2) y de *Haghia Triada* en Creta, o las tumbas etruscas de *Tarquinia* y de *Vulci*. En las pinturas minoicas y etruscas, los colores aplicados al fresco o con un aglutinante orgánico, se distribuían directamente sobre un mortero aún húmedo con gran contenido de cal. Pero fue en época romana cuando la pintura al fresco se afianzó y alcanzó su desarrollo técnico. De modo que a partir de Bizancio, adquiere gran importancia, acrecentándose en los periodos Románico, Gótico, Renacentista y Barroco. A pesar de la decadencia sufrida, las técnicas murales romanas vuelven a imponerse en Italia durante los siglos XIII y XIV. Sin embargo, será a partir del siglo XV cuando la técnica del *buon fresco* sufra modificaciones importantes, volviendo a entrar en decadencia a partir del Neoclasicismo.



Figura 2: Salto del toro (1450 a. C.), Cnosos, Creta²²

En China occidental, y en las cuevas de Ajanta, en la India, se han encontrado ejemplos de frescos budistas. Por otro lado, el mural americano más antiguo data del 2000 a.C. y se encuentra en un santuario religioso al norte de Perú. En el siglo XX, los muralistas hispanoamericanos entre los que destacan Orozco y Siqueiros, y algunos italianos como Sironi, Ferrazzi y Ceracchini, retomaron la pintura mural al fresco. La técnica al fresco en la actualidad está completamente en desuso y solo se encuentran casos muy aislados. Existen otras modalidades, entre ellas el grafiti, consideradas como una forma contemporánea y urbana de pintura mural.

20 Capa que recibe el color o capa inmediatamente inferior a aquella que recibe el color

21 BOTTOCELLI, Guido, 1992. op.cit.

22 Imagen obtenida de: <http://davidgomezlucas.blogspot.com.es/2014/11/imagenes-grecia.html> [Consultado 15/12/2016 a las 10:15]



Figura 3: Villa de Livia en el Palatino (siglo I d.C.), Roma ²³

Los motivos empleados en la pintura mural han sido numerosos y muy variados, como son los elementos geométricos, las imitaciones de sillares o ladrillo, ornamentaciones de tipo vegetal, heráldicas, arquitecturas fingidas, paisajes, así como escenas religiosas, mitológicas, simbólicas, históricas, etc. Las técnicas pictóricas más utilizadas tradicionalmente en la pintura mural han sido la pintura al temple, al óleo y al fresco.



Figura 4: Imagen parcial de la bóveda de la Iglesia Parroquial de San Nicolás Obispo y San Pedro Mártir de Valencia después de la última restauración realizada por el equipo del IRP-UPV.

23 Detalle de las pinturas murales del antiguo triclinio de la villa de Livia en Prima Porta. Palazzo Massimo, Roma. Imagen obtenida de: <http://augusto-imperator.blogspot.com.es/2014/10/la-villa-de-livia-en-prima-porta.html> [Consultado 15/12/2016 a las 10:34]

1.2. CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DE LA PINTURA MURAL AL FRESCO

El soporte de la pintura mural es inmóvil; los materiales empleados suelen ser inorgánicos como la piedra o el ladrillo. Forma parte del conjunto monumental en el que fue pintada y la arquitectura la condiciona tanto en materiales y técnicas de ejecución, como en los aspectos estéticos e iconográficos. Por todo ello, configura una totalidad estética e histórica. En consecuencia, la conservación de la pintura mural *in situ* depende, en gran medida, de la buena conservación de la arquitectura que la integra.²⁴

La pintura al fresco no requiere de medio o vehículo que aglutine los pigmentos. Estos, se mezclan en agua o agua de cal, y con dicha suspensión acuosa se pinta sobre un mortero fresco de cal apagada y arena o polvo de mármol. De esta forma, cuando el mortero de cal carbonata por acción del CO₂ de la atmósfera, transformándose en carbonato cálcico, los pigmentos quedan atrapados en esa red cristalina que se forma en la superficie, pasando a formar parte constituyente de ella. El principal inconveniente es su dificultad de ejecución, ya que al aplicar los colores sobre el revoque aún húmedo, este no permite correcciones. Pueden realizarse modificaciones con pasta de cal y pigmento, en seco con un aglutinante orgánico, o bien, si se pica el *intonaco* y se comienza de nuevo. El mortero de cal se mantiene fresco y apto para pintar durante un día de trabajo, en consecuencia, los pintores organizaban la tarea en jornadas. Debido a este hecho, se aplica solo la cantidad y extensión de mortero que se va a emplear. Esta construcción fraccionada genera divisiones más o menos visibles en la pintura. Si esas divisiones son horizontales, se llaman *pontate* (debidas a la altura de los andamios) y si son heterogéneas, tienen el nombre de *giornata*. Puede establecerse la cronología de la producción de la obra estudiando la superposición de las jornadas.

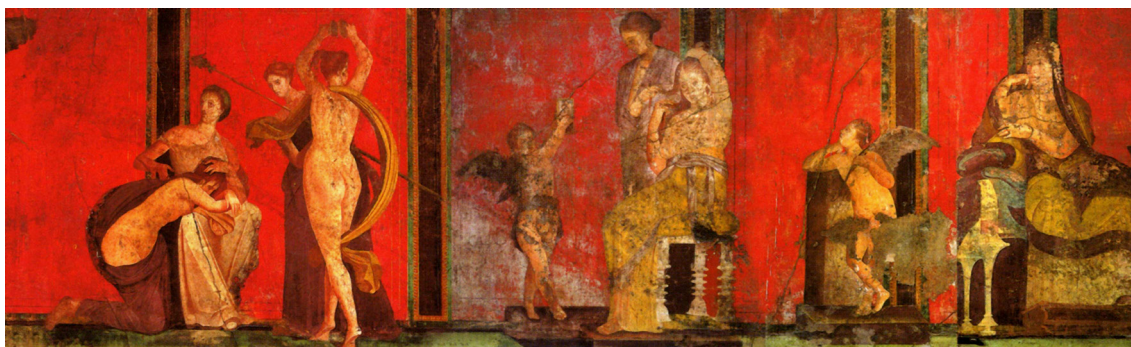


Figura 5: Detalle de las pinturas de la Villa de los Misterios de Pompeya antes de la restauración.²⁵

Francisco Pacheco, en *El arte de la pintura*, puntualiza sobre diferentes aspectos de la técnica al fresco. Indica que los colores han de ser tierras naturales y los pinceles de *sedas de escobillas, largos y de punta*. Explica con precisión como debe ser preparada la pared y las precauciones a seguir con los materiales a emplear.²⁶

La técnica de ejecución de cada época y región provoca que las pinturas tengan características diferentes en cada caso, lo que ayuda a distinguirlas y clasificarlas. Son estables al fresco los pigmentos de origen mineral. Pero no todos los pigmentos minerales utilizados son estables;

24 MORA, Paolo; MORA, Laura; PHILIPPOT, Paul, *La Conservazione delle Piture Murali*, Editrice Compositori, Bologna, 2001.

25 Imagen obtenida de <http://www.unsurcoenlasombra.com/pompeya-recupera-los-colores-la-restauracion-de-los-frescos/>. [Consulta 14 marzo de 2016]

26 *La pared o muro ha de estar muy seco, fuerte y libre de toda humedad y xaharrado de muchos días; y la cal, con que se ha encalar para pintar, muy muerta, habiéndola tenido en agua dulce más de dos años, mezclada con arena delgada tanto de uno como de otro. Hase de encalar, solamente, lo que se pudiere pintar en un día, estando siempre fresca la cal...Después de estarcido o debuxado, se le ha de dar un baño con la cal molida y una poquita de almagra, como un color de carne claro, salvo donde ha de haber azul o verde, que allí se puede usar de cal sola; y comenzar a meter sus varios colores, haciendo las templeas sueltas, porque encima de esto se van gastando bien las segundas tintas, como quien da aguadas.*

En : PACHECO, Francisco, *El arte de la pintura*. Madrid, 1990. Extraído de <http://www.iaph.es/sys/productos/PinturaMural/Presentacion/tecnicas.html> [Consulta 6 octubre de 2016]

algunos, como la azurita, el blanco de plomo, el minio, el cinabrio o el azul de Prusia,²⁷ aplicados al fresco pueden sufrir una transformación física o química. La azurita por ejemplo, en presencia de humedad se transforma en malaquita, sales de cobre de color verde. O el cinabrio (bermelión, sulfuro de mercurio de color rojo) que, por acción de la luz y la humedad, se vuelve negro. El Albalayde (carbonato de plomo de color blanco), en presencia de humedad, ennegrece y se transforma en dióxido de plomo de color marrón. El azul de Prusia (ferrocianuro férrico) es inestable a los álcalis. Los pigmentos orgánicos no son estables por el pH alcalino de la cal,²⁸ para poder emplear estos pigmentos no aptos al fresco, debían aplicarse con un aglutinante orgánico como retoques al seco.

Los estratos que componen una pintura mural realizada al fresco se denominan en orden de ejecución: *trullisatio*, *arenato*, *arriccio* e *intonaco*. Aunque el número utilizado y su grosor varía según el período y la técnica de cada cultura. Dependiendo de la época y el artista, hay diferentes modos de traslado del dibujo preparatorio al muro. En la mayoría de los casos, sobre el *arriccio* se dibuja por estarcido o incisión, la composición diseñada para ser ejecutada (Figura 6). Este dibujo llamado sinopia, si se realiza con la técnica del estarcido, puede hacerse con pigmento negro, con carboncillo o con pigmento rojo denominado Tierra de Sinopia, que da nombre a este tipo de dibujos preparatorios más o menos detallados.²⁹ La técnica del *buon fresco* no sufre grandes modificaciones hasta mediados del siglo XV, los primeros cambios surgen con el traslado de los diseños al muro, deja de emplearse la sinopia sobre el *arriccio*, y empiezan a utilizarse los llamados *cartones* de tamaño natural. Usados sobre el *intonaco* por medio del estarcido o incisión con puntas romas.



Figura 6: Imagen que muestra varios de los estratos que conforman una pintura mural al fresco. En este caso, debido a la pérdida de parte del estrato pictórico, se puede observar el dibujo preparatorio, la sinopia. Obra de Gentile da Fabriano en el palacio Trinci en Foligno, Italia³⁰

27 GÓMEZ, M^o Luisa, *La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Madrid, Ediciones Cátedra, 2008.

28 MORA, Paolo; MORA, Laura; PHILIPPOT, Paul, 2001. op.cit.

29 ROIG PICAZO, Pilar; BOSH REIG, Ignacio (ed.). *Restauración de pintura mural aplicada a la Basílica de la Virgen de los Desamparados de Valencia: 1999-2000*. Valencia, Universitat Politècnica de València, Servicio de Publicaciones, D.L. 1999.

30 Imagen obtenida de: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/ca/PalazzoTrinci007.jpg> [Consulta 25 abril de 2019]

Pintar sobre mortero fresco es factible durante un período de unas seis horas por lo que es necesario extender zonas limitadas de mortero. Por otra parte, durante las dos primeras horas tras aplicar el *intonaco* no se debe aplicar el color, porque está demasiado húmedo y la componente básica es muy fuerte y puede afectar a los pigmentos.³¹ El grosor y número de morteros aplicados condiciona su tiempo de fraguado. A partir del renacimiento y sobre todo durante el barroco, los morteros son muy delgados y se aplican pocas capas, de modo que el tiempo de fraguado se reduce. Por ello, en muchas ocasiones utilizan los retoques a seco para obtener ciertos acabados.

La técnica romana estaba muy depurada, los morteros eran muy gruesos, aplicaban tres capas de *arriccio*, tres capas de *intonaco* y tres capas de *intonachino*, y la cal empleada debía estar apagada durante al menos un periodo de dos o tres años. Estas características técnicas y de ejecución provocaban que el proceso de carbonatación fuese lento y prolongado, permitiendo que los pigmentos aplicados quedasen bien fijados. Los romanos también empleaban la técnica de la encáustica para obtener diferentes acabados. Esta, podía aplicarse de dos formas distintas. Por un lado, se extendía la cera en caliente sobre la pintura realizada al fresco y se aplicaba calor a la superficie con planchas calientes para posteriormente, pulir la superficie con paños de lana y así obtener el efecto de una superficie marmórea. El segundo método de aplicación consistía en mezclar la cera de abeja con soda hasta obtener la licuefacción de la cera en frío. Se mezclaba esta con los pigmentos dando lugar a pastas que permitían dar relieve a las pinturas. Posteriormente, se pulían con un paño de lana para generar superficies brillantes.³² El empobrecimiento de la técnica al fresco está ligada a la crisis económica y a la decadencia que sufrió el Impero Romano. Estos hechos propiciaron una reducción en el grosor de los estratos y una pérdida de la calidad pictórica.³³

Tanto el fresco románico como el medieval, son herederos del romano y tienen en común con este, su aplicación sobre grandes superficies rectangulares llamadas *pontate*, condicionadas por la forma y las dimensiones del andamio utilizado. Además de estas características, presentan revoques de poco grosor y empleaban aglutinantes orgánicos. Esto se debe a que las superficies del *intonaco* eran excesivamente finas, en ocasiones sin *arriccio*, por lo que la cohesión del pigmento necesitaba de un vehículo que lo aglutinase. Esta forma de aplicar los morteros por *pontate*, cambió a finales del *Duecento* y principios del *Trecento*, siguiendo la forma de la composición, tomando el nombre de jornadas. En el *Cinquecento* con el éxito de la pintura al óleo que permitía conseguir tonalidades ricas y profundas, la pintura al fresco fue perdiendo protagonismo. Pero en el siglo XVII, con el gusto de la decoración de grandes espacios y la difusión del estilo barroco, la pintura al fresco vuelve a ser protagonista aunque cambiando algunos aspectos técnicos y estéticos. El *intonaco* deja de alisarse para conseguir una superficie rugosa, y se introducen muchos retoques a seco. En el *Settecento*, la luminosidad del estilo pictórico provoca que se emplee la pintura a la cal unida a la técnica al fresco, técnica pictórica llamada también como *mezzo fresco*. Las características técnicas de cada época generan unas patologías propias que condicionan los tratamientos de conservación.

1.3. PROBLEMAS DE CONSERVACIÓN DE LAS PINTURAS MURALES.

La humedad es la causa principal de degradación de la pintura mural, que puede manifestarse de diversas formas, como filtraciones de agua de lluvia, condensación de vapor de agua o ascensión capilar. La presencia de humedad en los diferentes estratos constitutivos de la pintura mural puede provocar entre otros, problemas como la solubilización de sales. Su transporte y posterior recristalización genera eflorescencias salinas que pueden llegar a dañar gravemente la pintura. Asimismo, el agua favorece el crecimiento de organismos biológicos causantes de biodeterioro, siendo además, el medio de transporte de ácidos como el sulfúrico o el nítrico que forman parte

31 ROIG PICAZO, Pilar; BOSH REIG, Ignacio, 1999. op.cit

32 Íbidem.

33 Íbidem.

de la contaminación atmosférica.



Figuras 7 y 8: Detalle del deterioro causado por la humedad. Se observa pérdida y pulverulencia de la película pictórica. La zona dañada corresponde a repintes en mal estado realizados en intervenciones antiguas. Fotografía tomada durante la restauración de la Iglesia de San Nicolás de Valencia.

El hombre se suma a la lista de agentes de deterioro de las obras artísticas. Los cambios de gustos por modas han destruido a lo largo de la historia multitud de pinturas, así como los encañados, realizados sobre todo en los siglos XIV y XV para la desinfección de los lugares.

No se pueden obviar tampoco las malas actuaciones de restauración que han causado en ocasiones mayores daños por no usar los métodos más adecuados. En muchos casos, empleaban materiales químicamente diversos a los de la obra, como son el uso de *beverones* de huevo, vinagre, parafina disuelta en bencina con barniz de ámbar, goma laca o resinas naturales para fijar pintura pulverulenta. Estas sustancias orgánicas, al deteriorarse, se vuelven oscuras, además de cambiar la naturaleza inorgánica de la superficie y la transpiración natural del muro con todo lo que ello conlleva (Figuras 7 a la 9).

2. ESTRATOS APLICADOS INTENCIONADAMENTE.

La pintura mural al fresco, como ya se ha mencionado, se realiza sobre el *intonaco* de cal húmedo. Este, al carbonatar en contacto con el CO_2 de la atmósfera, protege el pigmento en el interior de la red de carbonato cálcico generada. La estructura de la pintura es por tanto, mineral y está constituida por una red porosa que deja que el muro respire.

Desde la antigüedad, se han aplicado estratos de recubrimiento para intentar proteger las pinturas murales. Hay que señalar y diferenciar, entre las protecciones que los propios artistas aplicaban para intentar conservar la obra desde su creación a modo de barnices protectores, y

por otro lado, el uso adaptado de estas soluciones como técnicas de restauración. El problema común que presentan, es que estos estratos disminuyen la transpiración natural del muro y pueden provocar problemas de eflorescencias salinas o la proliferación de moho, además de volverse oscuros y atrapar suciedad distorsionando la visión y la lectura de las pinturas (Figuras 9 y 10).

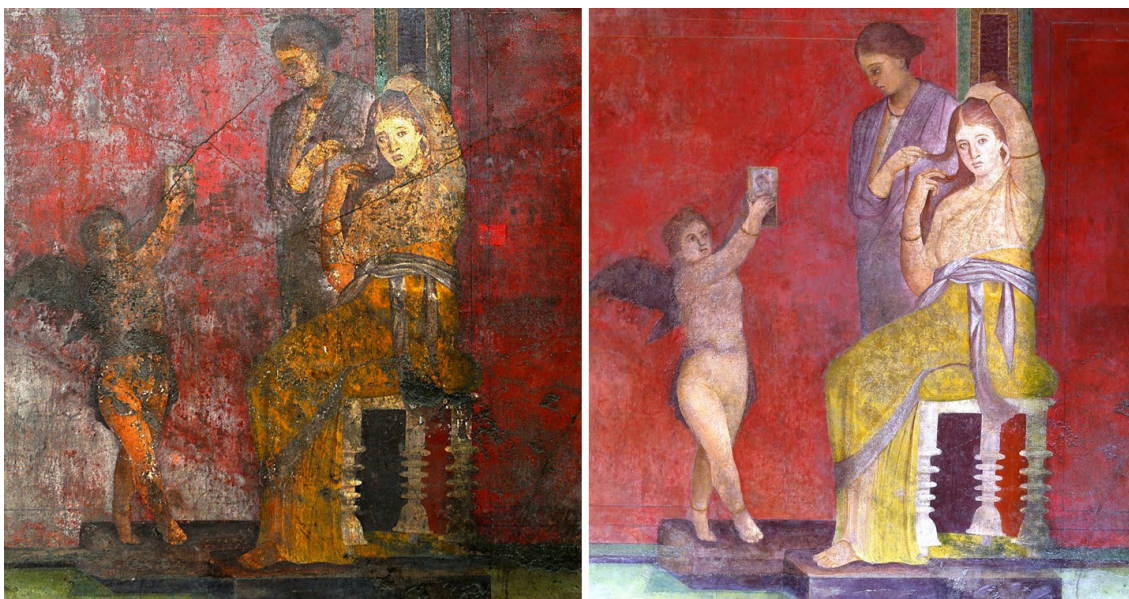


Figura 9 y 10: Detalle del antes (izquierda) y después (derecha) de la restauración de la Villa de los Misterios de Pompeya. A la izquierda se puede observar el estado de conservación del protectivo de cera antes de ser eliminado.³⁴

Una sustancia muy empleada para este tipo de protecciones a lo largo de la historia ha sido la cera.³⁵ Los materiales cerosos son compuestos muy inertes que forman sólidos blandos a temperatura ambiente. Desde un punto de vista químico, están formados por una mezcla de numerosas sustancias; ésteres de ácidos grasos saturados, alcoholes de cadena larga, alcoholes saturados libres y algunos hidrocarburos de cadena larga. La composición puede variar dependiendo de su origen,³⁶ pero las ceras naturales no se oxidan ni polimerizan. Al no contener sustancias polimerizables, no presentan buenas propiedades filmógenas. A pesar de ello, se ha empleado como aglutinante en la técnica de la encaústica. Su utilización es más común como consolidante, adhesivo, espesante del óleo, protector de metales y como aditivo en la preparación de barnices mates, porque presenta un punto de fusión relativamente bajo, entre 40 y 75°. En condiciones alcalinas, las ceras pueden saponificar, dando lugar a un jabón de cera que sirve para preparar emulsiones cerosas.³⁷

La cera de abejas se obtiene de las colmenas de estos insectos y suele purificarse calentándose y filtrándose a unos 63°C. Se trata de una mezcla compleja de unos 284 componentes entre

34 Imágenes obtenidas de <http://www.unsurcoenlasombra.com/pompeya-recupera-los-colores-la-restauracion-de-los-frescos/>. [Consultado 14/03/2016 a las 12:05]

35 La cera de abeja la produce el insecto *Apis mellifera*. Contiene ésteres de ácidos grasos y alcoholes con número par de átomos de carbono, ácidos de 16 a 36 carbonos y alcoholes de 24 a 36. Lleva también ácidos libres con número par de carbonos comprendido entre 22 y 36 e hidrocarburos lineales de cadena impar (entre 23 y 35), presentando un máximo para el hidrocarburo heptacontano (C₂₇H₅₆).

La parafina es una cera de origen mineral extraída por destilación del petróleo. No contiene ésteres en su composición sino que está formada casi exclusivamente por una mezcla de alcanos de entre 20 y 36 átomos de carbono (40 – 90%), isoalcanos y cicloalcanos.

GARÓFANO MORENO, Isabel, Materiales orgánicos naturales presentes en pinturas y policromías. Naturaleza, usos y composición química, *Revista ph*, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, nº 80, 2011, pp. 56-71.

La cera microcristalina se extrae del petróleo. Presenta varias ventajas sobre la parafina, como una mayor consistencia en frío y un elevado poder adhesivo también a bajas temperaturas. Se trata de largas cadenas de hidrocarburos saturados ramificados, alcanos o cicloalcanos.

36 GARÓFANO MORENO, Isabel, 2011. op. cit.

37 SAN ANDRÉS MOYA, Margarita; VIÑA FERRER, Sonsoles de la, *Fundamentos De Química Y Física Para La Conservación Y Restauración*. Síntesis, D.L. 2004, 2009.

los que destacan, como ya se ha indicado, ésteres, hidrocarburos y ácidos grasos libres. Puede decolorarse por encima de los 85°C. Se trata de una sustancia muy poco soluble, su rango de solubilidad es muy pequeño aunque se incrementa al aumentar la temperatura.³⁸ Se trata de un producto que ha sido usado desde tiempos remotos. Mezclada con resinas naturales y cargas, se ha empleado en multitud de ocasiones como adhesivo de reentelado en pinturas de caballete. Estos tratamientos presentan una reversibilidad complicada, puesto que es difícil extraer la totalidad de la cera de la estructura pictórica.³⁹

Los espectros obtenidos mediante espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada (FTIR-ATR) ayudan a visualizar las diferencias químicas que existen entre la cera de abejas, la parafina y la cerasina.⁴⁰ En el caso de la parafina y la cerasina, los espectros son muy similares debido a que presentan la misma composición (Figura 11). Las bandas 2915 y 2848 cm^{-1} asociadas al estiramiento asimétrico y simétrico de hidrocarburos alifáticos. Por otro lado las bandas ubicadas en 1471, 1464 y 1375 cm^{-1} representan las vibraciones en el plano de los hidrocarburos alifáticos y el pico a 720 cm^{-1} se debe a la oscilación de dicho grupo vibracional. En cambio el espectro que corresponde a la cera de abejas además de contener las señales que pertenecen a las cadenas alifáticas presenta dos bandas de absorción intensas a 1736 y 1172 cm^{-1} que están relacionadas con los grupos carboxilo de ácidos grasos y ésteres (la cera de abejas suele contener un 12% de ácidos grasos, un 14% de hidrocarburos y un 67% de diferentes tipos de ésteres).⁴¹

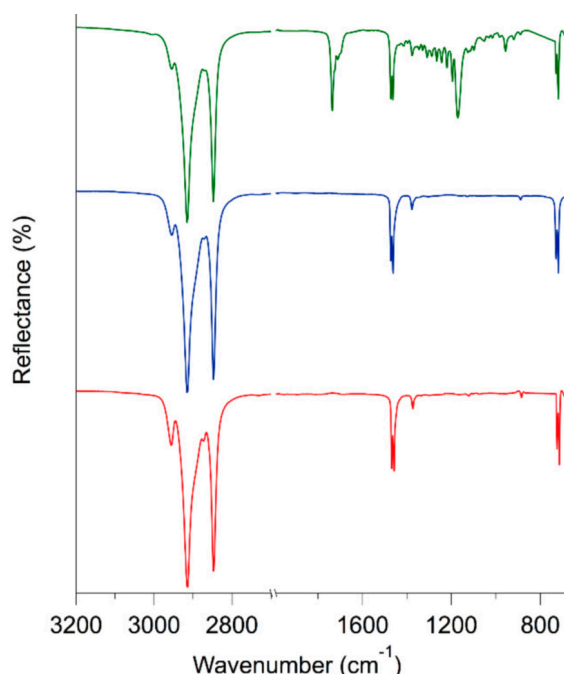


Figura 11: Espectros FTIR-ATR de cera de abejas (espectro verde), parafina (espectro azul) y cerasina (espectro rojo).⁴² Se pueden observar las diferencias entre la cera de abejas y las otras dos sustancias.

En época faraónica, en el antiguo Egipto, los barnices incoloros se empleaban para proteger las pinturas murales y otro tipo de objetos, como los sarcófagos de madera. Algunos autores relatan su uso en tumbas tebanas como protección o mezclándolos con pigmentos. Indican que, en ocasiones, el barniz cubre la totalidad del muro, como en la tumba de *Kenamun*, o solo determi-

38 HORIE, Velson, *Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*, Routledge Taylor & Francis Group, 2010.

39 *ibidem*.

40 *Refined mineral waxes, such as ceresin, obtained from ozokerite by a purifying process, usually consists of long alkyl chains* from Warth, A.H. *The Chemistry and Technology of Waxes*, 2nd ed.; Reinhold Publishing Co.: New York, NY, USA, 1956. In BAGLIONI, Michele [et. al] *A Triton X-100-Based Microemulsion for the Removal of Hydrophobic Materials from Works of Art: SAXS Characterization and Application*, *Materials*, vol.11, 1144, 2018. p.5

41 BAGLIONI, Michele [et. al] 2018. op. cit.

42 Imagen obtenida de: BAGLIONI, Michele [et. al] 2018. op. cit. p.5

nados colores como el rojo o el amarillo. Este último tipo se encuentra en el templo de *Hatshepsut a Dar al Bahri*. Durante el siglo I d.C. y periodos anteriores surge uno de los primeros barnices protectores llamado encáustica. Este barniz ha causado confusión, debido a que se nombra igual que la técnica pictórica de la encáustica. Hay por tanto, dos acepciones del término encáustica, por un lado de película protectora, y por otro, de técnica pictórica.⁴³ Como técnica pictórica surgió en Egipto en época Ptolemaica para pintar sobre madera. Pero se cree que el uso de la cera como capa de protección data cerca del 1500 a.C.⁴⁴ En la antigüedad predominaba el gusto por los colores cálidos y saturados con un acabado muy pulido. Para ello, empleaban la técnica de la pintura al fresco. Pero esta técnica, como ya se ha indicado, no permite el uso de determinados pigmentos, debido a que se degradan en contacto con la luz y el aire de la atmósfera. La aplicación sobre estas superficies de una capa de cera protegía el color y la pared, al impedir la penetración de la humedad. Posteriormente, este barnizado se aplica sobre obras pictóricas. Según Zalbidea, esto fue probablemente lo que ocurrió en Pompeya.⁴⁵

La encáustica empleada por griegos y egipcios para proteger embarcaciones y naves mediante la técnica de la *ganosis*, es un proceso similar a la cera púnica utilizada para frescos y estatuas.⁴⁶ La cera púnica se obtenía saponificando la cera de abejas con un álcali, dando como resultado un jabón de cera que se dispersa en un medio acuoso. La gran mayoría de autores toma como referencia el texto de Plinio que describe su método de fabricación. Plinio explica que la cera amarilla se prepara hirviéndola en agua de mar mezclada con un poco de *nitrum* y exponiéndola al sol.⁴⁷ Según Zalbidea, el texto de Dioscórides es el que mejor aclara la naturaleza de la cera púnica. Este, describe un tratamiento similar al de Plinio, aclarando que el objetivo final es el blanqueamiento de la cera.⁴⁸

Plinio en *Historia Naturalis* detalla la técnica de la encáustica⁴⁹ como barnizado para proteger las pinturas murales de la atmósfera.⁵⁰ Entendiéndose por encausto la aplicación sobre la superficie pictórica de un brasero de carbón, para cauterizar la cera con el fin de dotar al estrato de protección y firmeza. A diferencia del barniz, indican que el encausto conserva la coloración, no se agrieta y permite una mejor conservación de los estratos pictóricos. Además, señalan que un mayor porcentaje de cera en la composición proporciona un aumento de la propiedad impermeable de la superficie ante agentes de deterioro como el agua o el aire. El resultado final se obtiene una vez solidificado el estrato, frotando la superficie con una brocha o aplicando calor.⁵¹

El séptimo libro del tratado de Arquitectura de Vitrubio hace referencia al tratamiento de decoración de las viviendas particulares, recogiendo la técnica de enlucido o decoración pictórica de las paredes. Describe, por ejemplo, el modo de proteger el pigmento bermellón o cinabrio aplicado en pinturas murales a la intemperie. El procedimiento consistía en impregnar la superficie mural con cera púnica fijada mediante la aplicación de calor. Como ya se ha mencionado, este método de protección conocido como *ganosis*, es el que usaban griegos y romanos para las estatuas.⁵² En sus textos también explica el caso de Faberius, un escribano que mandó pintar su casa con minium (pigmento de color rojo). Después de treinta días de la aplicación de la capa

43 ZALBIDEA MUÑOZ, M. Antonia, *Els vernissos artístics. Revisió y evolució*, Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2014.

44 KUHN, Herman, Detection an Identification o Waxes, including punic wax, by infrared spectrography, *Studies in Conservation*, Volume 5, Number 2, p.71-81, 1960.

45 ZALBIDEA MUÑOZ, M. Antonia, 2014. op.cit.

46 Íbidem.

47 Dependiendo del autor el nitrium puede ser: carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato potásico, nitrato potásico, etc.

48 ZALBIDEA MUÑOZ, M. Antonia, 2014. op.cit.

49 Nombra también el aceite como parte del aglutinante.

50 ZALBIDEA MUÑOZ, M. Antonia; SAN MARÍN ARMIJO, Andrea, El uso de la pintura a la cal: ventajas e inconvenientes de su aplicación (con aditivos como la caseína y el aceite) sobre morteros tradicionales, *ARCHÉ*, nº 6 y 7, 2011 y 2012.

51 ACOSTA RODRÍGUEZ, Severo, *La cera en pintura mural. Análisis e incorporación de los materiales sintéticos a la pintura a la cera*, Tesis doctoral dirigida por Rosa Codina Esteve, Curso 1995/96, Humanidades y ciencias sociales, Servicio de Publicaciones Universidad de la Laguna.

52 ZALBIDEA MUÑOZ, M. Antonia; SAN MARÍN ARMIJO, Andrea, 2011 y 2012. op.cit.

de pintura, esta apareció alterada en diferentes zonas variando a una tonalidad marrón e incluso negra.⁵³ Giovanni Secco Suardo en *Il restauratore di dipinti* explica la técnica de barnizado que nombra Plinio,⁵⁴ pero aclara que la sustancia llamada cera púnica no era cera.

En las memorias y letras publicadas en 1864 para la conservación de las pinturas del Camposanto de Pisa, se habla de las ventajas y utilidades de emplear la cera como protector.⁵⁵ En estas cartas Guglielmo Botti cuenta como empleó este método de barniz a la cera para proteger cuatro paredes de las nuevas escaleras del palacio de la *Opera della nostra Primaziale*, que conservaban unas pinturas al fresco del siglo XIV. El artista opina que el tratamiento con cera púnica es muy eficaz para conservar el color. Aconseja limpiar de polvo las pinturas primero con precisión antes de fijar el color al muro con la cera púnica. La comisión de la Real Academia opinó al respecto señalando también las advertencias de Ulisse Forni en contra del uso de este método, así como las razones de continuar con su utilización a pesar de las desventajas que relatan.⁵⁶

53 *Cuando el muro está totalmente pintado y bien seco se extiende encima con una brocha, una capa de cera púnica fundida, con un poco de aceite; luego se coloca un infiernillo con carbones encendidos muy cerca del muro, y se calienta al mismo tiempo que la cera, la cual se vuelve entonces líquida; se pone por todas partes, frotándola con una vela y luego con trapos limpios, como se hace al encerar las estatuas de mármol. Esto se denomina gnosis o coniasis en griego (quemadura), y esta corteza de cera impide que la luz del sol y de la luna se coma y empalidesca el color.*
En: ORTIZ Y SANZ, 1987, p. 182-184 a través de ZALBIDEA MUÑOZ, M. Antonia, 2014. op.cit. p. 25

54 *Per impedire che il cinapro, col quale i romani usavano colorire le case loro, non sia alterato dai raggi del sole e della luna, fa d'uopo applicargli una specie di verniciatura, e così si esprime: quando la parete sarà secca, con un pennello di setole si spalmi di cera púnica bollete liquefatta con olio, poi, con dei corboni di quercia si abbrustolisca sino al sudore, poscia si soffregli con delle candele, indi con dei pannolini netti, come si puliscono i marmi.*
En: SECCO SUARDO, Giovanni, *Il restauratore di dipinti*, Ulrico Hoepli editore, Milano, 1927. pp.466-467.

55 *Nell'Antologia al mese di novembre 1826, pagina 158, trovo che in Napolo un bravo artista, Andrea Celestino, applicò la vernice di cera púnica su vari di quei preziosi dipinti dissotterrati nella antica Ercolano ed a Pompei, i quali minacciavano la perdita del colore. Del suddetto si racconta che per sì bella applicazione conseguì dallo stessore più sorta d'onori, e fu nominato segretario perpetuo di quell'illustre academia; senza parlare del plauso generale che ne ottenne. (...) Le pitture del Campo-Santo. E nell'invitarli a mettere in opera il consiglio di quei dotti che dissero doversi quelle rachiudere entro forti invetriate, esortateli a non trascurare pur l'altro, che è ottimo, di restaurarle, almeno d'impedire che succedano danni ulteriori eol rieuoprirle di una vernice di cera, o encaustica che chiamare si voglia.*
En: BOTTI, Guglielmo *Sulla conservazione delle pitture del Camposanto di Pisa. Memorie e lettere*. Pisa. 1864. p.9-11

56 *La comisión de la Real Academia por su parte escribió: (...) deliberò senza alcuna dilazione di sperimentare il metodo proposto, sopra uno degli affreschi più danneggiati di quel sacro recinto, ponendo per base di evitare qualunque restauro o sostanza che potesse deturparli. Ed il sig. Presidente credè bene nominare una Commissione ed incaricarla di invigilare il lavoro e referire il risultato delle sue osservazioni. Ulisse Forni per il primo, con una dotta memoria confutando la Lettera de Botti ha dimostrato ampiamente tutti i danni dall'uso della cera púnica posson risentire li affreschi; ma finisce per suggerire un metodo, ingegnossissimo se vuolsi, ma non adattato al caso presente. Il suo metodo può essere praticabile ceramente per alcuni intonachi solamente staccati e sani, ma è a nostro avviso insufficiente ed impraticabile del tutto laddove l'azione dei sali efflorescenti, appunto come nel nostro Camposanto, ha spolverizzato tutto l'intonaco e lasciata solo la superficie esterna dipinta, sotttile in alcuni punti come una carta, e talmente fragile che ogni contatto la riduce a polvere.*

Pertanto nonostante i difetti che venivano notati intorno a un processo che aveva per base l'impiego della cera, la Commissione nè dagli altrui suggerimenti nè dagli esempi citati poteva trarre argomento da bandirne l'uso nel caso presente, ma doveva anzi convenire che l'encausto fosse, almeno fin'ora, il miglior mezzo per fissare il colore a tempera o a secco divenuto pulverulento, ofacile a sfaldarsi pei ripetuti ritocchi, come appunto è quello dei dipinti del Bozzoli.

L'encausto, che non è altro che una soluzione di cera nell'acqua di ragia rettificata, è usato dal Botti, per fissare non solo i colori all'intonaco, ma per tenere ancora piu unite le molecole disgregate della calce già decomposta — E vero che la pittura a fresco viene così a cangiar fisionomia, perchè quella specie di vernice che lo dà la cera, la rende somigliante alla pittura a olio e secondo la diversa natura o densità dei colori, altera il valore di alcuni toni a carico dell'armonia generale; ma è altresì vero che se l'encausto adultera il buon fresco, non altera però il disegno, o la composizione. Ora di non sà che il pregio principale; della pittura di quel secolo, consiste più nella purezza del disegno, nella verità dell'espressione che nel magistero del chiaro scuro o nell'artificio del colorito? Ammesso ciò, e ritenuto che senza "un pronto riparo si perde inevitabilmente tutto il dipinto, chi non renunzirebbe all'armonia dei colori in gran parte scemata per l'azione del tempo piuttosto che perder tutta l'opera? O in altri termini chi non vorrebbe conservata anche una parte delle sublimi pitture del Camposanto anziché vederle distrutte per intiero? En: BOTTI, Guglielmo, 1864. op.cit. pp. 26/ 30-31



Figura 12: El juicio final y el infierno, Camposanto de Pisa.⁵⁷

El uso de la cera para proteger la superficie de las pinturas murales se empleó sistemáticamente en Pompeya al menos desde los años sesenta del siglo XIX. Se aplicaba años después de ser excavadas para permitir que evaporase el exceso de agua, antes de interponer un estrato de protección frente a los agentes atmosféricos.⁵⁸ Por ejemplo indican que en la casa *di Vetti* las pinturas después de ser tratadas con la protección de cera, se cubrieron con un vidrio. Con los tratamientos de mantenimiento de las pinturas se renovaba la capa protectora de cera.⁵⁹

La cera se empleaba también para fijar la película pictórica, pero esta se torna opaca y amarillenta, impidiendo la transpiración natural del muro con los consecuentes problemas que de esto se derivan. Asimismo, en algunos libros y tratados indican métodos para retirar esa cera, como tratar las pinturas con tetracloruro de carbono o tricloroetileno.⁶⁰

A inicios del *Novecento* se aplicaban sustancias cerosas (cera de abeja y parafina) o gomas para consolidar o *reavivar* la pintura en las campañas de restauración llevadas a cabo por restauradores suizos en *Canton Ticino*. Es sabido que, durante este periodo, restauradores como Emilio Ferrazzini, emplean de forma sistemática sustancias cerosas en las diferentes restauraciones de pinturas murales sobre las que intervienen. Este restaurador, en concreto, utilizaba una mezcla de cera de abejas y parafina para pinturas que se encuentran en interiores, y para pinturas al exterior, empleaba la cera ozoquerita. Él mismo, nombra este tratamiento como técnica a la encáustica. Otros talleres como el de Tita Pozzi y Nino Facchinetti, donde Ferrazzini colaboró, pronto adaptaron este procedimiento. Con esta intervención pretendían proteger, consolidar y reavivar los colores. Pero a finales de los años 50, la *Commissione Cantonale dei Monumenti Storici del Canton Ticino* criticó duramente dicho método.⁶¹

Durante los siglos XIX y XX los protectivos aplicados sobre murales ingleses contenían cera como componente y en muchas ocasiones, también incluían resinas naturales en las mezclas. Pretendían fijar y consolidar la superficie pero también, hacerlas resistentes al agua y fáciles de limpiar. Como ya se ha indicado, el problema que surge con ese tipo de protectivos es que oscurecen con el tiempo, además de no dejar transpirar al muro provocando movimiento y acumulación de sales, pudiendo llegar incluso, a producir la rotura de la superficie pictórica. En muchos casos, genera el efecto contrario al perseguido originalmente. En 1883, el profesor de química de la *Royal Academy of Arts*, A.H. Church indicaba que para preservar las pinturas murales, estas debían ser cubiertas con un protectivo o barniz de cera y resina copal. Las preferencias estéticas por apariencias de brillo y amarilleamiento de un barniz oxidado imitando el aspecto de

57 Imagen obtenida de www.radio.unam.mx [Consultado 14 de marzo de 2016 a las 13:27]

58 *L'uso di passare la cera sciolta in benzina sui dipinti in situ risale almeno ai tempi di Fiorelli: l'invenzione è da questi attribuita nel 1861, a Raffaele Piria*. En: PRISCO, Gabriela [et.al.] Per la storia del restauro della casa dei Vetti in Pompei: una nuova applicazione del diagramma di flusso stratigrafico, *Bollettino ICR, nuova serie*, n° 8-9, 2004

59 íbidem.

60 ABAD CASAL, Lorenzo. Aspectos técnicos de la pintura mural romana. *Lucentum. I*, 1982. pp. 135-171.

61 ZALBIDEA MUÑOZ, M. Antonia, 2014. op.cit.

una pintura de caballete, incrementaban y reiteraban el uso de este tipo de protectivos en pintura mural. También, se empleaban para reavivar pinturas antiguas redescubiertas. Church indica que esta *wax-resin* debe diluirse mucho en esencia de trementina o tolueno para preservar el aspecto mate típico de la pintura mural. Por otro lado, sustituye la cera de abejas por la parafina debido su mayor estabilidad. Pero la adición a la mezcla de resinas, provoca que estos barnices oscurezcan de manera más drástica.⁶²

En la tabla 1 se recogen algunas de las recetas que restauradores o investigadores empleaban para barnizar pinturas murales. Fabbroni indica que hay que embadurnar la superficie con cera disuelta en esencia de trementina.⁶³

A.H. Church	A.H. Church versión con parafina	F. Crownshield	Gambier-Parry
2 onzas de cera de abejas blanca	12 onzas de aceite de trementina o de espiga	4 onzas de cera blanca	8 onzas de aceite de espiga
6 onzas de aceite de espiga de lavanda o aceite de cáscara de naranja	4 onzas de parafina o <i>ceresin</i> o una mezcla de ambas	8 onzas de trementina de Venecia	20 onzas de barniz copal o 16 de aceite de barniz de copal
10 onzas de barniz de copal	20 onzas de barniz de copal y diluir en esencia de trementina o tolueno	Un cuarto de esencia de trementina	2 onzas de aceite de trementina
26 onzas de esencia de trementina			4 onzas de cera blanca
			2 onzas de elemí
N. Heaton	G. Piva	M. Manchester	E.W. Tristram
1 onza de <i>ceresin wax</i>	1 parte de parafina	1 parte de cera de abejas	1 parte de cera de abejas
4 onzas de tolueno	10 <i>benzina</i>	2 de esencia de trementina	6 de esencia de trementina
		2 de barniz mástic	1% de aceite de linaza

Tabla 1: Recetas de barnices empleados en pintura mural inglesa.⁶⁴

2.1. SUSTANCIAS APLICADAS PARA REAVIVAR LOS COLORES.

Diversos autores aconsejan reavivar los colores de una pintura al fresco palidecida o con velos blanquecinos aplicando una mano de hiel de buey aligerado con vinagre de vino blanco.⁶⁵ Una alternativa que indican que encontraron eficaz para reavivar la pintura al fresco consiste en el uso de la destrina.⁶⁶ También explican que las gotas y restos de cera deben eliminarse antes de limpiar la pintura. Para ello señalan que hay que coger un papel absorbente y calentar la superficie, retirando el trozo de papel cuando está saturado de cera. Este procedimiento se repite tantas veces como sea necesario hasta retirar la cera. Asimismo, indican que en muchos casos retiran las gotas de cera de manera mecánica, pero esta acción puede conllevar desprendimiento de la

62 CATHER, Sharon; HOWARD, Helen, The use of wax and wax-resin preservative on english medieval Wall paintings: rationale and consequences, *Studies in Conservation*, 1986, vol. 31, no. 1. pp. 48-53.

63 Íbiem.

64 Íbiem.

65 Una receta que utilizan otros restauradores coetáneos es *colletta fatta di pelle bianca da guanti, ovvero di carta pecorina o di carmicci*. En: BONSANTI, Giorgio; CIATTI, Marco; FORNI, Ulises, *Manuale del pittore restauratore*. Studi per la nuova edizione. Edizioni Firenze, 2004. p.52.

66 *Pigliate 28 grammi di destrina dissecata e in polver, scioglietela in 340 grammi d'acqua bollente, e aggiungetevi a caldo 56 grammi di spirito di vino. Così preparata e tepida stendetela a pennello sul dipinto per ravvivarlo*. En: BONSANTI, Giorgio; CIATTI, Marco; FORNI, Ulises, 2004. p.52.

película pictórica.⁶⁷

Gino Piva por su parte, explica cómo dar viveza a los frescos,⁶⁸ secundando el consejo de Secco Suardo para eliminar los velos blanquecinos de las pinturas encaladas y redescubiertas. Aconseja el uso de parafina disuelta en bencina para retornar a las obras su viveza primitiva. Por otro lado, ambos hablan del tratamiento con ceras de pinturas al fresco afectadas por nitratos. Secco Suardo menciona experimentos realizados antes de 1873 y que se publicaron en la prensa alemana para frenar los nitratos en pintura mural con el uso de parafina disuelta en bencina.⁶⁹



Figura 13: Detalle de restos de material ceroso sobre pintura mural al fresco.

Alessandro Conti señala que aceite, barniz y cera son materiales que deben considerarse como materiales originales que un artista del *Quattrocento* podía elegir para conformar sus obras.⁷⁰ También menciona el barniz a la cera como la perfecta protección frente a los ataques atmosféricos y del tiempo.⁷¹ Sin embargo, habla de las desventajas que presenta un barniz de este tipo, como son la absorción de polvo cuando aumenta la temperatura, la cristalización de la cera que se vuelve opaca al bajar la temperatura y que las improntas permanecen.

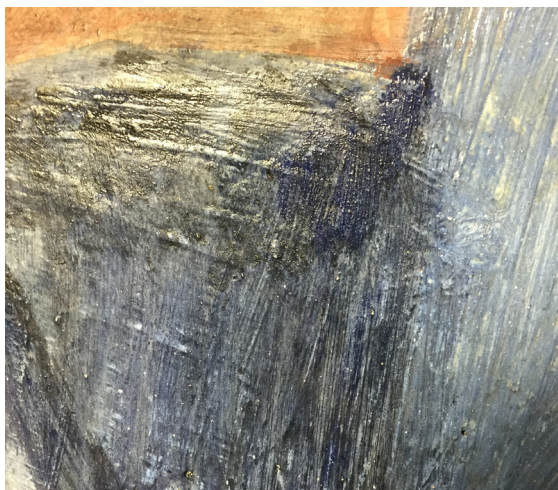
67 BONSANTI, Giorgio; CIATTI, Marco; FORNI, Ulises, 2004. op.cit.

68 PIVA, Gino, *L'arte del restauro. Il restauro dei dipinti nel sistema antico e moderno. Secondo l'opere di Secco Suardo e del prof. R. Mancina*. Editore Ulrico Hoepli, Milano, 1988.

69 *In effetti furono effettuati degli esperimenti e si pervenne alla conclusione che il miglior rimedio consiste, secondo il Suardo nell'applicare al fresco, invaso dal nitro, due o tre mani di paraffina disciolta nella benzina cui sarà bene aggiungere una piccola dose di vernice d'ambra chiara, onde maggiormente indurirla, stando sicuri che tale rimedio è di sicura utilità permanente perchè tutte e tre quelle sostanze sono fossili, ed anche perchè la paraffina bollita entro una dissoluzione molto concentrata di soda o di potassa, anzichè convertirsi in sapone, come farebbe la cera, si indurisce del soppio per cui non è da temersi che gli alcali del muro possano decomporre.... La soluzione di paraffina di cui sopra si applicherà all'afresco con un piumacciolo o un pennello e si farà in modo che penetri nell'interno del dipinto avvicinando-vi un bracere ardente. Parecchi giorni dopo si strofinerà la parte con un panno.* En: PIVA, Gino, 1988. op. cit. pp. 251-252

70 CONTI, Alessandro, *Manuale di restauro*, Biblioteca Einaudi, 1996.

71 La receta del barniz de cera que indica consiste en: *cera d'api sbiancata sciolta in spirito di trementina con o senza l'aggiunta di resina. Questa vernice non è lucida ma può essere pulita fino ad ottenere un bell'effetto satinato della superficie.* En :ibidem p. 294.



Figuras 14 y 15: Detalle de sustancias aplicadas sobre una pintura al fresco que generan un aspecto brillante, impropio de este tipo de técnica y que modifican sus características tanto físicas como estéticas.

2.2. MÉTODOS TRADICIONALES RECOMENDADOS POR TRATADISTAS Y RESTAURADORES PARA ELIMINAR ESTE TIPO DE BARNICES.

A lo largo de la historia, para retirar estos barnices empleaban disolventes orgánicos como los *Nitromors* (mezclas de metanol y diclorometano) soportados por un medio gelificado con parafina y celulosa.⁷² En 1953, el *Concil for the Care of Churches* (CCC) publicó una carta en *The Times* denunciando el uso de la cera y los daños que esta provocaba.⁷³ En 1959, el CCC difundió un estudio extenso con los efectos dañinos causados por estos estratos hidrofóbicos. El informe marcó el fin del uso de la cera como protectorio e indicaba su necesidad de retirada de las obras.⁷⁴

Secco Suardo explica que se pueden eliminar las gotas de cera o las aplicaciones de aceite con alcohol o con potasa.⁷⁵ Por otro lado, propone el uso de parafina disuelta en bencina para el tratamiento de frescos que fueron encalados. Este tipo de pinturas, al desencalarse, presentan un ligero velo blanquecino. Señala que para eliminar dicho velo hay que disolver una parte de parafina en diez de bencina e impregnar la superficie.⁷⁶ Puntualiza que este tratamiento devuelve la lucidez antigua y que puede repetirse tantas veces como sea necesario. Sin embargo, otros autores advierten del uso de la cera o la parafina. Desaconsejando aceptar restauraciones de obras tratadas con estos materiales.⁷⁷

72 CURTEIS, Tobit, An Investigation of the use of solvent gels for the removal of wax-based coatings from wall paintings, Conservation of wall painting department, Courtauld institute of art/ Getty Conservation Institute, 1991.

73 CURTEIS, Tobit, 1991. op. cit.

74 *Wax impregnation is never fully reversible in Wall paintings. Even when a substantial proportion is removed, typically some pigment is lost with the wax and a residue of the penetrating wax remaining.* En: CATHER, Sharon; HOWARD, Helen, 1986. op.cit. pp.48-53.

75 SECCO SUARDO, Giovanni. 1927 op.cit.

76 *Prendi della paraffina disciolta nella benzina (1 parte de paraffina por 10 de bencina), bagnane parcamente un grosso fiocco di cotone, e con esso va strofinando tutto il dipinto, rimmergendolo nella dissoluzione quando occorre e ripetendo la fregagione dove ti sembra esservene bisogno, ma sempre con grande moderazione. Una vez seca, puede strofiando il dipinto con una pezza di lana, ad una morbida spazzola.* En: Íbidem p. 493-494.

77 *Se pio è una vernice a olio fisso o all'encausto, sarà tempo perso il pretendere di rilevargliela, poichè tali vernici non cedono che poco, anco ai più forti dissolventi, e quindi ne rimanerà sempre un certo residuo bevuto dalla pittura e d'all'intonaco, il quale sfigurad altera l'opera in guisa, da non saper più come sia stata eseguita, ne come si possa restaurare. Perciò consigliamo a tutti i restauratori, che amano di conservarsi buona fama, di non accettare mai l'impegno di rimettere o restaurare un dipinto che abbia ricevuto uno di questi vandalici strazj, perchè non potrebbero mai uscirne a onore. E pur si trova ancora chi predica e raccomanda l'uso dell'encausto nel restauro non solo dei quadri a olio e a tempera, ma, quel che più fa meraviglia, lo propone como utilissimo alle pitture a fresco!* En: BONSAANTI, Giorgio; CIATTI, Marco; FORNI, 2004. op.cit.

Paolo y Laura Mora indican que la cera puede eliminarse con hidrocarburos o disolventes clorados como el tetracloruro de carbono, el tricloroetileno, etc. También señalan que puede ser retirada mediante agentes detergentes emulsionantes como la trietanolamina. Esta debe neutralizarse por medio de varios lavados de agua. Remarcan que el uso de lámparas infrarrojas favorece la retirada de la cera de la superficie.⁷⁸

En la última restauración de la Villa de los Misterios de Pompeya, una de las tareas realizadas consistió en retirar la cera superficial que se utilizó para proteger los frescos. El objetivo principal de la restauración era recuperar el color de las pinturas oscurecidas y con presencia de sales. La tecnología láser fue aplicada como complemento de la limpieza tradicional química y mecánica de las capas de cera de la superficie con sustancias absorbentes y disolventes.⁷⁹ Indican que mantuvieron las últimas capas de cera en contacto con la película pictórica puesto que desde un punto de vista conservativo, garantizaban la correcta adherencia de la misma al soporte.⁸⁰



Figura 16: Proceso de limpieza durante la restauración de los frescos de la Villa de los Misterios de Pompeya.⁸¹

78 MORA, Paolo; MORA, Laura; PHILIPPOT, Paul, 2001. op.cit.

79 Íbidem. Consultar para más información: <https://www.youtube.com/watch?v=NUI004YMYc4>

80 Extrahido de: <http://www.beniculturali.it/mibac/multimedia/MiBAC/documents/feed/pdf/Cartella%20Stampa:%20Villa%20dei%20Misteri-imported-49636.pdf> [Consultado 20 de abril de 2016 a las 10:16]

81 Imagen obtenida de <http://www.unsurcoenlasombra.com/pompeya-recupera-los-colores-la-restauracion-de-los-frescos/>. [Consultado 14 de marzo de 2016 a las 12:05]

3. EL CONCEPTO DE LIMPIEZA.

La limpieza como proceso de restauración es una actuación agresiva e irreversible, que condiciona los tratamientos posteriores. Tanto los materiales originales que constituyen las obras, como los aplicados en sucesivas restauraciones, envejecen, provocando alteraciones cromáticas. Estas, pueden modificar profundamente las propiedades ópticas de los estratos, es decir, el aspecto estético de la imagen llegando, incluso a comprometer su legibilidad.⁸²

Como tratamiento de restauración, la limpieza pretende acercar la imagen a su estado original, pero debe asumirse que el paso del tiempo genera cambios y modificaciones, es importante revelar el estado presente de la obra y no como era esta en su origen.

El tratamiento de limpieza debido a su irreversibilidad, sigue constituyendo uno de los grandes problemas y desafíos de la conservación y restauración de obras de arte. El problema de los residuos de limpieza o la pátina, continúan siendo retos a los que se enfrenta continuamente un restaurador al intervenir este tipo de pinturas.

El término limpieza es un poco ambiguo, ya que puede emplearse para operaciones muy diversas como son la eliminación o remoción de películas protectoras y repintes, el desempolvado de suciedad superficial no adherida y/o la eliminación de costras o sustancias activas que influyen en el deterioro de la obra. Se utiliza este término tanto para eliminar o remover una capa, como para limpiar la suciedad que se encuentra sobre un estrato, pero conservando este último. Por tanto, el concepto de limpieza incluye diferentes definiciones dentro de una misma palabra, pudiendo significar desbarnizado, decapado o limpieza superficial.⁸³

Se habla de reversibilidad de manera inadecuada, toda intervención que coloca una sustancia nueva en la pintura, implica que dicho producto permanezca en ella en menor o mayor medida, ya que las obras son materiales porosos. El uso de los términos como *eliminabilidad*, *retratabilidad*⁸⁴ o *removilidad*, podría ser más apropiado, indicando la posibilidad de retirar los productos aplicados en un proceso de restauración. Esta retirada debería ser fácil y sin interferir en la materia circundante, usando el mismo disolvente, o uno similar, al que se empleó para su aplicación. Los nuevos productos añadidos tienen que ser estables, es decir, conservar el aspecto y la eficacia iniciales el mayor tiempo posible. Además de ser compatibles y no interferir con la materialidad de la obra original.

Podría concretarse la definición de limpieza en la retirada de todo elemento extraño a la naturaleza de la obra que pueda resultarle nocivo o perjudicial. Las intervenciones de limpieza pueden estar motivadas tanto por factores estéticos, como por factores conservativos o para detener acciones químicamente dañinas. El problema que se plantea es saber si la sustancia depositada puede favorecer el desarrollo de daños derivados. Las dificultades técnicas y la diversidad de criterios hacen del proceso de limpieza una de las prácticas de restauración más polémicas y controvertidas.

A lo largo de la historia surgieron diversos enfoques en cuanto al concepto de limpieza, como son el planteamiento estético, el técnico y el científico. Asimismo, las diversas corrientes de actuación pueden agruparse en dos planteamientos, el objetivo y el crítico.⁸⁵

82 CREMONESI, Paolo, *Materiali e metodi per la pulitura di opere policrome*, Phase, Prodotti per il Restauro, Firenze, 1997.

83 BARROS GARCÍA, José Manuel, *Imágenes y sedimentos: la limpieza en la conservación del patrimonio pictórico*, Institutio Alfons El Magnànim, Valencia, 2005.

84 MUÑOZ VIÑAS, Salvador, *Teoría contemporánea de la restauración*, Madrid, Editorial Síntesis, 2003. p.107.

85 BARROS GARCÍA, José Manuel, 2005. op. cit.

3.1. EVOLUCIÓN.

Las obras artísticas se han intervenido desde el momento de su creación, su mantenimiento es imprescindible para lograr que los objetos sean perdurables, basándose en la necesidad de transmitir el legado a las generaciones futuras.

A partir del siglo XVIII, la práctica de la restauración empieza a configurarse como una actividad diferente a la creación artística. Numerosos tratados pictóricos de esta época, tratan el tema de la restauración y la limpieza de las obras artísticas. Un ejemplo de ello, son los tratados de Roger de Piles y Antonio Palomino. En el siglo XIX surgen ya los primeros manuales dedicados a la restauración.⁸⁶ Algunas sustancias mencionados en dichos manuales y tratados empleados como agentes de limpieza son el vinagre, el zumo de limón, la orina o la saliva, además de agua, jabones, reactivos y algunos disolventes orgánicos.⁸⁷

Las limitaciones de conocimiento, los métodos inadecuados y la gama tan reducida de sistemas de limpieza, provocó en algunos casos, intervenciones muy agresivas que generaron polémicas entre diversos estudiosos del mundo del arte. En muchos casos emplearon métodos de adición de productos para refrescar la película pictórica y en consecuencia, mejorar su aspecto estético mediante el uso de aceites, barnices o repintes.⁸⁸

Es en el siglo XVIII cuando todas las reflexiones del pasado constituyeron el germen del concepto moderno de restauración, siendo el empirismo y el racionalismo las bases de la cultura que apostaba por la investigación científica, además de considerar las obras de arte como Bien Cultural y Patrimonio de la nación.⁸⁹ La vía hacia la restauración actual se abre en el siglo XIX, aunque el desarrollo es muy lento y será a partir de 1950 cuando surgen nuevos caminos en el estudio de los sistemas de limpieza y en la elaboración de una metodología científica.

3.2. THE CLEANING CONTROVERSY.

Las polémicas acerca de las intervenciones de limpieza se hacen de dominio público a partir de finales del siglo XVIII. Están relacionadas con la creación de los museos nacionales y el nuevo concepto científico de la restauración. Surgieron sucesivas polémicas en el museo del *Louvre* y en la *National Gallery* de Londres. En el siglo XX continua la controversia, extendiéndose a museos estadounidenses o noruegos, así como a restauraciones de pinturas murales importantes, como pueden ser las pinturas de la Capilla Sixtina o de la Capilla *Branacci* en Italia. Pero sin duda, la polémica con mayor trascendencia surgió en la *National Gallery* de Londres en 1946 donde fue acuñado el término **Cleaning Controversy**.⁹⁰ En este entorno histórico surgieron la postura objetiva, secundada y defendida por la *National Gallery*, y la postura crítica. La primera corriente se basa en la limpieza integral de las obras de modo que retiran todos los añadidos posteriores a su creación y no contemplan el concepto de pátina temporal. Además, sus adeptos consideraban que los métodos que empleaban eran los correctos y que por tanto, la intervención no suponía riesgo alguno para la obra. En contraposición a esta concepción optimista, se desarrolló una postura crítica en la que se cuestionaba la seguridad de los estratos frente a los agentes de limpieza empleados.⁹¹

El enfoque objetivo considera que el proceso de limpieza debe recuperar el estado original de la obra, eliminando de la misma todo elemento que la distorsione. Para ello se realiza un estudio objetivo y riguroso de la estructura pictórica, identificando las sustancias extrañas a la misma. Consideran que el barniz únicamente posee función protectora y desmitifican el aspecto oscuro de la pintura antigua, así como los conceptos de pátina, veladura o barniz. Surge de estos preceptos la limpieza integral, donde repintes, barnices oscurecidos y cualquier material extraño a

86 Consultar RUHERMANN, H. *The cleaning of Paintings*, New York: Hacker Art Books, 1982, pp.376-428

87 BARROS GARCÍA, José Manuel, 2005. op. cit.

88 Íbidem.

89 Íbidem.

90 Consultar BARROS GARCÍA, José Manuel, 2005. op. cit. pp.29-32.

91 Íbidem.

la obra, debe ser sustraído.



Figura 17: Obra Baco y Adriana incluida en 1947 en la exposición titulada *Cleaned Pictures* de la *National Gallery* ⁹²

Por otro lado, de la *Teoría de la Restauración* de Cesare Brandi, surge el planteamiento crítico, que reconoce la obra de arte como objeto físico y en su doble polaridad, histórica y estética.⁹³ Este planteamiento considera el proceso de limpieza como una actuación basada en el estudio estético e histórico del objeto artístico dejando un poco de lado el estudio científico. Por tanto, el barniz forma parte de la obra y por ello no es considerado un estrato ajeno a la misma. Todo ello llevó a la realización de limpiezas parciales, porque permiten un margen de actuación para futuros tratamientos. En esta misma línea surge la llamada limpieza selectiva, que consiste en una eliminación heterogénea del barniz para no perjudicar el equilibrio tonal de la obra.

3.3. EL TÉRMINO PÁTINA.

El concepto de pátina presenta ambigüedad porque define tanto el envejecimiento causado por el paso del tiempo sobre las obras, como la obtención de dicho efecto de manera artificial. Existen tres enfoques que ayudan a entender el término pátina, son el estético, el objetivo y el crítico.

La visión estética considera una concepción romántica del deterioro, de manera que las pinturas mejoran con esa pátina natural que genera el paso del tiempo. Por el contrario, la visión objetiva considera que el tiempo perjudica las obras de manera que la pátina en este caso son los barnices oscurecidos, la suciedad o las alteraciones en la pintura. Por último, la visión crítica es una mezcla de las dos anteriores, de manera que aceptan el valor histórico y expresivo que da la pátina, pero consideran que su existencia puede suponer un daño para la obra.

⁹² Pintura incluida en una de las exposiciones que causó controversia por las limpiezas excesivas. Imagen obtenida de: <https://burlingtonindex.wordpress.com/2015/07/11/the-burlington-magazine-and-the-national-gallery-cleaning-controversy-1947-1963/> [Consultado el 20 de agosto de 2016 a las 9:35]

⁹³ BRANDI, Cesare, *Teoría de la Restauración*, Alianza Forma Editorial, S. A., Madrid, 1988

Este vocablo no debe emplearse para describir el conjunto de sustancias o alteraciones presentes en la obra. Sino que debe realizarse un estudio exhaustivo de los estratos y de cada problemática para conseguir un acercamiento científico y facilitar la toma de decisiones.⁹⁴

El proceso de limpieza no es una intervención repetitiva o fija, puesto que cada pintura presenta una problemática distinta, que debe estudiarse y adecuarse a ella. El método de limpieza dependerá de factores condicionantes, como son el tipo de estrato o sustancia a eliminar, las características técnicas y de ejecución de la obra, así como el estado de conservación en el que esta se encuentre en el momento de la intervención.

El problema es que poco o nada se ha avanzado en la definición de limpieza y cuáles son los principios a cumplir o por los que debería regirse. ¿Cuál es el propósito o la finalidad de la retirada de las capas no originales?⁹⁵ Es importante definir el término y el papel que juega a nivel teórico un proceso de limpieza, para poder dar respuesta al problema al que se enfrentan los restauradores a nivel práctico. Señalar aquí una idea que plantea el investigador José Manuel Barros⁹⁶ que relaciona el efecto de la limpieza de una obra con la percepción de los visitantes sobre la misma, ya que asignan valores históricos, estéticos y simbólicos, y su tratamiento y posible modificación visual, alteraría dichos valores.

Programas informáticos como *The Modular Cleaning Program* ayudan a los restauradores a obtener sistemas de limpieza específicos para la obra que están tratando. Este programa está diseñado para ser modificado por el restaurador según sus necesidades, de manera que pueden incorporarse nuevos productos o sistemas introduciendo sus características físicas.⁹⁷

4. TIPOS DE LIMPIEZA EN PINTURA MURAL Y MÉTODOS DE APLICACIÓN

Los métodos empleados para la limpieza de pinturas murales pueden dividirse en dos grupos principales, los medios mecánicos y los medios fisicoquímicos. Se aportan a continuación algunos datos y características de este tipo de limpiezas para poder entender los métodos propuestos posteriormente.

4.1. MEDIOS MECÁNICOS.

En este grupo se incluyen todos aquellos instrumentos empleados en la limpieza de pinturas en seco que eliminen costras, partículas o películas adheridas. También se utilizan como apoyo tras el uso de métodos fisicoquímicos. Su manejo puede ocasionar erosión de la película pictórica. Los diversos sistemas incluidos aquí, pueden clasificarse en:

- **Limpiezas mecánicas superficiales con sistemas manuales de desempolvado.** Pinceles, gomas, esponjas, algodón o cepillos se emplean para desempolvar la superficie y eliminar la suciedad superficial no adherida. Bisturí y escalpelos ejercen mayor presión mecánica, por lo que pueden retirar sustancias adheridas a la superficie.

94 Ampliar información en BARROS GARCÍA, José Manuel, 2005. op. cit. pp.61-71.

95 BARROS GARCÍA, José Manuel, Re-evaluating the roles of the cleaning process in the conservation of paintings, *Ge-conservación*, nº 7, 2015.

96 BARROS GARCÍA, José Manuel, 2015.op.cit.

97 STAVROUDIS, Chris; DOHERTY, Tiarna; WOLBERS, Richard, A New Approach to Cleaning I: Using Mixtures of Concentrated Stock Solutions and a Database to Arrive at an Optimal Aqueous Cleaning System, *WAAC Newsletter*, vol. 27, no. 2, 2005.

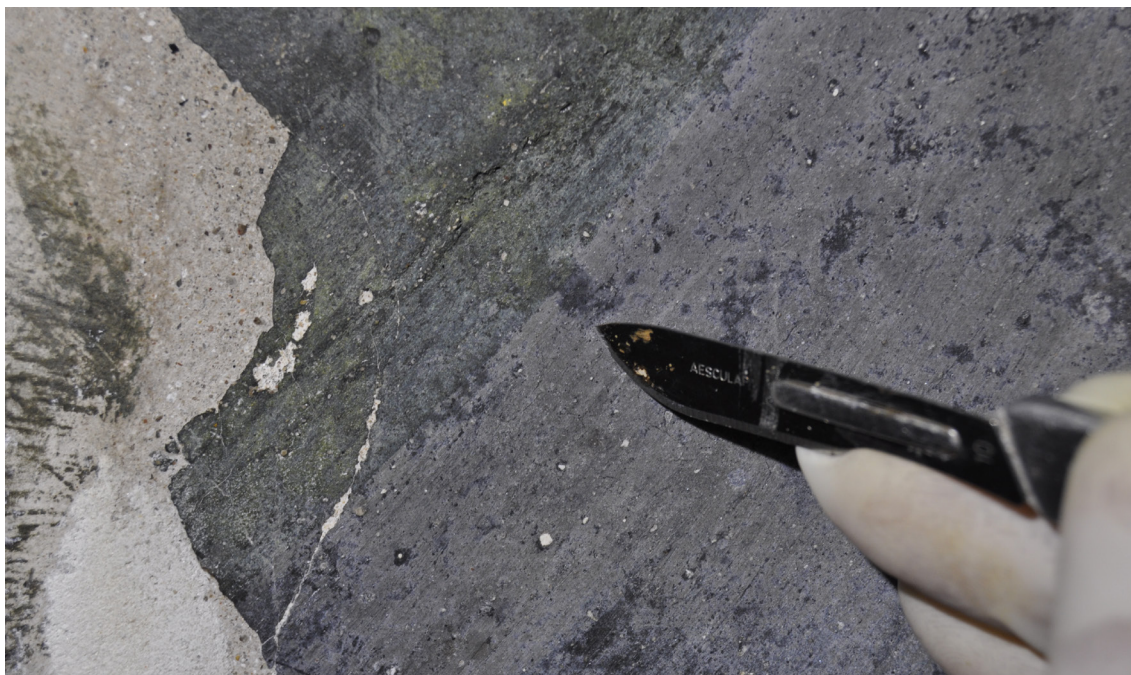


Figura 18: Ejemplo de uso del bisturí para retirar un estrato fuertemente adherido.

- **Limpieza con sistemas electroneumáticos.** Reproducen los procesos manuales aprovechando la acción de motores o de flujo de aire comprimido. Se trata de instrumentos de giro, percusión y vibración, como micromotores, vibroincisores, microescalpelos, sistemas de microabrasión y aspiración.
- **Limpiezas por proyección de abrasivos.** Sobre la superficie del mural se lanza un chorro de árido muy fino a presión que hace que salte la capa a eliminar. Pueden regularse tanto la vibración, el tipo de material o la presión del aire proyectado. Hay que estudiar y ajustar todos los parámetros para eliminar la capa y no dañar las capas originales subyacentes. La limpieza criogénica consiste en la proyección de granitos de dióxido de carbono almacenados a -72°C y que en contacto con la atmósfera se convierten en vapor. La superficie sufre un shock térmico y provoca la desincrustación de las capas de suciedad.
- **Limpiezas por ultrasonidos.** Los ultrasonidos son un tipo de onda que se emplea para transmitir vibraciones a un sustrato y así, eliminarlo por su separación del estrato original. Se trata de un proceso de limpieza muy lento, pero preciso.
- **Limpiezas con láser mediante desincrustación fotónica.** El láser emite un haz luminoso pulsado que es una radiación luminosa altamente energética. La capa de suciedad a eliminar absorbe la energía emitida produciéndose un fenómeno de fotoablación. En el ámbito de la restauración normalmente se emplean dos tipos de láser. El Nd:YAG se sitúa en la emisión del infrarrojo y el láser de excímeros que emite radiación UV. Dependiendo de la naturaleza del estrato original y de la costra a eliminar, puede elegirse uno u otro. Como ventaja, destacar que se puede utilizar en zonas sin pre-consolidar ya que no se produce acción mecánica ninguna, es selectivo, preciso y controlable si se ajustan adecuadamente todos los parámetros a las características de la obra. Aunque se debe estudiar en cada caso si provoca cambio cromático.



Figuras 19 y 20: Empleo de la técnica láser en la limpieza de ciertas zonas de la Iglesia de San Nicolás de Valencia.

4.2. MEDIOS FISICOQUÍMICOS.

La limpieza con medios fisicoquímicos incluye el uso de disolventes y reactivos que eliminan los estratos de suciedad por reacciones fisicoquímicas. Según su método de aplicación se puede emplear un agente de limpieza por contacto directo o a “tampón”, o bien, a través de espesantes o sustentantes.



Figura 21: Detalle de un proceso de limpieza mediante hisopo de algodón y citrato de amonio.

La limpieza con disolventes se realiza mediante la disolución parcial o total de las sustancias a eliminar. Los disolventes que actúan mediante acciones físicas intervienen en las fuerzas intermoleculares entre soluto y disolvente (fuerzas de Van Der Waals, dipolo-dipolo o mediante enlace por puentes de hidrógeno). Por el contrario, si actúan a nivel intramolecular, realizaran

una acción de tipo química rompiendo y formando nuevos enlaces que pueden ser iónicos o covalentes (puros, polares o de coordinación).

El contacto directo implica una acción directa del disolvente en una extensión reducida, pero precisa de una acción mecánica continua. Esto hace que el contacto del agente de limpieza con la superficie a tratar sea breve pero impide regular la cantidad de disolvente o reactivo. Los instrumentos que se utilizan para aplicar estos productos son pinceles, esponjas o hisopos de algodón.

El empleo de geles, empacos o apósitos⁹⁸ implica el uso de un material soportante que reduce la acción mecánica posterior. Permite controlar la cantidad del agente de limpieza seleccionado y prolongar los tiempos de contacto con el muro. Los espesantes como los éteres de celulosa, el agar-agar, el carbogel o el carbopol son sustancias macromoleculares que, al mezclarse con disolventes orgánicos o agua, generan soluciones de alta viscosidad. Por su parte, los soportantes o sustentantes no forman geles verdaderos, sino empastos o emulsiones.



Figura 22: Ejemplo de limpieza realizada con empacos de varias hojas de papel Japonés que actúa como sustentante del agente de limpieza.

Los soportantes son inertes y entre los más empleados la pulpa de celulosa está compuesta de fibras de celulosa pura de diferentes longitudes (Figura 23). Entre las arcillas absorbentes utilizadas, se encuentra la sepiolita y la atapulgita. También destaca como soportante la sílice coloidal o micronizada. Además de la cera que puede usarse para generar emulsiones esteáricas llamadas *pappina*, se encuentra el papel japonés que, en muchas ocasiones, también se utiliza de estrato intermedio entre otro sustentante y la obra para evitar los residuos del segundo (Figura 22).

98 APÓSITO, CATAPLASMA, PAPETA O EMPACO: según la norma UNE 41806, consiste en una mezcla de productos de gran poder absorbente (arcillas, celulosas...) embebidos en una solución (agua desionizada o formulaciones químicas específicas) que se mantiene en forma de gel o cataplasma sobre materiales para reblandecer suciedades y costras y para eliminar sales solubles.



Figura 23: Empaco de fibras de celulosa impregnadas con una solución de carbonato de amonio.

Otro procedimiento usado es el vapor de agua, a presión y temperatura bajas, que provoca la disgregación y el reblandecimiento de ciertas sustancias, reduciendo la acción mecánica porque se potencia la acción química del agua.

5. LOS RESIDUOS EN EL PROCESO DE LIMPIEZA

Se puede considerar residuo todo material, tanto en estado líquido como en estado sólido, que permanece retenido en la estructura pictórica después de realizar una intervención en ella. En pintura mural, debido a su naturaleza porosa este problema es aún más acusado que en pintura de caballete y/o en superficies poco o nada porosas.

Entre los años 70 y 80, en el *Institut Royal du Patrimoine Artistique* (IRPA),⁹⁹ se estudia el efecto de la retención de los disolventes orgánicos y reactivos empleados en las limpiezas pictóricas. Con la aparición de los nuevos sistemas de limpieza diseñados para retener en la superficie pictórica a los disolventes, evitando su penetración en la matriz porosa de la obra, surge un nuevo problema, los residuos no volátiles. Estos últimos son productos constitutivos de los jabones, los geles de disolventes, los sistemas enzimáticos, etc.

*El proceso de limpieza consiste en la extracción selectiva de todos o parte de los materiales presentes en la estructura superficial. En este caso, la inocuidad consistiría en no involucrar a los demás materiales y, de forma muy especial, a los que componen la estructura pictórica.*¹⁰⁰ La limpieza se realiza en la superficie de la estructura pictórica, donde están retenidos diferentes tipos de depósitos originales o no. Por lo que se concibe como una intervención de selección y extracción, no afectando al resto de materiales no seleccionados. Pero la línea que divide la

99 MASSCHELEIN-KLEINER, L., *Les Solvants*, Institut Royal du Patrimoine Artistique, Cours de Conservation 2, Brussels, 1981.

100 BARROS GARCÍA, José Manuel, Los efectos del proceso de limpieza en las estructuras pictóricas, *PH: Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, no. 36, 2001. págs. 53-61. p.54

interfase entre el material a retirar y la estructura pictórica puede no verse claramente, siendo difícil establecer el límite. Por eso se dice que la limpieza incluye tres operaciones, no solo una.¹⁰¹

La cuestión primordial en torno a los residuos de tipo no volátil remanentes sobre la superficie pictórica, es su estabilidad a largo plazo. Estos permanecerán en contacto con la estructura durante un tiempo indeterminado pudiendo provocar efectos incontrolables y poco predecibles.¹⁰² Sobre una pintura mural, la bibliografía describe multitud de posibles efectos indeseables como la formación de peróxidos o sustancias ácidas, alteraciones químicas de los estratos, fenómenos de blanqueamiento y *glazing* de la superficie, aparición de microorganismos, formación de sales insolubles, etc.

Otro factor importante a tener en cuenta es la cantidad de residuo depositado sobre la superficie, puesto que esto depende en gran medida de las características morfológicas y de composición de la obra. La porosidad, la topografía y la permeabilidad al agua del soporte, así como la composición del agente de limpieza y la metodología empleada o la pericia del restaurador, son claves a la hora de influir en la cantidad de residuos remanentes.

5.1. RESIDUOS DE LOS DISOLVENTES.

La estructura pictórica mural es una red porosa tridimensional llena de fisuras, grietas y poros, que dan paso al interior de la misma, a los disolventes y materiales de limpieza no volátiles. Además de los problemas descritos anteriormente, sobre pinturas murales realizadas al seco, estos productos pueden provocar lixiviación, abrasión e hinchamiento. Los disolventes volátiles, al entrar en contacto con la superficie pictórica, penetran en la misma y se distribuyen de forma paralela a la superficie de manera poco controlada. Los tiempos de retención de cada disolvente son distintos, pero en el proceso de evaporación, se produce una difusión hacia la superficie de retorno, de modo que siguen actuando sobre la estructura pictórica.¹⁰³ Asimismo, se corre el riesgo de redistribuir la suciedad por la superficie.¹⁰⁴

En 1990, Stefan Michalski¹⁰⁵ presenta el modelo físico que explica el proceso de limpieza. Establece una relación entre la velocidad de difusión de un disolvente y su velocidad de disolución, que condiciona su penetración en la red porosa.

El uso de disolventes en estado líquido genera residuos por su retención durante bastante tiempo después de su aplicación.¹⁰⁶ Algunos disolventes quedan retenidos en la estructura pictórica hasta 120 días. Pero muchos de ellos dejan restos después de su evaporación debido a que presentan impurezas, moléculas de elevado peso molecular, residuos de ácidos orgánicos e inorgánicos y sus sales. Los residuos no volátiles permanecen en la estructura pictórica pudiendo interactuar con ella, e incluso modificar su apariencia estética. Pueden quedar activos y provocar alteraciones de tipo químico, así como acelerar los procesos de envejecimiento y oxidación de la obra.

En 2004 se publica *Solvent Gels for the Cleaning of works of art: the residue question*,¹⁰⁷ don-

101 WOLBERS, Richard, Limpieza de obras pictóricas/ Cleaning painted surfaces, Curso Universidad Politécnica de Valencia, 25 a 27 de enero de 2016 en Valencia. (27/01/2016)

102 BAGLIONI, Piero, [et. al] Micelles, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 205, pp. 361-371,

103 DE LA RIE, E. René, *Encuentro técnico. Uso de resinas de bajo peso molecular como barnices*, Madrid, Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, GEIIC, IPCE, Ministerio de Cultura, CTS 8 de abril de 2011.

104 CASOLI, Antonella; DI DIEGO, Zaira; ISCA, Clelia, Cleaning Painted Surfaces: Evaluation of Leaching Phenomenon Induced by Solvents Applied for the Removal of Gel Residues, *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, vol. 21, no. 23, pp. 13252-13263

105 MICHALSKI, Stefan, A physical model of the cleaning of oil paint, *Cleaning, retouching and coatings*, London: IIC, 1990. pp. 85-92.

106 MASSCHELEIN- KLEINER, Liliane, 2004. op.cit.

107 STULIK, Dusan [et. al] *Solvent Gels for the Cleaning of works of art: the residue question*, The Getty Conservation Institute, Edited by Valerie Dorge, 2004, ISBN:0-89236-759-8.

de publican mediciones cuantitativas de los residuos de los agentes de limpieza, estudian el envejecimiento de los tensoactivos y la interacción entre estos productos y las capas pictóricas. Aparecen descritos múltiples casos como por ejemplo el hecho de que el alcohol bencílico y el n-dodecano no se evaporan completamente o que la cantidad de residuos de isopropanol en estado líquido, es 500 veces mayor que al aplicar el mismo disolvente en estado gel. Por tanto, los disolventes empleados en las limpiezas penetran en los estratos, permaneciendo en estos como residuo hasta que se evaporan, pero una vez evaporados, dejan las impurezas en la matriz porosa. Por ello deberían usarse disolventes de elevada pureza para reducir en lo posible el depósito de este tipo de sustancias.¹⁰⁸

5.2. RESIDUOS DE LOS SOPORTANTES.

Los soportantes son materiales inertes, por lo que son inactivos y no presentan capacidad de reacción, esto hace que se limiten los efectos dañinos sobre el sustrato. Pero debido a su naturaleza higroscópica pueden retener agua, generando ciclos termohigrométricos inestables, además de constituir un sustrato idóneo para la proliferación de microorganismos si las condiciones son favorables. La ventaja de estos productos es que sus residuos por lo general, son detectables macroscópicamente.

5.3. RESIDUOS DE LOS JABONES DE RESINA.

Los jabones de resina son formulaciones complejas compuestas por gran cantidad de sustancias, diseñados por Richard Wolbers para eliminar la capa de barniz sin dañar los estratos pictóricos. Pero, en 1990, Koller¹⁰⁹ presenta un estudio que demuestra que el jabón deoxicólico sí que afecta y elimina componentes oleosos, poniendo en tela de juicio la selectividad del método.

Por otro lado, los iones abietato y deoxicolato debían ser los elementos que actuasen sobre el depósito a retirar, pero según algunos estudios, esto depende de otros componentes como la trietanolamina (TEA), el alcohol bencílico o el Triton® X-100.¹¹⁰ Erhardt y Bischoff describen que remanentes de ácido deoxicólico y ácido abiético pueden ser absorbidos por el estrato pictórico oleoso, plastificando la superficie y provocando un cambio óptico debido a su saturación.¹¹¹

Fueron detectados residuos de Triton® X-100 después del aclarado, estos forman peróxidos orgánicos que podrían dar lugar a la creación de radicales libres, y a su vez, acelerar el proceso de autooxidación del óleo o las resinas. También pueden provocar el oscurecimiento de pigmentos a base de plomo.¹¹² Debido a las investigaciones realizadas por Wolbers, Burnstock y White¹¹³ donde aparecían restos de Tritón X-100 dando un pH de 12.5, se desaconsejó su uso para la formulación de los jabones y geles. Asimismo, se trata de productos potencialmente dañinos para la salud ya que actúan como disruptores endocrinos.¹¹⁴ La TEA es un líquido poco volátil, se

108 KHANJIAN, Herant; STULIK, Dusan; MILLER, David. 2004. En STULIK, Dusan [et. al] 2004. op.cit.

109 KOLLER, J., "Cleaning of a nineteenth-century painting with deoxycholate soap: mechanism and residue studies", *Cleaning retouching and coatings*, Preprints of the Contributions to the Brussels Congress, 1990, pp.106-110.

110 BARROS GARCÍA, José Manuel, *Imágenes y sedimentos: la limpieza en la conservación del patrimonio pictórico*, Institutio Alfons El Magnanim, Valencia, 2005.

111 ERHARDT, D; BISCHOFF, J., The roles of various components of resin soap, bile acid soaps and gels, and their effects on oil paint films, *Studies in Conservation*, 1994, vol.39 n°1, pp. 3-27

112 GIOVANNONI, S; MATTEINI, M; MOLES, A. Studies and developments concerning the problem of altered lead pigments in wall painting, *Studies in Conservation*, 1990, vol.35 n°1, pp.21-23.

113 BURNSTOCK, A.; R. WHITE, "A preliminary assessment of the aging/degradation of Ethomeen C-12 residues from solvent gel formulations and their potential for inducing changes in resinous paint media", in *Tradition and innovation: advances in conservation*, Contributions to the Melbourne Congress, 10-14 October 2000 (IIC). pp. 34-38

114 STAVROUDIS, C., Health and safety: The topic is estrogenic chemicals, *WAAC Newsletter*, 1995, vol.17, n°1, p.9-10.

trata de una amina orgánica, muy higroscópica y que puede oscurecer al estar expuesta a la luz o al ambiente. Llegando incluso, en algunos casos, a producir la hidrólisis parcial del aglutinante oleoso acelerada por la presencia del agua.¹¹⁵ Por tanto, hay que elegir un buen tensoactivo basándose en la concentración micelar crítica (CMC), para reducir la cantidad de residuo y ajustar el pH a las necesidades de cada limpieza.¹¹⁶

5.4 RESIDUOS DE LOS SOLVENT GELS.

Los geles son formulaciones que constan de un disolvente o mezcla de disolventes y un espesante que gelifica la solución. Gracias a la elevada viscosidad del sistema, se limita y controla la penetración de los componentes en el estrato pictórico, permitiendo un contacto controlado durante un tiempo determinado.¹¹⁷

En los procesos de limpieza de superficies pictóricas se emplean geles y pastas de diferentes densidades para controlar la acción de los disolventes, las enzimas y los distintos reactivos. Los productos Carbopol son ácidos con un pH entre 2,8 y 3,2, que deben neutralizarse con la ayuda de aminas como el Ethomeen C12 y el C25, o de bases como la trietanolamina. Estos componentes al entrar en contacto, generan una sal. Dichos productos comerciales llevan un 3% de aditivos, entre los que hay tanto aminas primarias como secundarias.

El Carbopol produce iones carboxilato (COO⁻) que pueden complejar ciertos iones bivalentes y trivalentes como el calcio o el magnesio presente en la pintura mural. Si se produce esta reacción, el Carbopol se vuelve insoluble en agua y puede presentar un claro problema de aclarado.¹¹⁸ Según Wolbers, debido a este carácter iónico, no deben emplearse en superficies que contengan humedad o pH elevado como las pinturas murales.¹¹⁹ Los *Solvent Gels* fueron diseñados para la limpieza de pinturas de caballete. Pueden emplearse también en superficies poco porosas como las cerámicas. Pero en materiales porosos y que contienen o pueden retener agua como el papel, la pintura mural o los textiles, no deberían utilizarse. Debido a que el agua contenida en estas superficies rompe los enlaces del polímero, y este se disgrega, permitiendo el paso de los materiales presentes en el gel dentro del sistema poroso de la obra, donde pueden permanecer como residuos.¹²⁰

En 1996 Burnstock y Kieslich,¹²¹ estudiaron los posibles sistemas de aclarado de los geles de disolventes. Obtuvieron que, aunque se eliminaba el gel casi en su totalidad, permanecían en todos los casos residuos de aminas secundarias. En el año 2000, otro estudio de Burnstock y White,¹²² sugiere que los restos de Ethomeen C12 a largo plazo son un riesgo porque degradan el aglutinante de la pintura oleoresinosa.

Otras investigaciones como las de Stulik y Miller¹²³ obtienen que el mayor componente que forma el depósito residual es el Ethomeen. Consiguen eliminar en un 99,89% el Ethomeen y el

115 STAVROUDIS, C. 1995. op.cit.

116 KHANDEKAR, Narayan, "Research into potential problems arising from the use of aqueous cleaning systems", STULIK, Dusan [et. al] 2004. op. cit. pp.12-17.

117 DOMÉNECH CARBÓ, María Teresa; FLUSTER LÓPEZ, Laura; OSETE CORTINA, Laura, *Aproximación al estudio de los procesos de limpieza de obra pictórica contemporánea*, Valencia, Editorial Universidad Politécnica de Valencia, 2012.

118 CURTEIS, Tobit, 1991. op. cit.

119 Reflexiones de Richard Wolbers en la clase de *Elective Course: Cleaning Fine Art Surfaces, ARTC 618: Fall 2017*, Winterthur. Asistencia durante estancia de investigación en el Museo Winterthur, Delaware, Estados Unidos.

120 Íbidem.

121 BURNSTOCK, A.; KIESLICH, Tanya, "A study of the clearance of solvent gels used for varnish removal from paintings", 11th Triennial Meeting, Edinburgh, Scotland, 1-6 september, 1996. London: James & James (Science Publishers) Ltd., ICOM, Committee for Conservation. vol. I, pp. 253-262.

122 BURNSTOCK, A.; R. WHITE. op. cit.

123 STULIK, Dusan; MILLER, David, "Research into solvent gel residues", En: STULIK, Dusan [et. al] 2004. op. cit. pp.18-53.

Carbopol, quedando un 0,11% como residuo. Dicho residuo 0,1 µg, está formado por Ethomeen, carbopol y alcohol bencílico en una proporción respectivamente de (10:1:5). Consideran que el Ethomeen que queda no está de forma aislada, sino que está unido al Carbopol, por lo que no presentan las características de cada uno de ellos por separado. Hay que señalar que la huella de una persona sobre una superficie deja una cantidad de residuo de entre 9 y 13 µg.

En superficies muy porosas y con topografías complejas, las limpiezas no son homogéneas por lo que la distribución de los residuos tampoco lo es. Se produce una distribución lateral de los mismos, permaneciendo en mayor cantidad en zonas de fisuras, craqueladuras y empastes o texturas. Por lo que superficies pictóricas muy complejas retendrán mayor cantidad de residuos. Los restos de gel se distribuyen en la superficie y se concentran en sus irregularidades como en grietas y fisuras, sin embargo, los residuos de disolventes en estado líquido se encuentran en todo el estrato.¹²⁴

En su estudio, Carlon y Petersen¹²⁵ realizan pruebas de envejecimiento artificial a siete tensoactivos distintos. Obtienen como resultado que el Ethomeen C12 se rompe con el tiempo en pequeñas moléculas volátiles y a partir de 36 horas de envejecimiento artificial no se detectan restos, ni daños en la pintura. En cuanto al Ethomeen C25, se reduce su presencia en un 60% durante las primeras 48 horas, envejeciendo de igual modo que la pintura, sin alterarla. Después de ese tiempo quedan productos de pequeño peso molecular. Por otro lado, según indican, los siete tensoactivos estudiados se degradan de manera independiente a la superficie sobre la que se aplican, sin generar reacciones químicas con ella. Ethomeen C12 y C25, Triton X-100 y XL80N y Brij 700, se degradan rápidamente en componentes volátiles que desaparecen del sustrato. Por el contrario, los surfactantes aniónicos, laurilsulfato sódico y lauril éter sulfato sódico, son mucho más estables y pueden permanecer en la superficie de la pintura durante mucho más tiempo. Los productos que forman estos son ácidos no volátiles. Señalan también que el laurilsulfato sódico se elimina mejor con agua, por lo que es importante tener en cuenta y estudiar cuál es el disolvente más apropiado para retirar cada gel.

5.5. RESIDUOS DE LOS GELES ACUOSOS.

En cuanto a los geles acuosos, Khandekar ¹²⁶ indica que los tensoactivos se degradan y no aparecen en los análisis realizados, pero que esto no significa que no se encuentren restos de otro tipo.

A raíz de sus resultados experimentales, Stulik y Wolbers¹²⁷ puntualizan que la metodología de limpieza basada en el uso de geles continuará siendo una herramienta con tremenda utilidad práctica en el futuro. Precisan que si se emplean de manera adecuada, la cantidad de residuo que queda en las obras es inferior al dejado por disolventes de elevado punto de ebullición. Pero si la estructura pictórica es porosa o está agrietada, la extracción del gel es más complicada, permaneciendo mayor cantidad de residuos.¹²⁸

Entre los éteres de celulosa, el más utilizado es el Klucel G, aunque el Klucel H deja menos residuos. Las propiedades de cada uno de ellos no son iguales, por lo tanto, deben tenerse en cuenta a la hora de elegir el más adecuado para realizar un tratamiento concreto.¹²⁹ La goma xantano (comercializada como Vanzan® NF-C) es menos adhesivo que el Klucel, pero tiene

124 KHANJIAN, Herant; STULIK, Dusan; MILLER, David. 2004. En: STULIK, Dusan [et. al] 2004. op. cit.

125 CARLON, Janice; PETERSEN, W. Chistian, "Aging characteristics of surfactants", Dusan [et. al] 2004. op. cit. pp.84-110.

126 KHANDEKAR, Narayan, Detection of residues on the surfaces of museum objects previously cleaned with aqueous gels. En: STULIK, Dusan [et. al] 2004. op. cit. pp.116-130.

127 STULIK, Dusan; WOLBERS, Richard, Project outcome, spin-offs, and future reserch needs. En: Dusan [et. al] 2004. op. cit. pp.131-144.

128 STULIK, Dusan; WOLBERS, Richard, 2004. En: Dusan [et. al] 2004. op. cit.

129 Consultar diferencias en CREMONESI, Paolo. 2012 op.cit.

mayor sensibilidad a la degradación por biodeterioro. Se necesita menos cantidad de producto para generar la misma viscosidad, pero al ser iónico puede ser agresivo con algunas películas pictóricas.

El Carbogel y el Pemulen TR2® son gelificantes y emulsionantes al mismo tiempo. Presentan como ventaja que se emplea 8 veces menos cantidad de producto que con el Klucel, obteniendo como resultado una viscosidad 20 veces mayor.¹³⁰ El Phytigel™ es más flexible, permitiendo una mejor adaptación.¹³¹ En el punto 3.6 de esta investigación, se abordará con mayor profundidad los tipos y características de los gelificantes.

Los geles rígidos como el agar-agar,¹³² liberan el agua que contienen cuando entran en contacto con una superficie porosa. La ventaja que muestra este producto respecto al resto de gelificantes es que no deja residuos y no hay por qué realizar un lavado después de retirarlo. El inconveniente que presenta, es que la superficie sobre la que se aplica debe ser plana para conseguir que entre en contacto con ella de manera uniforme. Esto puede ser solventado aplicando el agar en caliente a pincel sobre la superficie pictórica, obteniendo un gel adaptado a ella.

5.6. RESIDUOS DE ENZIMAS.

Las enzimas son proteínas, compuestos macromoleculares orgánicos naturales. Están formados por secuencias de aminoácidos (monómeros). Forman parte de todos los organismos vivos, siendo imprescindibles en numerosos procesos biológicos. Las condiciones óptimas de aplicación son entorno a 30-40°C, no superando los 45-50°C.¹³³ La precisión en la selección y la selectividad que garantiza el uso de las enzimas como agentes de limpieza, permite la retirada de sustancias insolubles con un menor riesgo de interacción con el estrato pictórico.

Un lavado acuoso es la única forma de garantizar la retirada del posible residuo de tipo sólido. Tras dicho lavado puede aplicarse un disolvente de tipo hidrocarburo puesto que inhibe la acción enzimática.¹³⁴

Algunos investigadores piensan que sí que quedan residuos y que estos pueden seguir actuando y dañando la superficie. Pero según indica Paolo Cremonesi, las enzimas no se reactivan porque necesitan unas condiciones muy particulares, el problema es mantenerlas activas para que funcionen durante el proceso de limpieza. Además, señala que se ha realizado el seguimiento de obras tratadas con estas sustancias y no se ha detectado restos de ellas.¹³⁵

5.7. RESIDUOS DE LOS QUELANTES.

En el año 2007 Morrison¹³⁶ publica un artículo de investigación acerca del uso de soluciones de citrato para superficies no barnizadas, donde valoran la eliminación del citrato residual. Las pinturas no barnizadas presentan una serie de problemas y dificultades a la hora de abordar la limpieza de sus superficies. Los productos se aplican directamente sobre la pintura, de manera que penetran rápidamente en el interior de los estratos. Por otro lado, sobre superficies textura-

130 CREMONESI, Paolo, 2012 op.cit.

131 CREMONESI, Paolo, 2012. op.cit.

132 Agar-Agar: Polímero natural que se obtiene de algas rojas marinas. Absorbe hasta 20 veces su peso en agua. Funde a 90°C y gelifica a 40° C.

133 CREMONESI, Paolo, *L'uso degli enzimi nella pulitura di opere policrome*, Collana i Talenti, Il prato, Padova, 2002. ISBN: 9788887243376

134 Íbidem.

135 CREMONESI, Paolo, 2012. op.cit.

136 MORRISON, Rachel, [et. al], An investigation of parameters for the use of citrate solutions for surface cleaning unvarnished paintings, *Studies in Conservation*, vol.52, 2007. pp. 255–270

das aumenta la retención de suciedad siendo en ocasiones, difícil distinguir esta de la pintura. Después de realizar las pruebas de limpieza observaron los cambios en la superficie con ayuda del SEM y GC-MS para detectar pequeñas cantidades de residuos.

Obtuvieron como resultado que el aclarado con agua desmineralizada eliminaba los restos de citrato, llevándolos por debajo del límite de detección cuando las soluciones eran del 5%. Por otra parte, con soluciones del 10%, sí que se detectaba su presencia. El citrato resultó efectivo frente a sustratos con materia orgánica, mientras que soluciones de hidróxido de amonio ejercían un menor impacto. La eficacia de las soluciones y su velocidad de actuación, se incrementaba al aumentar la concentración de las soluciones y el valor del pH. Por ello concluyen que debe emplearse la solución que sea eficaz pero que esté a menor concentración y a un pH adecuado para no dañar la superficie pictórica.¹³⁷

5.8. RESIDUOS DE LAS LIMPIEZAS EN SECO.

Los métodos de limpieza en seco, también generan residuos perjudiciales para las obras. En el proyecto llamado *Dry cleaning*, se probaron una gran cantidad de materiales en seco.¹³⁸ Obteniendo resultados muy interesantes que deben tenerse en cuenta a la hora de elegir el sistema de limpieza. Al emplear los medios en seco, se producen cambios topográficos en la superficie, más o menos visibles macroscópicamente. Por ejemplo, la *smoke sponge* deja como depósito grasa isopreno. Asimismo, los plastificantes de las gomas de PVC pueden reblandecer pinturas susceptibles de atrapar suciedad. Por otro lado, las esponjas de maquillaje funcionan bien, pero no presentan garantías en cuanto a la composición de los aditivos, por lo que es preferible el empleo de esponjas de poliuretano suministradas por casas de restauración. También aconsejan su enjuague y correcto secado antes de usarlas con el fin de eliminar algunos aditivos. Por último señalar que para la pintura al óleo sin barnizar no son adecuadas las gomas de PVC ni los maleables.

137 MORRISON, Rachel, [et. al], 2007. op.cit.

138 DAUDIN, Maude; VAN KEULEN, Henk, *Dry cleaning materials for artworks, Masterclass de la Netherlands Cultural Heritage Agency (RCE)* en la Universitat Politècnica de València, Valencia. 2011.

6. TOXICIDAD DE LOS DISOLVENTES PARA LOS RESTAURADORES Y EL MEDIO AMBIENTE

Los disolventes son productos químicos que afectan en mayor o menor medida al organismo y al medio ambiente. El restaurador se expone continuamente a este tipo de reactivos que pueden perjudicar gravemente su salud. Hasta no hace mucho, este riesgo no se apreciaba y el uso de productos tóxicos era continuo e incontrolado. Tanto las instituciones, como los propios restauradores van siendo conscientes de los peligros que corren y están tomando medidas al respecto.

Como ya se ha explicado con anterioridad, el empleo de disolventes en estado líquido directamente sobre las obras, implica el acceso directo de los mismos al operador. Este contacto normalmente puede producirse, o bien por inhalación del vapor, o por contacto cutáneo.

En la siguiente tabla se exponen los distintos daños que pueden producir las diferentes familias de disolventes empleados en restauración.¹³⁹

CLASE DE DISOLVENTE	DAÑO QUE PUEDE OCASIONAR
ALCOHOLES	El contacto cutáneo puede causar vértigo, náuseas, alteraciones visuales, daños en el hígado y en los riñones.
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS	Pueden afectar el sistema nervioso central penetrando con facilidad por su alta lipofilia. Además, pueden causar dermatitis de contacto, irritación pulmonar, migrañas, somnolencia, vómito y diarrea.
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS	Pueden causar daños irreversibles al hígado y al cerebro, trastorno crónico de la sangre, anemia y leucemia. Algunos son cancerígenos y mutagénicos.
HIDROCARBUROS CLORADOS	Pueden causar daños irreversibles al hígado y los riñones, edema pulmonar, hipotensión y neumonía. Algunos son cancerígenos.
ÉTERES	Pueden causar dermatitis, irritación en los ojos y las vías respiratorias. Algunos son sospechosos de ser cancerígenos.
CETONAS Y ÉSTERES	Son bastante seguros con las medidas de seguridad apropiadas.
AMINAS	Irritantes de ojos y vías respiratorias, corrosivos y cáusticos. Algunos son sospechosos de ser cancerígenos.
ÁCIDOS Y BASES	Irritantes de ojos y vías respiratorias, los ácidos son corrosivos y las bases cáusticas.
AMIDAS	Fuertemente absorbidas a nivel cutáneo. Pueden causar daño al hígado y los riñones. Algunos son sospechosos de ser cancerígenos.

Tabla 2: Listado de los daños que puede ocasionar cada familia de disolventes en el organismo.

Después de la contaminación por disolvente, este pasa a la circulación sanguínea y desde esta, a diversos órganos y tejidos del organismo, donde puede ser metabolizado o acumulado. Su eliminación normalmente se produce a través de los distintos fluidos corporales y en ocasiones, por el proceso de exhalación. La distribución del disolvente por el cuerpo y su penetración en los distintos órganos depende de la biosolubilidad del disolvente y de los órganos en cuestión. Los procesos químicos que se producen son muy complejos.¹⁴⁰

Existen diversos parámetros que evalúan el nivel de toxicidad de los disolventes. El límite de exposición, el límite de exposición a largo plazo, el límite de exposición a corto plazo, el límite máximo de exposición y la concentración inmediatamente nociva. Todos estos parámetros ayudan a evaluar el riesgo y tomar decisiones respecto al uso de los distintos disolventes y poder así examinar alternativas.

La búsqueda continua de nuevas fórmulas que eviten el uso de disolventes tóxicos o que se empleen pero de manera muy controlada y reducida, es necesaria para disminuir el riesgo de exposición del restaurador y del medio ambiente.

139 CREMONESI, Paolo, 1997. op.cit.

140 Ampliar información en Íbidem. pp. 43-68.



CAPÍTULO IV

ESTADO DE LA CUESTIÓN: EMULSIONES, MICROEMULSIONES Y SISTEMAS COMPLEJOS

En este capítulo se explican las características del agua como disolvente, sus posibles modificaciones para cambiar o mejorar sus propiedades y poder así, elaborar sistemas acuosos de limpieza eficaces. Por otro lado, se abordará el uso de microemulsiones, soluciones micelares y sistemas complejos estudiados y empleados por la comunidad internacional de conservadores-restauradores para establecer el estado de la cuestión en relación a estas líneas de investigación. A raíz de las cuales se plantea el objetivo de este estudio.

1. LA QUÍMICA DEL AGUA.

El agua constituye entre el 70 y el 90% del peso de la mayoría de seres vivos y representa la fase continua de los organismos. Se trata de un líquido de gran reaccionabilidad, muy diferente física y químicamente en cuanto a características respecto a la mayoría de los líquidos más comunes.¹⁴¹

El agua es el disolvente universal polar más empleado en la limpieza de todo tipo de materiales artísticos. Se trata de un disolvente no tóxico que presenta una extraordinaria capacidad de disolución. Debido sobre todo, a que tiene gran poder solvente sobre compuestos iónicos y ciertas sustancias filmógenas hidrófilas como el material proteico o polisacárido. Siendo por tanto, uno de los agentes de limpieza más interesantes. Sin embargo, posee limitaciones debido a su elevada tensión superficial y a su polaridad que reducen sus posibilidades de aplicación.

La capacidad de disolución del agua puede alterarse o modificarse cuando el agua en sí misma no presenta una disolución eficaz. Para ello se pueden generar soluciones acuosas incorporando aditivos como los indicados a continuación:¹⁴²

- **Ácidos o bases**, modificadores del pH del agua, que permiten generar una interacción de tipo ionizante/disociante.
- **Quelantes**, ayudan a que el agua sea capaz de disolver sales y compuestos de otro modo insolubles en ella.
- **Enzimas** que rompen enlaces carbono-oxígeno o carbono-nitrógeno de sustancias como los ésteres, obteniendo compuestos hidrosolubles. Despiezan el material de gran peso molecular en pequeños fragmentos que pueden disolverse o dispersarse en el agua, facilitando su remoción.
- **Tensoactivos**, reducen la tensión superficial del agua y permiten emulsionar líquidos o sustancias de otro modo insolubles en ella.
- **Espesantes o gelificantes** que modifican el estado físico del agua, ya que alteran su viscosidad generando emulsiones o sistemas gelificados.

Los métodos acuosos de limpieza de obras de arte son una alternativa no tóxica y más segura a la limpieza tradicional con reactivos y disolventes. Además de ofrecer al restaurador un amplio abanico de posibilidades, si se controla y ajusta su acción según las necesidades de cada obra.

1.1 LA ESTRUCTURA DEL AGUA Y SUS PROPIEDADES.

La estructura molecular del agua está formada por un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno que están enlazados químicamente mediante enlaces covalentes polares. La molécula es dipolar, es decir, el centro geométrico de las cargas negativas δ^- se sitúa en el átomo de oxígeno,

141 LEHNINGER, L. Albert, *Biochemistry*, Worth Publishers INC, 1981.

142 CREMONESI, Paolo, *L'ambiente acquoso per la pulitura di opere policrome*, Il Prato, Collana i Talenti, 2011.

que tiene dos pares de electrones no compartidos. Y el de las cargas positivas δ^+ , se halla equidistante de los dos átomos de hidrógeno. El átomo más electronegativo, en este caso el oxígeno, atrae con más intensidad los electrones comunes del enlace. Por tanto, el desplazamiento de la carga negativa hacia el oxígeno forma un dipolo permanente.

La molécula de agua (H_2O) es una molécula angular, donde la polaridad de la molécula y los enlaces son distintos, porque los momentos dipolares de los enlaces se suman como vectores (Figura 24). Se trata de una molécula no lineal con un ángulo de 104.5° entre los dos enlaces O-H formando una estructura tetraédrica, tridimensional.

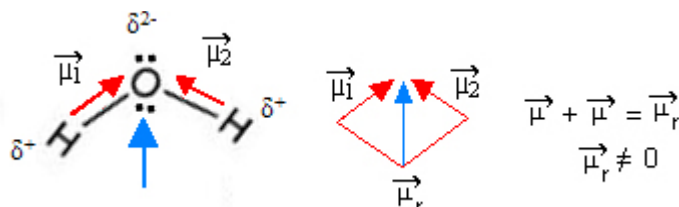


Figura 24: Esquema que explica la suma de los momentos dipolares de la molécula de agua.

El agua es un compuesto disociante, con una constante dieléctrica muy alta, ochenta a una temperatura de $20^\circ C$ y con un momento dipolar de 1,81D. Su constante de disociación es $k_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ por lo que su pH es 7,0. Además, una de sus características es que puede establecer enlaces por puente de hidrógeno e intensas fuerzas dipolares.

La unión de las moléculas de agua a través de fuertes enlaces de hidrógeno, explican su estado líquido a temperatura ambiente, así como su anómala densidad entre 0 y $4^\circ C$. Esta característica conlleva implicaciones muy importantes y que permiten la vida acuática en la Tierra. También determina sus elevados punto de ebullición, fusión, calor de vapor y tensión superficial. Las elevadas fuerzas intermoleculares se generan debido a la distribución específica en la molécula de los electrones.¹⁴³ El enlace por puente de hidrógeno se produce porque los electrones del enlace covalente están muy desplazados hacia el oxígeno de manera que los hidrógenos no tienen electrones que actúen de pantalla. De este modo, si se acerca otro átomo de otra molécula con carga negativa, se produce una atracción electrostática entre ambos átomos y en consecuencia, se establece un enlace por puente de hidrógeno. Dicho enlace permite explicar las propiedades únicas del agua, esto es, su acción disolvente y sus elevados puntos de ebullición y fusión. Cada molécula de agua tiene dos hidrógenos y dos pares libres de electrones que pueden asociarse por puentes de hidrógeno a otras cuatro moléculas de H_2O .

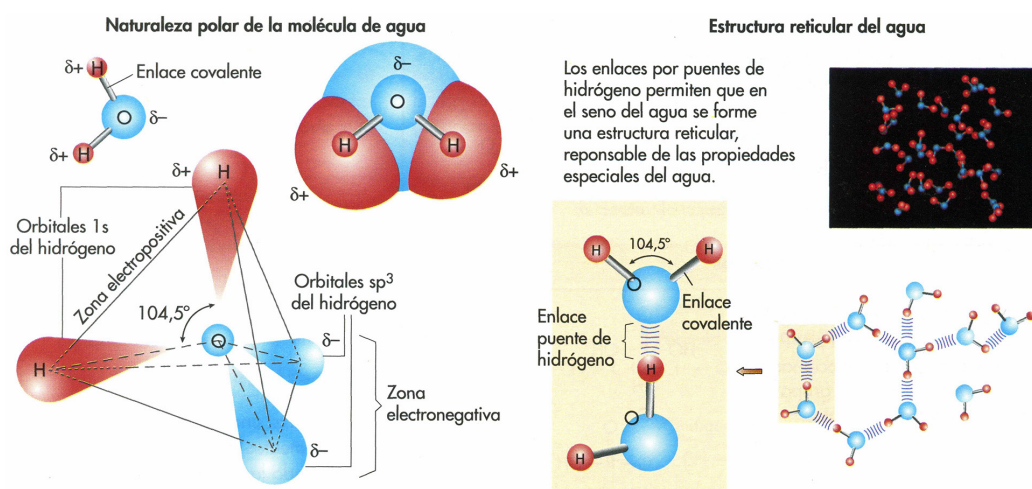


Figura 25: Esquema de la molécula y la estructura reticular del agua.¹⁴⁴

143 LEHNINGER, L. Albert, 1981. op. cit.

144 Imagen obtenida de <http://ley.exam-10.com/himiya/5891/index.html>. [Consultado 05/05/2016]

El agua en estado líquido se encuentra parcialmente disociada en sus iones cumpliendo la siguiente reacción $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Para explicar la reactividad del agua hay que observar las siguientes características:

- Se trata de un compuesto anfótero y puede actuar como ácido o como base de Brønsted.¹⁴⁵
- Es una base de Lewis, porque su átomo de oxígeno puede donar un electrón de sus pares solitarios a un ácido de Lewis. Esta propiedad le permite hidrolizar otras sustancias para formar nuevos enlaces.
- Puede actuar como agente oxidante reduciéndose a H_2 .
- Es un agente reductor muy débil, siendo los oxidantes fuertes como el flúor, los únicos que pueden oxidar el agua formando O_2 .

1.2. PROCESO DE DISOLUCIÓN

El contacto de un sólido y un líquido genera una serie de interacciones entre sus unidades estructurales, que pueden provocar la disgregación de la estructura del sólido. En este caso, se trata de un proceso físico, las moléculas del líquido rompen las uniones de los iones o moléculas del sólido, interponiéndose entre las unidades del retículo. Se produce una redistribución de las fuerzas de atracción, surgiendo nuevas interacciones soluto-soluto, soluto-disolvente y disolvente-disolvente.¹⁴⁶ Factores como la temperatura intervienen en la solubilidad de las sustancias, normalmente al subir la temperatura los sólidos son más solubles en el agua.

Por el contrario, los sólidos metálicos y los covalentes precisan para romperse de una reacción química, puesto que en esta ocasión los enlaces que mantienen unidos los iones o átomos son muy fuertes. Asimismo, los sólidos iónicos y moleculares solo serán disueltos con el disolventes adecuado que pueda establecer las interacciones soluto-disolvente requeridas en cada caso.

1.3 COMPORTAMIENTO DEL AGUA FRENTE A DIFERENTES COMPUESTOS.

Las propiedades que determinan el poder disolvente del agua son dos, su polaridad y su constante dieléctrica. Por tanto, dependiendo de las características fisicoquímicas del sólido con el que entra en contacto, el agua actuará de una manera o de otra.¹⁴⁷

- Ante compuestos apolares formados mayoritariamente por carbono e hidrógeno, como son los hidrocarburos, las sustancias lipofílicas del tipo grasas, aceites y ceras, el agua en si misma no tiene poder disolvente. Sus moléculas no encuentran polos de carga con los que unir sus moléculas dipolares. Por lo que en estos casos, su poder disolvente es escaso o casi nulo.
- Frente a compuestos polares, moléculas orgánicas con átomos como el oxígeno o el nitrógeno; alcoholes, cetonas, ésteres, éteres, aminas y amidas, el agua actúa con mayor poder disolvente cuanto más polares sean las moléculas del material. En este caso, la acción es de tipo físico, es decir, las fuerzas que actúan se producen a nivel intermolecular, rompiendo y formando nuevos enlaces secundarios. Al tratarse de fuerzas entre moléculas, en términos de polaridad, el agua se comporta como un disolvente neutro.

145 La teoría de Brønsted-Lowry describe el comportamiento de ácidos y bases, resaltando el concepto de pH y contemplando las reacciones ácido-base como una competencia por los protones.

-Un ácido de Brønsted-Lowry se define como cualquier sustancia que tenga la capacidad de perder, o "donar un protón" o hidrogenión $[\text{H}^+]$.

-Una base de Brønsted-Lowry es una sustancia capaz de ganar o "aceptar un protón" o hidrogenión $[\text{H}^+]$. Por tanto, el ácido es donador del hidrogenión $[\text{H}^+]$, mientras que la base es receptora del hidrogenión $[\text{H}^+]$.

146 SAN ANDRÉS MOYA, Margarita; VIÑA FERRER, Sonsoles de la, Fundamentos De Química Y Física Para La Conservación Y Restauración. Síntesis, D.L., 2009.

147 CREMONESI, Paolo, 2011. op.cit.

- Ante compuestos iónicos como las sales, el agua debido a su elevada constante dieléctrica, presenta un alto poder disolvente. Esta disolución o hidratación también es de tipo físico, puesto que los compuestos ya están ionizados. Como ejemplo de este caso, puede explicarse la solubilidad del NaCl. Se producen dos circunstancias importantes, por un lado, las interacciones ión-dipolo son más elevadas que las fuerzas ión-ión y por el otro, el hecho de que la molécula de agua tenga la capacidad de orientarse de manera adecuada alrededor de los iones del soluto, quedando estos estabilizados dentro de la disolución. Dicha disposición del disolvente con respecto al soluto se denomina solvatación, aunque en el caso concreto del agua, se conoce como hidratación.¹⁴⁸

- Por el contrario, frente a compuestos ionizables, como los ácidos y las bases, el agua actúa a nivel químico rompiendo enlaces intramoleculares de manera que ioniza y después disocia las moléculas rompiendo sus enlaces y generando otros nuevos. La cola animal es una sustancia proteica con la que el agua actúa de esta forma. Como se ha explicado anteriormente, el agua es anfótera, presentando una doble capacidad para actuar como ácido liberando iones H⁺ o como base liberando iones OH⁻ según el compuesto con el que entre en contacto.

- El agua puede solubilizar o dispersar compuestos anfipáticos, también conocidos como anfífilos, que están formados por grupos polares y apolares que permiten la formación de micelas. Un ejemplo de este tipo de sustancias es la sal sódica del ácido oleico. Se trata de una biomolécula anfipática con un grupo carboxilo que se disuelve en agua y una cadena hidrocarbonada apolar. Debido a este grupo hidrofóbico no forma una disolución molecular verdadera en el agua, pero se dispersa en ella formando micelas, con carga negativa neta y permaneciendo en suspensión por las repulsiones electroestáticas.¹⁴⁹

Otro factor muy importante que influye en el poder solvente del agua es la temperatura a la que actúa. A mayor temperatura, aumenta la energía del agua y con ella la posibilidad de interacciones entre las moléculas del soluto a disolver. Aunque también hay casos en los que esto no ocurre de este modo. Puesto que hay sustancias que disueltas en agua, provocan una reacción exotérmica que libera energía.

1.4. CLASES DE AGUA PURIFICADA

Existen tres tipos de agua purificada, destilada, desionizada y desmineralizada.¹⁵⁰ El agua destilada se obtiene por destilación provocando su ebullición y a continuación, condensando el vapor de agua generado. Con este método se eliminan todos los componentes, sobre todo las sustancias iónicas. Esto provoca que sea la más pura de las tres y debido a ello, puede resultar demasiado agresiva para ciertas obras, pues presenta un elevado poder disolvente de gases ácidos presentes en la atmósfera. En pocas horas se vuelve ácida si se encuentra en contacto directo con el ambiente. Al no contener iones calcio o magnesio que neutralicen el ácido carbónico formado por el dióxido de carbono presente en la atmósfera, su acidez puede resultar nociva para determinados materiales como los morteros a base de cal, pigmentos de base carbónica, malaquita o azurita, etc. El agua desionizada también presenta este riesgo, ya que su obtención se produce por intercambio iónico donde se eliminan ciertos iones.

El agua desmineralizada se obtiene también por intercambio iónico pero en este caso, solo se eliminan ciertos cationes. Por tanto, es la más segura porque presenta un poder solvente menor. Por otro lado, la presencia de cationes monovalentes como el potasio o el sodio, aumentan el poder disolvente del agua con ciertos depósitos de suciedad a través del intercambio iónico.

Existen otros tipos de agua que podrían reportar un mayor beneficio en tratamientos de restau-

148 SAN ANDRÉS MOYA, Margarita; VIÑA FERRER, Sonsoles de la. 2009. op.cit.

149 LEHNINGER, L. Albert, 1981. op. cit.

150 CREMONESI, Paolo, 2011. op.cit.

ración. Entre ellos, el agua carbonatada podría ser una buena opción para su empleo en superficies murales debido a que su pH alcalino, protege la matriz carbonática del fresco. En síntesis, a la hora de elegir el agua a emplear en una limpieza, también deben contemplarse todos estos factores y tener en cuentas estas características.

1.5. ¿CÓMO MODIFICAR EL PH Y LA CONDUCTIVIDAD AGUA?

El agua es única, se trata de un disolvente poderoso, es un instrumento muy potente pero por sí misma presenta una serie de limitaciones que impiden utilizarla para retirar determinado material de la superficie de las obras artísticas. Sin embargo, como ya se ha señalado, estas propiedades pueden ser modificadas para conseguir las características anheladas en cada caso.

1.5.1. Modificación del pH

El pH es una escala logarítmica cuya fórmula indica que se trata del logaritmo negativo de base diez del valor que expresa la concentración de iones hidronio $[H_3O^+]$ presentes en una disolución acuosa.¹⁵¹ En la fórmula del producto iónico del agua $pK_w = pH + pOH = 14$ ¹⁵² se relacionan las concentraciones de iones hidronio e iones hidróxido.

El pH del agua pura es de 7, pero en contacto con los ácidos de la atmósfera se ve alterado. Para conseguir eliminar determinadas sustancias de una obra artística debe controlarse el pH y mantenerse estable durante toda la intervención.¹⁵³ En el proceso de limpieza de obras de arte, el pH es un factor muy importante a tener en cuenta, no solo como estrategia para eliminar una sustancia, sino a modo de protección para evitar dañar los estratos pictóricos.

Las pinturas al óleo deberían, según indican diversas fuentes, limpiarse entre rangos de pH de 5.5-8.5, ya que salir de ese rango puede afectar a los pigmentos o al aglutinante. Sin embargo, para prevenir el hinchamiento de las resinas naturales, el pH debe mantenerse entre 5.5-6.0 y en las superficies de madera, entre un 4 y 5. Por el contrario, las pinturas murales o las superficies minerales es conveniente mantenerse en un rango de entre 8-9 para minimizar el impacto sobre los pigmentos, la cal o el yeso. Sobre muchos textiles, el papel o la caseína, el pH recomendado se sitúa entorno al 5.5-6.0. Estos son algunos ejemplos de materiales a los que un pH demasiado elevado, o por el contrario muy ácido, puede afectar a sus estructuras y resultar seriamente perjudicados. Por tanto, es imprescindible el control del pH de la solución acuosa a utilizar en una limpieza. Como ya se ha indicado, existen sustancias que permiten modificar el pH del agua como son los ácidos, las bases o las sustancias tampón o *buffers*. Estas últimas, mantienen los niveles de pH estables a lo largo del proceso de trabajo.¹⁵⁴

Es importante también conocer el pH de la superficie artística, este puede obtenerse por ejemplo, utilizando geles de agarosa con agua que se colocan sobre la superficie pictórica y que tras un tiempo determinado de contacto, pueden medirse con instrumentos medidores de pH. Métodos directos de medición de pH serían los indicadores y los pHímetros (Figuras 26 y 27).

Los *buffers* o sustancias tampón permiten ajustar el pH del agua y mantenerlo estable. A medida que se adicionan a la solución, actúan reteniendo los iones ácidos o básicos del producto adicionado, de manera que mantienen el sistema estable mientras no se supere una cantidad relevante de material añadido.¹⁵⁵ Cada sustancia presenta un rango determinado de pH y un pK

151 La sigla de pH representa el potencial de hidrógeno o potencial de hidrogeniones

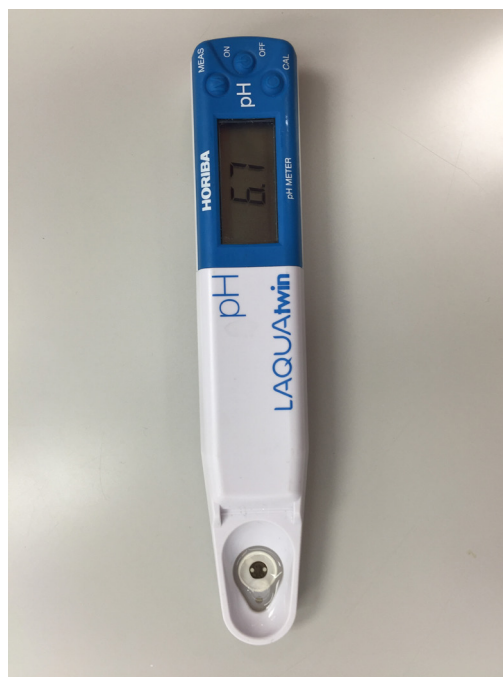
152 SAN ANDRÉS MOYA, Margarita; VIÑA FERRER, Sonsoles de la. 2009. op.cit.

153 El pH es la unidad de medida de la alcalinidad o acidez de una solución acuosa. Midiendo los iones hidrógeno o hidróxido presentes en la solución. Se trata de una escala logarítmica que va del 0 al 14.

154 WOLBERS, Richard, Limpieza de superficies pictóricas, *cleaning painted surfaces*, Curso UPV, 25-27 Enero 2016

155 DOHERTY, Tiarna; STAVROUDIS, Chris, Desarrollando sistemas de limpieza para pinturas sensibles al agua mediante ajuste del PH y de la conductividad, Conservación de arte contemporáneo, 13ª jornada, febrero 2012. Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, 2012, pp. 39-48. p.41

diferente (fuerza de las moléculas al disociarse). Un ejemplo de sustancia tampón es el citrato, producto muy versátil puesto que cubre un rango de pH de 2 a 7. Los ácidos quedan definidos por su pKa y las bases con su pKb. Los ácidos al disociarse se transforman en su base conjugada y las bases, en sus ácidos conjugados. Debido a esto se utiliza por lo general el pKa. Cuanto mayor es este, el ácido es más débil; si pensamos en una base, con un número más elevado de pKa, más fuerte será la base porque más débil será su ácido conjugado. Las sustancias tampón son ácidos y bases débiles que al mezclarse en una cantidad adecuada con un una base o un ácido fuerte respectivamente, obtienen un valor de pH preciso que se mantiene constante.¹⁵⁶ En consecuencia, esta acción permite realizar limpiezas mucho más seguras debido a que el valor de pH no varía a lo largo del proceso.



Figuras 26 y 27: Ejemplos de diferentes tipos de pHmetros empleados para medir los valores de pH de las mezclas y sustancias.

1.5.2. Conductividad

La conductividad es la capacidad que permite transmitir energía en forma de electricidad, sonido o calor. En el agua, se denomina conducción iónica, al movimiento generado por una red de iones cargados y que produce corriente eléctrica. Esta concentración iónica se mide con un conductímetro (Figura 28). Debido a que la corriente eléctrica se transporta por medio de iones en solución, la conductividad aumenta cuando se incrementa también la concentración de iones. La concentración iónica junto con el pH es una de las propiedades más importantes a tener en cuenta a la hora de trabajar con disoluciones acuosas. La ósmosis es una propiedad coligativa, se trata de una presión mecánica, es un fenómeno que depende de esa concentración iónica, donde el agua tiende a equilibrar las concentraciones entre zonas en contacto con diferentes concentraciones iónicas.¹⁵⁷ La difusión es un proceso a tener en cuenta debido a que las moléculas de soluto de una disolución tienden a distribuirse homogéneamente en todo el espacio que les es accesible. Esto es importante en la difusión entre membranas, a pesar de que se trata de un proceso que se describe sobre todo en biología con el intercambio que se produce en la membrana celular, en las obras artísticas permite explicar el proceso de intercambio iónico

156 CREMONESI, Paolo, *L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome*, Il Prato, Collana i Talenti, 2001.

157 CREMONESI, Paolo, 2011. op.cit.

cuando una solución entra en contacto con la superficie pictórica que actúa como si se tratase de una membrana permeable al paso de los iones. El tamaño del poro de esa membrana es lo que condiciona el paso de las distintas moléculas de un lado al otro de la membrana.

Las clases de soluciones se clasifican según la conductividad que presentan respecto del objeto artístico. Una solución es hipotónica cuando la conductividad de la disolución es menor que la del objeto húmedo, hipertónica cuando la conductividad de la solución es mayor que la del objeto húmedo, e isotónica cuando conductividad de la solución es igual a la del objeto húmedo.



Figura 28: Ejemplo de conductímetro.

Al colocar sobre la superficie de un objeto artístico (menor concentración de iones) una solución acuosa (mayor concentración de iones), se produce el efecto de la presión osmótica sobre dicha superficie. Cuanto mayor sea la diferencia de concentración entre la superficie y la solución, más elevada será dicha presión. Si esta es demasiado alta, la superficie corre el riesgo de disgregarse. Wolbers indica que las soluciones deben estar en un intervalo entre 4-8 mS/cm para no dañar la pintura.¹⁵⁸ Por tanto, además del pH, también hay que tener en cuenta la conductividad a la hora de abordar la limpieza de una superficie. Los materiales empleados actúan según su naturaleza y características, que deben ser valoradas en cada caso. Las sustancias neutras no generan problemas de conductividad o pH.

En síntesis, para la preparación de soluciones acuosas hay que estudiar las características químicas de las sustancias que formarán la mezcla para poder así, obtener la solución acuosa deseada y ser el restaurador el que controle íntegramente el proceso de limpieza. En capítulos posteriores se explicará la adición de espesantes y gelificantes que modifican la viscosidad del agua, fenómeno de tipo físico que permite retener la humedad en superficie e impedir su penetración en el interior de la red porosa. Esta acción que varía la viscosidad del agua mejora sus propiedades ante ciertos productos o estratos a eliminar.

158 En CREMONESI, Paolo, 2001. op. cit.

2. LOS TENSOACTIVOS.

Los tensoactivos¹⁵⁹ son sustancias que pueden añadirse al agua para aumentar la hidrosolubilidad de ciertos materiales poco o nada solubles en ella. Son sustancias que reducen la tensión superficial de los líquidos con los que entran en contacto. Cuando se añade una pequeña cantidad de este tipo de productos a un líquido, este se dispone en la interfase para minimizar las interacciones de repulsión entre la parte lipófila si el líquido es polar o con la parte hidrófila si el líquido es no polar.

2.1. TENSIÓN SUPERFICIAL.

En todos los estados de la materia, las moléculas interaccionan entre sí. Estas interacciones determinan las propiedades estáticas y dinámicas tanto de los sistemas interfaciales como de su fase interna. Las interfases son fronteras entre diferentes fases o entre sustancias distintas en contacto. Tanto las propiedades físicas como las químicas en este borde o frontera, difieren de aquellas en el interior de la fase. Las superficies o interfases pueden ser de distintos tipos: líquido/gas, líquido/líquido, líquido/sólido, sólido/sólido, sólido/gas y gas/gas.¹⁶⁰

Las moléculas que componen una sustancia líquida están fuertemente unidas entre sí debido a las fuerzas intermoleculares. Estas fuerzas son más fuertes entre moléculas polares que entre moléculas apolares. Pero cuando un líquido se encuentra retenido en un recipiente se producen dos situaciones diferentes entre sus moléculas idénticas. En el interior del líquido las fuerzas atractivas intermoleculares son iguales en todas direcciones puesto que las moléculas están rodeadas por otras moléculas del mismo líquido. Las fuerzas que se ejercen son iguales y en sentidos opuestos, anulándose debido a que son fuerzas isótropas. Por el contrario, en la superficie del líquido, las primeras moléculas en contacto con el aire, no anulan todas sus fuerzas ya que en este caso, no están rodeadas completamente por moléculas del líquido. Como resultado, las fuerzas atractivas intermoleculares en este primer estrato del líquido son anisótropas, ejerciendo una fuerza resultante en dirección al interior del fluido. Esta fuerza resultante se define como tensión superficial.¹⁶¹ Esta tensión superficial es responsable de la mojabilidad de un líquido sobre un sustrato. Para describir este fenómeno se emplea el concepto de ángulo de contacto. Se examina el ángulo de la gota con la superficie sobre la que está depositada dicha gota (Figura 29).

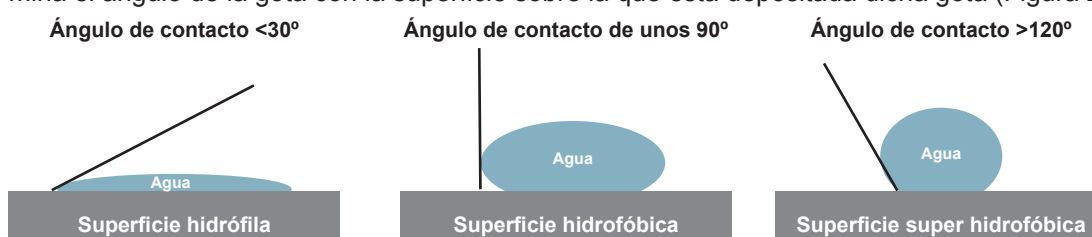


Figura 29: Tensión superficial del agua frente a diferentes sustratos a través de la medición del ángulo de contacto.

Siguiendo con el ejemplo de arriba, las fuerzas resultantes en la superficie serán diferentes a las del interior del líquido. Como resultado, las moléculas de la superficie están en continuo movimiento hacia dentro de forma más rápida que las moléculas del interior que van a ocupar sus puestos (Figura 30). Por lo que se reduce el número de moléculas en la superficie, y por tanto

¹⁵⁹ Según el diccionario de la Real Academia de la Ingeniería son sinónimos de tensoactivo: tensioactivo, surfactante, emulgente y emulsionante. <http://diccionario.raing.es/es/lema/tensoactivo> [Consultado 2 de julio de 2019]

¹⁶⁰ BAGLIONI, Piero; CHELAZZI, David, *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*, RSC Nanoscience & Nanotechnology No. 28, The Royal Society of Chemistry, 2013.

¹⁶¹ CREMONESI, Paolo, *L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome*, Il Prato, Collana i Talenti, 2001.

también disminuye el área de la superficie del líquido. Esa contracción de la superficie continúa hasta que se acomodan en el interior del líquido el mayor número de moléculas posibles. Funcionando como una especie de membrana elástica que comprime el líquido internamente.¹⁶²

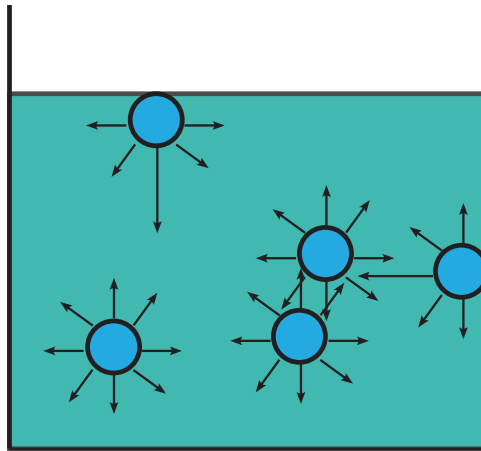


Figura 30: Ilustración que representa un recipiente con agua donde están esquematizadas las fuerzas que se dan en las moléculas de agua. En el interior, todas las fuerzas se equilibran anulándose pero en el límite con otros medios, se produce una fuerza resultante hacia el interior del líquido.

Una característica importante a resaltar del agua es que presenta una tensión superficial alta. Sobre una superficie hidrófoba, genera una gota casi esférica con un escaso poder de mojado (Figura 31), una superficie de contacto reducida, pero con una penetración o difusión vertical muy elevada. Este fenómeno se debe a que la tensión superficial es directamente proporcional al ascenso capilar que determina su explicación física a través de la ley de Jurín.¹⁶³ Por el contrario, un líquido como el alcohol etílico que tiene baja tensión superficial, presenta un elevado poder de mojado y una menor difusión en el interior de la red porosa del sustrato.¹⁶⁴

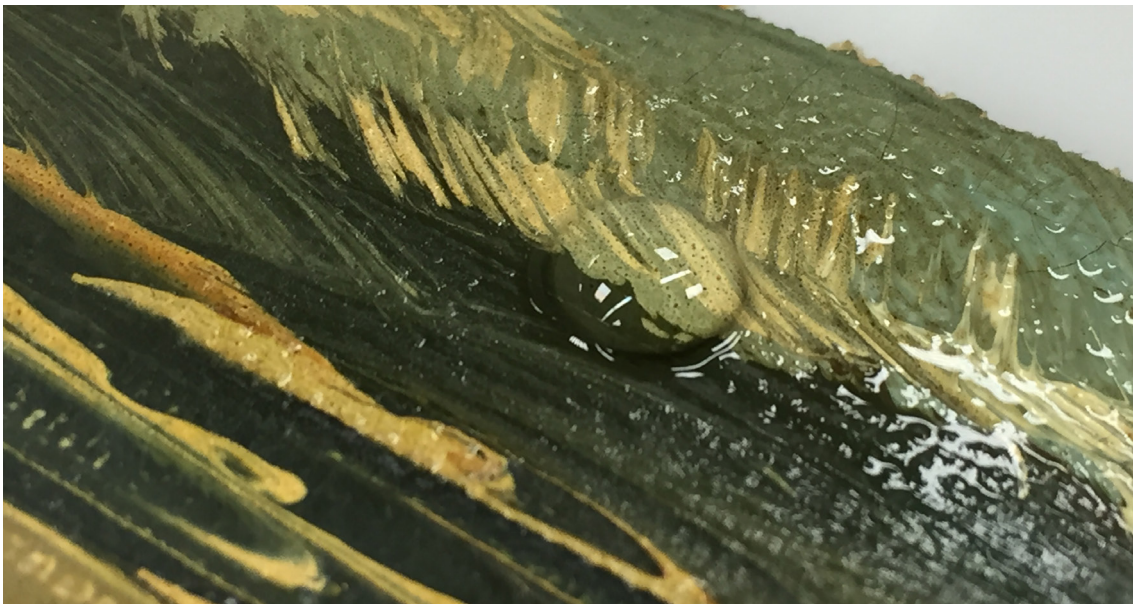


Figura 31: Detalle de una gota de agua sobre una superficie pictórica hidrófoba.

162 BAGLIONI, Piero; CHELAZZI, David, 2013. op.cit

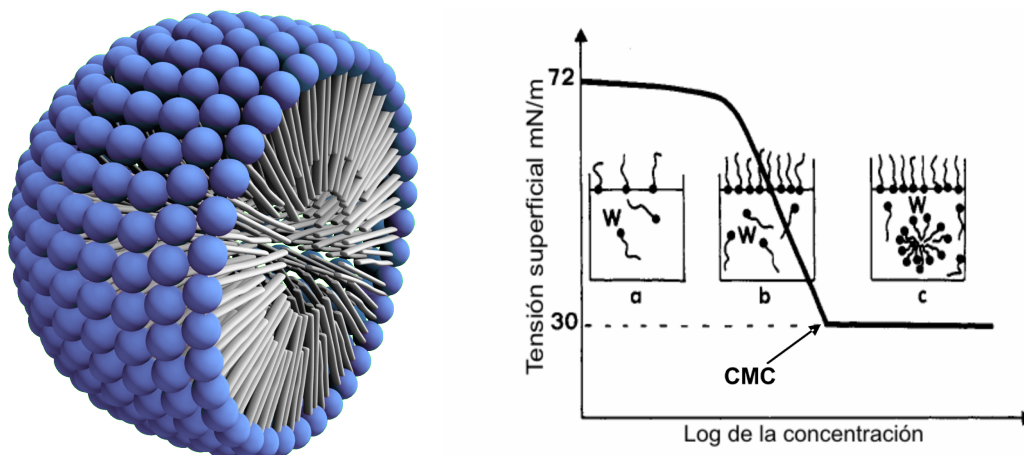
163 Ley de Jurín: La altura a la que se eleva o desciende un líquido en un capilar es directamente proporcional a su tensión superficial y es inversamente proporcional a la densidad del líquido y al radio del tubo.

164 CREMONESI, Paolo, 2001. op.cit.

2.2. MODO DE ACCIÓN DE LOS TENSOACTIVOS.

Tomando el agua y un tensoactivo hidrosoluble como ejemplo, se puede explicar el comportamiento de los tensoactivos. Si se añade en un recipiente con agua una pequeña cantidad de tensoactivo, este se situará en las interfases líquido-aire y sólido-líquido. Para explicar la reducción de la tensión superficial que genera, interesa centrarse en la interfase líquido-aire. Las moléculas del tensoactivo que se posicionan en la interfase expulsan a las moléculas de agua que allí se encontraban, reduciendo por tanto la tensión superficial. Hecho que sucede con la adición de pocas moléculas de tensoactivo.

Un ejemplo claro de este fenómeno es que solo con añadir un 0,01% de Klucel (hidroxipropilcelulosa) en agua, se genera una reducción de su tensión superficial en un 40%.¹⁶⁵ En consecuencia, aumenta su poder de mojabilidad y disminuye su difusión vertical. Incrementando la cantidad de tensoactivo a añadir hasta una cantidad específica que se conoce como concentración micelar crítica (CMC), se produce la asociación espontánea de las moléculas de dicho tensoactivo en agregados micelares. A partir de ese momento, aunque se continúe agregando más cantidad de tensoactivo, las micelas no crecen, se formarán nuevas. Únicamente cuando la cantidad de tensoactivo es diez veces o más superior a su CMC, las micelas aumentan de tamaño y además, sufren un cambio en su forma esférica originaria.



Figuras 32 y 33: Simulación de la forma esférica de una micela (izquierda). Gráfico que muestra la formación de micelas al llegar a la CMC en una relación concentración/ tensión superficial (derecha).¹⁶⁶

Cuando se sobrepasa la CMC del tensoactivo, se manifiesta su propiedad emulsionante, solubilizante y detergente. Esto ocurre porque las micelas, son capaces de atrapar en el interior, sustancias solubilizadas afines con la parte interna de la micela. En el caso de un tensoactivo hidrosoluble en agua, sus micelas serán capaces de englobar en su interior sustancias lipófilas. Esta acción será detergente con la típica suciedad superficial o emulsionante si se trata de un líquido inmiscible en agua. De esta manera, sobre una obra de arte con suciedad o con un estrato lipófilo si se emplea una solución acuosa con un tensoactivo capaz de formar micelas, las moléculas del mismo se situarán orientadas en la interfase agua-sustrato hidrófobo (Figura 35). El proceso se debe a que disminuye la tensión superficial y se generan micelas que engloban en su interior parte del sustrato hidrófobo que queda solubilizado en la fase acuosa. Si se trata de una solución de un disolvente orgánico sobre un estrato polar, el proceso es el mismo, la única diferencia es la orientación de las micelas, llamadas micelas inversas en este caso, puesto que mantienen la parte polar en la zona interna de la micela, quedándose la parte apolar en contacto con el disolvente orgánico.

¹⁶⁵ CREMONESI, Paolo, 2001. op.cit.

¹⁶⁶ J. RAIGER IUSTMAN, Laura; I LÓPEZ, Nancy, Los biosurfactantes y la industria petrolera, *Revista Química Viva*, 2009, No. 3. Disponible en: <http://www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/v8n3/biorremediacion.htm>

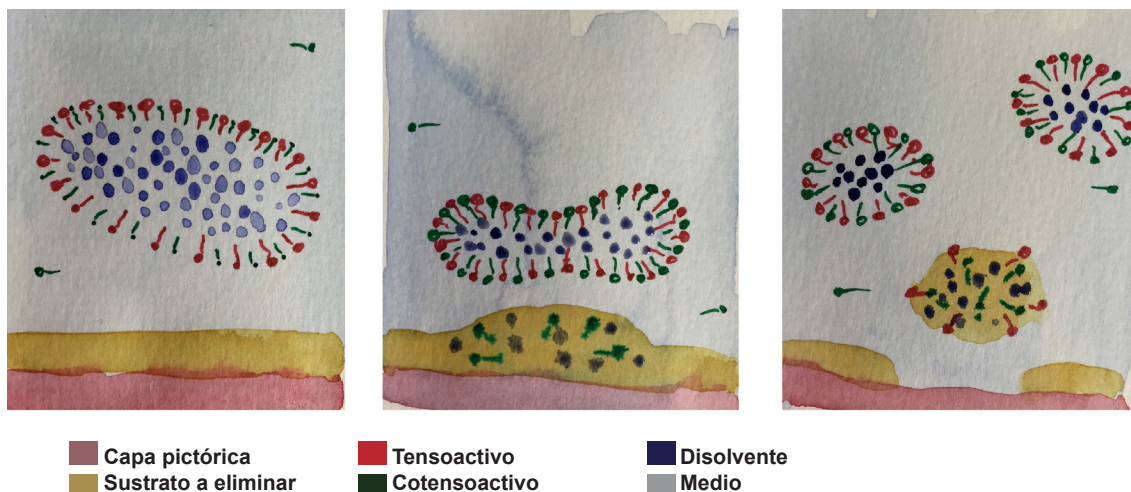


Figura 34: Ilustración que explica la acción de limpieza de las micelas que forman una microemulsión.

Hablar de detergencia es especificar que el sistema de limpieza está formado por un baño líquido que actúa de forma más amplia que cuando se produce una disolución de la suciedad.¹⁶⁷ La acción de limpieza se debe a un agente tensoactivo que altera las propiedades de la superficie entre las interfases del sistema. Se emplea el término detergente para nombrar a los productos de dicho baño que eliminan la suciedad. Pero no debe tomarse el término detergente como sinónimo de tensoactivo. Existen diferentes factores que influyen en el proceso de la detergencia como son:¹⁶⁸

- Las características del estrato original y del que se pretende eliminar.
- El uso de agentes auxiliares o *fillers*.
- El pH de la disolución, la concentración y la fuerza iónica de la disolución.
- El empleo de agentes coadyuvantes o *builders*.
- La estructura de las sustancias empleadas como detergentes.

2.3. SUSTANCIAS ANFIPÁTICAS Y TENSOACTIVOS.

Una sustancia anfipática posee una doble afinidad que desde el punto de vista fisicoquímico es una dualidad apolar-polar. Las moléculas de estas sustancias presentan una estructura como dividida en dos partes, y son consideradas moléculas orgánicas como los ácidos grasos. Presentando un grupo polar (lo que se conoce como cabeza del anfifilo) que contiene heteroátomos como nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre que pueden encontrarse en grupos ácido, alcoholes, sulfato, amina, amida, etc. Y una cadena larga formada por un grupo apolar generalmente hidrocarbonado de tipo alquil o alquilbenceno. En ocasiones pueden contener también átomos de halógeno u oxígeno.

La parte hidrofílica o polar posee afinidad por los disolventes polares como el agua. Por el contrario, el grupo lipofílico apolar, presenta afinidad por los disolventes apolares como los hidrocarburos. La parte apolar de la estructura es una cadena hidrocarbonada lineal, en algunos casos ramificada. Mientras que la parte polar está formada por un grupo polar o iónico (Figura 35).

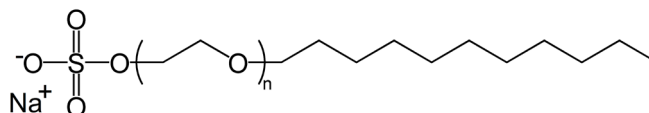


Figura 35: Estructura del dodecilsulfato de sodio que ejemplifica la dualidad polar-apolar.

167 DOMÉNECH CARBÓ, María Teresa; YUSA MARCO, Dolores Julia, *Aspectos fisicoquímicos de la pintura mural y su limpieza*, Universidad Politécnica de Valencia. Servicio de Publicación, 2006. p.139.

168 DOMÉNECH CARBÓ, María Teresa; YUSA MARCO, 2006. op.cit.

Esta doble afinidad que presentan las moléculas anfipáticas provoca que tengan fuerte tendencia a migrar a las interfases para intentar satisfacer ambas interacciones. Así, el grupo polar se encontrará dentro del agua, mientras que su grupo apolar se orientará hacia el disolvente orgánico o hacia la superficie con la fase gaseosa.

Un gran número de este tipo de sustancias pueden modificar además, las interacciones interfaciales y son conocidas como tensoactivos o agentes de superficie. Por esta razón, todos los tensoactivos son productos anfipáticos o anfífilos pero no todos los compuestos de dicha naturaleza son tensoactivos. Un ejemplo de este fenómeno se puede explicar con el alcohol etílico, ya que se trata de un compuesto anfífilo pero sin embargo, no es un tensoactivo porque no presenta actividad interfacial.

Los tensoactivos poseen moléculas equilibradas en cuanto a la afinidad o no por el agua. Están formados por cadenas de ocho o más átomos de carbono, presentando una hidrofobicidad mínima y una polaridad mínima, de manera que tienen una relación hidrofilia/hidrofoba adecuada. Además, este tipo de compuestos, para considerarse tensoactivos deben poder generar agregados micelares. Por lo tanto, un tensoactivo es un compuesto anfipático con actividad interfacial y capacidad de formar agregados supramoleculares.

El término tensoactivo en castellano se refiere a una acción sobre la tensión superficial. No es la traducción exacta del inglés *surfactant*, pues este término se refiere a una sustancia con actividad interfacial o superficial. Pueden emplearse como equivalentes cuando esa actividad interfacial provoque un descenso de la tensión superficial, que en la mayor parte de los casos es lo que sucede. Pero en muchas ocasiones se emplea para denominar todo tipo de compuestos anfífilos, lo que técnicamente sería un error, puesto que hay compuestos con otras propiedades como son los detergentes, jabones, emulsionantes, dispersantes, bactericidas, espumantes, inhibidores de la corrosión, etc.¹⁶⁹

- Humectantes: ponen en contacto un sólido con un líquido.
- Emulgentes: mantienen en equilibrio emulsiones de líquidos inmiscibles entre sí.
- Jabones: sustancias naturales capaces de solubilizar determinados compuestos.
- Detergentes: sustancias sintéticas capaces de solubilizar ciertos compuestos.

2.4. TIPOS DE TENSOACTIVOS.

Los tensoactivos pueden dividirse en dos grandes grupos, los tensoactivos iónicos y los tensoactivos no iónicos. Los tensoactivos iónicos son aquellos cuyo grupo polar puede disociarse en una solución acuosa, mientras que los tensoactivos no iónicos no se disocian. Los tensoactivos iónicos pueden subclasificarse en tensoactivos aniónicos, catiónicos y anfóteros.¹⁷⁰

Los tensoactivos iónicos son aquellos que en solución acuosa se disocian en iones que pueden ser de carga negativa (aniónicos), positiva (catiónicos) o ambas (anfóteros) (Figura 37).

•Tensoactivos aniónicos.

Sus grupos funcionales se ionizan en disolución acuosa generando iones con carga negativa que son causantes de la actividad superficial. Como grupos funcionales contienen sulfatos, sulfuros, sulfonatos de sodio, carboxilatos y fosfatos. Todos ellos contienen átomos de oxígeno en sus moléculas. Forman parte de este grupo los detergentes sintéticos como los alquilbenceno sulfonatos, los jabones como las sales de sodio de ácidos grasos o los agentes espumantes como el lauril sulfato. También pertenecen a este grupo los terpenos derivados de la colofonia (ácido abiético) y esteroides (ácido cólico y ácido deoxicólico). Se trata de tensoactivos alcalinos, por lo que no pueden emplearse en mezclas ácidas, además de inactivarse con iones metálicos diva-

169 FERNÁNDEZ ARTEAGA, Alejandro, *Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química, Granada. 2006.

170 CREMONESI, Paolo, 2001. op.cit.

lentes como el Ca^{2+} o Mg^{2+} que se encuentran en aguas duras y en muchas películas pictóricas. Suelen utilizarse como agentes humectantes o como detergentes. En restauración de obras de arte se han empleado los jabones (Vulpex, Contrad 2000 $\text{pH} > 11$), los *Resin Soap* y *Bile Acid Soap* (específicos para material resinoso), bilis bovina sólida y derivados del coco-colageno.¹⁷¹

•Tensoactivos catiónicos.

Presentan grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa generando cationes responsables de la actividad superficial. El contraión resultante es un anión de tipo halogenuro. Se trata de compuestos de tipo sal de amonio cuaternario. Son tensoactivos ácidos, menos las sales cuaternarias del alquilamonio que son neutras. Entre los productos empleados en restauración destacan las aminas polietoxiladas (Ethomeen), la lecitina y las sales de benzalconio (Neo-Desogen)

•Tensoactivos anfotéricos.

Presentan en la misma molécula carácter aniónico y catiónico. Dependiendo de la condiciones del medio, actúan de una manera u otra. Forman parte de este grupo los fosfolípidos y los aminoácidos. En restauración se emplea la mucina, una glicoproteína combinada con ácido siálico, que se emplea como sustituto artificial de la saliva.

Tensoactivos no iónicos.

No originan iones en disolución acuosa. Poseen grupos funcionales de tipo alcohol, fenol, éter o amida. Siendo la cadena hidrocarbonada un radical alquilo, alquilbenceno o un ácido graso. Presentan poco poder espumante y son tensoactivos con baja concentración micelar crítica, esta característica es una gran ventaja porque pueden emplearse a concentraciones reducidas.

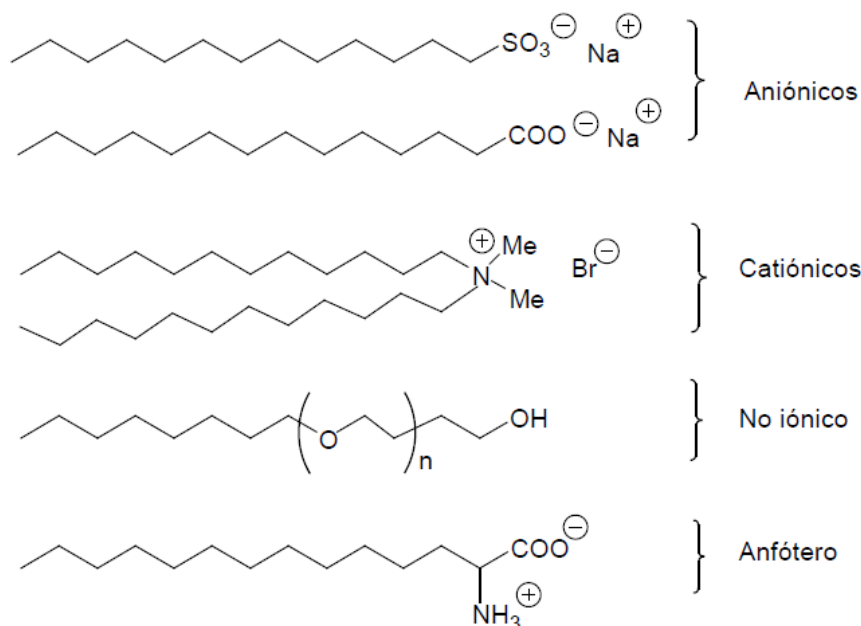


Figura 36: Ejemplos de algunas moléculas tensoactivas.¹⁷²

Tensoactivos poliméricos.

Se forman asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico, en forma de bloques o injertos. No son estrictamente tensoactivos, se emplean como agentes viscosantes. Entre ellos se encuentra la carboximetilcelulosa y el ácido poliacrílico.

Tensoactivos siliconados.

Se generan al introducir en una molécula de tensoactivo, un grupo organo-silicona.

171 CREMONESI, Paolo, 2001. op.cit.

172 Imagen obtenida de <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-10.php>

Tensoactivos fluorados.

Se obtienen por sustitución de los átomos de hidrógeno, por átomos de flúor en la cadena hidrocarbonada.

Tipo	Grupo funcional	Ejemplos
Aniónicos	- S -SO ₄ H -SO ₃ H -COOH	1-decanosulfonato sódico
		LAS(alquilsulfonatos)
		ABS (alkylbenzene sulfonate)
		Sulfato de lauril sódico
		Vulpex
		caprilato sódico
No iónicos	- OH -SH -OEt	Tritón® X-100
		Tween® 20, 40 y 80
		Span® 20, 60 y 80
		Brij® 35, 78 y 99
		Lissapol®
		Contrad® 2000
Catiónicos	-NH ₂ -NR ₂ -NRH -CONH ₂	Quaternium 18®
		Armil®
		Desogen®
		Lecitina
Anfóteros	NH ₂ -R-COOH	CHAPS®
		CHAPSO®

Tabla 3: Algunos ejemplos de los tensoactivos utilizados en restauración.

Los tensoactivos que se emplean en la actualidad proceden en su mayoría de fuentes petroquímicas aunque se están introduciendo en el mercado biotensoactivos producidos por microorganismos como los alquilpoliglucósidos. Este tipo de tensoactivos se caracterizan por ser no tóxicos y biodegradables. Se trata de tensoactivos no iónicos, con propiedades interfaciales y de comportamiento de fase interesantes, además de poseer una concentración micelar crítica (CMC) muy baja.

2.5. PROPIEDADES DE LOS TENSOACTIVOS.

La propiedad principal de los tensoactivos es que tienen actividad interfacial, pero además, pueden formar agregados micelares, formar espuma y aumentar la humectabilidad. Algunas de sus características a destacar serían:¹⁷³

- La formación de espuma se produce cuando se forman burbujas de aire al disminuir la tensión superficial entre el líquido y el aire.
- En presencia de un tensoactivo se pueden formar emulsiones y microemulsiones entre dos líquidos inmiscibles entre sí. Uno de los líquidos al disminuir su tensión superficial, se divide por acción mecánica en partículas de pequeño tamaño. Este sistema es una emulsión termodinámicamente inestable, por lo que tenderá a separarse en las dos fases originales. Si la tensión interfacial es muy baja, pueden generarse una microemulsión con tamaños de gota nanométricos. Estos últimos son sistemas termodinámicamente estables que presen-

173 FERNÁNDEZ ARTEAGA, Alejandro, 2006. op.cit.

tan un aspecto translúcido o transparente.

- La detergencia se produce porque los tensoactivos pueden provocar que las partículas de suciedad no se adhieran al sustrato al modificar las tensiones interfaciales.
- Se pueden formar disoluciones verdaderas o estructuras tipo gel entre sustancias inmiscibles si se añade una cantidad elevada de tensoactivo.
- La transferencia de oxígeno y gas a través de membranas, como sucede por ejemplo, en los pulmones.

2.5.1. Concentración micelar crítica (CMC).

La concentración micelar crítica de un tensoactivo es la concentración mínima a partir de la cual se forman micelas espontáneamente. Se trata de la capacidad de las moléculas de dicho tensoactivo de formar en el interior de la disolución, micelas estabilizadas. La CMC se considera la cantidad mínima necesaria para que se formen estas micelas y con ellas, que se produzca la humectación, la detergencia y la emulsión estable. La unidad de medida es moles/L o milimoles/L. El número de moléculas de tensoactivo que se incluye en cada micela se conoce como número de agregación (N).

Un valor bajo de CMC se considera por debajo de 2 mM, medio entre 2 y 20 mM y alto un valor por encima de 20 mM. Los tensoactivos no iónicos suelen presentar un número bajo de CMC, mientras que los iónicos tienden a tener un valor medio-alto.¹⁷⁴ El sodio dodecil sulfato (tensoactivo aniónico) presenta una CMC de 8,27 mM mientras que el Tween 20 (tensoactivo no iónico) de 0,049 mM.

A partir de una determinada concentración de tensoactivo en una disolución acuosa, la adición de más cantidad de tensoactivo provoca la formación de micelas que ocurre por encima de una determinada temperatura (punto Krafft). La CMC no es un valor exacto, sino un rango de concentración que oscila entre 10^{-2} y 10^{-4} mol/L en función de la molécula. El tamaño de las micelas formadas puede cambiar considerablemente de 2 a 900 nm. Sus dimensiones y geometría dependen de la estructura del tensoactivo, del ambiente fisicoquímico y del tipo de molécula. Las formas que pueden adquirir las micelas son variadas, globular, tipo bastón, disco, etc (Figura 37).

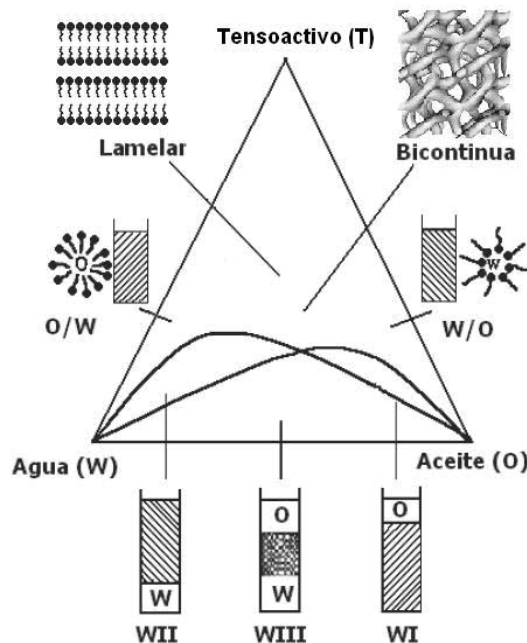


Figura 37: Diagrama que representa las diferentes fases y formaciones que se producen al añadir tensoactivo a una mezcla de sustancias inmiscibles entre sí.¹⁷⁵

174 CREMONESI, Paolo, 2001. op.cit.

175 Imagen obtenida de: <http://www.eumed.net/rev/tlatemoani/03/mlrch> [Consulta 6 de mayo de 2016]

En el interior de las micelas formadas en la disolución queda englobada la suciedad que se desea retirar. Este material que permanece en el interior de estas estructuras es insoluble en la fase continua de la disolución, pero gracias a la adición de tensoactivos, puede ser eliminada. Normalmente para que se produzca la disolución de la suciedad, debe añadirse a la solución una cantidad entre cinco y diez veces superior a la CMC del tensoactivo. Por tanto, para saber que cantidad de tensoactivo hay que añadir a la solución para que se produzca la emulsión o detergencia, hay que conocer la CMC y el peso molecular del tensoactivo.

A modo de ejemplo, se calcula la cantidad de un tensoactivo muy común, el sodio lauril sulfato (SDS, tensoactivo aniónico) que debe añadirse a una disolución de 1L. La CMC del SDS es 8,27 mM (0,00827 moles/litro). El peso molecular de este producto es 288,4. Por lo que $0,00827 \times 288,4 = 2,4$ g/ litro. Esta será la cantidad mínima para que se formen micelas. Si como se ha dicho, deben añadirse entre cinco y diez veces más, la cantidad asciende a un rango entre unos 12 y 24 gramos por cada litro de agua.

2.5.2. Número de balance de hidrofiliya/lipofilia (Nº HBL)

La escala de balance hidrófilo-lipófilo (*Hydrophile/Lipophile Balance*) es una escala empírica continua de solubilidad de los tensoactivos. Oscila entre los valores del uno al cuarenta, quedando agrupados en dos clases, los liposolubles que forman emulsiones W/O y los hidrosolubles que generan emulsiones O/W.¹⁷⁶ La escala va de 0 a 20 para los tensoactivos no iónicos y de 0 a 40 para los tensoactivos iónicos. El cero expresa la máxima liposolubilidad y el veinte y el cuarenta, el máximo carácter hidrófilo. Esta explicación semicuantitativa la propuso Griffin en 1949, verificando que con valores menores a diez de HBL se obtenían emulsiones W/O, mientras que valores mayores a diez formaban emulsiones O/W. Entre los tensoactivos empleados en restauración, el sodio dodecil sulfato presenta un HLB de 40 mientras que el del Tween 20 es de 16,7. Sin embargo, el ácido oleico tiene un HBL de 1 y el Ethomeen C12 de 10.

Nº HLB	Aplicación
1-3	Antiespumante
4-6	Emulgente W/O
7-9	Humectante
8-18	Emulgente O/W
13-15	Detergente
15-20	Solubilizante

Tabla 4: Correspondencia entre el Número HBL y el tipo de uso al que se destina el tensoactivo.

2.5.3. Temperatura de Krafft

El punto Krafft es un valor característico de cada tensoactivo definido gráficamente como el punto de intersección entre las curvas de solubilidad y la CMC en función de la temperatura. Es decir, la solubilidad del tensoactivo alcanza su CMC en un punto que corresponde a la temperatura de Krafft, siendo la temperatura mínima a la que los tensoactivos forman micelas. La temperatura o punto Krafft crece al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada del tensoactivo debido a las fuerzas de Van Der Waals.

2.5.4. Agregación de tensoactivos

El primer estado sin formación de agregados de tensoactivo corresponde con la disolución molecular que se produce en concentraciones muy bajas del tensoactivo en agua. Se genera agregación cuando el tesoactivo alcanza su CMC y comienza la formación de las micelas. Dependiendo del tipo de tensoactivo, de su estructura molecular y de su concentración, las micelas formadas pueden ser de varios tipos. Como se ha mencionado anteriormente, pueden poseer

¹⁷⁶ Caracterización del tipo de emulsión: W/O significa emulsión de agua en aceite y O/W, emulsión de aceite en agua.

forma esférica, de tipo bastón, en forma de hilo, disco, gusano, etc. El aumento de la concentración de tensoactivo puede generar fases de tipo cristal líquido hexagonal, laminar, cúbico e incluso fases vesiculares. Estas formas de agregación influyen en las propiedades macroscópicas de la disolución. El tipo de agregación está en función del parámetro de empaquetamiento del tensoactivo y de su concentración.

2.5.5. Parámetro de empaquetamiento (N)¹⁷⁷

El valor del parámetro de empaquetamiento señala el tipo de estructura a la que tiende a agregarse el tensoactivo. Esta definido como la relación del volumen de la cadena hidrofóbica dividido por el producto del área de su cabeza polar por la longitud de la cadena hidrocarbonada.

- $N \sim 0,33$. Forma de cono, tiende a formar micelas esféricas
- N entre 0,33 y 0,5. Forma de cono truncado, forma micelas cilíndricas.
- $N \sim 1$. Forma de cilindro. Tiende a formar una bicapa.
- N entre 0,5 y 1. Forma de disco y de vesícula.
- $N > 1$. Forma de cono truncado. Genera estructuras inversas.

2.6. JABONES DISEÑADOS ESPECÍFICAMENTE PARA LA RESTAURACIÓN DE OBRAS DE ARTE.

2.6.1. *Resin Soap* y *Bile Acid Soap* de Richard Wolbers

Los jabones de resina son formulaciones complejas generadas por gran cantidad de componentes, con el fin de retirar selectivamente un depósito concreto sin afectar a la película pictórica. Fueron diseñados por Richard Wolbers en los años 80 para eliminar la capa de barniz sin dañar los estratos pictóricos. Se trata de tensoactivos aniónicos moderadamente alcalinos creados para limpiar capas de barniz de resinas naturales.

Wolbers diseñó los llamados *Resin Soap ABA-TEA* y la *Bile Acid Soap DCA-TEA*. Este tipo de productos siguen el principio de *similia a similibus solvuntur* es decir, *símil disuelve símil*. Estos *Resin Soap* son jabones y por tanto, presentan sus características, ser emulsionante, su capacidad detergente y de mojado. Pero además, muestran como característica debido a su estructura química, afinidad estructural con el estrato que deben solubilizar. El ABA es el ácido abiético con estructura terpénica, componente principal de la colofonia natural y el DCA es el ácido deoxicólico un esteroide, compuesto de la bilis humana. Debido al grupo carboxílico que forma la molécula son de tipo ácido, pero pueden ser salificados añadiendo una base. Esta sal formada es hidrosoluble y se disocia en agua generando un anión que presenta propiedades tensoactivas. Por tanto, los dos tipos de molécula en su forma ionizada se comportan como tensoactivos aniónicos. La base que puede emplearse para formar la sal puede ser orgánica o inorgánica, pero según la formulación original de Wolbers, se salifican con trietanolamina (TEA), una base orgánica que genera como sal el trietanolamonio ABA-TEA.¹⁷⁸ Del mismo modo, el DCA se salifica con TEA y forma trietanolamonio deoxicolato DCA-TEA. Se trata de productos diseñados para eliminar estratos de resinas naturales.

177 FERNÁNDEZ ARTEAGA, Alejandro, 2006. op.cit.

178 Paolo Cremonesi señala que pueden emplearse otras bases como la monoetanolamina, dietanolamina, hidróxido de amonio e hidróxido de sodio. Pero que la trietanolamina es desde el punto de vista de la solubilización de la sal con un pH contenido, no cáustico y no tóxico la que mejores características presenta. CREMONESI, Paolo, 2001. op.cit.

2.6.2. Los *Resin Soaps* Ingleses

En la National Gallery de Londres Raymon White obtuvo otros dos jabones a partir de hidrocarburos aromáticos policíclicos. El ácido antracén-9-carboxílico, A9C y el ácido 9-fluorenon-4-carboxílico, 9-FOC. Estas sustancias presentan afinidad con las moléculas de las resinas oxidadas gracias a su interacción estructural e indican que actúan de manera más eficaz que el ABA y DCA. Pero los hidrocarburos aromáticos policíclicos son productos de elevada toxicidad, siendo algunos de ellos cancerígenos. No se ha demostrado esta toxicidad potencial en los compuestos aquí señalados, pero no se trata de una alternativa no tóxica a los métodos tradicionales, como sí pueden considerarse los *Resin Soap* de Richard Wolbers.¹⁷⁹

179 CREMONESI, Paolo, 2001. op.cit.

3. EMULSIONES.

3.1. LOS SISTEMAS DISPERSOS.

Un sistema disperso o dispersión es un sistema formado por dos o más fases, una de las cuales está subdividida en partículas dispersas (fase dispersa) en el seno de la otra sustancia (fase continua)

Fase continua	Fase dispersa	Sistema disperso	Ejemplos
Gas	Líquido	Niebla o aerosol líquido	Sprays
	Sólido	Humo o aerosol sólido	Polvo
Líquido	Gas	Espuma	Espuma jabonosa
	Líquido inmiscible	Emulsión	Leche, mayonesa
	Sólido	Suspensión/dispersión/pasta/sol/gel	Pasta de dientes
Sólido	Gas	Espuma sólida	Poliestireno expandido
	Líquido	Emulsión sólida	Perla, ópalo
	Sólido	Dispersión/suspensión sólida	Pigmentos

Tabla 5: Tipos de sistemas dispersos con algunos ejemplos cotidianos.¹⁸⁰

3.1.1. Características de los sistemas dispersos.

- El tamaño de partícula de la fase dispersa es del orden de 10^{-2} cm. Además no suele ser uniforme, determinando el grado de dispersión de tipo: grosero, coloidal o de alta dispersión.
- Presentan inestabilidad termodinámica, debido a que para su formación se necesita aplicar energía, aumentando la Energía Libre Interfacial respecto de la del sistema por separado. Esto provoca que su separación en fases sea espontánea.
- La presencia de sustancias tensoactivas en estos sistemas disminuye la tensión interfacial y con ello la Energía Libre Interfacial, dotándolos en consecuencia, de mayor estabilidad termodinámica. Si la presencia de los tensoactivos en características y cantidad, es la adecuada, pueden dar lugar la formación microemulsiones que son sistemas termodinámicamente estables.

3.2. CARACTERÍSTICAS DE LAS EMULSIONES.

Una emulsión es un sistema disperso formado por la mezcla de dos o más fases líquidas inmiscibles entre sí, de modo que uno de los fluidos se halla distribuido de forma discontinua (fase dispersa) en el seno del otro fluido, cuyo comportamiento es de fase continua.

Las propiedades que presentan las emulsiones dependen del tamaño de gota de la fase dispersa y de su distribución en la fase continua. El intervalo de tamaños de gota está comprendido entre los 10 nm y los 1000 μ m. Las emulsiones propiamente dichas o macroemulsiones se encuentran en un tamaño de gota que oscila entre 1 y 100 μ m, las nanoemulsiones entre 20 y 500 nm, mientras que las microemulsiones presentan un tamaño inferior a 100 nm.

Las emulsiones son por tanto, sistemas termodinámicamente inestables, formados por mezclas

180 FERNÁNDEZ ARTEAGA, Alejandro, 2006. op.cit.p.43.

multicomponentes. Además de los fluidos inmiscibles, hay presentes aditivos como los agentes emulsionantes, que suelen ser tensoactivos o cotensoactivos. Estos disminuyen la energía superficial en la interfase de las gotas formadas. Se trata de sistemas meta-estables, pues presentan cierta estabilidad cinética pero tienden a separarse en fases y a no mezclarse espontáneamente. La leche es un ejemplo cotidiano de emulsión, en este caso, se trata de una emulsión de tipo aceite en agua (O/W).

Propiedades	Emulsiones		Microemulsiones
	nano-emulsión	macro-emulsión	
Aspecto	Translúcida	Opaca	Transparente
Tamaño de gota	20-200 nm	> 1µm	< 0,1µm
Formación	Homogenización, aporte de energía		Espontánea
Estabilidad	Cinética		Termodinámica
Concentración de tensoactivo	Baja		Alta
Tamaño micelar	Superior a 300 nm		Inferior a 100 nm
Orden de adición de los componentes	Clave		Indiferente

Tabla 6: Propiedades de las emulsiones y microemulsiones.

Las emulsiones son sistemas muy útiles en el ámbito de la conservación y restauración de bienes culturales y su empleo es muy frecuente, debido a sus propiedades, su gran versatilidad y a su fácil preparación.¹⁸¹

3.3. TIPOS DE EMULSIONES.

Las emulsiones pueden considerarse grasas o magras, es decir, una emulsión grasa (W/O) es aquella cuya fase continua es apolar. Por el contrario, una emulsión magra (O/W) es una emulsión compuesta por una fase continua polar. El tensoactivo que se añade a cada tipo de emulsión debe ser soluble en las fases continuas respectivas. La ventaja principal de las emulsiones es que permiten limpiar con agua superficies sensibles a ella o limpiar con disolventes apolares estratos sensibles a estos sin dañar la capa pictórica. Un ejemplo de este tipo de productos, es la emulsión cerosa esteárica (*Pappina Fiorentina*), se trata de una dispersión de cera emulsionada en agua, con esterato de amonio como tensoactivo. La emulsión por excelencia que se utiliza continuamente sobre todo sobre superficies de lámina metálica de oro, es la llamada "emulsión grasa". Su composición consiste en un disolvente de tipo hidrocarburo, normalmente *white spirit* o ligroina, un tensoactivo y agua.

3.4. LA REGLA DE BANCROFT.

La regla de Bancroft es una regla empírica que establece que el líquido en el cual es mayor la solubilidad del tensoactivo, será el que actúe como fase continua de la emulsión. De manera que

181 "Preparing emulsions is usually a 'by-hand' endeavour within the conservation field; most emulsions used in conservation cleaning are prepared at the bench, with little or no specialized equipment and a minimum of constituents. The goal is to produce stable and predictable emulsions that are useful in day-to-day practice, with well-defined ingredients, and with associative properties that are consistent with cleaning fine art surfaces (non-reactive, non-toxic, easily cleared, etc.)

Emulsification is essentially the net effect of two competing processes: the dispersion of droplets of one immiscible phase or liquid into another and the coalescence of the separated materials back into their separate bulk phases again. Coalescence generally tends to predominate over dispersion in the end (largely because of free energy differences between dispersed and coalesced materials). To create the most stable emulsions, the forces that tend to coalesce or collapse the emulsions must be countered." En: HILL STONER, Joyce; RUSHFIELD, Rebecca, *Conservation of easel paintings*, Routledge Ed., 2012.. p.519

la estructura de una emulsión depende en gran parte de la naturaleza del tensoactivo. Esta regla lo que muestra es que la estabilidad y creación de las emulsiones está estrechamente ligada a la elección del emulsionante.

3.5. LA TEMPERATURA DE INVERSIÓN DE FASE O PUNTO PIT.

El tipo de emulsión (W/O y O/W) viene indicado por el número HLB del tensoactivo, que a su vez, está relacionado con su solubilidad de acuerdo con la Regla de Bancroft. Por otro lado, la solubilidad de los tensoactivos depende de la temperatura, es por ello que los tensoactivos no iónicos, disminuyen su solubilidad al aumentar la temperatura hasta que se llega a la separación de fases. La temperatura de enturbiamiento es la temperatura a la que se produce la separación de las fases de una emulsión. Debido a esto, muchos tensoactivos solubles a baja temperatura en agua, al aumentar la temperatura dejan de ser solubles y debido a esto, pueden estabilizar emulsiones W/O. Por tanto, la Temperatura de Inversión de Fase o punto PIT (*Phase Inversion Temperature*) es la temperatura a la que una emulsión O/W se convierte en una emulsión W/O.

4. MICROEMULSIONES.

En 1959 el premio Nobel Richard P. Feynman en una conferencia titulada *There's Plenty Room at the Bottom* introdujo el concepto de nanotecnología. Los nanomateriales son sustancias que presentan componentes estructurales con al menos una de las dimensiones en el intervalo de 1 a 100 nm.¹⁸² La nanotecnología se centra en el estudio del fenómeno y la manipulación del material a nivel atómico y molecular.

Una microemulsión es una dispersión isotrópica, microestructurada y estable termodinámicamente entre dos líquidos inmiscibles entre sí, y que son estabilizados por una película interfacial de agentes de superficie o tensoactivos. Por tanto, no entran dentro de esta definición las disoluciones micelares y los cristales líquidos que a pesar de poseer microestructura, presentan anisotropía. Para generar microemulsiones, la tensión interfacial disminuye hasta casi cero, de forma que el sistema emulsiona espontáneamente, debido a este hecho se produce un tamaño de micelas homogéneo y muy pequeño.¹⁸³ Son sistemas dispersos termodinámicamente estables, es decir, a pesar del paso del tiempo no se separan en sus fases. Los padres de las microemulsiones las definen como sistemas dispersos en estado líquido donde conviven agua, aceite y anfífilos que generan mezclas de agregados termodinámicamente estables cuyas características ópticas son isotrópicas.^{184,185,186}

Las disoluciones micelares son disoluciones de tensoactivo en concentraciones superiores a su concentración micelar crítica (CMC). Pueden incluir en su composición un cotensoactivo que se absorbe en la interfase de la micela y que junto al tensoactivo, juega un papel muy importante durante el proceso de limpieza. Las microemulsiones a diferencia de las soluciones micelares presentan un segundo líquido, fase dispersa, insoluble en agua. La fase dispersa forma micro-

182 L'impiego di nanotecnologie e nanomateriali per il recupero e la conservazione dei beni culturali. Consorzio interuniversitario nazionale per la scienza e tecnologia dei materiali. L. R. 26/2005 ART. 21 - Progetto NANOCOAT Disponible en: <http://www.agemont.it/studidef/beni%20culturali.pdf>.

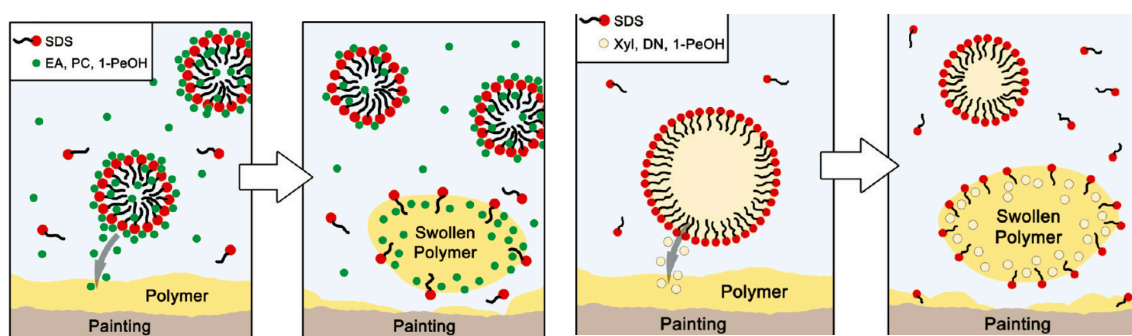
183 MUÑOZ HERNÁNDEZ, Marta; OCHOA GÓMEZ, José Ramón; FERNÁNDEZ SÁNCHEZ, Concepción, "Formación de microemulsiones inversas de acrilamida", *Tecnología@ y Desarrollo, Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente*, SEPARATA, vol. III, Universidad Alfonso X el Sabio, 2005

184 DANIELSSON, Ingvar; LINDMAN, Björn, The definition of microemulsion, *Colloids and Surfaces*, Volume 3, Issue 4, December 1981, Pages 391-392

185 MITCHELL, D. John; NINHAM, Barry W., Micelles, vesicles and microemulsions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1981, 77, 601-629

186 BAGLIONI, Michele [et. al] Smart ..2012, op.cit.

tas en la fase continua que son estabilizadas por el tensoactivo que se encuentra en la interfase entre las microgotas y el disolvente. Ambas microestructuras son transparentes ópticamente y estables termodinámicamente.¹⁸⁷



Figuras 38: Ilustración que refleja las diferencias de limpieza de un sustrato con una solución micelar (izquierda) y de la limpieza de un sustrato con una microemulsión (derecha).¹⁸⁸

Los sistemas nanométricos presentan una serie de ventajas frente a los sistemas tradicionales:

- Alta compatibilidad fisicoquímica con el material constituyente de la obra de arte. Esto hace que se minimice o se evite la alteración de las propiedades fisicoquímicas originales. Un claro ejemplo de ello es el uso de consolidantes nanométricos.
- Son no tóxicos o muestran una toxicidad reducida respecto a los materiales tradicionales.
- Permite un mejor control de los tratamientos de restauración.

A modo de ejemplo y porque se trata de un ámbito de referencia, en la industria cosmética las microemulsiones presentan un tamaño de partícula de unos 100 nm y las formulaciones de estos sistemas se componen entre un 5 y un 20% en peso de tensoactivos no iónicos, de un 3 a un 15% w/w de cotensoactivo y entre un 1 y un 8% de disolvente (hexadecano y sus isómeros, dodecano y sus isómeros)¹⁸⁹

4.1. CLASIFICACIÓN MICROEMULSIONES

Las microemulsiones pueden dividirse en:

- **Microemulsiones directas:** se trata de microemulsiones de aceite en agua O/W con estructura globular formada por gotas de aceite dispersas en el agua. El tensoactivo orienta la parte polar hacia el exterior de la micela en contacto con el agua (Figura 39 A).
- **Microemulsiones inversas:** son microemulsiones de agua en aceite W/O con estructura globular formada por gotas de agua dispersas en el aceite. En este caso, el tensoactivo orienta la parte polar hacia el interior de la micela donde se encuentra retenida el agua (Figura 39 B).

Según el sistema Winsor pueden clasificarse en tres grupos:

- **Tipo I:** Microemulsiones O/W en equilibrio con una fase orgánica.
- **Tipo II:** Microemulsione W/O en equilibrio con una fase acuosa.
- **Tipo III:** Una fase media de microemulsión en equilibrio simultáneo con una fase acuosa y una fase orgánica. La fase media se trata de una zona de inversión.

187 CARRETTI, Emiliano [et al.] Microemulsions and Micellar Solutions for Cleaning Wall Painting Surfaces, *Studies in Conservation*, vol.50, pp.128-136, 2005

188 Imagen obtenida de: GIORGI, Rodorico [et. al] New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles, *Accounts Of Chemical Research*, 2010, vol. 43, nº 6, pp.695-704. p.700.

189 Información extraída de: <https://patentados.com/2011/microemulsion-cosmetica> [Consultado el 26/04/2018 a las 11:10]

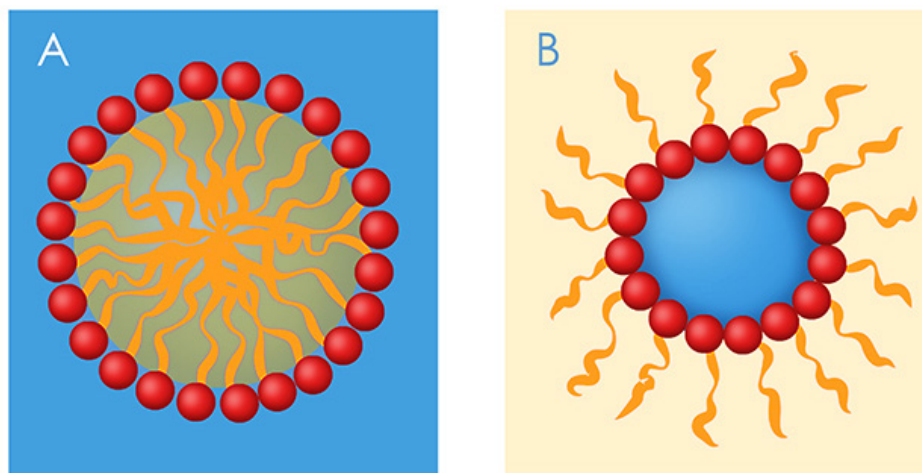


Figura 39: A) Micela formada en disolución acuosa. Los grupos polares del tensoactivo (rojos) están en la superficie en contacto con la fase acuosa y las partes hidrocarbonadas (naranja), se encuentran en el interior de la micela. B) Micela inversa formada en un solvente orgánico apolar. Los grupos polares del tensoactivo se orientan en el interior acuoso, mientras que sus cadenas hidrofóbicas están en contacto con el disolvente apolar.¹⁹⁰

4.2. CONCEPTO DE DIFERENCIA HIDROFÍLICA-LIPOFÍLICA (HLD).

Este concepto toma su nombre del inglés *Hydrophilic Lipophilic Deviation* (HLD). Representa un concepto global que incluye todas las contribuciones fisicoquímicas. Se trata de una expresión numérica sin dimensión que permite hacer cálculos y predecir las compensaciones entre los efectos de las diferentes variables.¹⁹¹

4.3. CARACTERÍSTICAS DE LAS MICROEMULSIONES.

- Son sistemas dispersos pseudoternarios transparentes y estables termodinámicamente.
- Están constituidas por dos líquidos inmiscibles, cantidades apropiadas de tensoactivo y/o un cotensoactivo. Estos últimos, suelen ser alcoholes de cadena corta.
- La fase dispersa presenta tamaños menores a 0,1 μm .

Las microemulsiones son espontáneas porque tienen una energía libre de formación negativa.

$$\Delta G = \gamma_{IE} \Delta A - T \Delta S \quad ^{192}$$

Aunque el tamaño de partícula se reduce, el área de superficie por unidad de volumen aumenta. Esto genera que la reactividad del material mejore puesto que se produce más actividad superficial disponible para que se den las reacciones y transformaciones. Es decir, la interfase entre las partículas y el medio externo es más extensa, si la misma cantidad de materia se divide en partículas más pequeñas.¹⁹³ La reducción del tamaño de partícula favorece la penetración de dichas partículas en los poros de las superficies como las pinturas murales. En este caso, la consolidación con nanopartículas es más efectiva debido al tamaño reducido de las partículas.

¹⁹⁰ Imagen obtenida de: <http://www.revista.unam.mx/vol.16/num1/art04/>

¹⁹¹ Ampliar información en SALAGER, Jean-Louis *Formulación de Microemulsiones por el Método del HLD*, Traducido de: *Techniques de l'Ingénieur*, Vol. Génie des Procédés, artículo J2 157, 1-20, 2001.

¹⁹² Donde T = Temperatura, ΔG = energía libre de Gibbs, $\gamma_{IE} \Delta A$ = energía interfacial, ΔS = entropía.

¹⁹³ BAGLIONI, Piero; CHELAZZI, David; GIORGI, Rodorico, *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage*. A compendium of materials and techniques, *Springer Science + Business Media*, 2015.

4.4. COTENSOACTIVOS.

Los cotensoactivos son alcoholes de cadena corta como el isopropanol, butanol o pentanol que se intercalan en la micela del tensoactivo produciendo un desorden suficiente para que la micela se hinche. Su papel principal es aumentar la fluidez interfacial penetrando en la película tensoactiva y generando una película desordenada completando los espacios huecos entre las moléculas del tensoactivo.¹⁹⁴

4.5. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE MICROEMULSIONES.

La bibliografía nombra dos métodos generales para la formación de microemulsiones:

- **1º Método:** se mezcla primero la fase oleosa y los tensoactivos, posteriormente se va adicionando el agua a una temperatura y agitación constantes.
- **2º Método de inversión de fases:** primero se mezcla el 100% del tensoactivo con la fase oleosa y se va adicionando a la mezcla pequeñas cantidades de agua, pasando de una dispersión transparente W/O a una O/W.

El enfoque de las diversas cuestiones planteadas como cuál es la condición final que se persigue tras una operación de limpieza, o la búsqueda de la *green chemistry* rehusando el empleo de disolventes tóxicos, es esencial para conseguir avanzar y progresar en este ámbito de estudio. El uso de enzimas como agentes de limpieza, es un claro ejemplo, porque son biodegradables, renovables, y su acción es específica. Por otro lado, también lo es, la incorporación de productos a los sistemas de limpieza para que sean capaces de realizar más de una acción, puesto que reducen la cantidad de materiales empleados y con ello, futuras interacciones. Un ejemplo claro de este último tipo de productos sería el uso de la goma xantana o xantano, que como se explicará un poco más adelante, es renovable, no tóxica y barata. Permite obtener geles acuosos estables, pero además, puede generar emulsiones estables del tipo O/W. Su gran ventaja es su capacidad emulsionante sin necesidad de incorporar tensoactivos a las mezclas ya que es '*self-emulsifier*'.¹⁹⁵ Esto permite crear sistemas reduciendo el número de componentes y por ende, sus posibles residuos.

194 Patente: Constantinides, *Panayiotis Pericleous, Microemulsiones del tipo agua en aceite*, Smithkline Beecham Corporation P.O. Box 7929, One Franklin Plaza Philadelphia, Pennsylvania 19101, US. 1996.

195 Íbidem.

5. USO DE SOLUCIONES MICELARES, MICROEMULSIONES Y SISTEMAS COMPLEJOS EN LA RESTAURACIÓN Y CONSERVACIÓN DE BIENES CULTURALES.

La primera aplicación de una microemulsión en el ámbito de la conservación y restauración de bienes culturales fue realizada por Enzo Ferroni y Piero Baglioni a finales de los años ochenta en los frescos de la Capilla Brancacci, Florencia (Figura 40). Estas pinturas presentaban gran cantidad de gotas de cera provenientes del uso litúrgico de las velas. Como ya se ha explicado anteriormente, la cera es un material hidrofóbico, mientras que la superficie de la pintura al fresco es hidrofílica. Por ello, los investigadores buscaban un sistema acuoso capaz de disolver la cera sin que esta se quedase en la matriz porosa de la pintura. Según afirman Ferroni y Baglioni, la publicación en 1982 de Pierre Gilles de Gennes y Cristiane Taupin a cerca de la curvatura interfacial de las microemulsiones, inspiró la creación de la primera microemulsión O/W específicamente diseñada para la limpieza de obras de arte. Esta microemulsión, estaba compuesta por nanogotas de dodecano estabilizadas en una solución acuosa de sodio dodecilsulfato (tensoactivo) y 1-pentanol (cotensoactivo).¹⁹⁶



Figura 40: Imagen de la Capilla Brancacci tras su restauración.¹⁹⁷

La disolución de la cera se produce gracias a las micelas que contienen en su interior el dodecano y a la vez, impiden que este penetre en el interior de la red porosa del muro por acción de la difusión. Excluyeron los disolventes directos o a través de materiales absorbentes porque no eliminan por completo la cera del estrato poroso. Observaron la posibilidad de emplear sistemas de dimensiones coloidales con sustancias anfífilas, que disueltas en una concentración ade-

¹⁹⁶ ZORZI, Renzo [et. al], *La Cappella Brancacci. La scienza per Masaccio, Masolino e Filippino Lippi*, Quaderni del restauro 10, Olivetti, Milano, 1992

¹⁹⁷ Imagen obtenida de: http://sesgo.org/index.php?option=com_content&view=article&id=435:la-capilla-brancacci&catid=54:articulos&Itemid=105 [Consultado el 6 febrero de 2019]

cuada, son capaces de solubilizar diversas sustancias.¹⁹⁸ Este sistema es de tipo cuaternario y se trata de una disolución de sodio dodecilsulfato en agua destilada, a la que se añade pentanol muy poco a poco y posteriormente, se agregan pequeñas gotas de dodecano.



Figura 41: Detalle de las pinturas de la Capilla Brancacci donde fue aplicada la microemulsión de dodecano.¹⁹⁹

La metodología de aplicación seguida consistió en (Figuras 42 y 43):

- Fase 1: Empaco de pulpa de celulosa impregnado de agua para saturar de humedad la zona a limpiar.
- Fase 2: Empaco de pulpa de celulosa saturado con la microemulsión descrita.
- Fase 3: Se coloca una capa de material que impida la evaporación de los componentes volátiles del sistema (film de polietileno).

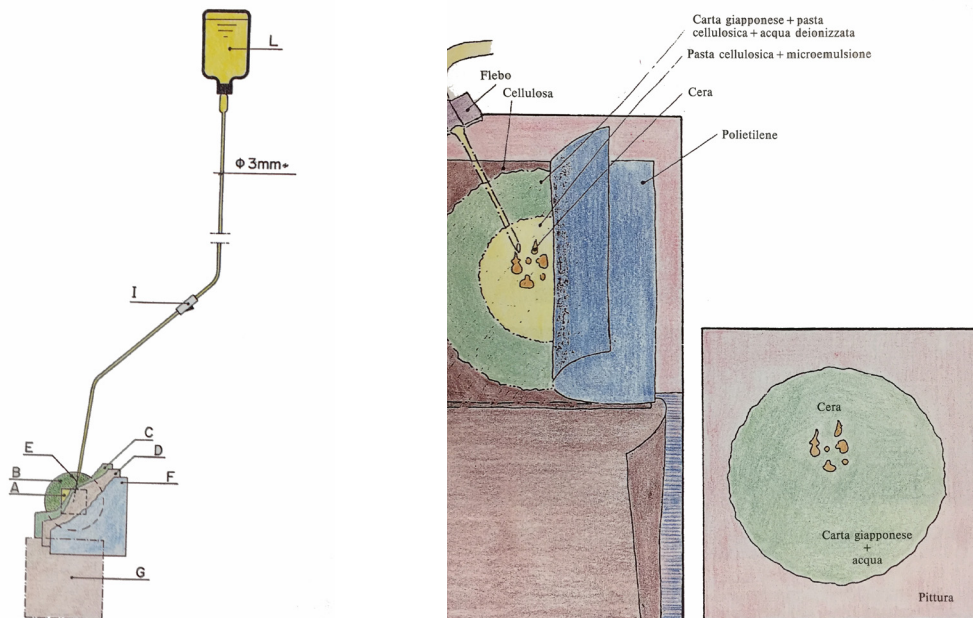


Figura 42 y 43: Ilustraciones que explican el modelo de aplicación de la microemulsión.²⁰⁰

198 ZORZI, Renzo [et. al], 1992. op.cit.

199 Imagen obtenida de: Íbidem

200 Imágenes obtenidas de Íbidem .p.170 y 169 respectivamente.



Figura 44: Fotografía que muestra la aplicación a través de gotero de la microemulsión de dodecano.²⁰¹

Según sus autores, las ventajas que ofrecen este tipo de sistemas nanoestructurados frente a los disolventes orgánicos tradicionales, puede resumirse en tres puntos:²⁰²

- Se elimina la redistribución del material solubilizado en la matriz porosa de la pintura porque la fase acuosa continua forma una barrera hidrofílica que impide que el polímero penetre en la estructura porosa. La disolución del polímero se produce dentro de las micelas o en la interfase con la fase acuosa.
- Son termodinámicamente estables en un amplio rango de condiciones atmosféricas, lo que permite operar con ellas en diferentes condiciones ambientales, aspecto muy importante en obras restauradas *in situ*.
- Se reduce drásticamente el uso de disolventes orgánicos a menos de un 15% en peso del total de la mezcla, por lo que el impacto ambiental disminuye con respecto a los métodos tradicionales.

201 Imágen obtenida de ZORZI, Renzo [et. al], 1992. op.cit.p.171.

202 CARRETTI, Emiliano [et al.] 2005. op. cit.

5.1. USO DE NANOTECNOLOGÍA EN EL ÁMBITO DE LA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE TODO TIPO DE BIENES CULTURALES

En el ámbito de la conservación y restauración, las microemulsiones no solo se han empleado en el proceso de limpieza. En el año 2000 Rodorico Giorgi, Luigi Dei y Piero Baglioni publican en *Studies in Conservation* un nuevo método de consolidación de pinturas murales empleando dispersiones de cal en alcohol.²⁰³ Pre-consolidan las pinturas de Andrea da Firenze en la *Cappellone degli Spagnoli* en el Claustro Verde de Santa Maria Novella, Florencia. El procedimiento que siguieron consistió en aplicar dicha dispersión tres o cuatro veces a través de papel japonés.

Estos mismos autores estudiaron la síntesis y caracterización de partículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que obtienen mezclando volúmenes iguales de NaOH y CaCl_2 en rangos de temperatura de 60 a 90 °C. Aplicaron dispersiones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 1-propanol para consolidar las pinturas murales de *Santi di Tito* en la Catedral de Florencia.²⁰⁴ En 2006 publicaron el uso de una dispersión de nanopartículas de hidróxido de calcio en propan-2-ol aplicada a pincel hasta saturación a través de papel Japonés sobre los frescos de la Iglesia de San Zeno en Verona, Italia.²⁰⁵ En la Antigua Ciudad Maya de Calakmul en Yucatan, Méjico, también utilizaron dispersiones de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para consolidar y fijar el color de las pinturas murales.²⁰⁶

En 2002 la revista *Langmuir* publica un artículo sobre el uso de la nanotecnología aplicada a la desacidificación de lienzo y papel. El pH ácido provoca la depolimerización de las fibras de celulosa siendo este, un proceso autocatalítico. Estudian el empleo de nano y micropartículas de hidróxido de calcio dispersas en alcohol, (según las pruebas el que mejores resultados ofrecía era el propan-2-ol) que después reacciona con el dióxido de carbono (CO_2) del aire, formando en el interior de las fibras CaCO_3 . Probaron este método en papeles ácidos y amarillentos de los siglos XIV, XVII, XIX y XX.²⁰⁷ Posteriormente en 2014, experimentaron con nuevas formulaciones de nanopartículas de hidróxido de calcio para procesos de desacidificación.²⁰⁸ De estos estudios se deduce que las nanopartículas de hidróxido de calcio y magnesio dispersas en propanol, son adecuadas para la deacidificación de papel, lienzo y madera, además de usarse en la consolidación de matrices carbonáticas.²⁰⁹ Productos comerciales como Nanorestore® o CaLoSiL® con tamaños de partícula de entre 50 y 250 nm se han utilizado para consolidar obras como las pinturas murales de All Saint's Church.²¹⁰ En las excavaciones de *Herculaneum* en Ercolano, usaron CaLoSiL® para la consolidación de unos frescos romanos.²¹¹

En 2005 otro artículo habla de la deacidificación con nanopartículas de hidróxido de calcio para el tratamiento de la madera de un barco *Swedish warship Vasa* del siglo XVII. Este barco permaneció bajo las aguas del puerto de Estocolmo durante 333 años. A partir de 1961 y durante un periodo de diecisiete años, fue tratado con polietilenglicol (PEG). Se produjo un incremento de su acidez con la formación dentro de la estructura de la madera de ácido sulfúrico. La presencia del sulfuro se explica por la acción metabólica de una bacteria presente en las aguas donde se hallaba. Debido a los problemas causados por el PEG, tuvieron que eliminarlo de la estructura y

203 GIORGI, Rodorico; DEI, Luigi; BAGLIONI, Piero, A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol, *Studies in Conservation*, 2000, vol. 45, no. 3, pp. 154-161.

204 AMBROSI, Moira [et. al] Colloidal Particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Properties and Applications to Restoration of Frescoes, *Langmuir*, 2001, 17, pp. 4251-4255.

205 DEI Luigi; SALVADORI Barbara, Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay, *Journal of Cultural Heritage* 7, 2006, pp. 110-115.

206 BAGLIONI, Piero; GIORGI, Rodorico, Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage, *Soft Matter*, 2006,2, pp. 293-303

207 GIORGI, Rodorico [et al.] Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification, *Langmuir* 2002, 18, pp. 8198-8203.

208 Consultar: POGGI, G. [et. al] Calcium hydroxide nanoparticles for the conservation of cultural heritage: new formulations for the deacidification of cellulose-based artifacts, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 114, 2013. pp. 685-693

209 BAGLIONI, Piero; CHELAZZI, David; GIORGI, Rodorico, *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage. A compendium of materials and techniques*, Springer Science + Business Media, 2015.

210 Íbidem.

211 Íbidem.

posteriormente, emplearon una dispersión de hidróxido de calcio en 2-propanol. Indican que esta mezcla penetra en la madera sin causar estrés y se convierte en sulfato de calcio para consolidar la madera dañada. Además, el exceso de partículas alcalinas produce carbonatos que protegen la madera de un ataque ácido futuro, aumentando así su resistencia.²¹²

Nanopartículas	Función
Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂	Consolidación de rocas carbonáticas, mármol, morteros, telas pictóricas, pintura mural, madera y papel
Ba(OH) ₂	Consolidación de rocas carbonáticas y pinturas murales con eliminación de sales
Sr(OH) ₂	Consolidación con eliminación de sales en piedra, pintura mural, revestimiento de yeso y deacidificación de piedras carbonáticas, morteros y cerámicas
Ferrita	Tratamiento de limpieza sobre tela
SiO ₂	Consolidación de rocas silíceas, morteros y de las superficies de piedras
SiO ₂ funcionalizada	Protectivos compuestos por polímero-silice con propiedades biocidas, antimicrobianas, autolimpiantes e hidrofóbicas
TiO ₂ , MgO, PdO, ZnO, Ag	Biocidas
Nanodiamante	Consolidación, deacidificación y limpieza de papel y pergamino antiguos con actividad biocida
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	Deacidificación de papel

Tabla 7: Principales nanopartículas empleadas en conservación del patrimonio artístico.²¹³

5.2. NANOTECNOLOGÍA APLICADA A LOS PROCESOS DE LIMPIEZA EN RESTAURACIÓN.

Las formulaciones microestructuradas se han empleado principalmente para la eliminación de mezclas a base de proteínas y polímeros sintéticos aplicados en restauraciones anteriores. Los materiales naturales como las proteínas, presentan un uso extenso en restauración, sobre todo desde la segunda mitad del siglo XIX. Mientras que en los últimos 50 años, se ha incrementado el empleo de resinas acrílicas y vinílicas.²¹⁴ Cuando un polímero sintético se coloca en una superficie porosa genera un film que cambia su permeabilidad y provoca un estrés mecánico que puede generar problemas de conservación de la capa pictórica. Tanto la reactividad térmica como la fotoquímica, provocan procesos de depolimerización y reacciones de entrecruzamiento o *cross-linking* que generan el amarilleamiento del polímero, insolubilidad del mismo, estrés mecánico de la película pictórica y alteraciones en la interfase entre la superficie pictórica y el ambiente. Estas sustancias poliméricas pueden eliminarse en muchos casos con disolventes orgánicos a través de empacos pero su uso es menos controlable. Con el inconveniente de que a pesar de disolver el polímero, vuelven a depositarlo en el interior de la red porosa. Tampoco puede obviarse la alta toxicidad de este tipo de disolventes que representan un riesgo tanto para el medio ambiente como para el restaurador.

Las pinturas murales son estructuras porosas. Los disolventes orgánicos pueden ser eficientes en la eliminación de las capas de los polímeros sintéticos en la superficie, pero no en los poros de la estructura pictórica. Para algunos científicos, los sistemas nanoestructurados son el mejor método para eliminar la penetración y difusión del material polimérico en la red porosa del mismo.²¹⁵

Los polímeros acrílicos han sido los polímeros sintéticos más empleados en restauración. A finales de los años 90 se hizo evidente la necesidad de eliminar este tipo de sustancias de las

212 GIORGI, Rodorico; CHELAZZI, David; BAGLIONI, Piero, Nanoparticles of Calcium Hydroxide for Wood Conservation. The Deacidification of the Vasa Warship, *Langmuir* 2005, 21, pp.10743-10748

213 L'impiego di nanotecnologie e nanomateriali (...). op.cit.

214 CARRETTI, Emiliano [et al.] 2005. op. cit.

215 CARRETTI, Emiliano [et. al] Oil-in-Water Nanocontainers as Low Environmental Impact Cleaning Tools for Works of Art: Two Case Studies, *Langmuir*, 2007, 23 (11), pp 6396-6403

obras. Polímeros como el polietileno, polipropileno, polibutileno, poliestireno, polisopreno y estireno/acrilonitrilo fueron los primeros que se investigaron.²¹⁶ El elevado riesgo y la ineficacia del uso de disolventes en estado libre, generó la necesidad de eliminar estas sustancias con otros procedimientos. Por ello se desarrollaron diferentes formulaciones de microemulsiones y soluciones micelares para limpiar esta clase de material de las estructuras artísticas.

Microemulsión A	Composición en peso %	Microemulsión B	Composición en peso %	Microemulsión C	Composición en peso %
Tween-20	7.6	SDS	4.1	SDS	3.9
EG	5.9	1-PeOH	7.9	1-PeOH	6.5
Agua	79.2	Agua	85.4	Agua	82.2
p-xileno	7.3	p-xileno	2.6	p-xileno	1.8
				ND	1.6

Tabla 8: Formulación de tres microemulsiones A, B y C empleadas para eliminar polímeros acrílicos y vinílicos.²¹⁷

Todos los sistemas de la tabla 8 contienen xileno como fase dispersa (hidrocarburo aromático, extremadamente tóxico), debido a su gran afinidad con los polímeros acrílicos. En la microemulsión A emplearon Tween 20 (tensoactivo) y como cotensoactivo, etilenglicol. Sin embargo, en la microemulsión B, el tensoactivo se sustituyó por sodio dodecilsulfato y el cotensoactivo por 1-pentanol (esta microemulsión adquirió posteriormente el nombre de microemulsión XLY). Ambos sistemas eliminan de manera eficiente el Paralolid B72®. El procedimiento a seguir para su preparación consiste en disolver en agua el tensoactivo (SDS o Tween 20) durante 15 minutos a una temperatura de unos 40° C. Esa disolución se deja enfriar a temperatura ambiente y después, se añade gota a gota el cotensoactivo (1-PeOH o EG) agitando hasta generar una solución transparente. Por último, se adiciona el xileno. La microemulsión C se realiza siguiendo el mismo proceso añadiendo además el disolvente nitro (ND). El sistema XLY se empleó con éxito para eliminar polímeros acrílicos en la Capilla Guasconi en la Catedral de San Francesco en Arezzo, Italia.²¹⁸ El método de aplicación consiste en utilizar la microemulsión embebida en empacos de pulpa de celulosa y una vez retirados, se enjuaga la superficie con agua desionizada. Según indican los investigadores, la microemulsión A no mostraba la misma eficacia sobre la obra real que durante las pruebas realizadas en laboratorio. La microemulsión C fue la que mejores resultados obtuvo siendo especialmente eficaz en la eliminación de polímeros acrílicos degradados. En el estudio señalan que residuos del tensoactivo SDS pueden generar brillos o velos blanquecinos en la superficie pictórica, además de provocar daños si el agua que contiene la pintura lo disuelve. Pero el lavado de la superficie con agua desionizada según puntualizan, eliminó todo rastro de SDS.²¹⁹

El sistema que llamaron XLY-ND (microemulsión C) se testó en 2003 en la restauración de las decoraciones exteriores de Santa Maria dei Battuti en la Catedral de Conegliano en Italia (Figura 45). Estas pinturas presentaban un tratamiento previo con polivinilacetato.²²⁰ La microemulsión C (Tabla 8) deriva del sistema XLY al que se añade disolvente nitro debido a que este presenta buena capacidad de disolución de pinturas a base de nitrocelulosa. Las primeras pruebas no resultaron efectivas debido a que el xileno no es un buen disolvente para los polímeros vinílicos. Estos precisan de disolventes más polares como el carbonato de propileno (PC) que presenta una buena solubilidad en agua (~20 wt%). En consecuencia se propuso el uso de una solución micelar compuesta por SDS, 1-PeOH, PC y agua. A pesar de probar múltiples sistemas con el PC (PC, 1-PeOH/ PC, SDS/ PC/ agua y SDS/ 1-PeOH/ PC/ agua), solo el sistema cuaternario resultaba eficaz en la eliminación completa del polímero vinílico. La solución micelar escogida

216 CARRETTI, Emiliano; DEI, Luigi; BAGLIONI, Piero, Solubilization of Acrylic and Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions. Application of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage Conservation, *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 19, pp. 7867-7872,

217 Íbidem p.7868.

218 Íbidem

219 CARRETTI, Emiliano; DEI, Luigi; BAGLIONI, Piero, 2003. op.cit.

220 Íbidem

finalmente, estaba compuesta por un 69% en peso de agua, un 22% de carbonato de propileno, 5.1% de 1-PeOH y 3.9% de SDS. Este sistema fue nombrado PC22 por su contenido de carbonato de propileno al 22% en peso. Esta solución micelar fue usada para limpiar 260 m² de pintura mural de la Catedral de Conegliano.



Figura 45: Fachada de Santa Maria dei Battuti en la Catedral de Conegliano en Italia ²²¹

El carbonato de propileno contenido en la fase micelar reside en la superficie de los agregados y no en el núcleo hidrofóbico de la micela. Es parcialmente soluble en la fase acuosa y una fracción molar, cerca del 40%, se encuentra en las micelas. En 2007 se publicó el uso de un sistema similar al PC22 en las pinturas murales de la Iglesia de Santa Maria della Scala en Siena, para eliminar resinas acrílicas. Se trataba de una mezcla compuesta por PC, 1-pentanol, triclorometano, SDS y agua purificada. Indican que aplicaron la solución micelar en 100 m² de pintura mural y tras analizar la pintura por medio de EDX y cromatografía iónica, no se detectaron residuos de tensoactivo.²²²

En 2005 un nuevo estudio describe el uso de dos microemulsiones (Tabla 9) y dos sistemas micelares (Tabla 10) para la limpieza de diferentes pinturas murales en Italia.²²³

Microemulsión	Fase continua (HLPC agua)	Tensoactivo (SDS)	Co-tensoactivo (PeOH)	Fase dispersa	
				Xileno	ND
A	84.4	4.1	7.9	3.6	-
B	86.2	3.9	6.5	1.8	1.6

Tabla 9: Composición en porcentaje en peso de las microemulsiones del estudio.²²⁴

Las microemulsiones fueron preparadas mezclando en primer lugar, el tensoactivo con el agua a una temperatura de 25°C y posteriormente, se va incorporando poco a poco el cotensoactivo. El sistema, en un inicio es opalescente pero tras unos pocos minutos, se vuelve transparente. Por último, se introduce la fase dispersa, que en el caso de la microemulsión B, primero se añade el xileno y en segundo lugar el disolvente nitro.

221 Imagen obtenida en: https://it.wikipedia.org/wiki/Duomo_di_Conegliano. [Consultado el 19/09/2016 a las 10:57]

222 GRASSI, Scilla, [et. al] The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents, *Journal of Cultural Heritage*, Volume 8, Issue 2, April–June 2007, pp. 119–125.

223 CARRETTI, Emiliano [et al.] 2005. op. cit.

224 ibidem.

Solución micelar	Disolvente (HLPC agua)	Tensoactivo (SDS)	Co-tensoactivo (PeOH)	Disolvente apolar (ND)	Co-disolvente (PC)	Disolvente apolar 2(BA)
C	76.8	3.6	7.2	1.75	8.9	1.75
D	73.4	3.4	6.9	1.7	14.6	-

Tabla 10: Composición en porcentaje en peso de las soluciones micelares del estudio.²²⁵

Las soluciones micelares se prepararon añadiendo carbonato de propileno a la mezcla de tensoactivo, co-tensoactivo y agua a 25°C. Por último, se incorporan el disolvente nitro y el alcohol bencílico. Tanto las microemulsiones como las soluciones micelares fueron testados empleando la técnica del empaco de pulpa de celulosa.

La microemulsión B resultó exitosa en los frescos de Loggia del Bigallo en Florencia para eliminar material orgánico degradado que contenía huevo y cola animal. Estas sustancias proteicas fueron incorporadas a la pintura por Giovanni Bianchi en la restauración que realizó a principios del siglo XIX con pigmentos a base de tempera. Los análisis mediante espectroscopia FTIR, determinaron la presencia de estas sustancias junto con la aparición de oxalatos. Por lo que los investigadores aplicaron un empaco de pulpa de celulosa durante dos horas a una temperatura de unos 29,5°C. Tras retirar el empaco, la superficie se limpió dos veces con la misma microemulsión y después, varias veces con agua desionizada. Tras del tratamiento extrajeron muestras para confirmar la correcta eliminación del tensoactivo (SDS) mediante SEM-EDX. Estas mismas microemulsiones fueron testadas para eliminar pinturas al spray de base acrílica y oleosa empleadas en un ataque vandálico contra las pinturas a seco del siglo XVIII de la Villa del Barone en Prato. La microemulsión A fue aplicada con pincel y se aclaró varias veces con agua desionizada. Ambas microemulsiones mostraron buenos resultados para eliminar este tipo de sustancias.²²⁶

Las soluciones micelares por otro lado, se probaron para eliminar material vinílico y mezclas de polímeros acrílicos y vinílicos aplicados como consolidantes y protectivos en una restauración previa de los frescos del siglo XV de Filippo Lippi en la Capilla Mayor en la Catedral de Prato, Italia. Los investigadores aplicaron las soluciones micelares con pulpa de celulosa durante dos horas a una temperatura de entre 26 y 28 °C. Tras retirar el empaco, la superficie se enjuagó dos veces con pincel e isopropanol, y posteriormente, con diversos lavados de agua desionizada para eliminar cualquier resto de tensoactivo. Ya que cualquier resto de SDS puede cristalizar en superficie y generar un aspecto blanquecino sobre la pintura.²²⁷

El dodecilsulfato de sodio (SDS) es un tensoactivo aniónico de alta eficacia pero con ciertas contraindicaciones. Los tensoactivos de tipo aniónico son sensibles a los cationes divalentes como el Ca²⁺ presentes en las pinturas murales a base de morteros de cal. Como consecuencia de ello pueden precipitar sobre la superficie en forma de sales insolubles difíciles de eliminar.²²⁸ Además, pueden dar lugar a fenómenos de *glazing* y blanqueamiento por la solubilización del tensoactivo por parte del agua contenida en el muro.²²⁹

En 2007 se publica un estudio que sustituye el uso de tensoactivos aniónicos como el SDS por tensoactivos no iónicos como el Triton X-100 o una mezcla de tensoactivos iónico/no iónico como los alquilpoligluco-sídicos (APG). Los tensoactivos no iónicos como se ha explicado anteriormente, presentan una baja concentración micelar crítica, por lo que se reduce la cantidad total de la fracción no volátil de la microemulsión. Los expertos indican que los APG presentan una biodegradabilidad excelente y buenas propiedades activas de superficie, por lo que muestran grandes ventajas desde el punto de vista económico y ecológico. En el estudio mencionado, elaboran dos

225 CARRETTI, Emiliano [et al.] 2005. op. cit.

226 Íbidem.

227 Íbidem.

228 BAGLIONI, Michele [et. al] An amine-oxide surfactant-based microemulsion for the cleaning of works of art, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 440, pp. 204-210229 CARRETTI, Emiliano; DEI, Luigi; BAGLIONI, Piero, Solubilization of Acrylic and Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions. Application of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage Conservation, *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 19, pp. 7867-7872.

tipos de microemulsiones y una solución micelar que se describen en la siguiente tabla:

Solución micelar A	Composición (w/w%)	Microemulsión A	Composición (w/w%)	Microemulsión B	Composición (w/w%)
AGE	0.52	AGE	0.52	Triton X-100	4.9
AGESS	0.12	AGESS	0.12	(NH ₄) ₂ CO ₃	2.1
Agua	99.36	Agua	99.00	Agua	92.6
		Xileno	0.36	Xileno	0.4

Tabla 11: Composición en porcentaje en peso de la solución micelar y las microemulsiones del estudio.²³⁰



Figura 46: Detalle de la bóveda del Oratorio de *San Niccolò al Ceppo* en Florencia, Italia ²³¹

La microemulsión B fue diseñada para la restauración de los frescos del siglo XVII del Oratorio de San Niccolò al Ceppo en Florencia, Italia (Figura 46). Estas pinturas sufrieron la inundación por las aguas del río Arno en 1966. Debido a este hecho, los frescos quedaron contaminados por depósitos orgánicos principalmente asfaltenos, y depósitos inorgánicos en su mayoría yeso, fuertemente asociados a los anteriores. Muchos de los problemas causados por una inundación se deben a la absorción por parte de los materiales porosos, de sustancias dispersas o disueltas en el agua. La presencia de hidrocarburos de los carburantes, provocó el depósito en las obras de estos productos en forma de asfaltenos que presentan complejas estructuras de anillos poliaromáticos y cadenas cortas. La existencia de estos polímeros envejecidos y grandes cantidades de sales, formaron costras insolubles. Los investigadores probaron disoluciones saturadas de carbonato de amonio para eliminar este tipo de costras, pero debido al componente orgánico de la mezcla, no funcionaron. Para eliminar estas sustancias, necesitaban disolventes mucho más agresivos como el nitrobenzenu o la piridina. Pero para evitar su empleo, diseñaron la microemulsión B que al contener xileno y carbonato de amonio, presentaba dos tipos de tecnología restaurativa diferente. Por un lado, la detergencia de la microemulsión O/W, y por otro, la desulfatación. El tensoactivo elegido para ello fue el Tritón X-100 porque los APG provocaban

230 CARRETTI, Emiliano [et al.] 2007. op. cit.

231 Imagen obtenida de: http://www.wikiwand.com/it/Oratorio_di_San_Niccolò_del_Ceppo

la separación de fases de la microemulsión. Finalmente este sistema resultó adecuado para la eliminación de las sustancias descritas.²³² Por tanto, como demuestra este estudio, las microemulsiones pueden diseñarse a la carta para eliminar la sustancia deseada.



Figura 47: Detalle Cappella del Sacro Chiodo en Santa Maria della Scala en Siena, Italia²³³

Asimismo, estas microemulsiones se probaron durante la restauración de las pinturas murales realizadas a seco por Lorenzo di Pietro, il Vecchietta, en el siglo XV en la Cappella del Sacro Chiodo en Santa Maria della Scala en Siena, Italia (Figura 47). A principios del siglo XVII las pinturas fueron cubiertas por una gruesa capa de cal apagada, y en 1930 fueron descubiertas y restauradas. En los años sesenta volvieron a restaurarse y colocaron una capa de resina acrílica, Paraloid B72® (*PolyEMA/MA* 70:30) como protectivo y fijativo. Pero su envejecimiento causó graves problemas a la pintura. Por un lado, alteró completamente la policromía debido a la pérdida de transparencia del polímero y por otro, provocó el descenso de la permeabilidad al vapor de agua del muro. Por último, los restos de la capa de cal se volvieron más duros al aplicar el polímero sintético por encima. Debido a todos estos problemas, la película pictórica presentaba pérdida de pigmentos en algunas zonas, craquelados y cráteres, así como la presencia de nitratos y yeso.²³⁴ El uso de disolventes orgánicos se desestimó por su poco control en la penetración capilar y porque la pintura podía sufrir hinchazón y lixiviación de los componentes orgánicos insolubles en agua como los aglutinantes. Probaron las microemulsiones detalladas en la tabla 11 y la microemulsión A resultó la más adecuada para eliminar dicha capa de polímero sintético. Como tensoactivo incorporan una mezcla de tensoactivos no iónicos e iónicos en una proporción 80:20 en peso (AGE/AGESS). Señalar que la cantidad de fracción orgánica de la mezcla está por debajo del 10% del total, por lo que se reduce su uso en un 90-95% con respecto a los sistemas tradicionales. Tras la aplicación de la microemulsión A, se enjuagó la zona con agua desionizada.²³⁵ Sin embargo, optaron finalmente por el uso de una solución micelar para la eliminación del polímero sintético.²³⁶ En concreto usaron una solución micelar similar a la PC22, que estaba compuesta por carbonato de propileno, agua, SDS como tensoactivo y 1-pentanol como cotensoactivo (Tabla 12).

232 CARRETTI, Emiliano [et al.] 2007. op. cit.

233 Imagen obtenida de: https://it.wikipedia.org/wiki/Complesso_museale_di_Santa_Maria_della_Scala

234 GRASSI, Scilla, [et. al] The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents, *Journal of Cultural Heritage*, Volume 8, Issue 2, April-June 2007, pp. 119-125

235 CARRETTI, Emiliano [et al.] 2007. op. cit.

236 GRASSI, Scilla, [et. al] 2007. op. cit.

Composición	Solución 1/wt%	Solución 2/wt%
Agua	77.0	75.0
SDS	1.2	1.3
PC	16.3	20.5
1-PeOH	/	3.2

Tabla 12: Composición en porcentaje en peso de la solución micelar del estudio.²³⁷

Esta solución micelar se aplicó empleando pulpa de celulosa a través de una capa de papel japonés. El tiempo de contacto variaba entre quince minutos y una hora en función del estado de conservación de la superficie y del grosor de la película a eliminar. Tras retirar el empaco, se lavó la superficie varias veces con agua desmineralizada para eliminar completamente los posibles residuos de tensoactivo. Esta mezcla se empleó para limpiar 100 m² de pintura mural e indican que tras analizar las muestras mediante EDX y cromatografía iónica, no se detectó la presencia de residuos del tensoactivo SDS.²³⁸

Para eliminar capas de Mowilith DM5 aplicadas a finales de los años noventa en pinturas de Mayapan en Yucatan México, se propuso el uso de sistemas nanoestructurados. En pinturas Mesoamericanas, los antiguos restauradores emplearon en sus tratamientos de conservación mezclas de Paraloid y Mowilith ya fuese por combinación, o aplicándolas secuencialmente. Para poder eliminar este tipo de compuestos, modificaron el sistema PC22 nombrado anteriormente, pasando a nombrarse sistema EAPC. El acetato de etilo (EA) es un buen disolvente de resinas con copolímeros acrílicos y vinílicos. La solución micelar EAPC esta compuesta por acetato de etilo, carbonato de propileno, agua, SDS y 1-pentanol (Tabla 13). Dicha mezcla presenta dos disolventes dispersos parcialmente en la fase continua y que además hinchan las micelas, el EA y e PC. Este sistema fue empleado también en las pinturas de Cholula en México.²³⁹

Componente	Composición porcentaje en peso
Agua	73.3
SDS	3.7
1-PeOH	7
PC	8
EA	8

Tabla 13: Composición de la solución micelar EAPC del estudio.

Esta solución micelar interacciona de tres maneras distintas. En primer lugar, proporciona un depósito formado por una combinación de disolventes que extraen de la película del polímero sintético, la composición adecuada para que se produzca la hinchazón del mismo, haciendo que este se separe del sustrato. Mientras tanto, debido a la salida de los disolventes de las micelas, estas reducen su tamaño y reorganizan su estructura. Por ello, para que se produzca la disolución del polímero, es necesario que la estructura del sistema sea nanométrica.²⁴⁰

El grupo de investigación de Piero y Michele Baglioni publica en 2012 un estudio a cerca del mecanismo de limpieza de dos tipos de sistemas nanoestructurados, la microemulsión XYL y la solución micelar EAPC.^{241,242} Indican que ambos sistemas son adecuados para eliminar Paraloid de la superficie de una pintura, pero presentan diferencias cinéticas en el proceso de eliminación. La cinética del proceso de limpieza es más rápida para el sistema EAPC frente a la mezcla

237 GRASSI, Scilla, [et. al] 2007. op. cit.

238 Íbidem.

239 GIORGI, Rodorico [et. al] New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles, *Accounts Of Chemical Research*, 2010, vol. 43, nº 6, pp.695-704

240 GIORGI, Rodorico [et. al] 2010. op. cit.

241 BAGLIONI, Michele [et. al] Nanostructured Surfactant-Based Systems for the Removal of Polymers from Wall Paintings: A Small-Angle Neutron Scattering Study, *Langmuir* 2012, 28 (43), pp. 15193–15202242 BAGLIONI, Michele [et. al] Smart cleaning of cultural heritage: a new challenge for soft nanoscience, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 1, pp. 42-53,

XYL. Señalan que el hecho de que el sistema EAPC contenga tres disolventes puede que sea la clave de esa mejora en la rapidez. Además de que en el sistema XYL, tanto el xileno como el cotensoactivo, están confinados en la fase dispersa de manera que su naturaleza nanoestructurada influye en la migración del disolvente de las micelas al polímero. En el sistema EAPC solo un 30% del PC y un 70% del EA están incluidos en la fase dispersa. El resto está localizado en la fase acuosa debido a que son parcialmente solubles en la misma. Puntualizan que el PC en las micelas se halla entre la cabeza polar del tensoactivo SDS, y que por el contrario, el EA se encuentra intercalado en la cadena alifática. Los agregados supramoleculares que forma este sistema son muy complejos, no se trata de la clásica microemulsión, pero tampoco es una solución micelar simple. Por esta razón, en el estudio la mezcla es denominada “*swollen-micelles*”.²⁴³

Después de interactuar con el polímero, ambos sistemas se mantienen como fluidos nanoestructurados disminuyendo el volumen y el tamaño de las microgotas. El 1-PeOH en el sistema XYL presenta una doble función, como parte de la estructura y para mejorar la eliminación del polímero sintético. Mientras que en el sistema EAPC, tiene un papel imprescindible como co-disolvente, siendo su tarea como co-tensoactivo menos destacable.²⁴⁴

El mecanismo de interacción de la solución micelar EAPC con el sustrato a retirar, puede resumirse en tres fases. En primer lugar el disolvente de la fase continua interactúa rápidamente con el polímero a eliminar; se producen una serie de intercambios, el disolvente migra desde la fase acuosa al polímero, de las nanogotas a la fase acuosa y de las nanogotas al polímero. Y por último, el polímero se hincha y se separa del sustrato dejándolo limpio, mientras que las micelas reducen su tamaño (Figura 50). Para la microemulsión XYL, el mecanismo de interacción con el estrato se divide en dos fases, en la primera el disolvente migra de las micelas al polímero y en la segunda, el polímero se hincha y se separa del sustrato.²⁴⁵

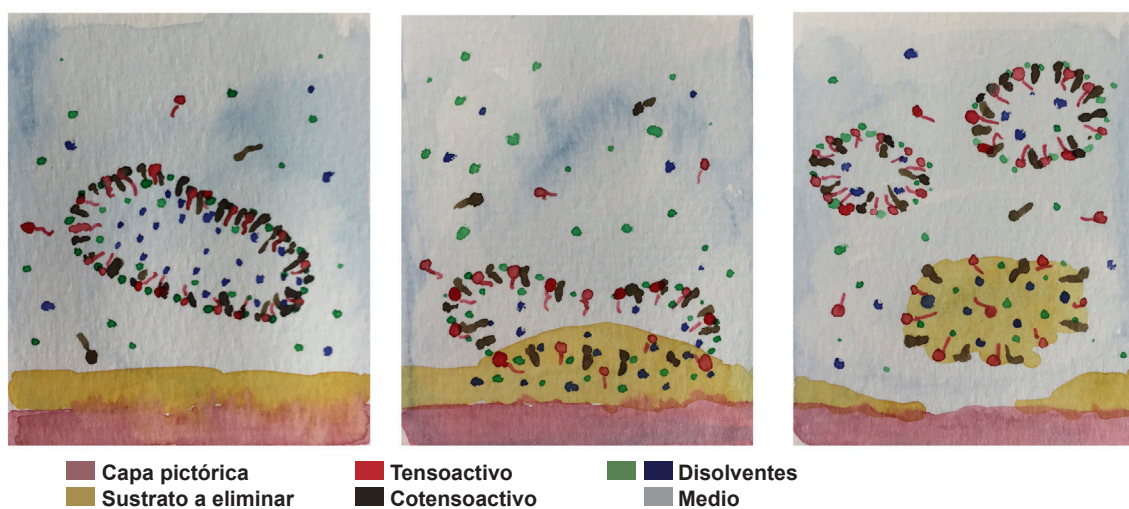


Figura 48: Ilustración que explica la forma de limpieza de un sustrato con una solución micelar como la EAPC.

El sistema EAPC fue aplicado con éxito durante la restauración de las pinturas de la Anunciación de la Basílica de Nazareth, Israel (Figuras 49 y 50).²⁴⁶ En los años setenta estas pinturas murales fueron tratadas con una superposición de diferentes capas de materiales comerciales de la época, que con el tiempo, se alteraron cromáticamente además de volverse insolubles. Se realizaron diferentes pruebas de limpieza entre las que destacan el uso del sistema XYL y el EAPC. La microemulsión no mostró ningún resultado, mientras que la solución micelar sí. Por lo que utilizaron el sistema EAPC con pulpa de celulosa durante un tiempo de contacto de dos horas. Tras lo cual, el polímero se encontraba hinchado y parcialmente eliminado, completando

243 BAGLIONI, Michele [et. al] *Langmuir* 2012. op.cit.

244 BAGLIONI, Michele [et. al] *Nanoscale*, 2012. op.cit.

245 Íbidem.

246 BAGLIONI, Michele [et. al] *Langmuir* 2012. op.cit.

su retirada de manera mecánica, utilizando para ello, hisopos de algodón.²⁴⁷



Figuras 49 y 50: Detalle de las pinturas murales de la Anunciación de la Basílica de Nazareth en Israel antes (izquierda) y después del tratamiento con la solución micelar EAPC (derecha).²⁴⁸

5.2.1. El problema de los tensoactivos.

Los tensoactivos Triton X-100 y la serie Triton X están compuestos por octifenoles etoxilados, conocidos también como APEs, alquilfenol etoxilados. Se trata de productos poco ecológicos. El problema en sí no es el tensoactivo, el riesgo se encuentra en los residuos octiletoxilados y nonilfenoles que se producen al degradarse los grupos etoxilados, por la formación de etanol que evapora. Dichas moléculas, actúan como estrógenos incluso en bajas concentraciones, por lo que pueden afectar al ecosistema donde se vierten. Estos productos causan la feminización de los peces, provocando que los machos se vuelvan estériles, con el consiguiente daño ecológico que puede ocasionar.²⁴⁹

The Dow Chemical Company sacó un nuevo producto más ecológico para sustituirlo por el Triton X -100, que llamó Triton XL-80N (*ethoxylated and propoxylated c8- c10 alcohol*). En Estados Unidos los restauradores lo emplearon pero la empresa suspendió su fabricación. Sin embargo otra empresa, Huntsman, creó un producto similar llamado Surfonic JL-80X (formado por alcoholes de 10 a 12 carbonos) que continua disponible en el mercado.²⁵⁰

Las empresas privadas continúan buscando alternativas de tensoactivos no iónicos que sean biodegradables y respetuosos con el medio ambiente. Por su parte, organismos como la Tate Gallery, The Getty Conservation Institute y The Dow Chemical Company trabajan en un proyecto conjunto para mejorar los materiales que se emplean en la limpieza de pinturas acrílicas. Entre ellos, estudian los productos ECOSURF.²⁵¹ En el año 2009, se celebró un encuentro en el que estas instituciones mostraron el uso de microemulsiones para el ámbito de la restauración.

5.2.2. Microemulsiones W/O para la limpieza de acrílicos

Richard Wolbers empleó microemulsiones con disolventes de base siliconada para la limpieza de acrílicos.²⁵² El contenido de agua en estas microemulsiones puede variar entre el 10 y el 50%.

247 BAGLIONI, Michele [et. al] *Langmuir* 2012. op.cit.

248 Imagen obtenida de : L'impiego di nanotecnologie e nanomateriali per il recupero e la conservazione dei beni culturali. Consorzio interuniversitario nazionale per la scienza e tecnologia dei materiali. L. R. 26/2005 ART. 21 - Progetto NANOCOAT Disponible en: <http://www.agemont.it/studidef/beni%20culturali.pdf>. [Consultado el 08/07/2016 a las 16:40]

249 STAVROUDIS, C. More from CAPS 3: Surfactants, Silicone-Based Solvents, and Microemulsions, *WAAC Newsletter*, 2012, vol. 34, no. 3, pp. 24-27.

250 Íbidem

251 Íbidem

252 VMS volatile methoxysilanes que presentan una polaridad muy baja

Los disolventes siliconados son un grupo de disolventes que se encuentran entre el hexametildisiloxano que evapora rápidamente y la goma de silicona. Entre estos dos extremos existen los aceites de silicona y los geles de silicona. Estos productos se utilizan mucho en la industria cosmética. Los disolventes de silicona no presentan tensión superficial. Los grupos de disolventes que interesan a los restauradores son los de cadena corta y dos estructuras cíclicas, las ciclometiconas D5 (decametilpentacilosiloxano) y D4 (octametiltetracilosiloxano) son casi inoloras y evaporan muy despacio, en cambio la D2 evapora rápidamente. Por otro lado, son relativamente seguros al ser inhalados pero deben utilizarse bajo mediadas adecuadas de seguridad y ventilación.²⁵³ Las microemulsiones W/O confeccionadas con estas sustancias se emplean para limpiar al agua superficies sensibles a la misma. Un ejemplo serían las pinturas acrílicas. Estas mezclas presentan frente a las emulsiones, ventajas adicionales como son su transparencia, que permite observar lo que sucede durante la limpieza, y su estabilidad termodinámica, que impide la separación de sus fases. Además, hay que añadir que la fase acuosa de la microemulsión puede absorber gran cantidad de contenido iónico sin afectar al sistema.

Wolbers diseñó un diagrama que describe las propiedades de diferentes mezclas de ciclometicona D4, tensoactivo laureth-3POE (L-3) y agua (Tabla 14). En el *workshop* CAPS3 se experimentó con el uso de este tipo de materiales e indican que el tensoactivo ECOSURF EH-3 funciona mejor generando la microemulsión que el tensoactivo L-3.²⁵⁴

Microemulsión	%Ciclometicona	%Tensoactivo	%Agua
A	20	60	20
B	15	70	15
C	20	70	10
D	10	80	10
E	30	60	10
F	20	40	40
G	20	50	30
H	50	25	25
I	20	30	50-ish

Tabla 14: Composición de las microemulsiones con ciclometicona D4.²⁵⁵

El contenido de agua de estas mezclas puede ser manipulado variando el pH o añadiendo agentes quelantes de modo que actúe de forma más o menos agresiva con el estrato a eliminar. Estas microemulsiones se aclaran utilizando el disolvente siliconado en estado libre. Pero indican que la ciclometicona D4 evapora muy despacio por lo que puede sustituirse por hexametildisiloxano que evapora con mayor rapidez.

Chris Stavroudis en 2012 indicaba que en su opinión, a la hora de enfrentarse a la limpieza de una pintura acrílica, las primeras pruebas deberían realizarse testando las microemulsiones siliconadas, posteriormente los sistemas acuosos y por último las emulsiones. Si ninguno de estos procedimientos funciona, recomendaba probar con un gel acuoso de Pemulen TR-2 a un pH 6.5 con un hidrocarburo.²⁵⁶

En los proyectos de colaboración entre The Dow Chemical Company, la Tate Gallery y el GCI, se han desarrollado y testado diferentes microemulsiones W/O con disolventes de hidrocarburos alifáticos. En el CAPS2 celebrado en el MoMA en 2011, presentaron una microemulsión compuesta por Shellsol D38²⁵⁷ como disolvente, sulfonato de alquilbenceno (LAS) como tensoactivo aniónico, butanol y hexanol como codisolventes y por supuesto, agua. La cantidad de agua variaba entre un 34% y un 70%. Posteriormente, en el CAPS3 se mostró una nueva generación

253 STAVROUDIS, C., 2012. op.cit.

254 Íbidem

255 Íbidem

256 Íbidem

257 En Inglaterra se llama Alcosol D40.

de microemulsiones formuladas con Shellsol D38, tensoactivo no iónico ECOSURF EH-6, agua y una mezcla de butanol y hexanol como codisolventes. El contenido de agua oscilaba entre el 8 y el 9%. Según indican, parece que actuaban de forma más controlada y segura en pinturas acrílicas frágiles en comparación con la primera generación descrita. La tercera serie de microemulsiones que presentaron, está compuesta por tensoactivos aniónicos *sulfosuccinate* TRITON™ GR-7M. Richard Wolbers presentó unas emulsiones con aguarrás mineral, un 30% en peso del tensoactivo TRITON XL-80N y agua en una cantidad variable entre el 10 y el 30% en peso.²⁵⁸

5.2.3. Avances recientes en materia de limpieza y sus aplicaciones.

En 2014 Michael Baglioni y su grupo de investigación²⁵⁹ publican un artículo donde presentan dos nuevos nanofluidos formulados con tensoactivos no iónicos (BR *broad-range* y NR *narrow-range*)²⁶⁰ y una mezcla de agua y 2-butanona (metiletilcetona o MEK) para la eliminación de Paraloid® B72. Indican que los sistemas basados en BR se pueden usar a temperatura ambiente de manera segura con todas las concentraciones de metiletilcetona, y que sin embargo, con el tensoactivo NR y altos porcentajes de MEK se produce una separación de fases cuando la temperatura supera los 20°C. Las pruebas en laboratorio incluyen como referencia los mismos sistemas pero empleando como tensoactivo el sodio dodecilsulfato (SDS). Evaluaron dos tiempos de contacto para estos sistemas de limpieza, una hora y media y tres horas respectivamente. Para bajas concentraciones de MEK y tiempos de contacto de una hora y media, los sistemas con tensoactivos no iónicos resultaban más eficientes que los formulados con SDS. Además, las mezclas con el tensoactivo NR funcionaban mejor que las que estaban compuestas por BR. Pero como se ha indicado anteriormente, a elevadas concentraciones de MEK y tiempos de contacto superiores, son más eficientes los sistemas con BR. Las mezclas con SDS solo daban buenos resultados hinchando la película del polímero, con una cantidad del 20% en peso de 2-butanona y tres horas de contacto. Los sistemas binarios formados por agua y 2-butanona únicamente hinchaban el polímero, por lo que solo los sistemas ternarios producían la remoción del film. Los test en laboratorio con mezclas de BR-MEK al 20% y NR-MEK al 20% resultaban eficientes al remover el Paraloid® B72 tras una hora y media, pero si se aplicaba una hora y media más el efecto mejoraba. Las diferencias entre los dos sistemas se ven de manera visual pues el sistema con NR da lugar a una limpieza más exhaustiva y meticulosa. Pero esta diferencia se encuentra en el *cloud point* que es de 20°C para el NR-MEK y de 38°C para el BR-MEK. Al realizar las pruebas de laboratorio a una temperatura de 19°C, es lógico pensar que la mezcla que mejor responde sea aquella diseñada para trabajar a dicha temperatura. Estos resultados muestran la importancia que tiene trabajar cerca del *cloud point*²⁶¹ de la formulación. Estos nanofluidos formulados con tensoactivos no iónicos muestran mejores resultados de limpieza que los sistemas con sodio dodecilsulfato, además de ser biodegradables y no ser sensibles a los cationes divalentes como el calcio, presentes en muchas capas pictóricas.²⁶²

Tras estudiar los resultados obtenidos en el laboratorio, emplearon el sistema formulado con NR-MEK al 20% para limpiar un Cristo Pantocrator del siglo XIII en la iglesia de San Cristóforo en Milán. Esta pintura mural fue arrancada de su emplazamiento original con la técnica del *strappo* y encolada a un nuevo soporte de lienzo. La obra presentaba una capa gruesa de recubrimiento envejecido contaminado con suciedad y polvo, además el adhesivo empleado para el encolado a la tela, se encontraba decolorado. Aplicaron con éxito este sistema de limpieza a través de pulpa de celulosa para eliminar el estrato de recubrimiento alterado.²⁶³

En 2015, el mismo grupo de investigación publica otro estudio a cerca del uso de tensoactivos

258 STAVROUDIS, C., 2012. op.cit.

259 BAGLIONI, Michele [et. al] Nanostructured fluids from degradable nonionic surfactants for the cleaning of works of art from polymer contaminants, *Soft Matter*, 2014, vol. 10, no. 35, pp. 6798-6809.

260 BR: alcohol graso etoxilado C₉₋₁₁E₆; NR: alcohol graso etoxilado C₉₋₁₁E_{5,5}

261 Temperatura por encima de la cual una solución acuosa de un tensoactivo se vuelve turbia, separándose en sus fases.

262 BAGLIONI, Michele [et. al] , 2014. op.cit.

263 Íbidem

no iónicos BR (alcohol etoxilado).²⁶⁴ En este caso, comparan la eficacia del tensoactivo SDS con el del BR en sistemas acuosos con 2-butanona (MEK) como disolvente para eliminar capas de Paraloid® B72. Obtienen que en sistemas con un 20% en peso de MEK, el tamaño de las micelas formadas se ve reducido. Sugieren que las mejoras en la eliminación del polímero con el tensoactivo no iónico se deben a la carga y la afinidad del SDS por el agua.²⁶⁵

Es importante señalar que simples soluciones de tensoactivo pueden interactuar con suciedad de tipo graso formando microemulsiones. Soluciones de Brij en nonano²⁶⁶ se han mostrado efectivas en la emulsificación de adhesivos acrílicos empleados en operaciones de reentelado.²⁶⁷

El proyecto europeo NANOFORART que finalizó en 2014, con título *Nano-materials for the conservation and preservation of movable and immovable artworks*, es un proyecto de colaboración entre 15 *partners* de 10 países (entre ellos destacar la participación del Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE)), compuesto por cuatro líneas principales de investigación. Entre ellas, en la vía de estudio *Cleaning for immovable artworks*, diseñaron fluidos nanoestructurados para eliminar polímeros sintéticos de pinturas murales y aplicaron los resultados en varias obras. En una de las investigaciones explican tres ensayos para eliminar capas de Paraloid® B72.²⁶⁸ Para ello elaboran una serie de setenta y cuatro probetas de terracota de 12x12x1,5 cm cubiertas por capas de mortero de cal apagada de entre 5 y 8 mm. Para acelerar la carbonatación de las mismas, las introdujeron durante 15 días en una cámara climática con una atmósfera rica en dióxido de carbono (por encima de 9500 ppm) con una humedad relativa entre el 90-95% y una temperatura de 20°C. Tras la carbonatación del mortero, procedieron a colocar la capa de Paraloid® B72 al 10% en etilacetato, en una superficie de 4x4 cm en el centro de la probeta. Introducen entonces parte de las probetas por un periodo de 12 días, en una cámara climática oscura y ventilada. Estableciendo ciclos de 12 horas de oscilación a temperaturas entre 70° (-+5°C) y 10°C (+-2%) y humedades relativas comprendidas entre los 20°C y 50%. El primer experimento consistía en colocar empacos de arbocel de cada una de las cuatro microemulsiones seleccionadas (Tabla 15).

	M3: MEB	M4: MEK1	M5: MEK/BuOH	M6:MEK2
Agua	85	82,10	65,9	82,10
Tensoactivo	(Brij C10) 6	(Brij C10) 4,35	(Brij C10) 3,5	(Brij O10) 4,35
2-butanona	3	13,55	20,9	13,55
Etilacetato	3	-	-	-
Carbonato de propileno	3	-	-	-
2-butanol	3	-	9,7	-

Tabla 15: Composición en peso de las microemulsiones elegidas para el estudio.²⁶⁹

Los tensoactivos elegidos son alcoholes etoxilados con alta detergencia y buenas propiedades emulsificantes además de ser biodegradables. Estas emulsiones las aplicaban a través de un empaco de arbocel interponiendo papel japonés de gramaje 9,6 g/m². Dejaban los empacos sin cubrir periodos de entre 4 y 6 horas. Después, estos empacos eran reemplazados por empacos solo con agua, que se mantiene entre 6 u 8 horas. Posteriormente se enjuaga la superficie con agua y un cepillo. Indican que se forma gran cantidad de espuma que es indicativo de la presen-

264 RAUDINO, Martina [et.al] Polymer Films Removed from Solid Surfaces by Nanostructured Fluids: Microscopic Mechanism and Implications for the Conservation of Cultural Heritage, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, pp. 6244–6253.

265 Íbidem.

266 El nonano es un alcano, hidrocarburo saturado o parafina de cadena lineal.

267 BAGLIONI, Piero, [et. al] Micelles, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 205, pp. 361-371, ISSN 0001-8686.

268 BRAJER, Isabelle [et. al] The removal of aged acrylic coatings from wall paintings using microemulsions, 2014, *In ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints*, Melbourne, 15–19 September 2014, ed. J. Bridgland, art. 1103, 8 pp. Paris: International Council of Museums.

269 Íbidem.

cia de residuos del tensoactivo. El procedimiento se realizó dos veces en todas las probetas. Una vez secas, se examinaron con luz visible y luz ultravioleta. Observaron una reducción del brillo, pero aparecen restos de celulosa migrados desde la zona húmeda del empaque, al área seca. En el segundo experimento cambian el tensoactivo para evitar los residuos del mismo y eligen un alcohol etoxilado *narrow range*, y además, aumentan a 11 g el gramaje del papel japonés. Esta vez, para detectar los residuos de tensoactivo emplean vapor de Iodine. Por último, en el tercer experimento, cambian el sustentante de la microemulsión escogiendo un hidrogel (pHEMA/PVP). Colocan porciones de gel de 5x5 cm directamente sobre la superficie que cubren con un film para evitar la evaporación de la mezcla. El gel con el agente de limpieza actúa durante toda la noche y al día siguiente, eliminan el gel y limpian la superficie con agua y un pincel. Con este último sistema metodológico es con el que mejor resultados obtienen en cuanto a la eficacia en la eliminación del Paraloid® B72 y con respecto a la cantidad de residuos presentes.²⁷⁰

Otro artículo publicado en relación a los estudios del proyecto NANOFORART habla del uso de una serie de microemulsiones para la limpieza de una pintura en el lugar arqueológico de Tulum en México (Figura 51). Restauraciones anteriores cubrieron la pintura con diferentes capas de material sintético que se encontraba degradado. Probaron las siguientes cuatro mezclas:

DDAO-DC	XYL/MEK	XYL/DN	EAPC
90% Agua	89,8% Agua	86,2% Agua	73,3% Agua
5% DDAO	2,25% Brij 30	3,9% SDS	3,7% SDS
5% DC	2,25% SDS	6,5% 1-PeOH	7% 1-PeOH
	3,8% MEK	1,8% XYL	8% PC
	1,9% XYL	1,6% DN	8% EA

Tabla 16: Microemulsiones elegidas para eliminar las capas de material sintético.²⁷¹



Figura 51: Imagen de las ruinas de Tulum en México.²⁷²

Primero eliminaron las sales existentes con ácido cítrico a través de un empaque que se aplicó durante una hora. Posteriormente se enjuagó la superficie con agua desionizada. Los sistemas más efectivos fueron el DDAO-DC y el XYL/ND.²⁷³

270 BRAJER, Isabelle [et. al] 2014. op. cit.

271 MEEHAN, P. [et. al] Old interventions and potential new MEE treatments for Maya mural paintings in Tulum (Mexico), 2014. In *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints*, Melbourne, 15–19 September 2014, ed. J. Bridgland, art. 1106, 7 pp. Paris: International Council of Museums

272 Imagen obtenida de: https://es.m.wikipedia.org/wiki/Tulum#Parque_nacional

273 MEEHAN, P. [et. al] 2014. op. cit.

De nuevo en 2015 el grupo de investigación del departamento de química de la Universidad de Florencia, publica un artículo donde muestran el uso de una nueva microemulsión para la limpieza de obras de arte.²⁷⁴ Proponen una microemulsión O/W con el tensoactivo DDAO.²⁷⁵ Los óxidos de amina representan una clase particular de tensoactivos no iónicos que en soluciones ácidas se vuelven catiónicos, debido a la protonación de su grupo amino.²⁷⁶ Se emplean en la industria cosmética porque son compatibles dermatológicamente. Los investigadores indican que este tipo de tensoactivos al degradarse se convierten en dióxido de carbono, agua y biomasa en condiciones aeróbicas tras un periodo de unos cinco días. El tensoactivo DDAO es por tanto, catiónico a un pH bajo y no iónico a un pH alto. En condiciones medias de pH no presenta *cloud point*, por lo que puede emplearse como alternativa segura a los alcoholes grasos etoxilados, que como ya se ha explicado anteriormente, deben utilizarse en temperaturas cercanas a su *cloud point*. Además, los tensoactivos DDAO no son sensibles a la presencia de iones metálicos divalentes como Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Fe^{2+} presentes en la estructura carbonática del fresco o en muchos de los pigmentos empleados en pintura mural. Cuando la solución acuosa entra en contacto con la naturaleza carbonática de la superficie mural, el pH de la solución es muy alta, por consiguiente, el DDAO está desprotonado al acercarse a la interfase agua/ superficie. Desde el punto de vista electrostático, no se favorece la absorción en la superficie de carga negativa y como resultado, el tensoactivo puede eliminarse de dicha superficie fácilmente con agua. Minimizando por tanto, los posibles residuos remanentes sobre el sustrato. En el estudio describen el uso de una microemulsión llamada DDAO-DC compuesta por agua, DDAO y dietil carbonato que es inmiscible en agua. Los alquil carbonatos generalmente son no tóxicos y presentan un menor impacto ambiental.

Probaron estas microemulsiones en laboratorio para eliminar Primal AC33. En obra real, la primera referencia sobre su uso es en 2015. Emplearon la microemulsión DDAO-DC para remover un recubrimiento envejecido compuesto por mezclas de diferentes polímeros aplicados sobre unas pinturas murales Mesoamericanas en Tulum, Quintana Roo en México. En 1938 y 1940 aparecen documentadas diversas intervenciones de restauración donde utilizaron Ducó® y Dulux® basados respectivamente en lacas de piroxilina a base de nitrocelulosa y esmalte de resina alquilo. Posteriormente, en los años 70 usaron productos biocidas, Primal AC33, Paraloid B72 y cemento Portland. Todas estas intervenciones con el tiempo provocaron problemas estéticos y estructurales. En este caso diseñaron una microemulsión que estaba compuesta por un 90% en peso de agua, un 5% en peso de DDAO y un 5% en peso de DC. El procedimiento de limpieza consistió en el uso de pulpa de celulosa para generar un empaco que colocaron sobre la superficie de la pintura interponiendo entre ambos una hoja de papel Japonés. El tiempo de contacto variaba de dos a tres horas dependiendo del grosor del estrato a eliminar y de las condiciones ambientales. Para que no evapore demasiado rápido, se cubre el empaco con un film de polietileno.²⁷⁷

El denominado *Uaxactum Project* persigue como objetivos la preservación y valorización de la ciudad maya de Uaxactum en Guatemala. Durante unas excavaciones en 2009, se encontró una máscara monumental de *stucco*. Los estucos mesoamericanos están hechos a base de morteros de cal, pero como material inerte utilizan una piedra caliza local llamada *sascab*. Aunque este tipo de estucos suelen hallarse pintados, no se encontraron trazas de pigmentos en esta pieza. Para protegerla durante el proceso de excavación, aplicaron tres capas de Sokrat 2802A® (o Axilat 2802®) al 25% en peso en agua. Este producto es una dispersión acuosa de copolímero de estireno-acrílico con una temperatura de transición vítrea de 11°C. El envejecimiento del polímero hizo que su eliminación posterior fuese complicada empleando medios tradicionales. Por lo que se optó por el uso de la microemulsión XYL a través de un empaco pulpa de celulosa que cubrieron con un film de polietileno para evitar la evaporación de los componentes volátiles de la microemulsión. El tiempo de contacto establecido fue de una hora. Posteriormente, se retiró

274 BAGLIONI, Michele [et. al] An amine-oxide surfactant-based microemulsion for the cleaning of works of art, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 440, pp. 204-210,

275 *N,N-Dimethyldodecan-1-amine oxide*

276 Algunos autores los denominan como tensoactivos zwitteriónicos.

277 BAGLIONI, Michele [et. al], An amine-oxide surfactant-based...2015. op.cit.

con un escalpelo de manera mecánica la capa superior del recubrimiento de Sokrat 2802A®, y con un hisopo húmedo se eliminó la capa en contacto con la superficie artística. Finalmente, se realizaron lavados con agua desionizada para eliminar los posibles restos de tensoactivo.²⁷⁸

En 2018, nuevamente, el grupo de investigación del departamento de química de la Universidad de Florencia, publica un artículo a cerca del uso de una microemulsión para la eliminación de cera de la superficie mural de la Capilla Mayor de la Basílica de Santa Croce en Florencia. El nanosistema estaba formado por el tensoactivo no iónico Triton X-100 en un 10,7% w/w y los disolventes seleccionados fueron el p-xileno 1.8% w/w y n-nonano 1.3% w/w. El porcentaje de agua fue de 86.2%.²⁷⁹ La metodología de uso se basa en los mismos principios seguidos en los estudios anteriores. Primero colocan una hoja de papel japonés y se aplica a través de un empaque de pulpa de celulosa la microemulsión que se deja actuar durante un periodo de dos horas y media. Para evitar una evaporación indeseada de los disolventes, se cubre con film de polietileno.²⁸⁰

5.2.4. Problemas y reflexiones, usar o no tensoactivos.

En enero de 2016 en el curso *Limpieza de superficies pictóricas/Cleaning painted surfaces* en la Universitat Politècnica de València, Richard Wolbers indicó que en la medida de lo posible se evite el uso de los tensoactivos.²⁸¹ Con su exposición razonada sobre los motivos que le llevaban a realizar esta recomendación y tras un estudio exhaustivo durante el desarrollo de esta tesis, esta investigación sufrió un cambio de estrategia que se mostrará en las siguientes páginas y que ha determinado los resultados del estudio.

La pintura acrílica contiene en su composición entre un 20 y un 30% de tensoactivos. Estos, se mueven dentro de la película pictórica con los cambios de humedad relativa y temperatura. Además, recogen suciedad de la superficie y en muchas ocasiones, la introducen en su interior. El problema del uso de tensoactivos en emulsiones y microemulsiones en los sistemas de limpieza de este tipo de obras, radica en que el nuevo tensoactivo aplicado sobre la superficie, se mezcla con el ya existente, natural de la pintura. Esa mezcla puede provocar efectos impredecibles. Pues al unirse los tensoactivos, se mezclan sus valores HLB, el CMC y la T_{cp} formando sistemas que se comportarán de manera intermedia. Esto plantea problemas ya que se alteran las características de la pintura original. Es difícil eliminar el 100% del tensoactivo del sistema de limpieza, que queda como residuo provocando un cambio en la composición pictórica.

Las microemulsiones necesitan gran cantidad de tensoactivo para reducir el tamaño de la gota. Algunas de ellas, requieren de hasta un 70%. El problema lo encontramos en la eliminación completa de dicho tensoactivo. Se genera conflicto sobre todo cuando estas microemulsiones se aplican sobre pinturas acrílicas o al óleo. Richard Wolbers propone eliminar el uso de tensoactivos empleando otros materiales para elaborar emulsiones, como son las emulsiones particuladas o el uso de polímeros como la goma xantano o el Pemulen TR2. En el apartado seis de este capítulo se profundiza a cerca del uso de los geles para gelificar soluciones, analizando en este apartado el uso de algunos polímeros con propiedades para generar emulsiones sin tensoactivos.

La goma xantano es un polisacárido natural, no tóxico que se produce por la fermentación al cultivar bacterias llamadas *Xanthomonas campestris*. El tamaño del polímero es muy grande, nunca precipita ni se adhiere a la superficie a limpiar, y se retira con agua. Se trata de una larga cadena de celulosa neutra a pesar de contener en sus ramificaciones grupos ácidos. Funciona en cualquier rango de pH y es compatible con soluciones acuosas y con disolventes miscibles en

278 BAGLIONI, Michele [et. al], Amphiphile-Based Nanofluids for the Removal of styrene/acrylate Coatings: Cleaning of Stucco Decoration in the Uaxactun Archeological Site (Guatemala), *Journal of Cultural Heritage*, 2015.

279 BAGLIONI, Michele [et. al] A Triton X-100-Based Microemulsion for the Removal of Hydrophobic Materials from Works of Art: SAXS Characterization and Application, *Materials*, 11, 1144, 2018. pp. 1-15

280 Íbidem. p.2

281 WOLBERS, Richard, *Limpieza de obras pictóricas/ Cleaning painted surfaces*, Curso en Universitat Politècnica de València, del 25 al 27 de enero de 2016 en Valencia. op.cit.

agua. Las cadenas del polímero se pliegan y forman una especie de bolsas donde el polímero puede extraer material sólido o disolventes inmiscibles en agua creando una emulsión (actúa de manera similar a las micelas en emulsiones y microemulsiones). Debido a este hecho, pueden utilizarse para obtener emulsiones sin tensoactivos. La solución debe moverse y trabajarse sobre la superficie a limpiar para añadir energía que haga que se abran dichas bolsas para incorporar en su interior el material a retirar. Otra ventaja a destacar es que retiene la solución en la superficie permitiendo el control de la limpieza y reduciendo el aporte de humedad en el interior de la red porosa de la obra. El Pemulen TR2 es la versión sintética de la goma xantano, y en este caso, las bolsas están formadas por grupos éster.

Para eliminar barnices envejecidos de resinas naturales, puede emplearse este tipo de emulsiones O/W puesto que entre el 80-90% del material degradado es más polar tras su envejecimiento, y por tanto, es cada vez más soluble en agua. Aprovechando esta característica, controlando las propiedades químicas (pH, conductividad y quelantes) y las físicas (estado líquido, emulsión o gel) del agua, podrían ser eliminados gran parte de los estratos y sustancias a retirar durante la restauración de una obra artística.

Si en lugar de emplear tensoactivos para generar emulsiones se utilizan polímeros, estos últimos pueden dispersarse para que se quede en las barreras de las gotas de la emulsión, puesto que es donde las cadenas del polímero actúan como barrera de coalescencia. Asimismo, Wolbers menciona también las emulsiones o geles particulados como el Velvesil Plus y KSG-350z. Estas sustancias son útiles para la limpieza en seco (W/O) de superficies sensibles al agua como es el caso de los acrílicos. Forman emulsiones de tipo físico, es decir, las partículas de silicio forman estructuras similares a las micelas. Estos polímeros largos de silicio sólidos no se disuelven ni en agua ni en disolventes y permiten la formulación de microemulsiones. El Velvesil Plus por ejemplo, presenta una viscosidad elevada, entre 150,000-350,000 cps.²⁸²

Wolbers propone cuatro opciones generales de limpieza según las necesidades de cada obra, soluciones acuosas controlando pH, conductividad y quelantes; emulsiones O/W (sin tensoactivos, con goma xantano o Pemulen TR2); emulsiones W/O y geles de disolventes (Velvesil Plus y KSG-350z). Con estas cuatro alternativas y sus múltiples variantes internas, es posible según Richard Wolbers, eliminar todo tipo de sustratos en una obra de arte.²⁸³ Frente a compuestos solubles en agua como la suciedad superficial o colas animales, pueden emplearse las disoluciones acuosas en estado líquido, emulsionadas o gelificadas. Ante mezclas complejas de compuestos pueden resultar más eficaces las emulsiones y geles. Tomando como ejemplo una pintura acrílica, al ser muy sensible al agua, puede limpiarse con emulsiones W/O o con los polímeros sintéticos formando geles de disolventes. Wolbers también indica que pueden usarse disolventes como el éster alcano (isopropilpalmitato/isopropilmiristato) que tienen un grupo ácido en forma de éster y en agua se descomponen en un ácido y un alcohol graso que son biodegradables. También el dialquil adipate y dimetilisoetil succinata (Rhodiasolv IRIS) son disolventes biodegradables. Por otro lado, los disolventes basados en dimetilsiloxano conocidos como D4, D5 (hexametildisiloxano/octametiltrisiloxano respectivamente) evaporan con relativa rapidez sin dejar residuos (sí son puros) y son inmiscibles en agua. Estos últimos disolventes, también pueden emplearse para rellenar los poros y eliminar la fuerza capilar, para poder limpiar con agua los estratos sensibles a ella, de manera que se queda retenida en la superficie y no penetra.

282 <https://www.momentive.com/products/showtechnicaldatasheet.aspx?id=14438> [Consulta 18 de mayo de 2016]

283 WOLBERS, Richard, Limpieza de obras ... 2016. Op. cit.

6. USO DE GELES EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BIENES CULTURALES

El proceso de limpieza con disolventes orgánicos en estado libre es tóxico, poco selectivo, e incontrolado. Ya desde inicios del siglo XX se buscaron soluciones alternativas para intentar evitar estas desventajas, empleando sustancias que espesaban y formaban pastas y ceras que reducían la migración y evaporación de los disolventes. En un inicio, este tipo de sistemas dejaba tras de sí una gran cantidad de residuos, por lo que avances en la ciencia han permitido la obtención de nuevos métodos que progresivamente han ido evolucionando hasta generar los sistemas que se utilizan hoy en día.²⁸⁴ Chris Stavroudis considera que la historia de los geles de limpieza modernos tiene como punto de partida el uso del producto gelificante Carbopol.²⁸⁵

Un gel es un sistema disperso compuesto por una fase continua líquida y una fase dispersa sólida. Los gelificantes o espesantes son sustancias macromoleculares miscibles en agua o disolventes orgánicos. Este tipo de productos generan soluciones de alta viscosidad. El uso de geles en restauración de Bienes Culturales presenta dos ventajas claras, por un lado, el control en el proceso de limpieza, y por otro, una mayor seguridad frente a la toxicidad tanto para el restaurador como para el medio ambiente. Una sustancia puede ser un gelificante directo, es decir, de tipo físico, ello indica que vuelve al estado líquido cuando cambia la temperatura, o puede ser de tipo químico, obteniéndose por un proceso de polimerización. El gel disminuye la penetración o difusión capilar y la evaporación del disolvente. Se trata de un procedimiento tremendamente versátil pues gran cantidad de disolventes y reactivos pueden ser gelificados.

Los *Resin Soaps*, los *Solvent Gels* y los geles con enzimas, provocaron un gran impacto en la ciencia de la restauración de obras artísticas. El problema intrínseco al uso de geles radica, como ya se ha mencionado, en su posterior eliminación de la red porosa del material sobre el que se aplica, además del uso de disolventes líquidos para su neutralización y aclarado. En la actualidad se está debatiendo el uso de este tipo de geles tradicionales, al tiempo que se estudia el empleo de una nueva generación. Los llamados *responsive gels* que pueden ser eliminados fácilmente tras la limpieza evitando el uso de los procedimientos de remoción habituales. Entre ellos destacan los geles a base de polietilenoimina (PEI), dispersiones de alta viscosidad a base de polivinil acetato parcialmente hidrolizado y borax (HVPDs) o geles nanomagnéticos sensibles a campos magnéticos externos, que pueden eliminarse usando simplemente un imán permanente. Se llaman hidrogeles si el líquido empleado es agua, mientras que un organogel es aquel cuyo componente mayoritario es un disolvente orgánico.

6.1. TIPOS DE GELIFICANTES

6.1.1. Espesantes directos

Los gelificantes directos son sustancias que añadidas a una solución acuosa o a un disolvente, espesan de forma inmediata la disolución aumentando su viscosidad. Son espesantes directos los éteres de celulosa, el Vanzan® NF-C o el Carbogel.

- Los éteres de celulosa son compuestos derivados de la celulosa, que mediante un proceso de esterificación y dependiendo del nivel y del radical alquílico, se forman diversos productos con diferentes grados de solubilidad. Entre los productos obtenidos se encuentran: metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc. Estas sustancias son compuestos neutros, a excepción de la carboximetilcelulosa (CMC). A largo plazo, algunos pueden dar lugar a la formación de grupos peróxido como la etilcelulosa y la etil-

284 BAGLIONI, Michele [et. al] *Nanoscale*, 2012. op.cit.

285 STAVROUDIS, Chris [et. al] *Gels: evolution in practise, GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017. pp. 209-2017

hidroxietilcelulosa.²⁸⁶

El Klucel G (hidroxipropilcelulosa) es un producto cuyo uso es muy extenso en el ámbito de la conservación y restauración de Bienes Culturales. Se trata de un éter de celulosa neutro, no iónico. Es soluble en agua a temperatura ambiente y en la mayor parte de los disolventes orgánicos polares, mientras que es insoluble en muchos disolventes orgánicos apolares. También es compatible con las gomas naturales, los almidones y las emulsiones acrílicas y vinílicas. Se trata de un producto termoplástico, que solidifica formando una película flexible. Con una concentración del 4% se obtiene una buena viscosidad (medio-baja de unos 4000 mpas). Presenta estabilidad en un rango de pH 2-12, y con temperaturas de hasta los 40 °C.²⁸⁷

- La goma xantana o xantano es un polímero natural de elevado peso molecular, extraído de la exudación de la bacteria *Xanthomonas campestris*. Se trata de un hetero-polisacárido con un elevado peso molecular debido a que está compuesta por un polímero con una estructura de repetición de unidades de glucosa entre 1-4,000,000 daltons.^{288, 289}

El producto comercial Vanzan® NF-C está formado por una estructura parecida a la de la celulosa pero presentando además, cadenas laterales ácidas. Como característica principal destaca la formación ordenada en hélice de las cadenas. Esta estructura es la responsable del carácter tixotrópico que presenta. Durante la agitación mecánica de la mezcla, se rompen parcialmente estas estructuras, lo que provoca una reducción de su viscosidad. Pero cuando retorna al estado de reposo, dichas estructuras vuelven a formarse incrementando la viscosidad.²⁹⁰

Se trata de un polisacárido con propiedades pseudoplásticas, esto es, que al ser sometido a una acción mecánica o esfuerzo, su viscosidad disminuye fluyendo fácilmente debido a la rotura parcial de sus estructuras.²⁹¹ Es un gelificante de tipo aniónico, por lo que puede resultar incompatible con otros compuestos de tipo catiónico como ciertos tensoactivos. De hecho, no es una buena opción para gelificar enzimas. Como ya se ha indicado, está formado por una larga cadena de celulosa que es neutral pero que contiene en sus ramificaciones grupos ácidos. Cremonesi señala que la goma xantano en presencia de alta concentración de iones metálicos divalentes como el calcio, bario o magnesio a pH alcalino puede solidificarse y/o precipitarse. Este fenómeno puede producirse también en presencia de iones trivalentes como hierro, cromo o aluminio.²⁹² Sin embargo, Wolbers destaca que presentan una gran tolerancia a concentraciones elevadas de iones divalentes sin que se produzca la precipitación del gel.^{293, 294}

El Vanzan® presenta como principales ventajas que sufre una hidratación rápida a temperatura ambiente y además, permite una fuerte retención de agua. Asimismo, resaltar su estabilidad en un rango de pH 2 -12 hasta los 60°C permitiendo su empleo como gel en caliente.²⁹⁵ Desde el

286 No hay que olvidar que los éteres de celulosa tienen capacidad adhesiva.

287 <https://www.ge-iic.com/fichas-tecnicas/adhesivos/klucel-g/> [Consultado 27 de junio de 2018 a las 13:57]

288 Ampliar información en : WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels, 2017. op. cit.

289 "Xanthan gums are cellulosic backbone polymers that are substituted with mannose acetate/ glucuronic acid/ mannose tri-saccharide side groups. The end mannose unit on the tri-saccharide is often substituted (60 per cent on average) with an additional pyruvate group. The pyruvate/glucuronate combination imparts an overall anionic character to the native polymers." En: HILL STONER, Joyce; RUSHFIELD, Rebecca, *Conservation of easel paintings*, Routledge Ed., 2012. p.512

290 https://www.ge-iic.com/wp-content/uploads/2008/01/Borgioli_Vanzan.pdf [Consultado 27 de junio de 2018 a las 12:36]

291 BORGIOLI, L. Vanzan NF-C. Disponible en: <www.ge-iic.com/files/Cursos/Borgioli_Vanzan.pdf> [Consulta: 03 de agosto de 2015]

292 CREMONESI, Paolo, 2011. op. cit.

293 WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels, 2017. op. cit.

294 "The acid dissociation constant (pka) for xanthan gum is non-linear and a function of other ions present in the polymer, but is generally in the range of 2.4-3.3. (...) This means that within the pH range that conservators typically use, xanthan gum can be considered to be nonionic. The carboxylic acid groups have been deprotonated and, in dry form, are paired with sodium, potassium and/ or calcium ions. The net effect is that its addition to a solution will not change the pH of a cleaning system thickened with either of them". En: STAVROUDIS, Chris [et. al] 2017. p. 213. op. cit.

295 https://www.ge-iic.com/wp-content/uploads/2008/01/Borgioli_Vanzan.pdf [Consultado 27 de junio de 2018 a las 12:36]

punto de vista del conservador-restaurador es un producto muy atractivo como agente gelificante puesto que se obtienen mezclas de elevada viscosidad con concentraciones bajas, entre 0.5 y un 2% w/v. Por otro lado, presentan una alta tolerancia a diversas sustancias como quelantes, ácidos minerales y sales inorgánicas. Debido a estas características es tremendamente útil en superficies inorgánicas como son las pinturas murales.²⁹⁶

Es compatible con soluciones acuosas y disolventes miscibles en agua funcionando, como ya se ha indicado, en un amplio rango de pH. Los geles de xantano son termodinámicamente estables y solubles tanto en agua fría como caliente, no obstante, con temperaturas cercanas a 100°C la estructura del gel tiende a romperse. La presencia dentro de la molécula de xantano de cadenas aniónicas es lo que permite su hidratación incluso en agua fría. Además, pequeñas concentraciones de iones divalentes como el calcio o el magnesio pueden estabilizar la estructura.²⁹⁷ Dicha estructura de retícula 3D está constituida por bolsas formadas por las moléculas de xantano en forma helicoidal que se unen entre ellas mediante enlaces por puente de hidrógeno. En consecuencia, las moléculas de agua pueden alojarse y rellenar el espacio formado por las citadas bolsas.²⁹⁸ Concentraciones de 1% de goma xantano pueden contener de un 40 a un 50% de glicerol, glicoles o alcoholes sin que se produzca la precipitación del xantano. Una de las claras ventajas de este producto es que puede generar emulsiones sin tensoactivos porque presenta como característica reológica que las cadenas del polímero se pliegan y forman una especie de bolsas donde puede contener y extraer material sólido o disolventes inmiscibles en agua. La solución al moverse y trabajarse sobre la superficie a limpiar, obtiene la energía necesaria que abre dichas bolsas, y permite incorporar el material a eliminar en su interior. Por supuesto retiene la solución en superficie, permitiendo el control de la limpieza y reduciendo el aporte de humedad en el interior de la red porosa de la obra.

- El Carbogel es un ácido poliacrílico modificado que al estar estequiométricamente neutralizado con hidróxido de potasio o de sodio, espesa sin necesidad de añadir una base. Es decir, al incorporar agua, el producto gelifica aumentando la viscosidad de la mezcla, por ello se trata de un gelificante directo a diferencia de los productos Carbopol, que son ácidos poliacrílicos que sí que requieren de la adición de una base que los neutralice.
- El Laponite® RD es una arcilla coloidal integrada por una mezcla en polvo de silicatos de sodio, magnesio y litio. Al añadir agua desmineralizada se hidrata formando un gel transparente, tixotrópico y estable al calor que puede utilizarse en la limpieza de papel, pergamino, tejidos y otros soportes.²⁹⁹ Una particularidad de este producto es que la completa transparencia del gel se obtiene tras veinticuatro horas, pero es posible usarlo también después de unos treinta minutos. Con una cantidad de entre el 2% y el 5% en peso de Laponite RD se obtiene un gel tixotrópico con buenas características de limpieza. Presenta un pH de 9,8 en dispersión al 2% con un contenido de humedad de entre el 3,0-10,0%.^{300, 301}

6.1.2. Gelificantes de tipo físico.

Los gelificantes físicos aumentan la viscosidad de la mezcla al someterla a un proceso físico de cambio de temperatura, ya sea por calentamiento o por enfriamiento. El agar-agar o la goma gellan forman geles rígidos al calentar la mezcla con agua por encima de cierta temperatura. Ambos polisacáridos a temperatura ambiente, resultan insolubles en agua. Richard Wolbers pro-

296 HILL STONER, Joyce; RUSHFIELD, Rebecca, 2012. op.cit.

297 WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels, 2017. op. cit.

298 STAVROUDIS, Chris [et. al] 2017. p. 214. op. cit.

299 <https://www.ctseurope.com/es/scheda-prodotto.php?id=2668> [Consultado 06 de julio de 2018 a las 9:46]

300 <https://www.byk.com/es/aditivos/aditivos-por-nombre/laponite-rd.php> [Consultado 06 de julio de 2018 a las 9:50]

301 "The resulting layered, disk-shaped crystals have an overall negative charge that is balanced by the association of positive sodium ions at the edges. The empirical formula is $\text{Na}_{0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_5.5\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot 0.7$. Although their shape is similar to natural silicates such as bentonite and hectorite, Laponite particles are much smaller at roughly $1 \times 25 \text{ nm}$." En: WARDA, Jeffrey, [et.al] Analysis of agarose, carbopol, and laponite gel poultices in paper conservation. Journal of the American Institute for Conservation 46 (3) 2007. pp 265.

pone usar como geles rígidos la goma gellan o la agarosa.³⁰²

- El agar es uno de los materiales estructurales presente en la pared celular de varias especies de algas *Agarophytes algae*.³⁰³ Se extrae de ciertas algas marinas entre las que se encuentran los géneros *Gelidium* y *Gracilaria*. Este polisacárido está formado por dos tipos de macromoléculas, la agarpectina y la agarosa. Esta última, es la responsable de que se produzca la gelificación, por eso se emplea también como espesante por sí solo. La agarosa es un polímero lineal compuesto por monómeros de agarobiosa. Ambos son solubles a temperaturas superiores a 80°C y por debajo de 40°C, solidifican formando geles rígidos. Al aplicar el gel sobre una superficie porosa, va cediendo agua gradualmente siguiendo el proceso físico denominado sinéresis,³⁰⁴ este proceso indica que el gel puede exudar agua espontáneamente a través de su superficie bajo presión. Así mismo, el agua contenida en el gel está presente de dos formas, directamente enlazada al biopolímero, pero también contenida por este debido a la combinación de las fuerzas capilares.³⁰⁵ El agar-agar contiene más impurezas que la agarosa, en consecuencia este último, es un compuesto de mayor pureza y por ese motivo Wolbers recomienda su uso.

La agarosa presenta una forma de doble hélice que genera una estructura tridimensional que puede retener agua. La propiedad de gelificación de esta sustancia se debe a la presencia de átomos de hidrógenos en el residuo 3,6-anhidro-L-galactosa que permiten que se formen las hélices, cuya interacción permite la formación del gel.³⁰⁶ Este tipo de geles de agarosa también pueden ser usados para medir la conductividad de las superficies de las obras de arte que van a ser intervenidas. Para diseñar un método de limpieza adaptado es necesario conocer la conductividad de la superficie y modificar el sistema para no producir procesos de intercambio iónico no deseados. Geles al 4% de agarosa dejados enfriar en moldes y con un agente preservante, pueden formar parte del kit del restaurador, de modo que en cualquier momento puede analizar la conductividad superficial de una obra artística.³⁰⁷

Por otro lado, Paolo Cremonesi indica que el agar-agar de menor pureza puede ser el más adecuado debido a que su tasa de sinéresis es más lenta en comparación con la de la agarosa. Otra característica importante tiene que ver con la Agarpectina, componente del agar. Se trata de un polímero sulfatado que al contener estos grupos sulfato contribuyen a reducir el tamaño del poro de la red, lo que implica un descenso en la velocidad de descarga del agua contenida en el gel.³⁰⁸

El agar ha sido empleado también como gelificante de microemulsiones, Gorel³⁰⁹ en su artículo explica el empleo de una microemulsión compuesta por SDS al 4%, 1-Pentanol al

302 WOLBERS, Richard, Limpieza de obras pictóricas...2016 op.cit.

303 WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels, En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017. pp. 381-394

304 CREMONESI, Paolo, Rigid Gels and Enzyme Cleaning. En: *New Insights into the Cleaning of Paintings - Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference*. Washington DC: Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013, pp. 179-183

305 WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels, 2017. op. cit.

306 Íbidem

307 Para ampliar información y conocer el método de creación de estos geles visualizar el video: <https://www.youtube.com/watch?v=SX4n2DO6Lao>. [Consultado el 28 de junio de 2018 a las 11:08]

308 CREMONESI, Paolo, 2013. op. cit

309 "Introduction of oil-in-water micro-emulsion in agar gel when the gel is already formed do not prevent the gelation process of agar. The gel network is able to maintain its structure until 1,5 % weight of Petroleum ether. This is sufficient to dissolve bees wax due to the high extracting efficiency of micro-emulsion.

The physical properties of the Agar gels are good enough for a conservation work when the concentrations of micro-emulsion are between 10 and 30% but they should be applied on the object during a long time. Moreover, agar gel allows the micro-emulsions to flow on the porous surface and to wet it but maintains the micro-emulsion in its structure and prevents the formation of rings. Evaporation of the solvents is slowed down and the gels can be used for a long period." En: GOREL, Florence, « Assessment of agar gel loaded with micro-emulsion for the cleaning of porous surfaces », CeROArt [En ligne], 1 | 2010, mis en ligne le 17 novembre 2010, consulté le 04 mai 2016. URL : <http://ceroart.revues.org/1827>. ISSN électronique 1784-5092

6%, éter de petróleo al 5% y agua al 85% w/w en agar-agar para eliminar cera de abejas de una superficie de madera. El estudio compara 5 geles de agar (Tabla 17) con diferentes concentraciones de microemulsión con un tiempo de contacto de noventa minutos.

Nomenclatura	Agar	Agua	Microemulsión
Gel de referencia	2	98	0
Gel 1	2	88	10
Gel 2	2	78	20
Gel 3	2	68	30
Gel 4	2	58	40

Tabla 17: Composición (w/w) de los geles de agar-agar diseñados en este estudio.³¹⁰

El agar no es únicamente un gelificante, puede que sea una de las formas más seguras de llevar el agua a obras sensibles a esta.³¹¹ Los geles de agar-agar se han empleado en multitud de ocasiones como gelificantes de soluciones acuosas con soluciones acuosas tamponadas, quelantes y enzimas para la limpieza de distintas sustancias. En muchas ocasiones, estos geles se aplican en caliente sobre las superficies artísticas para permitir una aplicación del sistema con pincel, dejando que solidifique y se vuelva rígido sobre el sustrato. La porosidad y capilaridad del gel formado depende de su concentración de agar. Concentraciones con un 2% w/v de gel permiten una difusión mayor del agua en la superficie, mientras que al 4% w/v se reduce el tamaño del poro, promoviendo el efecto de la capilaridad del gel.³¹² En la Iglesia de San Nicolás en Valencia, se emplearon geles calientes de agar para realizar la biolimpieza de una zona de las pinturas de la bóveda afectadas por cola animal y cera. Se aplicaron en caliente y a pincel las bacterias *Pseudomonas stutzeri* DSMZ 5190 mediante agar-agar a través de papel japonés.³¹³

- La goma gellan es un polisacárido soluble en agua de alto peso molecular, producto de la fermentación de *Sphingomonas elodea*. Esta bacteria convierte el azúcar en goma gellan como parte de su actividad metabólica, el exudado se forma como un material de revestimiento al rededor de la propia bacteria. Presenta un punto de fusión de entre 85 y 95° C,³¹⁴ por lo que los materiales a incorporar en el gel deben poder soportar cierta temperatura antes de que se produzca la solidificación del mismo. No son geles termoreversibles y son compatibles solo con un número limitado de disolventes como el etanol, el isopropano y el propilenglicol. El Phytigel™ es un polisacárido a base de goma gellan. Se trata de un producto más económico que el agar-agar, compuesto por diversos azúcares como la glucosa, la ramnosa y el ácido glucurónico. El *Kelcogel CG®* es de origen bacteriano producido por la misma bacteria *Shingomonas elodea*. Los geles formados son más elásticos que los del agar-agar empleando una concentración de entre el 1,5 y el 3% en peso.³¹⁵ Destacar como ventaja que presentan una mayor transparencia con respecto a los geles rígidos de agar. La goma gellan también se ha empleado como gelificante de enzimas para eliminar restos de adhesivos de reentelado.³¹⁶
- Nevek® es un producto de CTS lanzado al mercado en 2016, la propia empresa describe

310 GOREL, Florence, 2010. Op. cit.

311 CREMONESI, Paolo; CASOLI, Antonella, Thermo-reversible rigid agar hydrogels: their properties and action cleaning, En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit. pp. 19-28 p.21

312 Íbidem

313 BOSH-ROIG, Pilar [et. al], Biocleaning of wall paintings on uneven surfaces with warm agar gels. *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017. pp. 119-121.

314 WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels, En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit.

315 CREMONESI, Paolo, 2011. op.cit.

316 SOTGIU, Silvia [et. al] Coupling gellan gels and electrochemical biosensors: real-time monitoring of cleaning and enzymatic treatments of Diana Scultori's The Wedding of Cupid and Phycyche. En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit. pp. 36-41

el producto como un material que procede de un alga marina que no contiene material de síntesis en su composición. Se trata de un gel rígido homogeneizado, con una presentación de microfragmentados, obtenido por la cocción doble del AgarArt.³¹⁷ Resaltan la no toxicidad del mismo y su carácter ecosostenible. Se trata de un producto derivado del agar que puede actuar como esponja absorbiendo material solubilizado en su interior. Presenta ciertas ventajas frente al agar-agar tradicional. En primer lugar, destacar que se distribuye listo para su uso y gracias a su tixotropía, permite su aplicación directa sobre superficies verticales. Otra característica con importantes implicaciones técnicas es que presenta una capacidad menor de adhesión lo que facilita su empleo en superficies sensibles. Pero sin duda la posibilidad de incorporar al mismo disolventes orgánicos, puede que sea una de sus características más importantes, pues trabaja de manera similar a las emulsiones O/W. A nivel de manejo del producto, destacar que es posible su empleo en estado líquido, puesto que se trata de un gel termorreversible en consecuencia, su estado se ve alterado al ser sometido a una fuente suficiente de calor. Por último, señalar que no es necesario aclarar la superficie tras su empleo puesto que según indican no deja residuos.³¹⁸ Este material se ha empleado en una proporción entre el 3 y 4% en peso de agua desionizada para la limpieza de las pinturas murales de la capilla de San Miguel en el Real Monasterio de Pedralbes en Barcelona.³¹⁹

Los geles rígidos por todo lo ya comentado, muestran diversas ventajas frente a los geles fluidos tradicionales. Su empleo combinado con el uso de enzimas hidrolíticas permite una gran selectividad en la eliminación de un determinado sustrato, de modo que son una alternativa más segura tanto para las obras como para la salud del restaurador.³²⁰ No menos importante es el detalle de no necesitar aclarado posterior.³²¹

6.1.3. Gelificantes de tipo químico.

Este tipo de gelificantes espesan como resultado de una reacción química. Los productos Carbopol o el Pemulen TR2 son derivados del ácido poliacrílico que se generan por una reacción de neutralización ácido-base que da lugar a la formación de una sal que actúa como espesante.

- Los productos Carbopol, entre ellos el Carbopol Ultrez 21, son polímeros del ácido acrílico reticulados con poli alquiniol éteres o divinil glicol.³²² Presentan carácter ácido e hidrófilo. En medio acuoso forma una dispersión poco viscosa debido a que el tamaño de sus moléculas es muy grande y no se disuelven, estas se hinchan enrollándose. Al adicionar a la mezcla una base, se salifican los grupos carboxilo de la cadena hidrocarbonada y las moléculas se extienden debido a la repulsión electrostática entre las cargas negativas. Se forma un gel porque aumenta la viscosidad de la mezcla. Puede emplearse una variedad de bases comunes: Ethomeen, hidróxido de sodio, hidróxido de amonio o trietanolamina (TEA). A menor concentración generan geles más viscosos que los éteres de celulosa o la goma xantano. El Carbopol es sensible a los cambios en el pH o en las fuerzas iónicas, por lo que en presencia de sales o iones divalentes como el calcio o el magnesio, colapsa

317 <https://www.ctseurope.com/es/scheda-prodotto.php?id=4002> [Consultado 26 de julio de 2018 a las 12:33]

318 Extrahido de: <http://www.ctseurope.com/es/dettaglio-news.php?id=359> [Consultado 10 de febrero de 2017 a las 10:05]

319 Ampliar información en: SENSERRICH-ESPUÑES, Rosa [et. al], Micro-fragmented agar gels in wall painting conservation: the chapel of Saint Michel in the Royal Monastery of Pedralbes, Barcelona. En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit. pp. 148-151

320 CREMONESI, Paolo, 2013. op. cit

321 "The clearing rinse uses water to ensure proper removal of the hydrophilic gelling agents' residues. On particularly fragile surfaces, this final rinse could create a problem, considering that the gel had originally been selected just to avoid the use of free water. To avoid the drawback of these conventional fluid gels, the so-called rigid gels have been used, with the great advantage that, in general, they do not require an after treatment because of their physical form and their limited adhesive strength." *Ibidem* pp. 180.

322 WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels, En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit.

y precipita.³²³ Se trata de geles iónicos, en consecuencia no es recomendable emplearlos en superficies con humedad o que retengan humedad.³²⁴ Wolbers elaboró los Solvent Gels para resolver los problemas que surgían durante la limpieza de las pinturas de caballete, son tremendamente versátiles y muy útiles pero sobre las superficies adecuadas.

- El Pemulen™ TR2 es un copolímero del ácido poliacrílico más metacrilato reticulado de alto peso molecular. Presenta carácter hidrofílico, y un comonomero hidrófobo con carácter anfipático (el metacrilato).³²⁵ Fue introducido desde la industria cosmética a finales de los ochenta del siglo XX. A concentraciones muy bajas, entre 0,1-0,4% en peso, forma emulsiones estables. El Pemulen presenta una capacidad emulsionante mayor que el Carbopol Ultrez 21, aunque este último presenta un poder gelificante superior. Como ya se ha explicado, Wolbers propone su utilización para generar emulsiones sin tensoactivos. En un rango de pH entre 5 y 9, forma geles con mayor viscosidad. Para la formulación del gel pueden emplearse materiales alcalinos como NaOH, TEA, NH₄OH, Ethomeen C-25.³²⁶ Asimismo, el Pemulen™ TR2 puede contener hasta un 40% de disolventes en su interior, pero solo en su rango óptimo de pH comprendido entre un 4 y 5.5.³²⁷ El problema que presenta este gel para los restauradores (aunque no es una desventaja en el mundo de la cosmética de donde procede), es que los enlaces se rompen en contacto con concentraciones salinas similares a las presentes en la piel del humana. Este hecho hace que no sea adecuado su uso sobre superficies con una cantidad de sales elevada.

Cuando el pH se encuentra entre 4 y 6, los grupos carboxilato presentes en la cadena del polímero se ionizan lo que provoca la repulsión de las partículas negativas, causando que el polímero se hinche e incremente su volumen. En rangos de pH entre 5 y 9, los sistemas que se obtienen presentan elevada viscosidad. Por tanto el rango de uso recomendado se encuentra entre valores de pH de 4 a 8.³²⁸

Gelificante	Concentración recomendada	Viscosidad	Capacidad Adhesiva
Éteres de celulosa	2-10%	baja	alta
Agar- agar	2-4%	media	baja
Carbogel	0.3-4%	alta	baja
Carbopol Ultrez 21	1-2%	45000-65000 mPas al 0.5%	media
Pemulen™ TR2	0.1-0.4%	1700-4500 mPas al 0.2%	media
Vanzan® NF-C	0.5-1%	1300-1700 mPas al 1%	baja
PhytageI™	1.5–2.5 g/L	media	baja

Tabla 18: Comparativa de ciertas características de algunos de los gelificantes más empleados.

La nueva generación de geles químicos llamados *responsive gels* surge para paliar y superar alguno de los problemas que plantean los geles tradicionales. Los geles de ácidos poliacrílicos o los éteres de celulosa se estructuran con una red basada en fuerzas de tipo puentes de hidrógeno, fuerzas de Van Der Waals o interacciones dipolo-dipolo. Estos nuevos geles presentan

323 WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels, En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit.

324 Reflexiones de Richard Wolbers en la clase de Elective Course: Cleaning Fine Art Surfaces, ARTC 618: Fall 2017, Winterthur. A las que asistí durante la estancia de investigación en el Museo Winterthur.

325 RAVENEL, Nancie, Pemulen® TR-2: An Emulsifying Agent with Promise, *WAAC Newsletter*, 2010, vol.32, no.3 ISSN 1052-0066.

326 Íbidem

327 WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels, En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit.

328 AHEDO PINO, Carmen; CANTOS MARTÍNEZ, Olga, Nuevos emulsionantes poliacrílicos en la formulación de sistemas acuosos de limpieza: Pemulen™ TR-2, en *Informes y Trabajos 10/2014 SECRETARÍA GENERAL TÉCNICA*, Subdirección General de Documentación y Publicaciones, MINISTERIO DE EDUCACIÓN, CULTURA Y DEPORTE, 2014.

enlaces covalentes que proporcionan una alta resistencia mecánica y debido a esto, permiten minimizar la presencia de sus residuos sobre las superficies tratadas. Dentro del grupo de los *responsive gels* se encuentran los *rheoreversible gels*, que debido a una acción química, adquieren fluidez para ser retirados; los geles o esponjas nanomagnéticas, se retiran mediante una acción de tipo físico con la ayuda de un imán permanente y por último, los geles altamente elásticos, permiten su retirada de la superficie de manera mecánica a través de una acción de pelado.

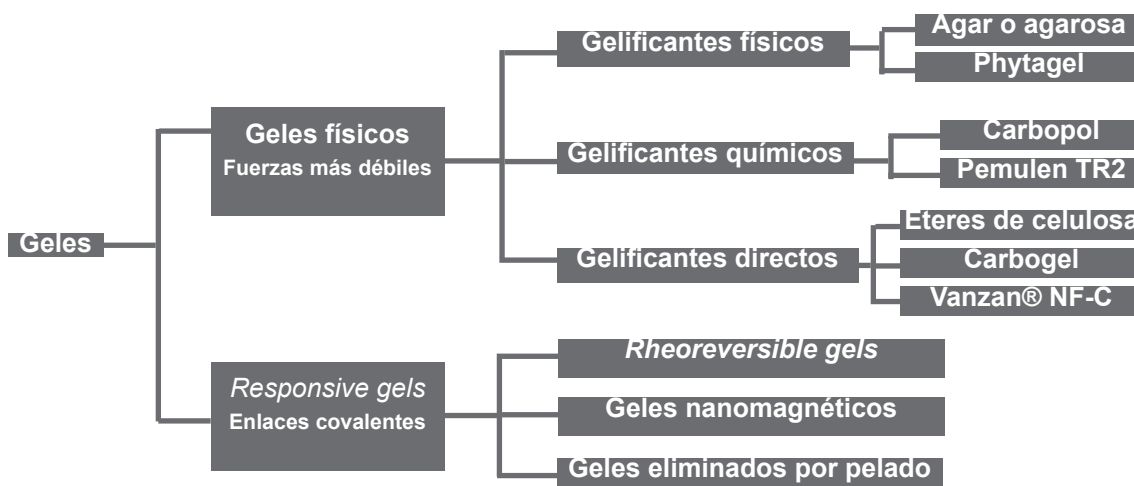


Figura 52: Clasificación de los geles en físicos y *responsive gels*.

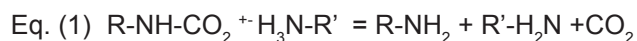
Para minimizar el efecto y reducir el daño en superficies sensibles al agua, las soluciones micelares y las microemulsiones pueden emplearse confinadas en esta clase de geles químicos. Reduciendo la toxicidad, la difusión incontrolada y la evaporación de los componentes volátiles.³²⁹

6.2. RESPONSIVE GELS

6.2.1. Rheoreversible gels

Los organogeles reversibles isotérmicamente, a diferencia de los geles tradicionales, pueden aplicarse directamente sobre la superficie a tratar, dejarlos en contacto el tiempo mínimo necesario para que se produzca la limpieza y después, eliminarlos de la superficie convirtiéndolos en un fluido de baja viscosidad mediante una rápida reacción química. Las propiedades reológicas se modifican químicamente pasando el gel a un estado fluido, que teóricamente facilita en principio, su remoción de la superficie pictórica.

Los *low molecular-mass organic gelators* (LMOGs) presentan largas cadenas primarias y secundarias de aquilaminas. Su gelificación se produce cuando pequeñas moléculas triatómicas como el dióxido de carbono (CO₂) se añaden a la mezcla de disolvente y LMOG a baja concentración (<5 wt%) para convertir la amina en una sal (Eq.1).



Los LMOGs se sustituyeron comercialmente por los polialilamina (PAA) en un inicio y posteriormente, por diferentes tipos de polietilenimina (PEI)

Los entrecruzamientos unidos por enlaces covalentes generan geles fuertes y altamente porosos. Si las interacciones entre las cadenas del polímero y las del agente de entrecruzamiento son

329 BAGLIONI, Piero; CHELAZZI, David; GIORGI, Rodorico, *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage. A compendium of materials and techniques*, Springer Science + Business Media, 2015.

electrostáticas, se pueden formar geles con estructuras bien ordenadas. Los gelificantes a base de polialilamina (PAA) tienen cadenas de polimetileno con grupos de aminometilo colgantes en átomos de carbono alternativos. Pero los PAA no gelifican líquidos en ausencia de entrecruzadores, por lo que los investigadores lo consideran como un *latent gellant*.³³⁰ Indican que el PAA.CO₂ es un buen gelificante para los alcoholes y para la 1-metil-2pirrolidona (MP). Los geles preparados con dimetilsulfóxido (DMSO) y diclorometano no son muy estables porque se separan en sus fases tras una semana. Concluyen que la polialilamina (PAA) por sí misma no es un gelificante, pero cuando se hace burbujear CO₂ a través de su solución se convierte en un buen gelificante para alcoholes y la 1-metil-2pirrolidona. Se usa un ácido para romper el estado gel y convertirlo de nuevo en líquido. Para eliminar cualquier residuo del polímero debe limpiarse la superficie con una solución acuosa de ácido acético.³³¹ Esta clase de geles, PAA.CO₂/ 1-metil-2pirrolidona y el PAA.CO₂/ 1-pentanol, se probaron con buenos resultados en una pintura del siglo XIV italiana de la National Gallery.³³² De este modo, se evita el uso de disolventes en estado libre para aclarar los geles tradicionales.³³³

El gel a base de poliamina gelifica al añadir CO₂ que transforman los grupos amino en pares ammonium (catiónico) carbamate (aniónico). El sistema en un inicio se basaba en el uso de polialilamina (PAA) pero a pesar de sus buenas propiedades, el polímero en su estado neutro es inestable y solamente está disponible comercialmente como una solución acuosa o como sólido, sal de clorhidrato (PAAHCl), haciendo que su purificación sea complicada. Debido a las dificultades prácticas que presenta para los restauradores, los estudios se han centrado en los geles a base de polietilenimina (PEI).

En un estudio publicado en 2008,³³⁴ prepararon un gel a base de PEI con un disolvente orgánico (alcoholes, 1-metil-2pirrolidona), con CO₂ durante 5 minutos a una velocidad de 20 ml/min. Después de 48 horas de su preparación se aplica sobre la superficie a limpiar con una espátula o un pincel. El tiempo de contacto variaba de 5 a 10 minutos. Tras el cual se aplica una disolución acuosa de ácido acético (0,05M) para provocar la descarboxilación del gel PEICO₂ transformándolo en una solución newtoniana de baja viscosidad que se elimina de la superficie de forma mecánica con algodón. Realizaron pruebas con concentraciones de PEICO₂ al 2%wt y 4%wt para eliminar capas de barniz naturales degradados en un marco del siglo XVIII. Por otro lado, en una pintura sobre tabla del siglo XV atribuida a Mariotto di Cristoforo, que presentaba con una capa de barniz damar, probaron un gel de 4%wt de PEICO₂/ 1-PeOH y otro de 4%w/w PEICO₂/ MP. Asimismo, en las pinturas de Santa Maria della Scala en Siena Italia, probaron los geles PEICO₂ en una zona de pintura mural al secco de Vecchietta, ya que estaba cubierta por una capa brillante de Paraloid® B72.³³⁵

Este último tipo de geles sí que pueden ser preparados por el restaurador con componentes disponibles comercialmente. Pero su uso para la limpieza de superficies pictóricas no acaba de recomendarse porque el material que se elimina cuando el gel está en forma sólida, puede volver a depositarse cuando este se transforma en fluido para ser retirado de la superficie.³³⁶

6.2.2. Geles nanomagnéticos

Los geles nanomagnéticos están formulados con nanopartículas revestidas de ferrita que pueden contener disolventes, microemulsiones, soluciones micelares o xerogeles que actúan como

330 CARRETTI, Emiliano [et al.] Synthesis and Characterization of Gels from Polyallylamine and Carbon Dioxide as Gellant, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125, no. 17, pp. 5121-5129.

331 Íbidem.

332 Íbidem.

333 CARRETTI, Emiliano [et al.] Rheoreversible Polymeric Organogels: The Art of Science for Art Conservation, *Langmuir*, 2004, vol. 20, no. 20, pp. 8414-8418.

334 CARRETTI, Emiliano [et al.] A New Class of Gels for the Conservation of Painted Surfaces, *Journal of Cultural Heritage*, 2008, vol. 9, n.o 4, pp. 386-393.

335 Íbidem.

336 CARRETTI Emiliano [et al.] New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond, Conservation Division, National Gallery of Art, Washington, D.C. 20565, Acc. Chem. Res., 2010, 43 (6), pp 751-760

esponjas. Las partículas de ferrita lo que permiten es eliminar el gel de la superficie mediante el uso de un imán permanente.

Bonini en su estudio³³⁷ elabora un sistema con nanopartículas magnéticas incorporadas químicamente a una estructura de tipo gel de poliacrilamida para obtener una esponja química a la que se le puede añadir una solución micelar o una microemulsión. Además, la adhesión del gel nanomagnético puede modularse controlando el proceso de entrecruzamiento durante la síntesis química de la esponja. Este producto se formula mediante reacciones de entrecruzamiento de las nanopartículas magnéticas con un polímero basado en polietilenglicol (PEG) y acrilamida. Obtienen un hierro fluido con carga positiva de nanopartículas en agua. Posteriormente, por esterificación del polietilenglicol y el anhídrido maleico, se forma un polímero PEG (MA-PEG). De este modo, se crean grupos carboxílicos en los extremos de la cadena que reaccionan con los enlaces de las nanopartículas magnéticas. Por último, añaden a la mezcla una microemulsión O/W de PeOH/ SDS/H₂O/nitro/xileno. Los poros e irregularidades del gel de poliacrilamida, permiten que la microemulsión tome contacto con la superficie de la obra, donde en primer lugar, solubilizan el material a eliminar, y en segundo lugar, lo transfirieren al interior de la estructura del gel. Tanto la microemulsión como el gel, mantienen su estructura. Pero debido a que la microemulsión con el tiempo, puede dañar la estructura del gel, este se almacena como un hidrogel. Además, es posible la extracción de la microemulsión de la esponja nanomagnética después de un lavado intenso con agua o con compresión magnética, pudiendo volver a emplearlo posteriormente.³³⁸

El gel descrito, se utilizó para limpiar superficies de mármol blanco de 5x5x2 cm³ (Figuras 53 y 54). El mármol había sido tratado con Paraloid® B72 disuelto en xileno ocho años antes por lo que la superficie se encontraba amarillenta y brillante. El tiempo de aplicación variaba entre 10 minutos y 2 horas, tras el cual el gel fue retirado con la acción de un imán permanente. Señalar que no es necesario que se produzca contacto entre el imán y la obra para que se lleve a cabo la eliminación del gel. Indican que no hallaron residuos de los componentes del sistema de limpieza, de modo que lo probaron de nuevo para limpiar una pintura al fresco realizada en laboratorio.³³⁹

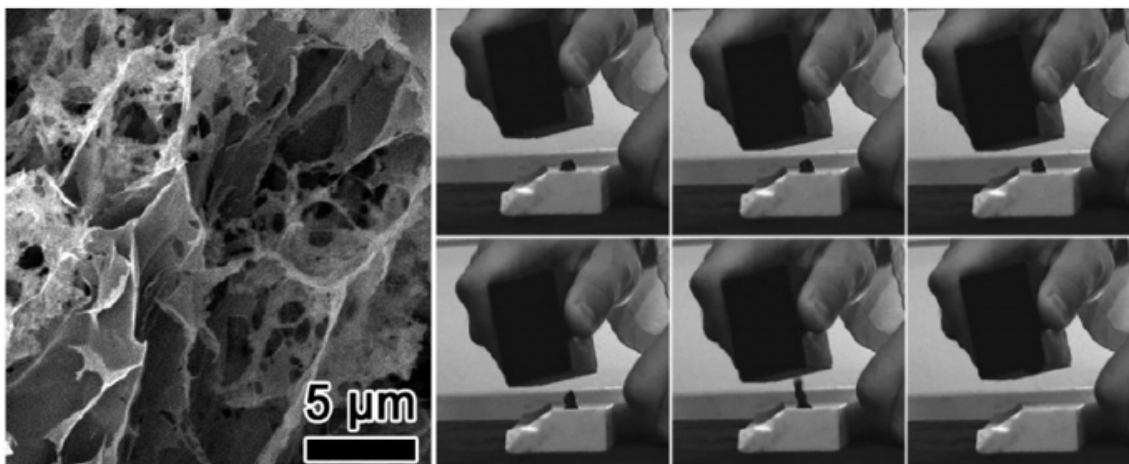


Figura 53 y 54: Microfotografía SEM mostrando la porosidad de la esponja nanomagnética (izquierda) y el proceso de eliminado del gel con un imán permanente(derecha).³⁴⁰

Este tipo de esponjas magnéticas presenta múltiples ventajas por su versatilidad, ya que pueden emplearse con disolventes orgánicos o sistemas dispersos, además de ser fáciles de manipular y trocear. Los geles químicos de poliacrilamida con sistemas EAPC nanoestructurados se

337 BONINI, Massimo [et al.] Nanomagnetic Sponges for the cleaning of works or art, *Langmuir*, 2007, vol. 23, no. 17, pp. 8681-8685.

338 Íbidem.

339 Íbidem.

340 Imagen obtenida de: https://www.researchgate.net/publication/258346696_Micelle_microemulsions_and_gels_for_the_conservation_of_cultural_heritage_Adv_Colloid_Interface_Sci/figures

han empleado en soportes celulósicos sensibles al agua. Se trata de geles con gran retención que minimizan el aporte de agua a las obras sensibles a ella. El proyecto *C2MRF-Louvre Museum* usó estos geles para eliminar adhesivos del reverso de obras de caballete con reentelados.³⁴¹

6.2.3. Geles eliminados por pelado

Geles conocidos por su acrónimo en inglés HVPDs, son otra clase de dispersión polimérica de alta viscosidad, que se emplean en la limpieza de obras de arte. Este sistema no es un gel verdadero sino que se basan en una reacción de entrecruzamiento entre el alcohol polivinílico y sistemas PVA-borato. Generan una red tridimensional formada por ésteres con grupos hidroxilo en las cadenas del polímero. Como característica principal presentan un elevado módulo de elasticidad y propiedades viscoelásticas que permiten su retirada mediante pelado. Son un tipo de hidrogeles que pueden formularse con disolventes polares, mezclas de agua y disolventes y/o sales. Además, se está estudiando su uso con soluciones micelares y microemulsiones. Tras su empleo sobre la superficie a tratar, se eliminan fácilmente sin necesidad de usar disolventes libres o acción mecánica posterior, evitando los inconvenientes que ese proceso conlleva.

Los investigadores³⁴² emplearon formulaciones de alcohol polivinílico y borato como entrecruzador. Dependiendo de la longitud de la cadena de PVA, la concentración de PVA e iones borato, la temperatura y el pH de la parte acuosa, los geles pueden resultar rígidos o maleables. Debido a su alta elasticidad pueden retirarse mediante pelado. Se realizaron dos aplicaciones de gel de PVA-B con 20% en peso de 1-propanol en una pintura sobre tabla titulada Santo Stefano de Ludovico Cardi “il Cigoli” (1559-1613), de la colección del museo Curia expuesta en *Ponte Church* en Florencia. El gel eliminó la suciedad y las capas de barniz oxidado y oscurecido.³⁴³

El empleo de PVAc-VA como *cogellants* incrementa tanto la fracción en peso como el rango de disolventes orgánicos que pueden ser integrados en el gel. Probaron este tipo de hidrogeles sobre un marco de madera del siglo XIX compuesto por una capa de *gesso*, bol amarillo, hoja de plata y corla de goma laca. La goma laca envejecida se eliminó con un gel de (PVAc-VA) (40% alcohol vinílico)-B y una mezcla de disolventes de 80/20 de etanol/agua. Tras 15 minutos de aplicación, el gel se retiró con espátula y con un *tissue* se retiró el líquido residual. Los análisis realizados tras la limpieza, revelaron que la capa de goma laca fue eliminada de forma satisfactoria sin dañar la hoja de plata. En condiciones más drásticas de limpieza, la plata se veía desestabilizada probablemente a causa del *gesso* y el bol de base.³⁴⁴

A posteriori se sustituyó el PVA por acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado para mejorar las características de las primeras dispersiones e incrementar el rango y cantidad de disolventes orgánicos que podían añadirse a los sistemas. Los diferentes estudios indican que los PVAc reducen la fracción hidrolizada y pueden ser entrecruzados por iones borato para formar HVPDs que contienen un amplio rango de disolventes orgánicos. Las propiedades tanto macroscópicas como microscópicas son diferentes a las de los geles que emplean PVA y agua. Las propiedades reológicas y térmicas de los geles HVPDs realizados con acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, borato, agua y un disolvente orgánico, pueden variar ampliamente en función del grado de hidrólisis, el tipo y cantidad de disolvente, el peso molecular del polímero o las concentraciones de los distintos componentes.³⁴⁵ En las formulaciones de sistemas PVA-borax anteriores el rango de disolventes estaba limitado a menos de un 25% en peso de 1-propanol, y un 10% de ciclohexanona y carbonato de propileno.³⁴⁶

341 BAGLIONI, Michele [et. al.] *Nanoscale*, 2012. op.cit.

342 CARRETTI Emiliano [et al.] *New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond*, Conservation Division, National Gallery of Art, Washington, D.C. 20565, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43 (6), pp 751–760

343 Íbidem.

344 Íbidem.

345 ANGELOVA, Lora V. [et. al.] *Cosolvent Gel-like Materials from Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate)s and Borax*, *Langmuir*, 2011, vol. 27. pp. 11671-11682, ISSN 0743-7463.

346 NATALI, Irene, [et. al.] *Structural and Mechanical Properties of “Peelable” Organoaqueous Dispersions with Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate)-Borate Networks: Applications to Cleaning Painted Surfaces*, *Langmuir*, 2011, 27 (21), pp 13226–13235

En 2011 se aplicó este tipo de gel con resultados satisfactorios en las pinturas murales realizadas por Vecchietta en Santa María della Scala en Siena.³⁴⁷ Como se ha explicado anteriormente, estas pinturas realizadas a seco se encontraban cubiertas por una resina acrílica. Para eliminarla, emplearon una dispersión de un 4% de acetato de polivinilo hidrolizado al 80% y un 1% de bórax, además de 1-propanol y agua en una proporción de 40/60. El tiempo de contacto fue de veinticinco minutos y la resina fue retirada con éxito. En este mismo estudio, realizan un testado de tres tipos de geles para eliminar una capa oxidada y oscurecida de resina natural en la pintura sobre tabla titulada *Santo Stefano* ya mencionada.³⁴⁸

GELES	80 PVAc (wt%)	borax (wt%)	H2O (wt%)	1-propanol (wt%)	Acción de limpieza
A	4	1	50	50	Agresiva
B	3	0,75	70	30	Buena
C	3	1	70	30	Buena

Tabla 19: Composición de los geles testados en la obra *Santo Stefano*.³⁴⁹

En otro estudio investigan el uso de dispersiones acuosas poliméricas de PVA/bórax que contienen un 15% de acetona como agente de limpieza. Fue empleado para eliminar un revestimiento envejecido y oxidado de la tabla al temple titulada *La coronación de la Virgen con los Santos de Neri di Bicci*.³⁵⁰

Este tipo de hidrogeles debido a sus características, son productos muy versátiles puesto que es posible modificar tanto las propiedades mecánicas, como la polaridad de la fase continua. La elasticidad y las propiedades reológicas pueden variarse modificando la concentración y la relación entre el PVA y el bórax. Además, pueden emplearse multitud de disolventes orgánicos permitiendo una limpieza controlada y selectiva. Comparando este tipo de dispersiones con gelificantes como la CMC o los ácidos poliacrílicos, los primeros son mucho más elásticos y rígidos lo que facilita su eliminación.³⁵¹ Una nueva evolución de este tipo de hidrogeles es una estructura de poli(2-hidroxietil-metacrilato) (pHEMA) y poli(N-vinil-1-pirrolidona) (PVP). Presentan como característica a resaltar que son transparentes, permitiendo un control visual de la limpieza y además, pueden elaborarse con grosores y formas variables. Se emplearon sobre pinturas realizadas en laboratorio simulando la técnica de *Thang-Ka* (tempera magra) de las pinturas tibetanas, tremendamente sensibles al agua.³⁵²

En un artículo del año 2013 se describe el uso de hidrogeles basados en p(HEMA)/PVP para la limpieza de superficies sensibles al agua.³⁵³ Fueron formulados con poli(2hidroxietil metacrilato)/polivinilpirrolidona para eliminar adhesivos del reverso de pinturas de caballete. Obtuvieron un hidrogel de alta cohesión que evita la deposición de residuos sobre la superficie pictórica y que presenta alta retención de agua. Añadieron el sistema EAPC³⁵⁴ que introdujeron en el gel por inmersión en la solución micelar durante 12 horas. Los adhesivos a remover eran Plextol® y Mowilith® y el tiempo de contacto del gel con la obra fue de 4 horas. Durante este tiempo el gel se cubre con un film plástico para evitar la evaporación de los compuestos volátiles. Y entre el reverso de la pintura y el gel se coloca un filtro de papel Whatman®. Tras el tiempo de contacto, el adhesivo se encontraba reblandecido y fue eliminado del reverso de la pintura por acción mecánica. Una desventaja de este tipo de geles es que solo aceptan disolventes con cierta polaridad.

347 NATALI, Irene, [et. al] 2011. op.cit.

348 Íbidem.

349 Íbidem.

350 CARRETTI, Emiliano [et al.] A new family of high viscosity polymeric dispersions for cleaning easel paintings, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 11, Issue 4, 2010, pp. 373–380

351 CARRETTI, Emiliano [et al.] Poly (Vinyl Alcohol)–Borate hydro/cosolvent Gels: Viscoelastic Properties, Solubilizing Power, and Application to Art Conservation, *Langmuir*, 2009, vol. 25, n.o 15, pp. 8656-8662.

352 BAGLIONI, Piero, [et al] Colloid and Materials Science for the Conservation of Cultural Heritage: Cleaning, Consolidation and Deacidification, *Langmuir*, 2013, vol. 29, no. 17, pp. 5110-5122,

353 DOMINGUES, Joana, [et al.] Innovative Hydrogels Based on Semi-Interpenetrating p(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of Water-Sensitive Cultural Heritage Artifacts, *Langmuir* 2013, 29 (8), pp 2746–2755

354 Solución micelar O/W compuesta por 73,3% de agua, 3,7% de SDS, 7% de 1-pentanol, 8% de PC y 8% de EA.

El gel H65 fue el que mostró mejor eficacia en hinchar ambos polímeros, mientras que el H50 mostraba una acción de limpieza incompleta (Tabla 20).³⁵⁵

	H50	H58	H65
HEMA%	25	16,8	10,5
MBA	0,2	0,2	0,2
PVP	24,9	25,1	24,4
AGUA	49,9	57,9	64,9
HEMA/MBA ratio	1:1x10 ⁻²	1:1,5x10 ⁻²	1:2x10 ⁻²
HEMA/PVP ratio	50/50	40/60	30/70

Tabla 20: Composición de los geles testados para eliminar adhesivos del reverso de pinturas de caballete.³⁵⁶

Este tipo de geles p(HEMA)/PVP sirven para eliminar ceras, colas animales y vegetales así como resinas naturales y sintéticas, debido a que actúan como contenedores versátiles de microemulsiones o soluciones micelares. De nuevo se testó sobre las pinturas murales de Vecchietta un gel HVPD con una microemulsión O/W embebido en una matriz 3D HMHEC(*hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose*). El sistema resultó efectivo para la eliminación del Paraloid tras quince minutos de contacto.³⁵⁷

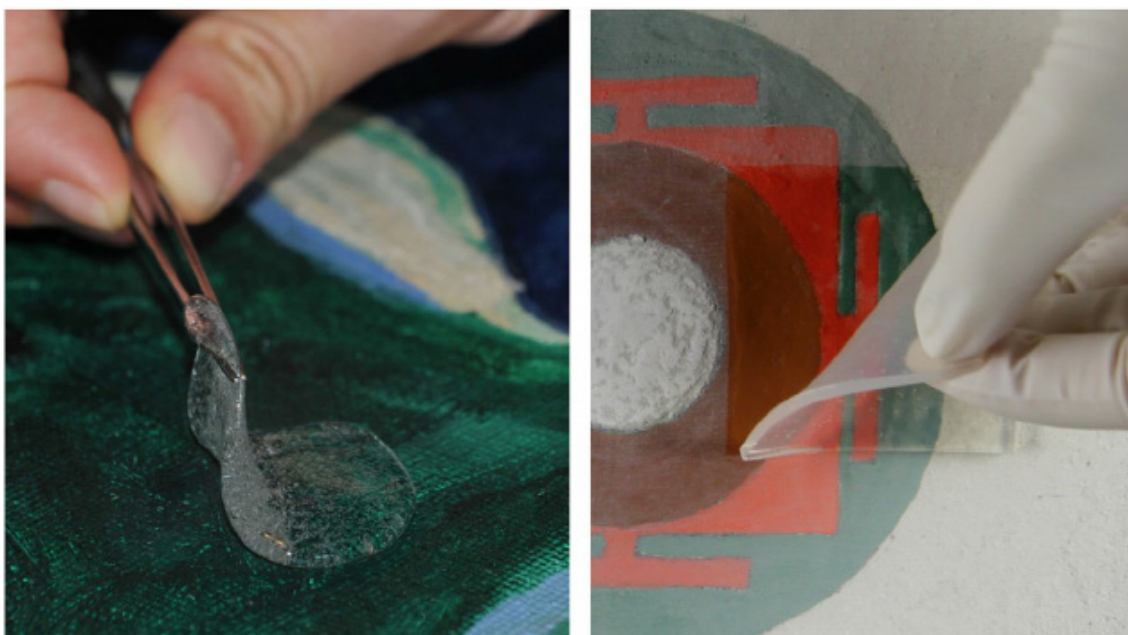


Figura 55 y 56: Ejemplos de diferentes geles HVPDs³⁵⁸

En 2015 se publica un estudio que investiga la adición de óxido de polietileno (PEO) al hidrogel de PVA-borax para incrementar la compatibilidad de este último con los disolventes orgánicos.³⁵⁹

355 DOMINGUES, Joana, [et al.] 2013. op. cit.

356 Íbidem.

357 BAGLIONI, Piero, [et. al] Micelles, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 205, pp. 361-371, ISSN 0001-8686.

358 Imágenes obtenidas de: https://www.researchgate.net/publication/258346696_Micelle_microemulsions_and_gels_for_the_conservation_of_cultural_heritage_Adv_Colloid_Interface_Sci/figures [Consulta 06 de julio de 2016]

359 "The PEO molecules do not participate in the formation of the network but have been found to be responsible for a decrement of the storage moduli, explained by a spacing between crosslinks and partial disentanglement of the PVA chains. At the same time PEO produces in the gel an increase of the apparent relaxation time, thus stabilizing the dispersions and enhancing their ability to maintain the shape" En: RICHIEDO, Chiara [et.al.] Poly(vinylalcohol)-borate hydrogels with improved features for the cleaning of cultural heritage surfaces, *Heritage Science*, ChemistryCentral, 2015, 3:23, DOI 10.1186/s40494-015-0053-2. pp. 1-11. p.1

Estudiaron su efecto en las propiedades mecánicas y en la capacidad de retención de disolventes orgánicos, al incorporar diferentes concentraciones de PEO (Tabla 21). Este polímero termoplástico, es hidrosoluble y biocompatible. El incremento en las propiedades mecánicas, parece deberse al aumento en el tamaño del poro del gel.³⁶⁰

PVA%	PEO%	BORAX%	CODISOLVENTE%
3	0	0,6	30% 2-Propanol 30% Acetona
3	1	0,6	30% 2-Propanol 30% Acetona
3	2	0,6	30% 2-Propanol 30% Acetona
3	3	0,6	30% 2-Propanol 30% Acetona
2	0	0,4	30% Acetona

Tabla 21: Composición de los geles con PEO del estudio.³⁶¹

Las formulaciones al 3% de PVA eran transparentes ópticamente y presentaban propiedades mecánicas óptimas para ser retiradas por pelado, sin embargo las realizadas al 2% resultaron demasiado fluidas para ser manejadas con éxito. Al no ser completamente miscibles el PVA y el PEO, para obtener un gel estable y transparente es preferible quedarse en el punto crítico para una mejor disolución.³⁶² Señalan que no varían sus propiedades con la adición de PEO en un rango del 0-3% en aquellas formulaciones con agua y 2-propanol. Sin embargo no sucede lo mismo con las mezclas que contienen acetona, que mejoran sus características.

En 2017 aparece un nuevo estudio de geles de PVA empleados para la limpieza de superficies pictóricas que contienen una microemulsión O/W en su interior. Estos fueron preparados disolviendo en agua purificada un 9% w/v de PVA. A una solución micelar de Bio-Soft al 3% w/w en agua le añadieron un 1% w/w de tolueno y usaron como cotensoactivo el 1-butanol (0.6% w/w). Los análisis de espectroscopia de correlación de fluorescencia (FCS) mostraban que la microemulsión incorporada en el gel interactúa de forma dinámica con las moléculas en la interfaz y solubiliza la suciedad hidrófoba incorporándolas en el interior de las gotas. Estas pueden difundirse de nuevo en la red del gel, promoviendo la solubilización y la consiguiente retirada de la capa hidrófoba.³⁶³

En 2018 publicaron el uso de disolventes *green* (carbonato de dietilo, DEC) embebido en organogeles de PEMA (polietilenetilmecrilato) para la eliminación de los restos envejecidos de adhesivo en obras de soporte celulósico. Prepararon organogeles basados en PEMA mediante polimerización por radicales solubilizados en diferentes solventes orgánicos. Obtuvieron geles de 1 a 2 mm de espesor de PEMA empleando como disolvente el DEC. Uno de los geles que formularon, el ED50, se empleó con éxito en la restauración de un dibujo de Keith Haring. En este caso, el uso de un gel de PEMA-DEC permitió la eliminación de las cintas de polipropileno envejecidas.³⁶⁴ Por otro lado, destacar que el grupo de investigación CSGI (Research Center for Colloids and Nanoscience) de Florencia ha creado y comercializa, una serie de hidrogeles transparentes generados a partir de una red de pHEMA / PVP que permiten una elevada retención de líquido en su interior.³⁶⁵ Para concluir con este punto, resaltar el uso de geles de PVA2 y Nanorestore® Dry gel, con aplicaciones de entre dos y tres minutos con resultados satisfactorios en la limpieza de pinturas murales.³⁶⁶

360 RICHIEDO, Chiara [et.al.], 2015. op.cit.

361 Íbidem. p.3

362 Íbidem.

363 MASTRANGELO, Rosangela [et. al] Surface Cleaning of Artworks: Structure and Dynamics of Nanostructured Fluids Confined in a Polymeric Hydrogel Networks, Phys. Chem., 2017.

364 FERRARI, Pamela [et al.] Alkyl carbonate solvents confined in poly (ethyl methacrylate) organogels for the removal of pressure sensitive tapes (PSTs) from contemporary drawings, *Journal of Cultural Heritage*, 2018. pp.1-7

365 <http://www.csgi.unifi.it/products/gel.html>. [Consultado 27 de julio de 2018]

366 ERIKSSON, Hanna [et. al] The use of Nanorestore gels in the conservation of lime based wall paintings, *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017. pp. 270-273

6.3. PICKERING EMULSIONS, GELES PARTICULADOS: VELVESIL PLUS® Y KSG-350Z.

Las emulsiones Pickering³⁶⁷ son sistemas que se mantienen estables gracias a la incorporación de partículas sólidas, que hacen la función de los tensoactivos, impidiendo la coalescencia de las gotas. La fase oleosa se estabiliza mediante una reducción de la interfaz aceite-agua. La propiedad clave que determina el tipo de emulsión se encuentra en el ángulo de contacto entre las fases aceite y agua. Para ángulos de contacto dentro del rango de los 30-90°, se forman emulsiones de aceite en agua (O/W), mientras que con ángulos de contacto mayores, se forman emulsiones de agua en aceite (W/O). La humectación a 90° entre ambas fases, permite que se produzca su máxima estabilización.³⁶⁸

6.3.1. Material silicónico: Ciclotricona D5 y Velvesil Plus®

Los siloxanos son compuestos orgánicos que tienen en su estructura átomos de silicio. Su nombre deriva del término SILicio OXígeno alCANOS.³⁶⁹ La estructura de estos compuestos es similar a la de los hidrocarburos saturados, pero en este caso, hay presentes átomos de oxígeno y silicio. Los productos conocidos como ciclotriconas son compuestos cíclicos de cadenas cerradas formando anillos con estructuras de O-Si-O. Son líquidos volátiles, transparentes, incoloros y fluidos. Las ciclotriconas son sustancias que se emplean ampliamente en la industria cosmética, desde donde fueron incorporadas al campo de la Conservación y Restauración.

Estas sustancias son elevadamente hidrofóbicas y su polaridad es mínima. De hecho, son más apolares que los hidrocarburos y esto tiene su explicación en la geometría de la molécula. En realidad, no puede medirse su polaridad con el parámetro porcentual de solubilidad de J. P. Teas, hay que utilizar el Parámetro de Solubilidad de Hidebrand d_f . En este último modelo la polaridad aumenta al aumentar el valor de d_f , así, el Hexano presenta d_f 14.9 y la ciclotricona D5 d_f 11.9.³⁷⁰

La ciclotricona D4 ha sido indentificada como bioacumulativa y por consiguiente, potencialmente dañina para el medio ambiente. Debido a su contenido en silicona, hay que tratar su residuos de manera diferente a los hidrocarburos. Esto significa que el disolvente no debe ser mezclado con otros disolventes de residuos peligrosos, sino que deben eliminarse por separado. En general, la familia de metilsiloxanos volátiles son considerados inocuos para los humanos, pero hay una preocupación creciente por sus efectos en exposiciones de larga duración, especialmente en las mujeres, y en particular aquéllas con implantes de silicona.³⁷¹ El reglamento CE n.1272/2008 advierte de que la ciclotricona D5 no supone un riesgo para el ser humano pero sí para el ambiente acuático (H413). Por el contrario, la D4 parece ser tóxica para la reproducción humana, de ahí que su uso se esté descartando.³⁷² Insistir por tanto, en que es tremendamente importante el tratamiento de los residuos de estos productos, pues no deben eliminarse con los demás disolventes, ni por el sistema de desagüe general. Las ciclotriconas son muy tóxicas

367 Su nombre procede del químico británico que las descubrió en 1907, P. S. Pickering

368 “Additional stabilization can be achieved by modifying Pickering emulsifiers in various ways. For instance Velvesil Plus (Momentive) particle emulsifier is a crosslinked poly-dimethyl silicone particle, that forms a solid ‘bead’ or colloidal particle (...) that carries on its surface hydrophilic pendant groups (...) ((PEG/PPG) polymers, in a molar ratio of about 20:23 for the two glycol units) as well as internal aliphatic (ceteryl alcohol and stearyl alcohol-based) C30-45 crosslinks. The combination of internal crosslinking group and pendant group, alongside the dimethicone cross-polymer structure itself, give it its ultimate 90° wetting into oil and water phase. In contrast, Shin Etsu produces a particle emulsifier (KSG-350Z) that is based on a silicone cross-polymer structure modified with an internal PEG crosslinking group (...) is just the opposite of Velvesil Plus structure, and allows for a higher volume of aqueous phase to be incorporated into the resultant emulsion.” En: WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels, En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit. p.390

369 CREMONESI, Paolo [et. al.] *Proprietà ed esempi di utilizzo di materiali silicici nel restauro di manufatti artistici. Parte prima*, Il Prato, Saonara, 2016.

370 Íbidem.

371 DOHERTY, Tiarna; STAVROUDIS, Chris, Desarrollando sistemas de limpieza para pinturas sensibles al agua mediante ajuste del PH y de la conductividad, Conservación de arte contemporáneo, 13ª jornada, febrero 2012. Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, 2012, pp. 39-48.

372 CREMONESI, Paolo [et. al.] 2016. op. cit.

en medio acuático, por esa razón, nunca se deben limpiar los envases o tirar los residuos por el fregadero. Estos productos por el contrario, se suponen no tóxicos o menos tóxicos si dejamos que evaporen. Al evaporar, se rompen los enlaces formando silicio, este suceso en principio, no cambia la química del ambiente. Eso sí, hay que comprar los productos puros, sin aditivos. No deben emplearse las ciclometiconas superiores en número a la D5. En Conservación y Restauración deben emplearse aquellas dentro del rango entre las ciclometiconas D2 y D5.³⁷³ La industria cosmética los emplea frecuentemente debido a la dificultad que presentan en traspasar la barrera alveolar húmeda de los pulmones y la barrera lipídica de la piel.³⁷⁴

La ciclometicona D5 no es inflamable debido a su elevado punto de inflamabilidad o *flash point* de 73° C, sin embargo, la D4 con un *flash point* de 55° C, sí que es inflamable. El punto de ebullición de la D5 es de 210° C en consecuencia, es menos volátil y permanece durante más tiempo en las obras. Según los estudios publicados parece que evapora sin dejar residuos. Entre sus características resaltar su viscosidad de 4 cPs, una densidad de 0.958 g/ml y un punto de congelación de -38° C. Otro aspecto a analizar es el limitado poder disolvente que presenta debido a su fuerte apolaridad y su baja tensión superficial de 18 dynes/cm. Esto permite en principio, bañar cualquier superficie compleja con el disolvente D5 sin que este interfiera con sus componentes.³⁷⁵ Esta peculiaridad permite que se use como hidrofugante temporal debido a su carácter hidrófobo y a la acción hidrorrepelente. Puede actuar como sustituto del ciclododecano presentando como ventajas con respecto a este último, que es más apolar y que no requiere de una acción de calentamiento para fluidificarlo puesto que ya se encuentra en estado líquido.

La ciclometicona D5 es miscible en etanol, isopropanol, acetona, etilmetilacetona, metilacetato, butilacetato y con los hidrocarburos y demás siloxanos. No es miscible en alcohol bencílico o agua. La dimeticona D2 (hexametildisiloxano, HMDS) presenta elevada volatilidad que puede ser ventajosa para un lavado final, aunque es más tóxica que la D5 (en este caso, decir con mayor toxicidad es referirse a que presenta mayor reactividad química).

Debido a su empleo en la industria cosmética, las manchas de maquillaje que pueden encontrarse en obras artísticas como esculturas al aire libre, pueden ser eliminadas utilizando este tipo de compuestos. Obviamente hay que cerciorarse primero de si son solubles en estas sustancias. Si es soluble, no se debe intentar retirar el maquillaje de la superficie empleando las ciclometiconas en estado líquido, pues esto generaría la disolución del maquillaje y con ello la consecuente expansión de la mancha que podría penetrar en el interior de los poros. Si es factible emplear medios acuosos, se puede saturar el poro con agua destilada y limpiar el maquillaje con una emulsión que contenga ciclometicona y goma xantano o Pemulen. Este procedimiento sería válido también sobre superficies murales.³⁷⁶

El gel Velvesil Plus® es un producto de la marca Momentive Performance Material, Inc.³⁷⁷ Se trata de una red de copolímero de silicona, que es tanto un agente espesante como un tensoactivo polimérico utilizado para formulaciones anhidras y emulsiones O/W, es decir genera emulsiones de tipo Pickering. Velvesil Plus® se utiliza en la industria cosmética para la fabricación de cremas para la piel. Está constituido por ciclometicona D5, un gelificante formado por un polímero silicónico reticulado y un polímero polietoxilato PEG/ polipropoxilato PPG.³⁷⁸ Presentan un aspecto grisáceo, opaco y denso, con una viscosidad de entre 150.000-300.000 cPs. Es atóxico y para reducir la viscosidad solo hay que añadir D5. La empresa responsable de la fabricación del Velvesil Plus® ha dejado de producirlo, por lo que hay que buscar alternativas como el gel KSG 350z de la compañía japonesa Shin-Etsu. La serie de productos KSG se basa en cadenas de polímeros de dimeticonas que están polimerizadas con vinyl (KSG-16), gycero(KSG-710) o

373 Reflexiones de Richard Wolbers en la clase de Elective Course: Cleaning Fine Art Surfaces, ARTC 618: Fall 2017, Winterthur. A las que asistí durante la estancia de investigación en el Museo Winterthur.

374 Íbidem.

375 CREMONESI, Paolo [et. al.] 2016. op. cit.

376 Reflexiones de Richard Wolbers en la clase de Elective Course: Cleaning Fine Art Surfaces, ARTC 618: Fall 2017, Winterthur. A las que asistí durante la estancia de investigación en el Museo Winterthur.

377 "INCI designation: C30-45 cetearyl dimeticono cross-polymer and PEG/PPG 20/23 dimethicone" En :WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels, En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit. p.391

378 CREMONESI, Paolo [et. al.] 2016. op. cit.

cadena de PEG (KSG-210, KSG 350z).³⁷⁹ Según indican, los geles KSG presentan la capacidad de formar emulsiones W/O con hasta un 90% de componente acuoso en cantidades comprendidas entre un 3 y un 10% de polímero.³⁸⁰

Hasta la fecha, la única posibilidad de gelificar disolventes apolares era con los *solvent-surfactant gels* de Richard Wolbers. El problema de estos geles como se ha comentado anteriormente, es que al combinar el polímero con el tensoactivo se genera una sal, un compuesto iónico susceptible a factores que encontramos en las obras artísticas. Entre ellas la acidez y la presencia de compuestos iónicos e iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+} . Estos factores pueden alterar la unión del gel y liberar el disolvente y el tensoactivo. El Velvesil por el contrario, es un compuesto neutro, insensible al pH o la presencia de iones. Se trata de un gel muy apolar, con acción emulsionante/dispersante que confiere al gel una acción detergente.³⁸¹ Además, puede ser retirado incluso en ambiente acuoso. También puede incorporarse al gel hasta un 10% en peso de agua que queda adherida a la parte polar del polímero. Por otro lado, si se añade más de un 10% en peso de agua, se forman pequeñas gotas emulsionadas dentro del gel (emulsión W/O particulada o emulsión tipo Pickering). La emulsión queda estabilizada con las partículas sólidas del polímero absorbidas en la interfase de ambas fases, acuosa y disolvente. Puede emplearse una disolución acuosa con las condiciones de pH y conductividad controladas.³⁸²

Señalar que puede mezclarse con dos o tres partes de disolvente polar (ésteres, cetonas y alcoholes) por diez partes de gel. Otra opción es emplear la inmiscibilidad del alcohol bencílico con la D5 para generar una emulsión disolvente (polar) en disolvente (apolar). Con un disolvente afín, el Velvesil Plus® mantiene su aspecto grisáceo, pero al colocar alcohol bencílico, su aspecto se vuelve blanquecino como el de las emulsiones con agua. La remoción del gel, independientemente del contenido de disolventes que presente, puede realizarse en un ambiente apolar con ciclometicona D5 o un hidrocarburo o bien en ambiente acuoso, según las necesidades de la obra.³⁸³

En superficies delicadas o donde no sea recomendable el empleo del agua, puede impregnarse la superficie con D5 como barrera hidrofugante temporal y trabajar la superficie con el gel o la emulsión de Velvesil. Estos productos han sido probados en diferentes situaciones. Como ejemplos se incluyen aquí, el uso de la D5 como hidrofugante para aplicar un método acuoso de limpieza con Vanzan® NF-C al 4% en agua desmineralizada para eliminar adhesivos de reentelado; la utilización de la saliva artificial a pH neutro, o el empleo del Velvesil Plus® con una mezcla de 70% de ciclohexano y 30% de elilacetato para eliminar un reentelado de cera resina.³⁸⁴

En un estudio sobre los residuos que dejan la ciclometicona D5 y el Velvesil Plus®, los investigadores señalan que la D5 si que evapora por completo, pero que por el contrario, quedan residuos de Velvesil a pesar de los lavados con D5.³⁸⁵

Estos productos se han testado en pinturas acrílicas para limpiar al agua superficies sensibles a ella. Los investigadores señalan que la red de copolímero de silicona es tan grande que físicamente no puede penetrar en el acrílico, quedándose en la superficie de la capa pictórica.³⁸⁶ Diluyen el Velvesil Plus con ciclometicona hasta obtener un líquido espeso que se puede mover fácilmente por la superficie de un cuadro con un pincel duro. Luego añaden pequeñas cantidades de solución acuosa al líquido espeso. A continuación, aplican la emulsión y se aclara la superficie

379 LAGALANTE, Anthony; WOLBERS, Richard, Particle-based silicone cleaning emulsions: studies in model paint systems for the cleaning of water-sensitive artworks, En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit. pp. 193-199

380 LAGALANTE, Anthony; WOLBERS, Richard, 2017. En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit. pp. 198

381 CREMONESI, Paolo [et. al.] 2016. op. cit.

382 Íbidem.

383 Íbidem.

384 Íbidem.

385 Concluyen que "Il materiale Velvesil Plus® sarebbe dunque da considerarsi non idoneo a trattamenti superficiali di manufatti cartacei". Íbidem. p.73

386 DOHERTY, Tiarna; STAVROUDIS, Chris, Desarrollando sistemas de limpieza para pinturas sensibles al agua mediante ajuste del PH y de la conductividad, Conservación de arte contemporáneo, 13ª jornada, febrero 2012. Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, 2012, pp. 39-48.

con ciclometicona para eliminar los residuos de la emulsión, dejando pasar veinte minutos entre los diversos aclarados.³⁸⁷

6.4. GREEN CHEMISTRY

6.4.1. Geles polisacáridos. Emulsiones sin tensoactivos: versatilidad de la goma xantano

El potencial que ofrece este polisacárido permite obtener formulaciones de sistemas de limpieza efectivos y eficaces, a la vez que se reduce la toxicidad de los mismos.³⁸⁸ A continuación se analizan algunas intervenciones de restauración recientes que han incorporado la goma xantano en su repertorio de agentes de limpieza.

Los murales de Adolphe Roger que adornan la iglesia de Notre Dame de Lorette en París, presentan como característica distintiva, la técnica pictórica empleada por el artista, desarrollada en el París de principios del siglo XIX. Durante ese periodo, los artistas experimentaron con pinturas de cera siguiendo dos objetivos principales, su resistencia a la humedad y ofrecer un aspecto mate semejante a la pintura al fresco. En la restauración de estas pinturas utilizaron una emulsión de un 10% de alcohol bencílico en goma xantano al 2% en solución acuosa tamponada a pH 8.0. Indican que dicha emulsión fue trabajada con pincel y aclarada con agua tamponada a pH 7.0. Esta formulación fue empleada para limpiar 250 metros cuadrados de superficie mural. Los investigadores resaltan la facilidad de manejo y preparación de la mezcla.³⁸⁹

En la limpieza de la obra de Barnett Newman's *shining Forth* emplearon una emulsión sin tensoactivos formada por goma xantano y un 5% de alcohol bencílico. Con el objetivo de proteger la superficie pictórica, en primer lugar, aplicaron ciclometicona D5 para saturar la red porosa del material y poder posteriormente, aplicar la emulsión sin riesgo de que esta penetrara en su interior. Además, a esta mezcla añadieron material quelante, Tiron al 0,5% w/v en la fase acuosa, para favorecer la eliminación de unas manchas de aceite.³⁹⁰

El ejemplo destacado a continuación, refleja el mismo problema surgido durante la realización de esta investigación doctoral, por lo que es interesante observar las diversas similitudes. Para la eliminación de Paraloid® B-72 de una pintura al fresco evaluaron la eficacia de distintos sistemas de limpieza. En primer lugar, experimentaron con disolventes en estado libre, xileno, acetona y alcohol bencílico. Con estos agentes de limpieza observaron que solo se eliminaba el Paraloid de la superficie. Posteriormente, probaron dos geles de Carbopol, uno de xileno y el otro de acetona. Con varias aplicaciones de entre cinco y quince minutos. Estos geles funcionaban bien, pero presentan el inconveniente de tener que aclararse con disolventes en estado libre y además, se corre el riesgo de dejar residuos. Como alternativa, experimentaron con los nanosistemas XLY y EAPC, mencionados con anterioridad, aplicados con pulpa de celulosa y un 2 wt% de Klucel G con un tiempo de actuación de entre treinta y sesenta minutos. El aclarado fue realizado con una solución tampón. En el artículo³⁹¹ resaltan que se genera mucha espuma encontrando difícil incluso a veces imposible, eliminar dicha espuma. Destacar este hecho, puesto que es el mismo problema con el que se ha encontrado esta investigación doctoral. Por último, elaboraron una emulsión con alcohol bencílico y Trizma a pH 8.5 en Vanzan® NF-Cal 2 wt%. Señalan que entre cinco y diez minutos de aplicación a pincel, el Paraloid se elimina. Después adaptaron esta mez-

387 DOHERTY, Tiarna; STAVROUDIS, Chris, 2012, op. cit.

388 "Xanthan gum has effectively replaced both Carbopol and Pemulen for most aqueous cleaning systems." STAVROUDIS, Chris [et. al] 2017. p. 213. op. cit.

389 MIGUIRDITCHIAN, Méliné [et. al] Cleaning the Adolphe Roger murals at the church of Notre Dame de Lorette, Paris, En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit. pp. 73-76

390 SORANO-STEDMAN, Véronique; WOLBERS, Richard; GERMOND, Sophie, The treatment of Barnett Newman's *Shining Forth* in the MNAM Pompidou Collection, En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit. pp. 29-35

391 BARBERÀ GINÉ, Aleix; MARÍN ORTEGA, Silvia, The removal of Paraloid B-72 coatings with aqueous gelled systems: Roman frescoes from Empúries, Catalonia. En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit. pp. 363-365

cla con el uso de DTPA (pH 8.8) al 0,5 wt%.³⁹² Es importante tener en cuenta esta investigación puesto que se encuentra en el ámbito geográfico español, concretamente en Cataluña, al norte de la Comunidad Valenciana, donde se encuentran las obras analizadas en esta tesis. Resulta significativa la semejanza en cuanto al problema y la solución seleccionadas en ambos estudios. Es importante resaltar lo que ya se ha mencionado al el inicio de este texto sobre la posible inconveniencia del uso de las microemulsiones en obras españolas de estas características.

6.4.2. Nuevos productos

El Nasier gel³⁹³ se trata de un gel de matriz microestructurada creado para la limpieza selectiva de pátinas biológicas y orgánicas de todo tipo de obras artísticas. Como principal ventaja destacar su carácter ecológico y no tóxico, seguro tanto para la superficie tratada como para el restaurador que lo aplica.³⁹⁴ Indican que puede ser aplicado directamente sobre la superficie o mediante la interposición de una interfaz como el papel japonés. El tiempo de aplicación varía en función del estrato a eliminar y las características de la obra. Destacan como aspecto importante que no altera la superficie puesto que no quedan marcas tras su uso y sobre todo, que no requiere ajuste de pH o temperatura en contraposición a las limpiezas ezimáticas tradicionales. El producto se encuentra disponible en tres formatos diferentes dependiendo del sustrato a eliminar: el Nasier gel 1 es específico para la limpieza de pátinas biológicas y patinas de proteínas orgánicas (líquenes, mohos, cianobacterias, algas, colas de proteínas, colágeno, gelatina animal, albumina, caseína y huevo). Por otro lado, el Nasier gel 2 elimina aceites, barnices, protectores, Paraloid B72, ceras y resinas. Por último, el Nasier gel 3 es adecuado para retirar celulosa, almidón y pasta de almidón.³⁹⁵

Uno de los artículos publicados en la conferencia *GELS in the Conservation of Arts* (2017) presentaba una nueva formulación de un sistema de limpieza biodegradable compuesto por tres componentes: *poly-3-hydroxybutyrate (PHB)*, *γ-valerolactone (GVL)* y *triethyl citrate (TEC)*. Este gel se usó para la eliminación de varios barnices de resina damar y resinas acrílicas de una pintura de caballete del siglo XVII.³⁹⁶

El examen y estudio de artículos y libros publicados que tratan el tema de las microemulsiones, soluciones micelares y sistemas complejos empleados en la limpieza de obras artísticas y más concretamente de pinturas murales, ha llevado a que esta investigación se centre en la eliminación de estratos hidrofóbicos aplicados intencionadamente con posterioridad a la realización de la obra.

392 BARBERÀ GINÉ, Aleix; MARÍN ORTEGA, Silvia, 2017. En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit.

393 El Nasier gel fue inventado por Irene Scarpa y distribuido por NasierTech, Nuove Tecnologie per la Conservazione e il Restauro dei Beni Culturali ed Edilizi. <http://www.nasierTech.com> [Consulta 6 de julio de 2018]

394 Íbidem.

395 <http://www.nasierTech.com> [Consulta 6 de julio de 2018]

396 "PHB belongs to the poly-hydroxyalkanoate family and is produced by bacterial biosynthesis. Because of its high crystallinity, its solubility is limited to a small number of solvents, a few of which are environmentally friendly(...) GVL is a solvent obtained from lignocellulosic biomass (...) which has not previously been used in conservation. (...) TEC is a non toxic and biodegradable component added as a plastizer to the gel formulation to increase its elasticity and the handling properties of the gel." En: VOLPI, Francesca [et. al] From biomass to restoration: a new green tool for the cleaning of artworks, En: *GELS in the Conservation of Arts*, 2017. op. cit. pp. 262-266



CAPÍTULO V

APORTES DE ESTE PROYECTO, REFLEXIONES

Como se puede observar en el capítulo anterior, casi todos los estudios realizados nacional o internacionalmente, se centran en la limpieza de polímeros sintéticos aplicados en restauraciones realizadas en el siglo XX. Estas capas hidrofóbicas al envejecer, polimerizan y se vuelven difíciles de eliminar. Al impedir la transpiración natural del muro, provocan toda la serie de alteraciones mencionadas anteriormente, causando graves problemas conservativos. Según los resultados publicados, parece que el empleo de las microemulsiones facilita en gran medida el proceso de limpieza. Pero la gran parte de las investigaciones se centran en territorio italiano o latinoamericano.

Se encuentran pocos estudios sobre la limpieza de productos hidrofóbicos como la cera o la parafina empleados intencionadamente como estratos protectores. A pesar de que su uso estuvo muy extendido hasta que se desaconsejó su empleo en el siglo XX. Estos estratos ofrecían buenos resultados inmediatos, sin embargo en poco tiempo, los problemas que provocaban se hacían patentes, como el oscurecimiento de las superficies o la formación de sales por la no transpiración natural del muro.

En España, en concreto en el caso valenciano, los morteros internos de los murales al fresco, no siempre o en pocas ocasiones, se elaboraban al modo italiano. En muchos casos, los estratos internos se realizaban con yeso y solo el último o los estratos finales, eran de cal. Este procedimiento de creación de las pinturas murales provoca un cambio en la respuesta de los materiales constitutivos, pues sus características no son semejantes. El aporte de humedad está más restringido que en obras realizadas íntegramente con cal. La presencia de sulfato cálcico en el interior, añade otras problemáticas a las intrínsecas de la propia pintura mural al fresco.

Parte de la casuística española se diferencia de los murales italianos realizados íntegramente con cal. Tratadistas como Antonio Palomino describen en sus obras el “buen hacer” a la hora de proceder a realizar una pintura al fresco, pero analíticas realizadas a pinturas de su autoría, demuestran que no actuaban siguiendo las directrices que promulgaban. Estas diferencias aunque puedan parecer mínimas, actúan de manera determinante ante ciertos procedimientos y por tanto, algunos procesos de los descritos en los artículos científicos del capítulo cuatro no son aptos para este tipo de obras. Reflexionar sobre estos aspectos, puede ayudar a encontrar métodos más adecuados para intervenir de forma más eficaz y concreta.

1. CASUÍSTICA VALENCIANA.

Esta investigación se centra en varias de las pinturas murales valencianas de finales del siglo XVII y principios del XVIII. Las pinturas murales de época barroca en esta zona geográfica presentan una serie de características que las definen. En primer lugar, los artistas buscan un *intonaco* texturado y cada vez más rugoso. Persiguen obtener pinturas más cubrientes y opacas por lo que aplican los pigmentos más densos, con más cuerpo y mezclados frecuentemente con cal. Emplean la pasta de cal o hidróxido cálcico como aglutinante, tanto en revoques húmedos como, en ocasiones, sobre morteros secos. Debido a que las jornadas cada vez son más irregulares y de mayores dimensiones, proliferan también los retoques a seco.

A partir del siglo XVI, como se ha explicado anteriormente, la técnica del *buon fresco* entró en decadencia debido a su dificultad técnica, y al auge y popularidad que fue adquiriendo la pintura al óleo en lienzo, tabla y también en pintura mural. Los artistas modificaron la técnica para adaptarla a los nuevos gustos y técnicas emergentes.

Las pinturas murales que se han tomado como referencia en este estudio, son las que tienen como denominador común la figura de Antonio Palomino. Las obras estudiadas son las pinturas murales de la bóveda de la Basílica de la Virgen de los Desamparados (Figura 67), de la Real Párrquia de los Santos Juanes y la Iglesia de San Nicolás Obispo y San Pedro Mártir, todas ellas situadas en la ciudad de Valencia. No en todas se han realizado pruebas *in situ*, pero sí se han

analizado y estudiado para entender mejor las características y los problemas surgidos durante la práctica. Únicamente se han realizado pruebas en las dos últimas. Pero debido a la relación de todas ellas, se explicarán aquí sus características técnicas.



Figura 57: Fotografía de la bóveda de la Basílica de la Virgen de los Desamparados de Valencia.³⁹⁷

1.1. LA FIGURA DE ANTONIO PALOMINO EN VALENCIA

Acisclo Antonio Palomino de Castro y Velasco nació en Bujalance, Córdoba en 1655 y murió en Madrid en 1726. Inició sus estudios en Córdoba bajo la dirección de Juan Valdés Leal. En 1678 llegó a Madrid, donde fue íntimo colaborador de Claudio Coello (1642-1693).³⁹⁸

La llegada a la corte de Luca Giordano, hace que la técnica de Palomino sufra modificaciones, de modo que suelta la pincelada y aclara su paleta de colores. También se aprecia en sus pinturas la influencia de Pietro de Cortona a través del mismo Giordano, maestro y compañero de Palomino.^{399,400}

En Valencia, a finales del siglo XVII, surge un grupo de pintores interesados en la pintura deco-

397 Imagen obtenida de: <http://domuspucelae.blogspot.com.es/2015/08/theatrum-nino-jesus-salvador-del-mundo.html> [Consulta 9 de septiembre de 2016]

398 “Allí fue introducido en el círculo de Juan Carreño de Miranda y Claudio Coello, quienes le facilitaron el contacto con las colecciones reales y le dieron la oportunidad de colaborar en algunas obras, como la decoración del cuarto de la reina María Luisa de Orleans, primera esposa de Carlos II, y la galería del cierzo, ambas del Real Alcázar. Estos trabajos le permitieron obtener el título de pintor del rey en 1688. La llegada de Luca Giordano a Madrid en 1692 le hizo interesarse en el aprendizaje de la técnica del fresco, llegando a convertirse en uno de los más importantes fresquistas españoles de la segunda mitad del siglo XVII. Colaboró en la preparación de las bóvedas de El Escorial y las del antiguo oratorio del Ayuntamiento de Madrid.” En: <https://www.museodelprado.es/aprende/enciclopedia/voz/palomino-y-velasco-acisclo-antonio/1cdc6108-2bfb-42c3-b455-8c714e6fbed1>. [Consulta 23 de noviembre de 2016]

399 ROIG PICAZO, Pilar; REGIDOR, José Luis; BOSCH ROIG, Lucía, Breve recorrido por algunas de las grandes decoraciones murales del barroco en Valencia, *FIDES ET RATIO* 1, 2016, pp. 51-60,

400 “Ordenado sacerdote al quedar viudo en 1725, se le conoce más por su faceta de escritor y teórico que por la de pintor, debido a la publicación de tres volúmenes que, agrupados bajo el título de El museo pictórico y escala óptica, tratan sobre La teórica de la pintura (1715), La práctica de la pintura (1724) y El parnaso español pintoresco laureado (1724). Este último consta de doscientas veintiséis biografías de pintores y escultores que trabajaron en España y constituye una fuente literaria fundamental para el estudio de la historia del arte español de ese periodo.” En: <https://www.museodelprado.es/aprende/enciclopedia/voz/palomino-y-velasco-acisclo-antonio/1cdc6108-2bfb-42c3-b455-8c714e6fbed1>. [Consulta 23 de noviembre de 2016]

rativa con arquitecturas fingidas. Los nuevos gustos por pinturas vistosas de carácter decorativo de inspiración italiana, irrumpen con éxito. Antonio Palomino es uno de los referentes de este periodo en España e incorpora a la pintura española el gusto por los grandes conjuntos italianos que estaban didácticamente proyectados y con una idea programática muy clara.⁴⁰¹ Además, de ser un gran pintor, fue un gran tratadista. Dejó por escrito en *Teórica de la pintura, Práctica de la pintura, El Parnaso Español Pintoresco y Laureado*,⁴⁰² *Museo Pictórico y Escala Óptica*⁴⁰³ muchos de los detalles que han permitido comprender mejor los distintos métodos utilizados en la época.

En 1697, Palomino se traslada a Valencia para realizar un informe acerca de las pinturas que estaban realizando los hermanos Guilló en la Real Parroquia de los Santos Juanes. Tras el informe crítico que elaboró en contra de estas pinturas, le encargaron que fuese él mismo el que pintase la bóveda de la Iglesia. Entre 1699 y 1700 desarrolló el programa iconográfico propuesto por D. Vicente Victoria, desarrollando como temática los misterios del Apocalipsis de San Juan. Además, Palomino quiere transmitir el mensaje de lucha de la Iglesia frente a las falsas doctrinas, convirtiendo la pintura mural en la representación de la *Apoteosis de la Iglesia Triunfante*.⁴⁰⁴ Tras el éxito de esta obra, en 1701 realiza las pinturas de la cúpula de la Basílica de la Virgen de los Desamparados y diseña también el programa iconográfico para la Iglesia Parroquial de San Nicolás Obispo y San Pedro Mártir de Valencia, ejecutada por su discípulo valenciano Dionís Vidal.⁴⁰⁵ Aunque esta última obra no fue realizada por las manos de Palomino, es necesario estudiar y comprender cómo trabajaba el maestro Antonio Palomino para poder entender y comparar resultados. Las tres obras han sido intervenidas por el Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València. Esto facilita enormemente el trabajo y el intercambio de información, además de disponer de los estudios analíticos y los informes de restauración realizados al respecto. Otra obra a mencionar realizada por Palomino son las pinturas murales de la Capilla de San Pedro Apóstol de la Catedral de Valencia. Estos frescos contenían escenas relativas a San Pedro y decoraban la bóveda de dicha capilla enmarcadas por medallones de estuco. Pero resultaron gravemente dañadas en el incendio sufrido en 1936.

La pintura mural durante este periodo por tanto, modificará su gama cromática y la textura superficial, aumentando el cuerpo de las pinceladas. Estos efectos se consiguen modificando algunas características como la elaboración de *intonacos* más rugosos y con la inclusión de aglutinantes orgánicos para realizar retoques a seco. El modo de aplicación de los pigmentos con la adición de pasta de cal, aporta cuerpo a la pincelada, que junto con la rugosidad del grano superficial, hace que la pintura se aleje de los estratos sutiles de la pintura al fresco de épocas precedentes.⁴⁰⁶ Los análisis efectuados dentro del proyecto de restauración tanto de la bóveda de los Santos Juanes como de la Basílica de la Virgen de los Desamparados sacaron a la luz contradicciones entre lo que escribía Palomino sobre lo que debía o no emplearse para elaborar las obras y lo que luego realmente él utilizó. Un detalle importante de esto es el uso de yeso en los morteros internos, dejando la cal para la última capa.⁴⁰⁷

1.1.1. Características de la pintura de Antonio Palomino: El caso concreto de la Real Parroquia de los Santos Juanes.

Aunque en sus tratados Palomino desaconseja el uso del yeso y explica cómo debe ser realizado un buen revoque de cal, los estudios analíticos han demostrado que en la ejecución de sus obra hay ciertas discrepancias con sus descripciones teóricas (Tabla 22).

401 ROIG PICAZO, Pilar; NEBOT DÍAZ, Esther, *Restauración de pintura mural: iglesia de los Santos Juanes de Valencia*. Master oficial en conservación y restauración de bienes culturales posgrado ciencia y restauración del patrimonio histórico-artístico. Universidad Politécnica De Valencia. 2007.

402 Una de las primeras recopilaciones españolas de pintores, donde se aportan datos de la vida de los artistas.

403 Aquí describe el programa iconográfico proyectado para la Iglesia de San Nicolás

404 ROIG PICAZO, Pilar; REGIDOR, José Luis; BOSCH ROIG, Lucía, 2016. op.cit.

405 ROIG PICAZO, Pilar; NEBOT DÍAZ, Esther, 2007. op.cit.

406 Íbidem.

407 ROIG PICAZO, Pilar; BOSH REIG, Ignacio, [et. al] 1999-2000. op.cit.

Estrato	Composición	Observaciones
Trullisatio	Yeso y anhidrita (mayoritariamente) basanita, calcita y cuarzo (minoritariamente)	Espesor variable
Arenato	Yeso y anhidrita (mayoritariamente) basanita, calcita y cuarzo (minoritariamente)	Espesor: 1cm
Imprimación naranja	Tierras rojas naturales	Espesor: <10µm
Arriccio	anhidrita (mayoritariamente) Yeso, basanita, calcita y cuarzo (minoritariamente)	Espesor: 1cm
Intonaco	Calcita y cuarzo (mayoritariamente)	Espesor: 0,2-0,3 cm
Película pictórica	Pigmentos identificados: esmalte, azurita, tierras rojas, ocre y de sombras naturales, yeso y negro carbón, amarillo de Nápoles, oro. Aglutinantes: cola de animal en los retoques a seco y dorados	Espesor variable: 100-10µm
Capas de suciedad y alteración superficial	Partículas carbonosas, microcristales de yeso, escamas de ala de lepióptero, fibras, etc.	Espesor: <10µm

Tabla 22: Resultados de las técnicas analíticas DRX; SEM-EDX; FTIR; LM; GC/MS realizadas en la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia por el equipo del IRP.⁴⁰⁸

Las pequeñas cantidades de calcita detectadas en los análisis fisicoquímicos realizados, no permiten afirmar que el mortero utilizado por Palomino fuese mixto, de yeso y cal.⁴⁰⁹ En capas internas se ha demostrado la presencia mayoritaria de anhidrita, lo que puede deberse al incendio que sufrió la iglesia en 1936. Con motivo de las elevadas temperaturas alcanzadas, el sulfato cálcico se transforma en anhidrita. Los revoques internos se componen de dos capas de preparación *arenato-trullisatio* y *arriccio*, elaboradas con sulfato de calcio en sus distintos estados de hidratación, yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4).⁴¹⁰

La paleta de pigmentos que Palomino aconseja utilizar en sus tratados, no se corresponde en su totalidad con la que realmente usa él para pintar al fresco. Utiliza negro de carbón, blanco de cal, sulfato cálcico, tierras amarillas y oropimente, tierras rojas, bermellón, azul esmalte y tierra verde. Siendo el oropimente y el bermellón pigmentos poco estables al fresco. Palomino afirma en sus tratados que realizaba los retoques a seco con pigmentos aglutinados con leche y que nunca utilizó gomas vegetales, temple de huevo o colas de gelatina. Pero en los análisis realizados en la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia, se detectó el uso de cola de gelatina como aglutinante y en la Basílica de la Virgen de los Desamparados, blanco de cal, agua de cal, cola de gelatina y caseína.⁴¹¹

En ambas restauraciones, tanto en los Santos Juanes como durante los trabajos de restauración de las pinturas de la Basílica, se encontraron trozos de cáscara de nuez, granos de cola natura de gelatina y fibra de madera de reducido tamaño en la capa de *intonaco*. Por otro lado, no se descarta el uso del estarcido como modo de traspasar el boceto al muro, pues en su tratado Palomino aconseja su uso, pero no se ha detectado ningún resto del mismo. Pudiendo afirmar sin embargo, que sí que se han encontrado incisiones en todos los casos estudiados. Mediante fotografía de fluorescencia, se detectó la presencia de retoques a seco realizados con aglutinante proteico. Asimismo, las láminas de oro eran aplicadas con adhesivo de tipo proteico que posteriormente mateaban con resinas.⁴¹²

408 ROIG PICAZO, Pilar; NEBOT DÍAZ, Esther, 2007. op.cit.

409 ROIG PICAZO, Pilar; BOSH REIG, Ignacio, [et. al] 1999-2000. op.cit.

410 Íbidem.

411 Íbidem..

412 “Las dimensiones y el reducido grosor del revoque pictórico (2-3 mm) no aseguran en principio, un tiempo de trabajo óptimo demasiado largo. La respuesta a la pregunta de cómo es posible que Palomino realizara jornadas tan grandes es pensar en el uso de retoques al seco, pero no entendidos como tal. El factor que hace posible estos acabados es el uso abundante de blanco de cal, o la mezcla continua de cal (hidróxido cálcico) con el resto de pigmentos. El resultado es una pintura matérica, empastada y muy trabajada. Esto nos conduce inevitablemente a afirmar de nuevo que la técnica pictórica empleada por Palomino es más bien la de una “pintura a la cal”, (...) no a lo que estrictamente entendemos por un buen fresco.(...) Trabaja mediante superposición constante de pinceladas tanto de claro sobre oscuro, como de oscuro sobre claro” En: ROIG PICAZO, Pilar; NEBOT DÍAZ, Esther, 2007. op.cit. pp.190-192



Figura 58 y 59: Detalles de la superficie de la pintura de la bóveda de la Iglesia de Santos Juanes después de la primera fase de la restauración. En ellas puede apreciarse la calidad técnica de los restos conservados.

La Real Parroquia de los Santos Juanes sufre un incendio en 1936 que dañó gravemente las pinturas murales que albergaba. En un intento de devolver a la obra su estabilidad, encargaron su restauración al catalán Josep Gudiol y su equipo. Este proceso de intervención fue llevado a cabo entre 1958 y 1963, donde dos tercios de la pintura mural fueron arrancados mediante la técnica del *strappo*⁴¹³ y recolocados tras su restauración de nuevo en la bóveda.

En julio del 58 arrancaron 200 m² de pinturas de la zona más próxima al altar y 68,5 m² del mismo presbiterio. Los arranques fueron trasladados a Barcelona para ser intervenidos por un periodo de dos años. Durante ese tiempo realizaron labores de limpieza, reintegración cromática y traslado a un nuevo soporte rígido de madera contrachapada. En octubre del 60, reubican dichas piezas clavando los paneles a unos tacos de madera insertados en la propia bóveda. A pesar de la forma plana de los paneles intentaron acoplarlos de forma curva rellenando las uniones con estucos de cera. Posteriormente, en marzo del 61, arrancaron otros 150 m² de pinturas que reubicaron en septiembre del 62. Por último, en la tercera fase se arrancaron 100 m² en junio del 63, que fueron reubicados en octubre del 63. Recolocaron un total de noventa fragmentos y se perdieron las pinturas del presbiterio que aún hoy en día se encuentran en paradero desconocido. Sin embargo, las pinturas situadas en el paño frontal a los pies de la iglesia y las del último tercio de la bóveda, afortunadamente no llegaron a sufrir ninguna intervención.⁴¹⁴ De modo que fueron estas últimas las tratadas en el Programa Nacional I+D+I que llevó a cabo el departamento de

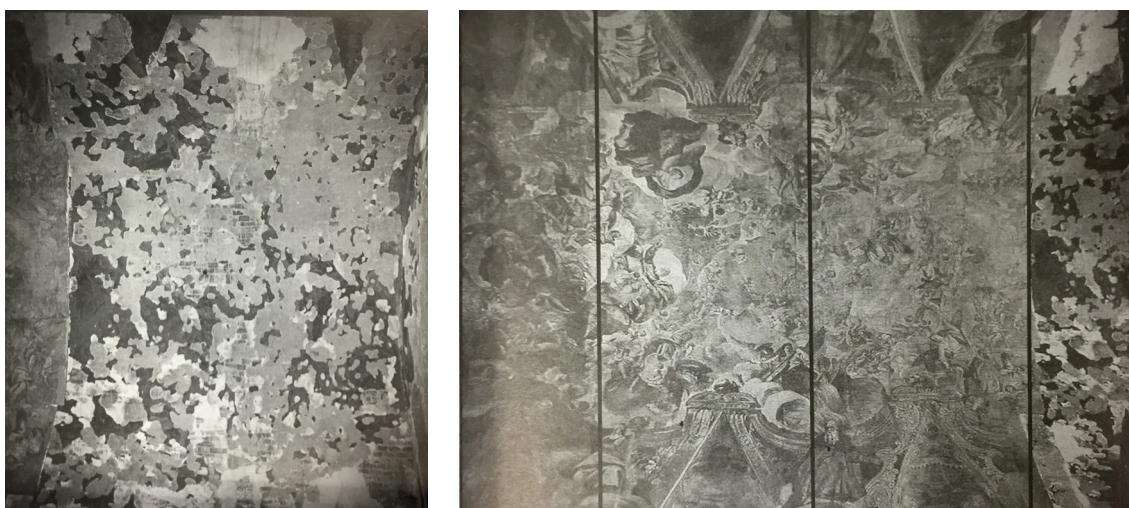
413 Técnica que consiste en arrancar únicamente la película pictórica, por lo que puede llevarse a cabo incluso en zonas curvas. Se procede protegiendo la película pictórica con dos capas de tela, una primera de algodón y una segunda de lino. El adhesivo a utilizar para la adhesión de las telas es la cola natural de origen animal, que se prepara a concentraciones muy elevadas, para que se produzca una fuerte contracción de la misma y esta tire de la película pictórica. Las telas con la película pictórica adherida, pueden ser enrolladas en rulos para su transporte o traslado. Para ampliar información consultar: SORIANO SANCHO, M^a Pilar, (2005). Los frescos de Palomino en la bóveda de la iglesia de los Santos Juanes de Valencia: estudio y aplicación de un nuevo soporte [Tesis doctoral no publicada]. Universitat Politècnica de València. doi:10.4995/Thesis/10251/1825.

414 Apunto estuvieron estos fragmentos de desaparecer por completo, puesto que debido a su pésimo estado de conservación, pretendían conseguir financiación para derribar la última sección de la bóveda a los pies de la iglesia y sacar el gótico subyacente. En 1967 el Sr. Cura Párroco de la iglesia escribe una carta al Sr. D. Alejandro Ferrant donde le pide la desestimación de la idea de derribar parte de la bóveda barroca para dejar a la vista la bóveda gótica. En consecuencia, esta zona pudo ser intervenida por el equipo del IRP con nuevos y avanzados métodos que han permitido recuperar parte de su esplendor pasado. Para ampliar información consultar: SORIANO SANCHO, M^a Pilar, 2005 op.cit.

Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universitat Politècnica de València.⁴¹⁵ Las pinturas de esta última zona presentaban patologías propias y como consecuencia del grave incendio sufrido. En concreto, el estado de conservación que presentaban mostraba pérdida de estratos, separaciones y abolsamientos entre las distintas capas, además de la suciedad derivada del paso del tiempo y la generada por el incendio. Las pérdidas de pintura eran muy elevadas, a tal efecto que podría decirse, que se encontraban lagunas de pintura aisladas rodeadas de una amplia superficie blanca de faltantes (Figura 61).



Figura 60: Fotografía de la bóveda de la Iglesia de los Santos Juanes realizada antes del incendio de 1936.⁴¹⁶



Figuras 61 y 62: Fotografías del estado de la pintura después del incendio y antes de la última restauración. La fotografía de la derecha señala las distintas fases de la restauración de 1956 a 1963.⁴¹⁷

Los procedimientos de intervención llevados a término entre los años 1958 y 1963 consistieron en primer lugar, en la limpieza parcial de la superficie con agua jabonosa, para posteriormente

415 ROIG PICAZO, Pilar; NEBOT DÍAZ, Esther, 2007. op.cit.

416 Fotografía general de la totalidad de la bóveda antes de sufrir el incendio del 36. Se trata del único cliché del fotógrafo Alcón.

417 Imágenes obtenidas de Íbidem Figura 1: p.341, Figura 2: p.207

encolar con cola orgánica las telas para realizar el arranque a *strappo* de las pinturas. Se fragmentó y seccionó la obra en multitud de piezas. En el reverso se colocó primero una tela de lino y luego, una segunda de algodón impregnando el reverso de caseinato cálcico. En esas condiciones fueron trasladadas las obras hasta Barcelona, donde realizaron la adhesión a un nuevo soporte de madera contrachapada mediante cola de contacto. Una vez ubicadas en sus nuevos soportes, la pintura fue desprotegida mediante el empleo de gran cantidad de agua caliente. Los faltantes fueron estucados con carbonato cálcico y cola orgánica. La reintegración pictórica fue realizada con pigmentos naturales aglutinados con barniz. Ya acabados, los paneles eran devueltos a Valencia y se colocaban clavados a tacos de madera insertados en la bóveda. Las juntas entre fragmentos fueron rellenadas con estucos de cera.⁴¹⁸ En la actualidad puede observarse que los retoques cromáticos efectuados invaden extensamente la pintura de Palomino y muestran un brillo muy distinto al de la superficie original (Figuras 65 y 66).



Figuras 65 y 66: Fotografías de detalles que muestran la tosquedad de muchos de los repintes realizados en la restauración de mitad del siglo XX de los hermanos Gudiol.

La superficie pictórica arrancada contiene multitud de depósitos y estratos añadidos que distorsionan su aspecto tanto estético como matérico. Los restos de cola del proceso de arranque de las pinturas se suman a la abundante cantidad de repintes y a los restos del incendio, así como a la presencia de material salino. Del proceso de restauración anterior, destacar también la presencia de caseinato cálcico empleado en el tratamiento del reverso, ya que este se ha filtrado por la red porosa apareciendo en la superficie pictórica en algunas zonas.⁴¹⁹

Como ya se ha comentado, el equipo del Instituto de Restauración del Patrimonio de la UPV realizó la última intervención en una parte de las pinturas. Gracias al acceso debido a la posición del andamio con los paneles limítrofes, varios de estos paneles fueron tratados empleando tres niveles distintos de limpieza.⁴²⁰

- Eliminación de los repintes óleo-resinosos con un *Solvent Gel* de acetona.
- Eliminación de sulfatos y de los restos de cola de gelatina del arranque mediante el uso de la resina de intercambio iónico Amberlite IR440.
- Eliminación de restos de material proteico alterado con el uso de la enzima proteasa SIGMA Type XIX *Aspergillus sojae*, disuelta en una tampón TRIS y gelificada. Aclarando la superficie con lavados de saliva artificial y agua destilada.

Señalar que se optó por no eliminar el caseinato cálcico filtrado debido a la fragilidad estructu-

418 ROIG PICAZO, Pilar; NEBOT DÍAZ, Esther , 2007. op.cit.

419 REGIDOR ROS José Luis.[et. al] *Puesta en práctica de soluciones propuestas para las pinturas arracadas de Palomino en la Iglesia de Los Santos Juanes de Valencia*. Libro de Actas del XVIII Congreso Internacional Conservación y Restauración de Bienes Culturales. 2011. Universidad de Granada.

420 Íbidem.

ral de la película pictórica arrancada. También experimentaron con el uso de baterías con capacidad proteolítica para la limpieza de sales y depósitos salinos (en este caso, nitratos).⁴²¹

Una vez liberadas las pinturas del soporte de madera, los investigadores diseñaron un nuevo soporte formado por un sándwich de fibras de carbono tejidas y un núcleo de nido de abeja de aluminio, ambos impregnados de resina epoxi. La estructura final resulta de apenas cuatro milímetros de espesor.

La restauración de estas pinturas no se ha completado puesto que el proyecto se quedó sin fondos para continuar. Por lo que solo se intervino una fase de las pinturas. Pero la búsqueda de financiación no ha cesado y se prevé que en 2020 se inicien de nuevo estas tareas y se consiga por fin su ansiada recuperación. Estudios como este siguen realizándose en el Departamento de Conservación y Restauración de la universidad a través de trabajos finales de grado, master y tesis doctorales que persiguen la incesante búsqueda de nuevas vías de estudio y tratamiento de estas pinturas tan maltratadas. De manera que cuando sea posible su tratamiento, su recuperación presente garantías y una metodología actualizada.

1.1.2. Antonio Palomino y su discípulo Dionis Vidal

La Iglesia Parroquial de San Nicolás de Bari y San Pedro Mártir, fue declarada en 1981, Monumento Histórico Artístico (Real Decreto 1757/1981, BOE 10.08.1981). Se trata de una iglesia gótica del siglo XIII, levantada sobre una antigua mezquita. Consta de una planta uninave con seis tramos o crujías y capillas laterales a cada lado de los contrafuertes. El ábside es poligonal-pentagonal con cierre superior formado por seis tramos de bóvedas de crucería simple y vidrieras que permiten la entrada de luz natural por los lunetos. Se trata de uno de los pocos ejemplos de templos medievales con planta uninave que se conservan en Valencia, junto con la Real Parroquia de los Santos Juanes y la Iglesia Parroquial de San Martín Obispo y San Antonio Abad.⁴²²

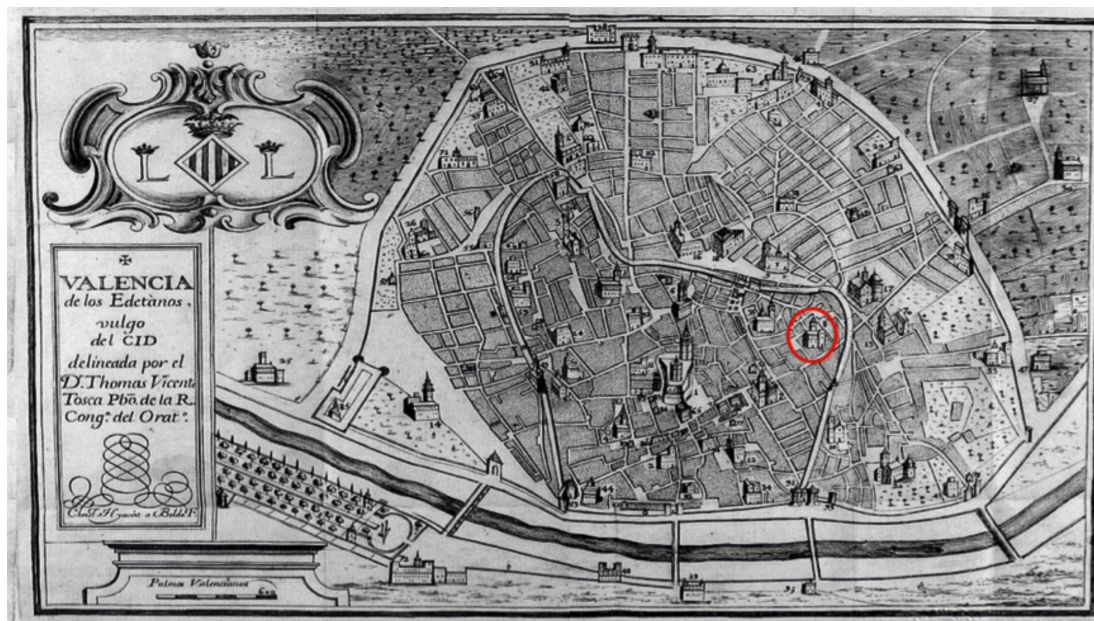


Figura 67: Mapa de la Valencia de los edetanos, delineado por el Padre Tomas Vicente Tosca. Valencia/ Casa de Manuel Cabero.⁴²³ Marcada con un círculo rojo la localización de la Iglesia de San Nicolás.

421 REGIDOR ROS José Luis. 2011. op.cit.

422 Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio, Universitat Politècnica de València, *Estudios previos para la restauración de las pinturas murales y revestimiento ornamental de la nave central de la Iglesia Parroquial de San Nicolás Obispo y San Pedro Mártir de Valencia*, Valencia junio 2013.

423 Imagen obtenida de Íbidem. p.5

La renovación de la iglesia medieval tuvo lugar a partir de 1419. Asimismo, en 1455 se amplió hacia los pies y se construyó la portada gótica. El trasagrario por su parte, fue construido en 1664. Fue el maestro Francisco Padilla quien, según los gustos de la época, renovó el templo en 1690. La bóveda gótica se cubrió con una falsa bóveda estucada sin función constructiva alguna. Sobre ella se desarrolló el ciclo pictórico mural dedicado a los santos titulares del templo, diseñado por Antonio Palomino y ejecutado por su discípulo Dionis Vidal a finales del S. XVII.⁴²⁴ El programa iconográfico planteado por Palomino plasma los *Milagros y Gloria de San Nicolás de Bari* y *San Pedro de Verona*. En el siglo XX, Josep Renau Montoro, pintor y restaurador de la Academia de San Carlos y del Museo Provincial de Valencia, restauró las pinturas.



Figuras 68 y 69: Fotografías del interior de la Iglesia de San Nicolás después de la última restauración realizada por el IRP-UPV entre los años 2014-2016.

El artista Dionis Vidal consigue con la pintura construir un armazón de arquitectura decorativa simulada que coincide en gran parte con la estructura original (Figuras 68 y 69). Utiliza los arcos que separan las diferentes crujías y las nervaduras de las bóvedas de crucería para desarrollar las escenas de la vida de los santos y las figuras alegóricas que los acompañan. Enmarcando las ventanas en los frontales de los lunetos elabora una arquitectura sencilla decorada con ángeles y jarrones de flores.⁴²⁵

La distribución del espacio se lleva a cabo por medio de los distintos elementos arquitectónicos, las nubes, las cartelas doradas y el uso del color para dar profundidad. En el centro de cada uno de los doce lunetos, introduce una escena de la vida de los santos titulares de la iglesia. A ambos lados de las escenas centrales, pinta una figura alegórica que representa las diversas virtudes. En la parte superior de dichas escenas, coloca ángeles y medallones con inscripciones bíblicas.⁴²⁶ La técnica pictórica empleada es el fresco pero con características propias del estilo barroco que se ha descrito al inicio de este capítulo. Hicieron uso de amplias jornadas, morteros internos de yeso y numerosos retoques y pinceladas empastadas con cal que generan empastes con densidad matérica. Destacar también la superposición continua de pinceladas tanto de claro

424 Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio, 2013. op.cit.

425 Íbidem.

426 ROIG PICAZO, Pilar; REGIDOR, José Luis; BOSCH ROIG, Lucía, 2016. op.cit.

a oscuro como de oscuro a claro.⁴²⁷ El *intonaco* está formado por un mortero de cal y árido de naturaleza mixta, calcita, cuarzo y feldespato, en una proporción 1:1. El *arricio*, por el contrario, está constituido por un mortero de yeso con áridos de naturaleza mixta, calcita, cuarzo, feldespato y minerales arcillosos, en una proporción cercana al 1:1.⁴²⁸



Figuras 70 y 71: Fotografías detalle realizadas durante la restauración de las pinturas de San Nicolás, donde se puede apreciar la calidad técnica y cromática de la obra.

En la tabla 23 se recogen los pigmentos utilizados por el artista:

Color	Pigmentos empleados
Azul	Azul esmalte
Verde	Azul esmalte, amarillo de Nápoles, tierras verdes, bermellón.
Rojo	Tierras rojas, bermellón.
Ocre/ Amarillo	Tierras ocre, bermellón.
Gris/Negro	Negro carbón, tierras naturales.
Carnación	Calcita, tierras rojas, tierras verdes, bermellón, amarillo de Nápoles.
Blanco	Calcita, amarillo de Nápoles, negro carbón.
Marrón	Azul esmalte, tierras rojas, bermellón, tierras verdes.
Oro	Pan de oro adherido con una base de resina terpénica de tipo pinácea mezclada con aceite secante (probablemente linaza). Muchas se encontraban recubiertas con láminas de latón degradadas (colocadas en una intervención anterior).

Tabla 23: Paleta cromática que utilizó Dionis Vidal en la Iglesia de San Nicolás de Valencia.⁴²⁹

427 Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio, Universitat Politècnica de València. 2013. op.cit.

428 Íbidem

429 Íbidem

2. PROBLEMAS SURGIDOS DURANTE LA APLICACIÓN PRÁCTICA. REFLEXIONES

El tercer capítulo de este estudio describe pormenorizadamente diversas investigaciones publicadas acerca de la limpieza de pinturas murales con sistemas nanoestructurados. Dichas intervenciones exitosas fueron tomadas como referente y sirvieron de guía para realizar diversas pruebas de limpieza en varias obras valencianas. Los resultados de este testado son el punto de partida desde el que surgen los planteamientos y objetivos de esta tesis doctoral. Que surgió para intentar dar respuesta a ciertos problemas prácticos encontrados tras la aplicación de algunos de estos productos en obras como el Palau Ducal de Gandia y la Iglesia de San Nicolás en Valencia. A continuación se exponen brevemente los problemas e inconvenientes surgidos tras el empleo de este tipo de agentes de limpieza. Que sirven de justificación e inicio de esta investigación.

2.1. INTERVENCIÓN EN LAS PINTURAS DEL PATIO DE LAS CAÑAS DEL PALAU DUCAL DE GANDIA

La construcción del Palau Ducal de Gandia empezó en la primera mitad del siglo XIV y fue ampliado y restaurado a lo largo de diversos siglos. El edificio de arquitectura civil, alberga una gran variedad de estilos que van desde el gótico, pasando por el renacentista y el barroco, al neo-gótico.



Figura 72: Imagen de las pinturas murales exteriores de la Galería Dorada después de la última restauración.⁴³⁰

Las pinturas murales que interesan en este estudio, se encuentran situadas en la fachada de la Galería Dorada que da al Patio de las Cañas (Figura 72). Estas pinturas decorativas exteriores de estilo barroco, fueron realizadas a base de estuco, fresco y cal. El Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universidad de Valencia (IRP-UPV) llevó a cabo la restauración de parte de este monumento. Dentro de los trabajos de restauración de la fachada, se testó una solución micelar para la remoción de una capa de polivinil acetato (PVA) y sales, sulfatos y oxalatos. Las condiciones de la pintura eran similares a las que presentaban las decoraciones

430 Imagen obtenida de: REGIDOR ROS, José Luis, La restauración de las fachadas de la galería dorada Palacio Ducal de Gandia, *R & R*. p. 103

exteriores de Santa Maria dei Battuti en la Catedral de Conegliano en Italia donde utilizaron la solución micelar PC22.⁴³¹ Apoyándose en este estudio, se empleó esta mezcla para tratar la problemática del Palau Ducal.



Figuras 73 y 74: Zona intervenida y detalle de la superficie antes del tratamiento de restauración.

La metodología seguida consistió en la aplicación, por un periodo de dos horas, de la solución micelar PC22 sustentada mediante un empaco de pulpa de celulosa. Tras la remoción del empaco, se aclaró la superficie con bicarbonato de amonio al 5% en agua y posteriormente, se realizaron varios enjuagues con agua desionizada. Días después del tratamiento, la superficie mostraba residuos de tensoactivo que generaban espuma, por lo que tuvo que aclararse con agua desionizada diversas veces. Antes del tratamiento se realizó un análisis mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) (Figura 75)⁴³² En el espectro infrarrojo obtenido de la superficie de la muestra, se identificaron la presencia de oxalatos cálcicos (bandas a 1620, 1321 y 777 cm^{-1}) y yeso (bandas a 3527, 3407, 1110, 669 y 598 cm^{-1}). Además, aparecen bandas indicativas de materia orgánica (2929, 2858, 1723 cm^{-1}), que podrían asociarse a una resina sintética que posiblemente fue empleada como fijativo.

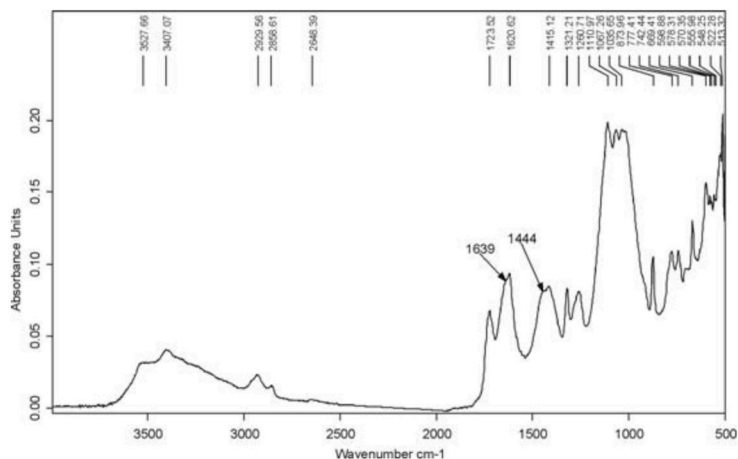


Figura 75: FT-IR realizado antes de la intervención con la solución micelar PC22. Muestra las bandas correspondientes a oxalatos cálcicos, yeso y materia orgánica indicados.⁴³³

Durante los procesos de limpieza se tomaron nuevas muestras que se analizaron mediante

431 Compuesta por un 69% de agua, 22% carbonato de propileno, 5.1% 1-pentanol y 3.9% dodecil sulfato de sodio (SDS). En: CARRETTI, Emiliano; DEI, Luigi; BAGLIONI, Piero, Solubilization of Acrylic and Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions. Application of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage Conservation, *Langmuir*, 2003, vol. 19, nº 19, pp. 7867-7872, ISSN 0743-7463.

432 Laura Osete Cortina and M^a Teresa Domenech Carbó, 2010. op.cit.

433 Imagen obtenida de: Íbidem.

Espectroscopia FT-IR y SEM/EDX para comprobar el efecto del tratamiento. Se obtuvo como depósito superficial la presencia significativa del agente tensoactivo empleado en el tratamiento de limpieza, el dodecilsulfatosódico (SDS). Se detectó también la presencia de sulfatos de sodio y potasio, carbonato/nitrato de potasio y fosfatos, como posibles productos de neoformación durante el citado proceso de limpieza.⁴³⁴

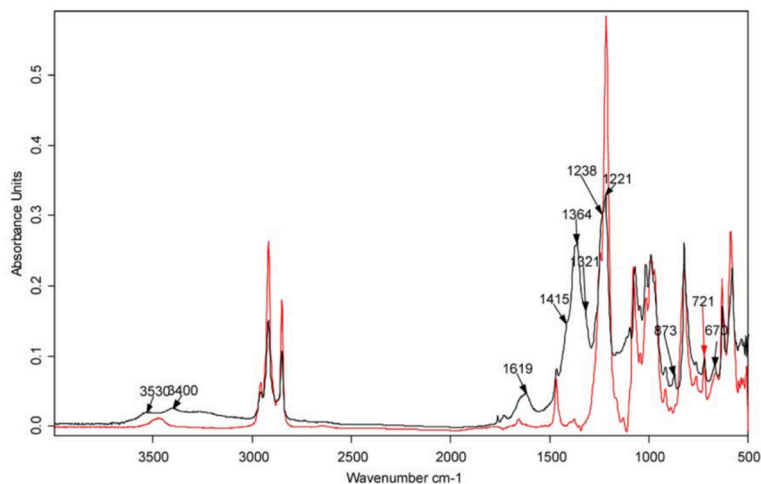


Figura 77: FT-IR realizado después del tratamiento con PC22. La figura muestra en color negro el espectro que corresponde a la muestra estudiada y en color rojo el espectro del sodio dodecil sulfato.⁴³⁵

El uso excesivo de agua necesaria para realizar un correcto aclarado, puede causar la precipitación de eflorescencias salinas además de afectar a la estabilidad física del soporte. Aunque el tratamiento de limpieza fue efectivo en la reducción del PVA, la presencia de residuos de SDS puede causar problemas de conservación futura a la obra (Figura 77). Los largos periodos de aplicación y los múltiples aclarados que requiere el uso de este tipo de productos nanométricos, motiva la búsqueda de sistemas de limpieza que eviten estos problemas. En esta investigación se pretende dar una respuesta alternativa para reducir al máximo estas dificultades técnicas asociadas al empleo de sistemas nanométricos en este tipo de obras.

2.2. MICROEMULSIÓN TESTADA DURANTE LA INTERVENCIÓN DE LA IGLESIA DE SAN NICOLÁS EN VALENCIA

Las pinturas murales de la bóveda de la nave central de la Iglesia de San Nicolás, se fueron oscureciendo por el depósito de partículas provenientes de la combustión de velas y la contaminación atmosférica. La pintura además, presentaba en superficie, diversos materiales depositados y multitud de repintes realizados en intervenciones anteriores. En la restauración efectuada por el Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València entre los años 2014 y 2016, fue testada una de las microemulsiones descritas en el capítulo anterior.

En el frontal del quinto luneto se extrajo una muestra del fondo gris porque presentaba un aspecto diferente al del resto de la pintura circundante y se caracterizó mediante espectroscopia (FT-IR) (Figura 88). Se obtuvo presencia significativa de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con bandas en 3519, 3394, 1685, 1618, 1100, 1006, 668 y 598 cm^{-1}) y de calcita asociada al soporte, en una menor proporción (CaCO_3 con bandas en 1409, 870 y 712 cm^{-1}). También fue hallado material de

434 De modo que “el aporte salino de sulfatos efectuado durante la limpieza (sulfatos procedentes del SDS) o como consecuencia de la mayor concentración de sulfatos en superficie (depósitos de yeso superficiales) ha favorecido una reacción de desplazamiento iónica que ha podido dar como resultado la aparición de estos depósitos superficiales.” En: Laura Osete Cortina and M^a Teresa Domenech Carbó, INFORME ANALÍTICO I-10-10 del proyecto “Restauración de las Pinturas Murales del Palau Ducal de Gandía” 2010. No publicado. p.8.

435 Íbidem.

naturaleza orgánica que no pudo identificarse (con bandas en 2917, 2849 cm^{-1}).⁴³⁶ Sin embargo, debido a la existencia de otras zonas con una problemática similar que sí que pudieron ser caracterizadas, pudimos extrapolar los resultados. De modo que podría tratarse de parafina utilizada en anteriores restauraciones con la finalidad de encerar los retoques pictóricos.

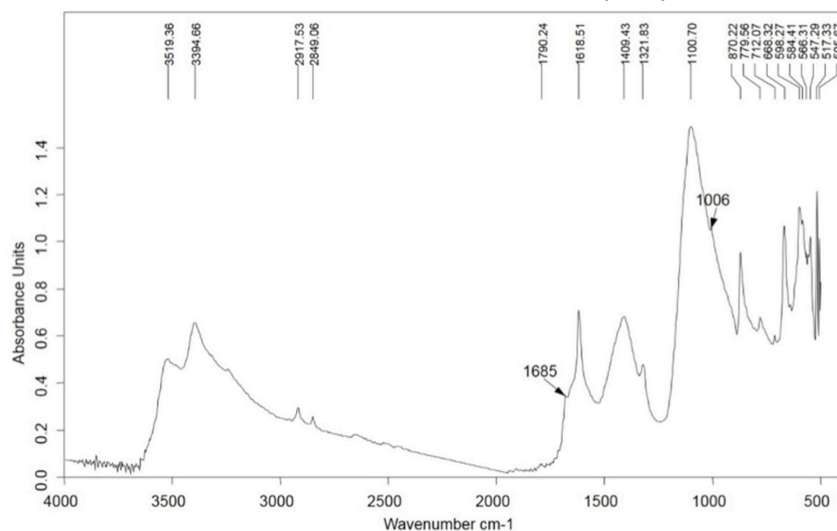


Figura 78: Espectro infrarrojo obtenido antes del tratamiento de intervención con la microemulsión.⁴³⁷

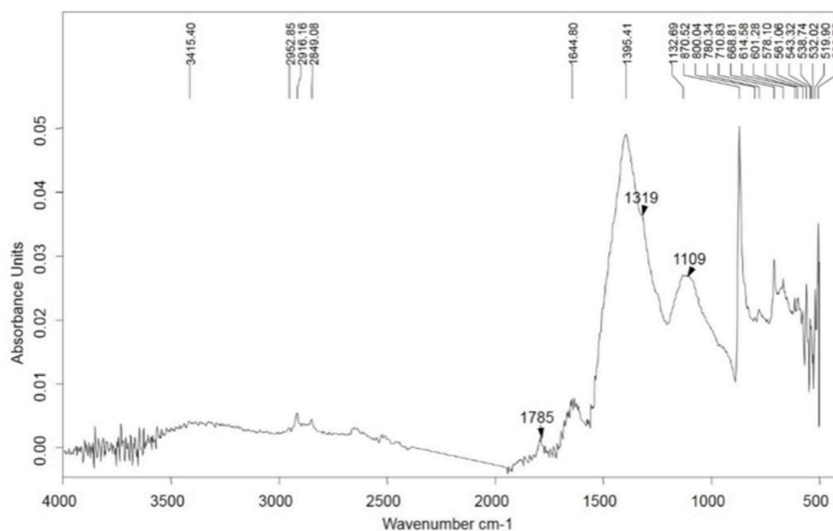


Figura 79: FT-IR realizado después de la intervención con la microemulsión.⁴³⁸

El sistema de limpieza elegido para eliminar tanto las sales como la materia orgánica, se basó en el usado en los frescos del siglo XVII del Oratorio de San Nicola al Ceppo en Florencia, Italia.⁴³⁹ Como ya se ha mencionado en el capítulo IV, estas pinturas sufrieron en 1966 la inundación por las aguas del río Arno. Debido a este hecho, los frescos quedaron contaminados por depósitos orgánicos, principalmente asfaltenos, y depósitos inorgánicos, en su mayoría yeso fuertemente asociado a ellos. La presencia de estos polímeros envejecidos y las grandes cantidades de sales dieron lugar a la formación de costras insolubles. Para eliminar este tipo de materiales de las pinturas fue diseñada una microemulsión que al contener xileno y carbonato de amonio, presentaba

436 Laura Osete Cortina and M^a Teresa Domenech Carbó, Informe analítico del proyecto "Restauración de las Pinturas Murales, Esculturas y Revestimiento Ornamental de la Nave Central de la Iglesia Parroquial de San Nicolás Obispo y San Pedro Mártir de Valencia." 2015. No publicado.

437 íbidem.

438 íbidem.

439 CARRETTI, Emiliano [et. al] Oil-in-Water Nanocontainers as Low Environmental Impact Cleaning Tools for Works of Art: Two Case Studies, *Langmuir*, 2007, 23 (11), pp 6396–6403

dos tipos de tecnología restaurativa diferente. Por un lado, la detergencia de la microemulsión O/W y por otro la desulfatación.⁴⁴⁰ Fue este sistema de limpieza el seleccionado para tratar una zona del luneto 5 de la Iglesia de San Nicolás que fue aplicado a través de un empaco de pulpa de celulosa durante un periodo de dos horas. Después de este tiempo, se retiró el empaco y se enjuagó la superficie con una disolución al 5% de bicarbonato de amonio en agua. Por último, se realizaron varios aclarados con agua desionizada para retirar los posibles residuos del tensoactivo. Se extrajeron nuevas muestras para analizar el efecto de la limpieza y se obtuvo que se había producido una disminución drástica del contenido en yeso y en consecuencia, la calcita resultaba ser la fase mineral predominante. Mientras que no resultó eficaz en la reducción de la presencia de la materia orgánica (Figura 79).⁴⁴¹



Figuras 80 y 81: Fotografías tomadas durante (izquierda) y después (derecha) de la restauración del frontal del quinto luneto de la Iglesia de San Nicolás en Valencia.

La presencia de morteros internos de yeso genera un problema añadido puesto que las obras no responden de igual manera a los tratamientos diseñados para pinturas al *buon fresco*. Se trata de pinturas parcialmente sensibles al agua, ya que esta puede emplearse, pero la cantidad de agua aportada al muro debe ser controlada para no disolver el yeso y generar nuevas sales dañinas. Aunque pueda ser utilizada para su limpieza, pueden considerarse como las obras sensibles al agua (papel, lienzo, capas de preparaciones...). Estas últimas, se tratan con microemulsiones y soluciones micelares embebidas en un gel, de modo que el aporte de humedad queda reducido. Considerando a las pinturas murales tratadas en este estudio, como obras sensibles al agua podrían emplearse los mismos procedimientos y tal vez así, se consigan resultados de limpieza satisfactorios. Como el consecuente problema del uso de los geles son sus residuos de limpieza, el siguiente capítulo abordará el empleo de diferentes gelificantes para intentar encontrar un procedimiento adecuado y eficaz.

La estancia de investigación predoctoral dentro del programa *Winterthur/University of Delaware Program in Art Conservation* en el Museo Winterthur de Delaware en Estados Unidos, resultó un punto de inflexión, puesto que reafirmó el nuevo rumbo que estaba tomando el presente estudio. El trabajo realizado bajo la supervisión de Richard Wolbers encaminó el enfoque de esta investigación hacia los sistemas emulsionados sin tensoactivos. A pesar de que era una alternativa que estaba tomando fuerza a medida que avanzaba el estudio, su apoyo y aportaciones hicieron que el cambio de estrategia resultase natural. Las microemulsiones y soluciones micelares en la casuística valenciana no parecen encajar sobre todo por los problemas de aclarado. Estos sistemas resultan demasiado agresivos debido principalmente, a los largos periodos de contacto que precisan para realizar una remoción efectiva de las sustancias a sustraer, y a los múltiples e intensos aclarados necesarios para retirar por completo los residuos de los tensoactivos. Por todo ello, en las páginas que siguen se hace hincapié en la búsqueda de alternativas no tóxicas, ecológicas y menos agresivas con este tipo de estructuras pictóricas.

440 Estaba compuesta por 0.4% xileno, 2.1% carbonato de amonio, 4.9% Triton X-100 y 92.6% agua desionizada.

441 Laura Osete Cortina and M^a Teresa Domenech Carbó, 2015. op.cit.

CAPÍTULO VI

EXPERIENCIAS PRÁCTICAS EN EL TESTADO DE NANOSISTEMAS Y SISTEMAS SIN TENSOACTIVOS SOBRE SUPERFICIES MURALES

Este sexto capítulo recoge y aglutina la parte experimental de la presente investigación. Dicha fase experimental se divide en cinco apartados que describen la elaboración de las probetas, el testado de productos en ellas, los análisis fisicoquímicos realizados a las probetas antes y después de las pruebas de limpieza para evaluar su eficacia, el testado en obra real de los sistemas seleccionados por sus buenos resultados y por último, el análisis fisicoquímico antes y después de las pruebas de limpieza en obra real.

El diseño de la fase experimental incluye la elaboración de probetas ex profeso mediante las cuales se reproduce el modelo original controlando los parámetros. Es decir, se reproduce un problema de forma controlada, de modo que se intenta dar soluciones objetivas puesto que los parámetros se conocen y se encuentran caracterizados. Una vez realizadas las pruebas de limpieza en estas estructuras, se seleccionan aquellas que ofrecen resultados eficaces de limpieza y que además cumplen con los objetivos de reducción de la toxicidad y la reducción de los residuos de los agentes de limpieza. Tras escoger los sistemas de limpieza con mejores resultados según los parámetros marcados, se procede a su testado en obra real. Por último, los análisis fisicoquímicos permiten comprobar y corroborar la eficacia y viabilidad de los diferentes productos de limpieza.

1. ELABORACIÓN DE PROBETAS

En este estudio experimental se han elaborado dos clases de probetas para llevar a término los diferentes ensayos y estudios analíticos necesarios, con la finalidad de extraer óptimos resultados y por ende, conclusiones aclaratorias al problema planteado.

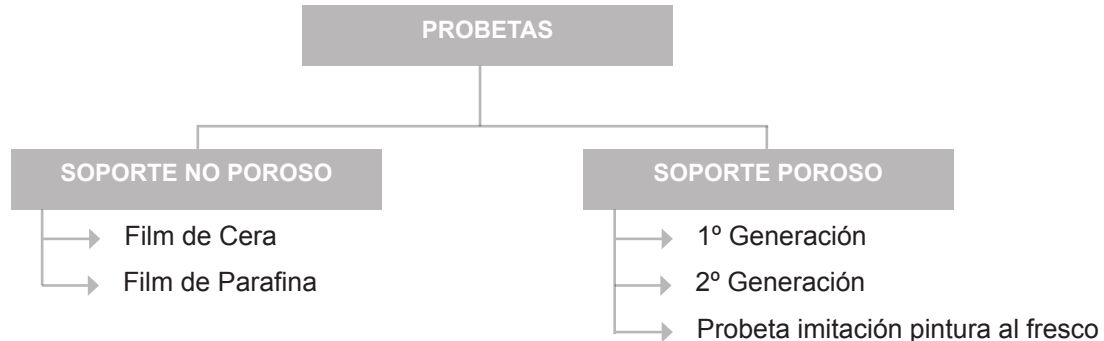


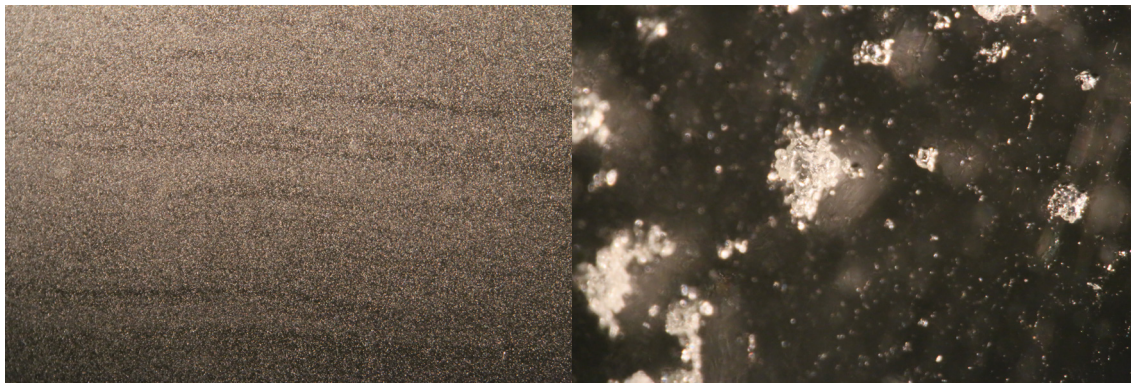
Figura 82: Esquema resumen de los tipos de probetas elaboradas para esta investigación.

1.1. SOPORTE NO POROSO: PORTAOBJETOS DE VIDRIO

El primer paso para evaluar el grado de disolución del material hidrofóbico por parte de los diferentes disolventes precisa de la no interferencia con el soporte. Por este motivo, se eligió un sustrato no poroso como es el vidrio para observar la capacidad de disolución de los solventes frente a la cera y la parafina aplicados a modo de film sobre dicho soporte vidrio. Se elaboraron para ello cincuenta probetas de sustrato no poroso, que a su vez, fueron divididas para obtener dos series distintas. Aunque ambas están realizadas sobre portaobjetos de vidrio, la distinción entre cada una de las series radica en el material film extendido sobre el soporte. En consecuencia, se han aplicado dos tipos de productos hidrofóbicos en disolución, para imitar los estratos protectores o de barnizado, empleados por los artistas y/o en las antiguas restauraciones. El porcentaje de material disuelto, así como la elección de cada uno de los solventes escogidos, se basa en los estudios y referencias bibliográficas citadas en los capítulos tres y cuatro de esta

tesis.

La primera serie está elaborada con una capa de cera de abejas al 10% disuelta en esencia de trementina y aplicada a pincel. El soporte de vidrio presenta unas dimensiones de 26 x 76 mm. Se obtuvieron 25 probetas de esta clase. El pincel utilizado cubre el ancho del vidrio para generar capas homogéneas en aplicación y espesor y poder evaluar mejor los resultados. Una vez aplicada la cera, se deja secar en horizontal para que evapore la esencia de trementina y se forme un estrato uniforme. Tras el secado de la misma, se observó que esta no formaba un film transparente, sino que más bien, era algo traslúcido (Figura 83).



Figuras 83 y 84: Imágenes obtenidas con lupa binocular a 10x (izquierda) y con 40x aumentos (derecha) de la superficie de un portaobjetos de vidrio con cera al 10% en esencia de trementina.

La segunda serie se elaboró con el mismo procedimiento descrito arriba, pero cambiando el producto aplicado. En este caso, se empleó parafina al 10% en *white spirit*. El número de probetas realizadas coincide con la serie precedente, 25. Tras la evaporación del disolvente, se observó que en este caso la capa de parafina quedaba transparente pero presentaba la aparición de burbujas repartidas de manera heterogénea por los distintos portaobjetos.

Una vez evaporados los disolventes, cada serie de veinticinco probetas, se dividió en dos subgrupos. De modo que la mitad de los portaobjetos con cera de abejas al 10% en esencia de trementina y la mitad de portaobjetos con parafina al 10% en *white spirit*, se envejecieron artificialmente en una cámara de envejecimiento por exposición a la radiación UV QUV-BASIC de Q-PANEL⁴⁴². Dichos portaobjetos seleccionados, fueron expuestos al espectro de radiación solar con lámparas UVA- 340 nm durante 1000 horas. Como se detalla a continuación y para diferenciar los diferentes grupos, a las probetas se les asignó una letra y un número:

- **Clase A:** Portaobjetos con cera de abeja al 10% en esencia de trementina sin envejecimiento artificial.
- **Clase B:** Portaobjetos con cera de abeja al 10% en esencia de trementina con envejecimiento artificial de mil horas en cámara de envejecimiento.
- **Clase C:** Portaobjetos con parafina al 10% en *white spirit* sin envejecimiento artificial.
- **Clase D:** Portaobjetos con parafina al 10% en *white spirit* con envejecimiento artificial de mil horas en cámara de envejecimiento.

Los cambios ópticos más acusados aparecen en la serie B. Estos portaobjetos antes del envejecimiento, mostraban a simple vista una superficie continua traslúcida como las de la clase A (Figura 85). Pero tras el envejecimiento, muestran zonas con diferentes niveles de opacidad. No se aprecia variación cromática a simple vista. Por otro lado, las muestras D parecen algo más opacas que las C pero sobre todo, se aprecia una modificación del estrato como si la parafina se hubiese fundido y vuelto a solidificar.

442 Cámara de envejecimiento por exposición a la radiación UV QUV-BASIC de Q-PANEL del Laboratorio físico-químico del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València.

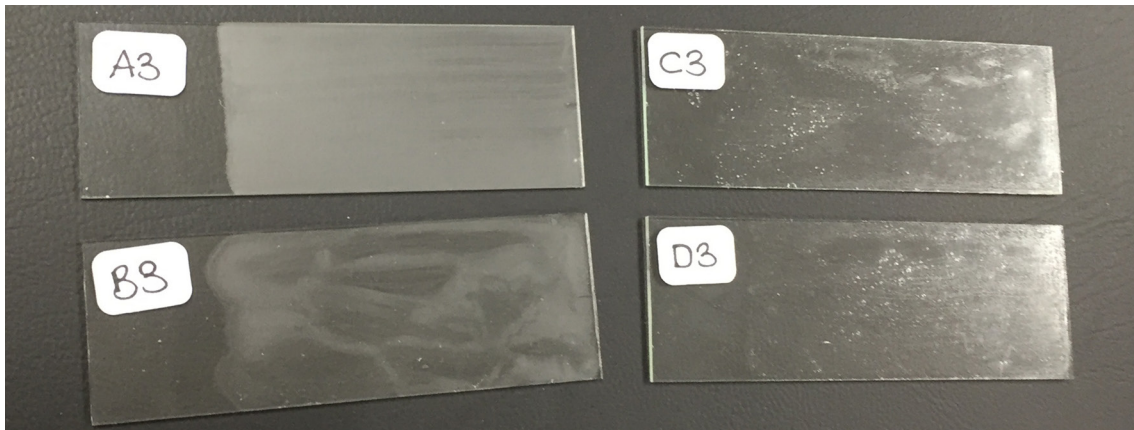


Figura 85: Fotografía de un portaobjetos de cada serie donde se aprecian las diferencias entre las muestras envejecidas B y D y las no envejecidas A y C.

1.2. SOPORTE POROSO, 1º GENERACIÓN: LADRILLOS CERÁMICOS IMITANDO UNA PINTURA MURAL DE TAMAÑO 20 X 30 CM.

Imitando los estratos que conforman las pinturas murales de época barroca tomadas como referentes de este estudio, se han elaborado tres tipos de muestras dentro de esta serie de probetas con soporte poroso. Todas ellas están realizadas sobre ladrillos cerámicos de 20 x 30 x 0,5 cm. Constan de tres estratos: un primer mortero de sulfato cálcico, un segundo mortero de carbonato cálcico (la proporción en volumen del árido empleado es de 3:1 de polvo de mármol y cal respectivamente)⁴⁴³ y una capa de pigmento (tierra, ocre o marrón) mezclado en agua y aplicado al fresco. Dos de las probetas no se han pigmentado (A1 y A2), de manera que presentan el color blanco propio del estrato de carbonato cálcico.

Cada una de las probetas se ha dividido para obtener seis cuadrados de 10 x 10 cm. Se ha seleccionado este sistema para poder distribuir de manera clara los distintos ensayos y poder establecer comparaciones entre las probetas.⁴⁴⁴ En todas ellas se ha dejado un cuadrado como muestra de referencia al que no se le ha aplicado ningún estrato de cera o parafina. En las probetas mixtas, es decir, con ambas capas de cera y parafina, se han dejado dos cuadrados como referencia (en la tabla 24 las probetas mixtas son: A1, A2, C1 y D4). La aplicación de los estratos hidrofóbicos se ha realizado a pincel y en caliente (el material ceroso se disuelve en cada uno de los solventes al baño maría). En el extendido de los estratos hidrofóbicos se ha podido observar que el *white spirit* evapora rápidamente, mientras que la esencia de trementina presenta una evaporación significativamente más prolongada. En contraste, la parafina no modifica el aspecto de la superficie a simple vista sin embargo, las superficies con cera de abejas sufren una saturación tonal notable.

PROBETA	COLOR	ESTRATO APLICADO
A1	Sin pigmento	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina/ Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
A2	Sin pigmento	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina/ Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
B1	Ocre	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
B2	Ocre	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina

443 Se ha seleccionado una proporción 3:1 de árido-cal para obtener unas propiedades de resistencia adecuadas pero que además el estrato se formase con cierta porosidad y resultase algo rugosa la película pictórica para intentar realizar un modelo semejante a la superficie rugosa de los frescos de estilo barroco.

444 El tamaño escogido no es aleatorio, puesto que se ha empleado la normativa: *Pinturas y barnices. Probetas normalizadas para ensayos (ISO 1514:2016) UNE-EN ISO 1514*. Y además, se han seguido las directrices de diversas investigaciones que estudian procedimientos similares, entre las que destacan: BAGLIONI, Michele, et al. 2014. op. cit., BAGLIONI, Michele, et al. 2015. op. cit. y MINGYUAN SUN, et al., Measurement of reversible rate of conservation materials based on gel cleaning approach, *Journal of Cultural Heritage*, 2014. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2014.11.006>

PROBETA	COLOR	ESTRATO APLICADO
B3	Ocre	Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
B4	Ocre	Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
C1	Ocre	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina/ Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
D1	Marrón	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
D2	Marrón	Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
D3	Marrón	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
D4	Marrón	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina/ Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
D5	Marrón	Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .

Tabla 24: Nombre asignado, pigmento utilizado y estratos aplicados en cada una de las probetas,.

1.3. SOPORTE POROSO, 2º GENERACIÓN: LADRILLOS CERÁMICOS IMITANDO UNA PINTURA MURAL

Este segundo grupo de probetas que imitan los estratos que forman parte de una pintura mural de época barroca, se han desarrollado para observar y analizar los distintos parámetros de manera individual. Puesto que se necesitaba mayor superficie de experimentación.



Figuras 86 y 87: Soporte poroso sin tratar (izquierda) y soporte poroso con estrato de sulfato cálcico (derecha)

El ladrillo elegido presenta cuatro dimensiones distintas aunque en definitiva todos los tamaños de pruebas quedan establecidos en cuadrados de 10 x 10 cm.⁴⁴⁵ El procedimiento de aplicación de los estratos ha sido el mismo que en las probetas de la primera generación. La única variación significativa es la elección de la coloración del estrato, que en este caso se ha elegido un pigmento azul estable al fresco. El cambio en la elección de la coloración superficial se debe a la necesidad de observar rápidamente si se produce amarilleamiento o variaciones cromáticas y si se retira pigmento al realizar los test de limpieza, ya que se distingue mejor en el hisopo.

Parte de las probetas se han realizado colocando los diferentes morteros sin dejar secar del todo el estrato de sulfato cálcico, y el resto se han elaborado dejando que evaporase por completo el agua del mortero de yeso. Con el objetivo de una adecuada formación de los estratos pictóricos, las probetas se dejaron carbonatar durante tres meses. Después de ese periodo de carbonatación y antes de aplicar las capas de cera o parafina, la superficie fue enjuagada para

⁴⁴⁵ Las dimensiones de todas las pruebas se enmarcan en cuadrados de 10 x 10 cm. Pero el emplear distintos tamaños de probeta es una cuestión de organización de las pruebas y del espacio. También ha permitido analizar de una manera más clara los resultados por comparativa. Así las probetas de mayor tamaño son las que se utilizan en primer lugar, y una vez se observan resultados concluyentes que permiten seleccionar o descartar un sistema de limpieza, se van individualizando las pruebas haciendo uso de las probetas de menor tamaño.

eliminar todo el pigmento azul que no se había integrado dentro de la red cristalina formada, y así poder realizar una evaluación más objetiva en el control de limpieza. De este modo, si el hisopo aparece manchado de pigmento azul, quiere decir que el sistema de limpieza empleado seguramente ha afectado a la estructura pictórica. Por supuesto se deja evaporar el agua antes de colocar los estratos hidrofóbicos. La mitad de las probetas se envejecieron artificialmente durante mil horas en una cámara de envejecimiento por exposición a la radiación UV QUV-BASIC de Q-PANEL.⁴⁴⁶

A continuación, en la tabla 25 se recoge el nombre asignado a las probetas y las características que las conforman en cuanto a color, tamaño, fases de aplicación de los morteros y el tipo de estrato de protección aplicado.

PROBETA	COLOR Y TAMAÑO	ESTRATO APLICADO
I1	AZUL 20 X 20 CM 1 FASE	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina (Secciones 1 y 3). Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> (Secciones 2 y 4).
I2	AZUL 20 X 20 CM 2 FASES	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina (Secciones 1 y 3). Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> (Secciones 2 y 4).
X1	BLANCO 11 X 11 CM 1 FASE	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
X2		
X3		
X4		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
X5		
X6		
X7		
Y1	AZUL 11 X 11 CM 2 FASES	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
Y2		
Y3		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
Y4		
Y5		
Z1	AZUL 11 X 11 CM 1 FASES	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
Z2		
Z3		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
Z4		
Z5		
Z6		
W1	BLANCO 11 X 11 CM 2 FASES	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
W2		
W3		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
W4		
W5		
H1	AZUL 12 X 24 CM 2 FASES	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
H2		
H3		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
H4		
H5		
H6		
G2	AZUL 12 X 24 CM 1 FASE	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
G3		
G4		
G6		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
G1		
G5		
G7		

446 Cámara de envejecimiento por exposición a la radiación UV QUV-BASIC de Q-PANEL del Laboratorio físico-químico del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València.

PROBETA	COLOR Y TAMAÑO	ESTRATO APLICADO
E1	AZUL 20 X 30 CM 2 FASES	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E2		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E3		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
E4		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
E5		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E6		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E7		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
E8		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
E9		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E10		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
E11		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E12		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E13		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E14		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
E15		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F1	AZUL 20 X 30 CM 1 FASE	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F2		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F3		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
F4		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F5		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F6		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
F7		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
F8		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
F9		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F10		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F11		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F12		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
F13		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F14		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
F15		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .
F16		Parafina al 10% en <i>white Spirit</i> .

Tabla 25: Especificaciones de cada una de las probetas realizadas. Aparece referenciado el nombre, color, tamaño y estrato hidrofóbico aplicado.

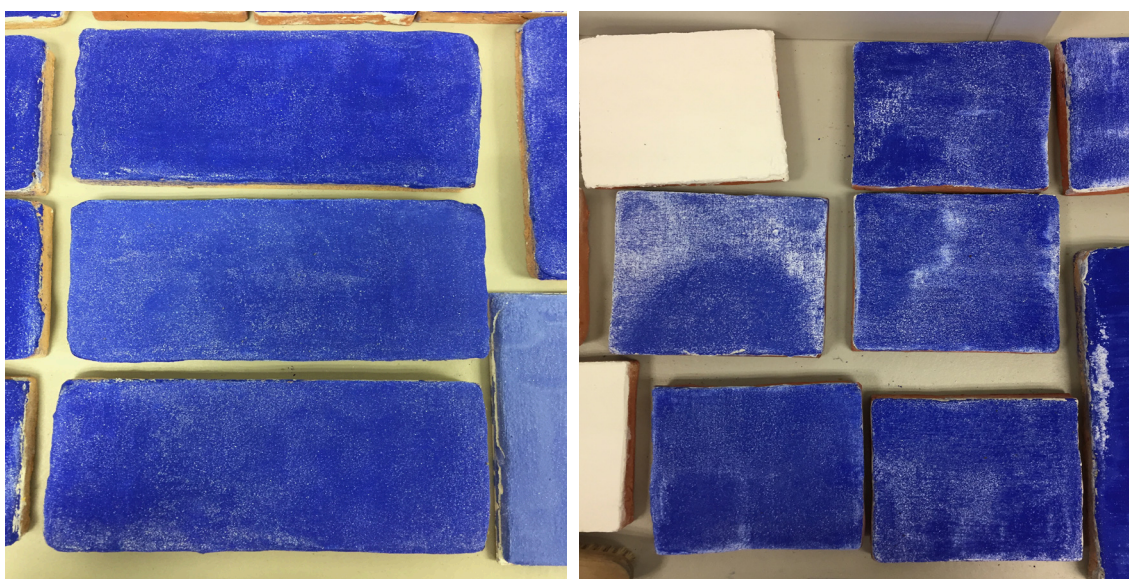


Figura 88 y 89: Diferentes muestras de las probetas con pigmento azul.

1.4. PROBETA DE PINTURA AL FRESCO (ESTANCIA MUSEO WINTERTHUR).

La estancia predoctoral realizada dentro del programa del Museo Winterthur con la Universidad de Delaware en Estados Unidos, bajo la supervisión de Joyce Hill Stoner⁴⁴⁷ y Richard Wolbers,⁴⁴⁸ ha orientado esta investigación hacia una intensificación en la búsqueda de sistemas de limpieza sin tensoactivos. Debido a que ha condicionado positivamente el camino de este estudio, aquí se recoge una parte de ese trabajo realizado junto al profesor Richard Wolbers. Durante la estancia en los laboratorios del museo Winterthur el profesor Brian Baade,⁴⁴⁹ cedió una muestra de pintura al fresco realizada años atrás por los alumnos de la Universidad de Delaware para que realizase pruebas en ella.⁴⁵⁰ Este fragmento de pintura mural resultó muy útil como muestra para probar los sistemas de limpieza seleccionados.



Figuras 90 y 91: Muestra de pintura al fresco antes de aplicar los estratos de cera y parafina (izquierda). Aplicación de la capa de cera de abejas al 10% en bencina (derecha).

En primer lugar fueron seleccionados veinticuatro puntos significativos de la obra y se tomaron sus mediadas colorimétricas. Para ello se realizaron tres mediciones por cada uno de los puntos y poder obtener así, datos más objetivos.⁴⁵¹

Tras obtener las mediciones de referencia, fueron aplicadas las capas hidrofóbicas. Para ello la probeta se dividió por la mitad, de modo que a la izquierda se colocó parafina disuelta al 10% en bencina y a la derecha, cera de abejas disuelta al 10% en bencina. Fueron superpuestas diversas capas con la finalidad de obtener un estrato de grosor considerable.

447 Edward F. and Elizabeth Goodman Rosenberg Professor of Material Culture and Director, Preservation Studies Doctoral Program UD and WUDPAC Painting Conservator

448 WUDPAC Associate Professor & Coordinator of Science

449 Assistant Professor, Painting Conservator, and Researcher of Historical Painting Materials and Techniques University of Delaware.

450 No se sabía exactamente cuando había sido realizada ni los materiales exactos empleados, pero debido a que era una probeta realizada hace bastantes años (más de cinco) y que era una muestra realizada por estudiantes que estaban aprendiendo técnicas pictóricas antiguas, resultaba una probeta idónea para realizar las pruebas que nos propusimos, puesto que debido a la brevedad de la estancia, hubiese resultado imposible elaborar probetas modelo al fresco y que estas carbonatasen correctamente.

451 En el anexo 1 se recogen las medias de cada uno de los puntos siguiendo el sistema CIEL*a*b* (1976).

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA DE LOS DISTINTOS ENSAYOS ANALÍTICOS REALIZADOS

En este apartado se concreta la descripción técnica y metodológica de los diferentes ensayos fisicoquímicos empleados para la caracterización de las probetas tanto antes como después de aplicar los diversos agentes de limpieza seleccionados para realizar los testados de limpieza. De este modo, se evita repetir en cada una de las clases de probeta el modo de obtención y las características técnicas de cada ensayo, pasando a aportar directamente en cada uno de los puntos correspondientes sus resultados propios. Siendo así, en este apartado se van a tratar los análisis de tipo físicoquímicos efectuados en el conjunto de probetas tratadas en la investigación.

- Ensayo del brillo de las superficies.
- Ensayo colorimétrico de las superficies.
- Ensayo de la absorción de las superficies
- Fluorescencia visible inducida por radiación ultravioleta de las superficies.
- Análisis mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de algunas muestras

Estos ensayos se repiten a lo largo de la fase experimental en diferentes tiempos para lograr obtener una caracterización de la superficie completa y poder así, relacionar los resultados obtenidos en cada caso. Para caracterizar de forma lo más objetiva posible las pruebas de limpieza, los ensayos relacionados con el cambio de brillo, color y absorción de las superficies se han evaluado antes y después de la realización de dichas pruebas para poder comparar los resultados.

Posteriormente, en cada uno de los ensayos se especifican los posibles cambios o modificaciones que de haber sido necesarios, se han realizado en cada grupo de probetas. De modo que en este punto solo se recoge la información metodológica común a todos ellos.

2.1. Ensayo del brillo de las superficies

El brillo es la capacidad de reflejar la luz que presenta un determinado material. Por ello, puede definirse en relación a la propiedad óptica de una superficie que viene caracterizada por su capacidad para reflejar la luz de manera especular. El brillómetro es un instrumento que emite una luz incandescente y mediante un detector fotosensitivo, analiza la luz visible que le llega. El fotosensor o glosímetro mide el brillo del haz de luz reflejado por la superficie sometida a un haz de luz brillante en un determinado ángulo. El reflejo que producen las superficies mates se origina porque ese reflejo no se produce solo en la dirección especular, sino que se dispersa de modo difuso debido a los ángulos. A menor intensidad dirigida y mayor uniformidad en la dispersión, la superficie será más mate.⁴⁵²

El ensayo del brillo de las superficies se ha empleado para observar y caracterizar el cambio físico sufrido por las probetas al colocar las capas hidrofóbicas. Y poder así, evaluar la eficacia de las pruebas de limpieza comparando los datos obtenidos antes de aplicar los estratos cerosos tras colocar estos, y después de los diferentes testados. La efectividad de los distintos agentes de limpieza testados puede relacionarse, en cuanto a valores de brillo se refiere, en la aproximación de estos a los datos de las mediciones iniciales.

El ensayo del brillo ha sido llevado a cabo haciendo uso de un brillómetro de la clase Minolta Multi Gloss 268 GM-268. Este aparato cumple con las normas ISO 2813, ISO 7668. La normativa seguida en este estudio corresponde con la primera: *Pinturas y barnices. Determinación del índice de brillo especular a 20°, 60° y 85°* (ISO 2813:2014) UNE-EN ISO 2813. Este glosímetro en concreto puede medir tres ángulos, 20°, 60° y 85° y el valor que toma como referencia es de

⁴⁵² Definición de brillo que aparece en la normativa titulada: *Pinturas y barnices. Determinación del índice de brillo especular a 20°, 60° y 85°* (ISO 2813:2014) UNE-EN ISO 2813. AENOR.

100 que corresponde con una superficie de vidrio negro pulido.

Los ángulos seleccionados para esta investigación son los mayores, 60° y 85°, porque las superficies a medir son satinadas o mates. 60° es el ángulo empleado para superficies pintadas, tintas plásticas, cerámica y piedras que podrían denominarse de brillo medio. Sin embargo, el ángulo de 85° se usa para materiales opacos o de brillo bajo. El rango de medición empleado corresponde con los valores para el ángulo de 60° entre 0.0~1,000 GU y para el ángulo de 85° entre 0.0~160 GU. En consecuencia, se obtiene que valores de brillo alto corresponden a valores mayores que > 70 GU tomando la medida con la angulación a 20°, los brillos medios se encuentran en valores entre 10 y 70 GU para el ángulo de 60°. Y por último, valores por debajo de < 10 GU a 85° se consideran superficies de brillo bajo o mates.

2.2. Ensayo colorimétrico de las superficies

El ojo humano puede percibir millones de colores, pero cada individuo percibe el color de forma diferente. Por ello, depende de múltiples factores y corresponde a una percepción e interpretación subjetiva. Pero entonces, ¿cómo evaluamos el color de un objeto o expresamos el color de forma precisa? La Comisión Internacional de la Iluminación, CIE (Commission Internationale de l'Éclairage), organización considerada como la autoridad en la ciencia de la luz y el color, ha definido espacios de color, incluyendo CIE XYZ, CIE L*a*b* y CIE L*C*h, para comunicar y expresar el color de manera objetiva.⁴⁵³ La colorimetría es un método no destructivo que forma parte de la óptica y que participa de otras disciplinas como la física, la psicología o la ingeniería, y se dedica al estudio de la medida del color.

Al clasificar los colores, estos pueden expresarse en términos de matiz (color), luminosidad (brillo) y saturación (vividez). La trivarianza visual y el espacio cromático forman parte de los conceptos básicos que ayudan a entender y estructurar esta ciencia. La trivarianza visual es la propiedad de la visión cromática que permite igualar visualmente cualquier color a excepción de los puros, mezclando tres colores. Es decir, tres coordenadas dentro del espacio cromático definirán con exactitud los múltiples colores existentes.⁴⁵⁴ La medida del color, pretende especificar este, de manera precisa y sin ambigüedades, dando tres coordenadas dentro de un adecuado espacio cromático CIEYxy (1931), CIEL*a*b* (1976) y CIEL*C*h.

Este ensayo se ha llevado a cabo para evaluar el cambio colorimétrico sufrido por las probetas al someterlas a las distintas pruebas realizadas. Al poder caracterizar colorimétricamente las superficies antes de aplicar los estratos hidrofóbicos, además de mostrar el cambio colorimétrico que estas capas producen, puede evaluarse la eficacia de la limpieza teniendo en cuenta estos datos. Porque si los resultados posteriores a las pruebas se aproximan a las mediciones iniciales, este hecho indica que el sistema empleado elimina por lo menos de modo parcial el estrato hidrofóbico aplicado.

El espacio de color L*a*b* o CIELAB usado para evaluar el color de un objeto, es en la actualidad, uno de los espacios de color más populares y uniformes. Investigadores y fabricantes emplean dicho espacio para evaluar los atributos de color, identificar inconsistencias, y expresar precisamente sus resultados en términos numéricos. Para medir un color es necesaria una variable luminosa (de 0 a 100) y dos variables cromáticas (del eje cartesiano característico del sistema usado). En esta investigación se ha utilizado el sistema CIEL*a*b* (1976).

El estudio colorimétrico de estas probetas ha sido realizado siguiendo la norma UNE-EN 15886:2010, *Medición del color en superficies. Conservación del Patrimonio Cultural*. Para ello se han empleado dos tipos de instrumentos de medición, dos colorímetros y un espectrofotó-

453 <http://sensing.konicaminolta.com.mx/2014/09/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/> [Consultado el 14 de mayo de 2018]

454 SOTO MARTÍN, Ovidia. Técnicas de análisis para el estudio de soportes lógicos en retablos de la Isla de Tenerife. Propuesta metodológica para su aplicación en el campo de la Conservación y Restauración. Trabajo final de máster en conservación y restauración de bienes culturales. Departamento de conservación y restauración de bienes culturales. Universitat Politècnica de València.

metro. Por un lado, el colorímetro Eye-One Scan Target 1.4 de la casa X-rite, que se rige por la norma UNE-EN 15886:2010 y el software MasureTool que procesa los datos, por otro, el colorímetro Minolta Chroma Meter CR-400⁴⁵⁵ y por último, el espectrofotómetro de reflectancia Minolta CM-2600d.

El colorímetro es un instrumento que registra con precisión las magnitudes con las que se identifican objetivamente los atributos de un color, estos son el tono, la claridad y la saturación. Con el fin de obtener datos exactos del color y detectar sus posibles alteraciones. Así, es posible determinar los cambios en las propiedades intrínsecas de los colores, debido a la acción de diversos factores de deterioro a través del tiempo, o como consecuencia de operaciones de conservación. Para ello, se miden zonas seleccionadas en la superficie de la obra antes y después de un proceso, o a lo largo de un periodo de tiempo. Las diferencias en los parámetros y las magnitudes colorimétricas del antes y después, representan una medida cuantitativa del posible cambio ofreciendo información relevante sobre el impacto del proceso de restauración o del deterioro ocasionado por el envejecimiento.

El espectrofotómetro mide un color, obteniendo como resultado una representación numérica de dicho color en tres magnitudes. Una coordenada cromática representa los valores triestímulo y se denomina componente cromático, a cada uno de los elementos de la coordenada. Estos valores pueden representarse en un diagrama tridimensional con propiedades vectoriales. Se puede decir que la coordenada cromática representa un punto en el espacio tridimensional denominados espacios de color.⁴⁵⁶ El espectrofotómetro se usa para registrar las características colorimétricas de las probetas a partir de coordenadas, con el fin de obtener datos exactos de color y poder así, por comparativa con los datos conseguidos previamente, detectar posibles alteraciones debidas a la acción de los sistemas de limpieza. Dicho instrumento realiza mediciones SCI y SCE simultáneas: La medición SCI (Componente Especular Incluida) minimiza la influencia de las condiciones de la superficie en la medida. Mientras que la medición SCE (Componente Especular Excluida) corresponde de manera más cercana a la evaluación visual profesional. Se ha seleccionado el área de medición (SAV) de 6.0 mm.



Figura 92: Imagen del empleo del espectrofotómetro de reflectancia Minolta CM-2600d en una de las probetas.

En el ambiente cotidiano, las fuentes de iluminación que nos rodean son la luz natural o luz de día, que se reproduce en el laboratorio por la fuente patrón D65.⁴⁵⁷ En este ensayo se ha utilizado el iluminante D65° con el observador a 10°. Este instrumento también permite obtener mediciones UV incluida y excluida simultánea.⁴⁵⁸ Los espectrofotómetros fotoeléctricos presentan una serie de ventajas frente a otro tipo de aparatos. Como son la velocidad, la comodidad, la sensibilidad, la precisión y su repetibilidad que hacen muy popular y recurrente su empleo como métodos no destructivos en el ámbito de la Conservación y Restauración de Bienes Culturales.

El sistema CIELAB, CIE L*a*b* o de magnitudes psicofísicas, como ya se ha mencionado, es el

455 Colorímetro usado en las pruebas realizadas en Estados Unidos durante la estancia predoctoral

456 SALINAS NOLASCO, Manlio Favio; HATCHONDO ROUX, Françoise, Evaluación del proceso de limpieza del lienzo de Cuauquechollan a través de mediciones colorimétricas, *Conserva* N° 9, 2005.

457 D= día, 65 = temperatura de color 6.500°K

458 http://www.irdp.webs.upv.es/ficha_medicion.php?lang=es&id=126 [Consulta 08 de mayo del 2018]

más utilizado para la representación espacial de un color, se refieren a las nociones perceptuales y psicológicas que definen un color en términos de su identificación. Se trata de un modelo cromático establecido por la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE), cada uno de estos parámetros se define como: L^* = claridad métrica o luminancia; a^* = contribución en las componentes verde-rojo; b^* = contribución en las componentes amarillo-azul.⁴⁵⁹ El conocimiento de estos tres parámetros identifica a un color en todos sus atributos, la luminosidad, el tono y la saturación. El eje L^* expresa la luminosidad con valores de 0 a 100, del negro al blanco con toda la escala de grises intermedios, y los ejes a^* y b^* son valores de cromaticidad: a^* es la componente de color rojo (+a) o verde (-a) y b^* la componente de amarillo (+b) o azul (-b)⁴⁶⁰.

$$\text{(Eq. 2) } \Delta E_{ab}^* = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]}$$

Donde: E = diferencia de color y $\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1$; $\Delta a^* = a^*_2 - a^*_1$; $\Delta b^* = b^*_2 - b^*_1$

Las diferencias entre colores del espacio CIELAB se calculan mediante ecuaciones ΔE_{ab}^* (Eq. 2), ΔE o ΔE , las más comunes son la ΔE^* de 1976 y la ecuación CIE2000 o ΔE_{00} . Una diferencia entorno a tres o cuatro es considerada como inapreciable por el ojo humano, por lo que en muchos sectores como en las artes gráficas el margen de tolerancia está normalizado a un máximo permitido de $\Delta E^* 5$.⁴⁶¹

En este sistema, la claridad métrica (L^*) distingue entre intensidades de luz, donde valores en un rango de 86 a 100 reflejan la mayor claridad representada por el blanco. Y por el contrario, valores entre 0 y 11 representan la menor claridad ya que equivalen al negro (Tabla 26). Por otro lado, los valores de a^* corresponden con las coordenadas rojo/verde y los de b^* , representan las coordenadas amarillo/azul.

L^* Claridad	Nomenclatura	Orden
86-100	Blanco	6
75-86	Muy claro	5
56-75	Claro	4
35-56	Medio	3
20-35	Oscuro	2
11-20	Muy oscuro	1
0-11	Negro	0

Tabla 26: Consideraciones de los valores L^* según el sistema CIEL*a*b* (1976)

La metodología empleada para la obtención de las mediciones colorimétricas ha consistido en medir los puntos seleccionados interponiendo, entre la probeta y el espectrofotómetro, un acetato transparente agujereado con el diámetro de la apertura del colorímetro. Este acetato facilita la medición objetiva de una zona, puesto que ayuda a que sea siempre el mismo área seleccionada sin tener que hacer señales sobre el estrato pictórico.

2.3. Ensayo absorción de las superficies

El índice de absorción de agua es un parámetro que analiza la permeabilidad propia de un material. El ensayo de la absorción de las superficies se realiza para observar y evaluar el posible cambio en la transpiración del muro al aplicar una sustancia sobre la película pictórica o tras un procedimiento de limpieza. Para caracterizar las probetas se ha realizado un primer ensayo

459 "L* è il nero, il massimo +a* corrisponde al rosso ed il minimo -a* corrisponde al verde, il valore massimo +b* è il giallo mentre -b* è il blu." STRUMENTAZIONE MOBILE CHNet: FIBER OPTICS REFLECTANCE SPECTROSCOPY (FORS) E COLORIMETRIA. MOLAB

460 SALINAS NOLASCO, Manlio Favio; HATCHONDO ROUX, Françoise, Evaluación del proceso de limpieza del lienzo de Cuauhquechollan a través de mediciones colorimétricas, *Conserva* N° 9, 2005.

461 SANTOS MADRID, José Manuel, El color en la reproducción fotográfica en proyectos de conservación, Laboratorio de medios físicos de examen, Centro de Intervención, IAPH. URL de la contribución <www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/3511>

de absorción antes de la limpieza del estrato de cera y parafina aplicados, para poder compararlo con la referencia sin estrato y con el resultado tras la limpieza.

La normativa asociada a este tipo de pruebas corresponde a la NorMal 44/93, llamada también tubo Karsten o método de la pipeta. Pero como presenta algunas dificultades prácticas, el CNR-ICVBC ha desarrollado una metodología alternativa. Se trata de una esponja de contacto que sirve para valorar de manera sencilla y rápida, la eficacia de un tratamiento hidrorrepelente en superficies pétreas y morteros. Este ensayo sigue el estándar UNI 11432:2011, aprobado en Noviembre de 2011 por la *Commissione Centrale Tecnica dell' UNI Italiana*.⁴⁶² Este método consiste en calcular la diferencia de peso de una esponja bañada, antes y después de entrar en contacto con la superficie a examinar. El agua que es transferida de la esponja al sustrato, corresponde con el valor de absorción de agua. Es decir, se calcula una diferencia de los valores de masa de agua en dos instantes de tiempo.

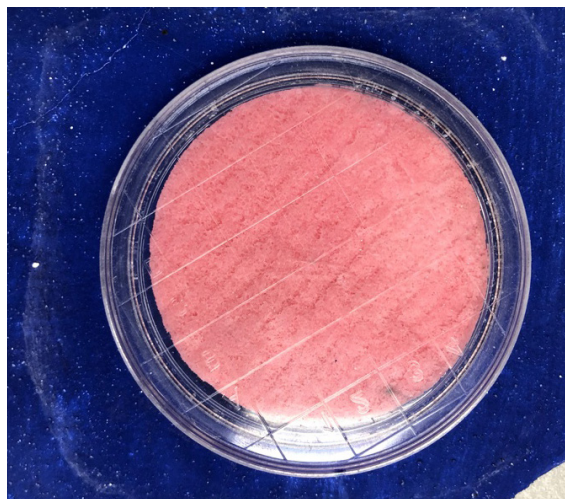


Figura 93: Fotografía tomada durante el ensayo de absorción, donde puede observarse la esponja de contacto.

El procedimiento seguido consiste en el uso de un kit de esponjas de contacto para evaluar la efectividad de los tratamientos hidrorrepelentes de las superficies de las probetas. El ensayo consiste en pesar primero la esponja con la cantidad de agua desmineralizada seleccionada y tras colocar la esponja en el sitio elegido durante el periodo de tiempo seleccionado, se vuelve a pesar. Se obtiene así, una diferencia en la masa de la esponja que indica la absorción de agua por parte de la superficie sobre la que se ha aplicado. El tiempo elegido ha sido de dos minutos y la cantidad de agua destilada añadida a la esponja de contacto de diez mililitros.

La fiabilidad de los resultados depende en gran medida de la precisión de la balanza empleada. Es necesario por tanto, una balanza con precisión de décimas de gramo, en el caso de materiales poco absorbentes o, con precisión del centésimo de gramo en el caso de absorciones muy reducidas. En esta investigación la balanza utilizada presentaba sensibilidad a las milésimas de gramo.

El procedimiento metodológico consiste en:

- Impregnar la esponja con agua desmineralizada. La cantidad de agua a añadir debe ser tal que tras colocarla en la zona a examinar, el agua no debe gotear.
- Se pesa la esponja en su soporte de policarbonato, obteniendo el peso inicial.
- La esponja se coloca sobre la superficie de contacto por un tiempo entre uno y cinco minutos. En este caso, se decidió que el tiempo de contacto fuese de dos minutos.
- Tras ese periodo, se vuelve a pesar la esponja, obteniendo entonces el peso final.

Una vez recogidos todos los valores, se efectúa el cálculo de la cantidad de agua absorbida (W_a), a través de la siguiente fórmula:

$$(Eq. 3) \quad W_a \text{ (g/cm}^2 \times \text{min)} = (P_i - P_f) / 23.76 \times t$$

Donde : t es el tiempo de contacto, expresados en minutos. P_i el peso inicial, P_f el peso final en gramos. Y 23.76 cm^2 la superficie de contacto de la esponja.⁴⁶³

462 http://store.uni.com/catalogo/index.php/uni-11432-2011.html?josso_back_to=http://store.uni.com/josso-security-check.php&josso_cmd=login_optional&josso_partnerapp_host=store.uni.com [Consulta 30 de mayo del 2018]

463 Extraído de: <http://www.ctseurope.com/es/dettaglio-news.php?id=265>

2.4. Fluorescencia visible inducida por radiación ultravioleta

La luz visible es una forma de energía que constituye una pequeña porción de la totalidad del espectro de radiación electromagnética. Las ondas electromagnéticas se definen mediante diversas magnitudes, entre ellas la longitud de onda y la frecuencia. La longitud de onda (λ) es la distancia existente entre dos puntos consecutivos que se encuentran en el mismo estado de vibración (misma velocidad, elongación, aceleración...). Mientras que la frecuencia (ν) es el número de oscilaciones por unidad de tiempo. Las radiaciones electromagnéticas a su vez, se comportan como onda y como partícula.

La zona del espectro visible que es capaz de impresionar la retina y formar imágenes en el cerebro, ocupa una franja muy pequeña del espectro total de radiación electromagnética, que se encuentra entre longitudes de onda (λ) 400 nm y 750 nm. El empleo de la radiación ultravioleta en restauración y conservación de obras de arte como herramienta de análisis de tipo no destructivo, es constante desde que a partir de 1925 las lámparas que emiten UV comenzasen a ser comercializadas.⁴⁶⁴ Con este análisis es posible detectar restauraciones previas, así como materiales constitutivos al presentar estos, diversos patrones de comportamiento ante la radiación UV. En muchos casos permite también hacer seguimiento y evaluar un proceso de limpieza. En esta investigación se ha empleado la radiación ultravioleta en ambas situaciones, tras realizar los diferentes testados y también como seguimiento de las pruebas de limpieza, sobre todo en aquellas realizadas en obra real.

La radiación ultravioleta comprende longitudes de onda entre 10 y 400 nm, y a su vez se puede descomponer en:

- UVA (onda larga) 320-400 nm.
- UVB (onda media) 280-320 nm.
- UVC (onda corta) 180-280 nm.
- UV de vacío entre 10 y 180 nm.⁴⁶⁵

Algunos materiales transforman la luz ultravioleta en una radiación visible de onda mayor, que produce una fluorescencia visible inducida. Sin embargo, no todos los materiales ofrecen una respuesta al UV. Cuando los objetos son expuestos a este tipo de radiación electromagnética, los electrones que forman parte de los mismos, absorben energía. Debido a esto, entran en un estado de mayor energía, y en consecuencia, se produce una modificación de su transición electrónica. Posteriormente, dicha energía es liberada al volver los electrones a su estado normal. La pérdida de este exceso de energía se transforma en otro tipo de energía, como puede ser la energía vibracional, o la emitida como radiación. Esa energía liberada o fluorescencia, es la que se aprecia en el espectro visible. La mayoría de compuestos fluorescentes son orgánicos siendo raro dicho fenómeno en componentes inorgánicos.⁴⁶⁶

Para captar las imágenes digitales con una cámara fotográfica, es necesario el uso de un filtro de obstaculización que bloquee el UV reflejado, dejando pasar la fluorescencia visible a el CDD de la cámara digital.⁴⁶⁷ Las probetas han sido fotografiadas empleando radiación ultravioleta.⁴⁶⁸ Las fuentes de iluminación que han sido empleadas con dicho fin son la Lámpara CTS ART LUX 10L, 10 LED High CRI 5000° K y la cámara digital usada para captar las imágenes, una Canon 6D, con objetivo Canon EF 24-70mm f/4L IS USM y filtro UV.

464 DE LA RIE, E. Rene Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part I) *Studies in Conservation*, Vol. 27, No. 1 (Feb., 1982), pp. 1-7

465 Este tipo de radiación solo puede darse en el vacío porque es absorbida por el aire rápidamente.

466 DE LA RIE, E. I 1982. op.cit.

467 ESPINOSA IPINZA Fernanda; RIVAS POBLETE, Viviana, Fluorescencia visible inducida por radiación UV. Sus usos en conservación y diagnóstico de colecciones. Una revisión crítica. *Conserva* N° 16, 2011.

468 En el Anexo 4 se encuentran todas las probetas fotografiadas con radiación visible y con radiación ultravioleta para su consulta.

2.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy*) (FTIR) es una técnica analítica que permite obtener el espectro infrarrojo de absorción o emisión de un sólido, líquido o gas. El espectro de la radiación infrarroja (IR) se caracteriza por comprender longitudes de onda entre 10^{-4} y $2,5 \cdot 10^{-6}$ m y presentar una energía de entre 1 y 50 KJ/mol. La radiación infrarroja transmitida a través de una muestra, crea un espectro único debido a la estructura molecular del material analizado. En una molécula se pueden dar tres tipos de niveles energéticos diferentes, electrónicos, vibracionales y rotacionales. En el caso del infrarrojo, se mide la energía vibracional experimentada por los enlaces entre los átomos de las moléculas del compuesto. Los átomos que forman dichas moléculas no ocupan posiciones fijas, sino que vibran dentro de un espacio determinado. Cada modo de vibración de los mismos, tiene asignada una frecuencia particular que corresponde a una banda de absorción concreta del IR. No todas las vibraciones que se producen son detectables en forma de radiación infrarroja, percibiéndose solo las que generan un cambio en el momento dipolar de la molécula de la sustancia.

La espectroscopia de absorción infrarroja consiste en analizar la radiación IR que es absorbida al atravesar esta un compuesto. Cuando la radiación IR alcanza la muestra, parte de la radiación es absorbida por la misma, y la otra, la atraviesa. De modo que el espectro infrarrojo registra la radiación transmitida por dicha sustancia frente a la frecuencia de la radiación que incide sobre ella. Cuanto mayor sea el cambio en el momento dipolar, más fuertes serán las vibraciones, que se reflejan en los espectros obtenidos con una serie de picos o bandas distintivos que proporcionan información referente al compuesto. El espectro vibracional de una molécula es una propiedad física única y característica de dicha molécula. Los espectros obtenidos por el instrumento se comparan con espectros patrones previamente registrados para identificar la sustancia analizada.

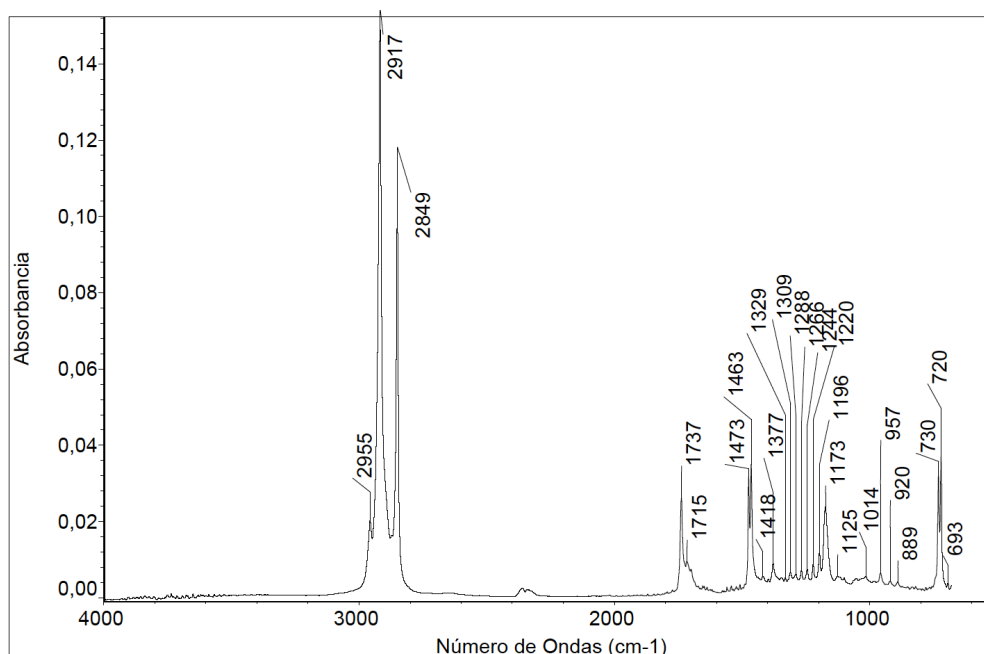


Figura 94: Ejemplo de un espectro obtenido mediante espectroscopia FT-IR de la cera de abejas donde aparece representada la longitud de onda en función de la absorbancia⁴⁶⁹

Las gráficas aquí aportadas (Figura 94 y 95) reflejan el espectro infrarrojo de dos muestras de cera de abejas. La imagen superior corresponde a la absorbancia (Figura 94), sin embargo la imagen que sigue, representa la longitud de onda en función de la transmitancia (Figura 95). Son dos maneras distintas de representar gráficamente la respuesta en un espectro IR de una misma

469 Imagen extraída de : CENTRO NACIONAL DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN. LABORATORIO DE ANÁLISIS. 2017. Base de datos de espectros FT-IR ATR (Recurso en línea). Santiago, Chile: CNCR. Recuperado de: http://www.cncr.cl/6111/articles-75793_archivo_01.pdf [Consulta 3 de octubre de 2018]

sustancia. Los espectros IR que se muestran en este estudio sobre la caracterización química de las muestras obtenidos por análisis por espectroscopia FTIR, aparecen representados en función de la absorbancia.

El equipo empleado para llevar a cabo los análisis fue el espectrómetro Vertex 70, Bruker Optics que presenta un sistema de reflexión total atenuada (ATR) y un detector FR-DTGS (Sulfato de Triglicina Deuterada) con recubrimiento para estabilizar la temperatura. El número de barridos acumulados fue de 32 y la resolución de 4 cm^{-1} .⁴⁷⁰ Este equipo se utiliza para caracterizar compuestos tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, proporcionando la información analítica de diferentes sustancias como barnices, aglutinantes, pigmentos, productos de alteración y tratamientos de tipo conservativo o caracterización de morteros por identificación del árido y el ligante. La muestra requerida para poder obtener resultados es pequeña, siendo suficiente varios miligramos.⁴⁷¹

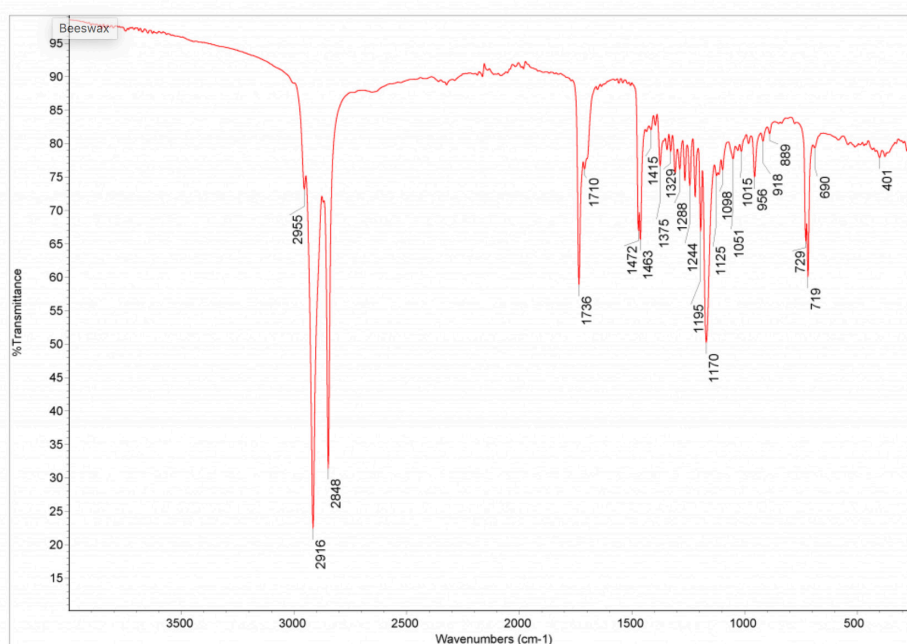


Figura 95: Ejemplo de un espectro obtenido mediante espectroscopia FT-IR de la cera de abejas donde aparece la representada la longitud de onda en función de la transmittancia⁴⁷²

3. TESTADO DE PRODUCTOS, ENSAYOS Y PRUEBAS REALIZADAS EN LAS PROBETAS.

Cada una de las series de probetas realizadas ex profeso para esta investigación han sido evaluadas a través de diversos ensayos y pruebas, persiguiendo la obtención de sistemas eficaces de limpieza para obras con las ya citadas características constructivas. De manera que este primer acercamiento experimental permite evaluar ventajas y desventajas de los diferentes sistemas de limpieza testados en modelos con características similares a la obra real pero sin arriesgar ni perjudicar la integridad de esta última.

3.1. PRUEBAS REALIZADAS A LAS PROBETAS DE SOPORTE NO POROSO.

470 OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, INFORME ANALÍTICO I-18-16. INSTITUTO DE RESTAURACIÓN DEL PATRIMONIO. Valencia 10/07/2018.

471 http://www.irp.webs.upv.es/ficha_medicion.php?lang=es&id=190. [Consulta 4 de julio del 2018]

472 Imagen extraída de: http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/beeswax/ [Consulta 3 de agosto del 2018]

Las primeras pruebas en probetas realizadas en esta investigación se enfocan en la evaluación de la respuesta de los estratos hidrofóbicos, sin interferencia del sustrato mural, a los distintos disolventes evaluados. De manera que lo que se pretendía con estos ensayos era obtener una lista ampliada de disolventes capaces de alterar, aunque fuera parcialmente, el estrato de cera o parafina. Esta acción lo que persigue es buscar solventes menos tóxicos que los empleados tradicionalmente para la eliminación de la cera o la parafina. Ya que como se ha visto, al tratarse de materiales muy apolares, solo los hidrocarburos más tóxicos son capaces de facilitar su disolución. Esta prueba solo ha sido realizada en los soportes no porosos debido a que su finalidad es obtener un listado de disolventes y caracterizar de algún modo solo el film ceroso con respecto al disolvente para acotar las pruebas siguientes, por lo que no tiene sentido repetirla con la interferencia de los estratos porosos.

3.1.1. Test de capacidad de disolución de los disolventes seleccionados.

Esta prueba la describe Masschelein-Kleiner para evaluar la disolución de los materiales.⁴⁷³ Cada una de las pruebas se subdivide en tres tipos de testados:

- Depósito de una gota del disolvente con ayuda de un tubo capilar (diámetro aproximado de la gota: 2 mm) Mediante observación binocular se debe apreciar si la disolución conlleva la formación de una aureola.
- Testado con aguja en el lugar de la gota. Con la ayuda de la aguja se puede constatar el grado de reblandecimiento, ya sea de la capa a disolver o de la capa subyacente. En este caso, como el soporte es de vidrio, solo se evalúa la capa a disolver.
- Prueba con hisopo. Debe conservarse este como registro del resultado obtenido.

Esta serie de testados y sus resultados sirven para evaluar el grado de disolución de cada uno de los disolventes seleccionados para el estudio. Con estos resultados pueden seleccionarse los disolventes que formarán parte de las pruebas realizadas posteriormente en las probetas con soporte poroso.

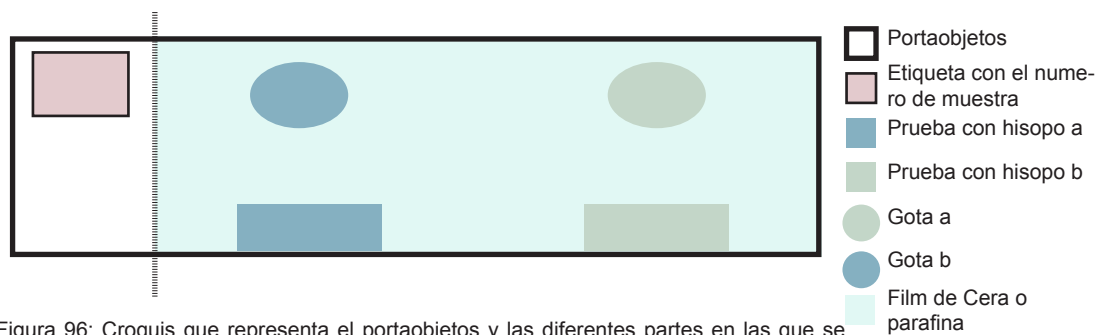


Figura 96: Croquis que representa el portaobjetos y las diferentes partes en las que se organiza la prueba.

En el punto 1.1 de este capítulo se especifican las características de estas probetas. Las llamadas **clase A** corresponden a los portaobjetos donde se ha aplicado cera de abejas sin envejecer. Las **clase B** a la cera de abejas envejecida, la **clase C** a la parafina sin envejecer y por último las **clase D** a la parafina envejecida. Los números se han asignado para nombrar a cada uno de los portaobjetos. Y en cada portaobjetos se han evaluado dos pruebas de disolventes agrupados según se recoge en la siguiente tabla. Se han llevado a cabo un total de 72 pruebas de capacidad de disolución de los disolventes en estas probetas.

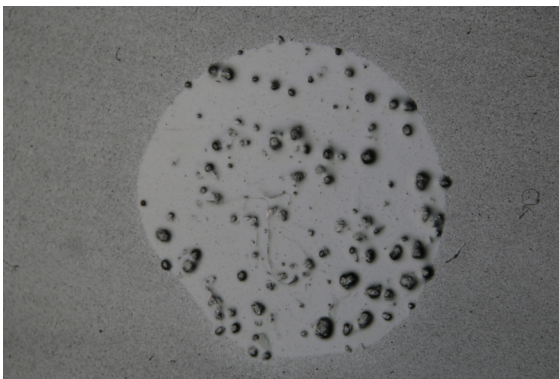
Disolvente		Probeta			
a	Xileno	A1	B1	C1	D1
b	Tolueno				

473 MASSCHELEIN-KLEINER, Liliane, 2004. op. cit.

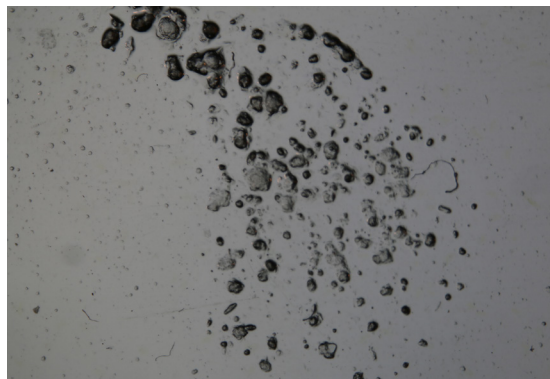
Disolvente		Probeta			
c	White Spirt	A2	B2	C2	D2
d	Ligroina				
e	Acetona	A3	B3	C3	D3
f	Etanol				
g	Dodecano	A4	B4	C4	D4
h	Esencia de Trementina				
i	Disolvente nitro	A5	B5	C5	D5
j	Butil acetato				
k	Alcohol bencílico	A6	B6	C6	D6
l	1-pentanol				
m	Carbonato de propileno	A7	B7	C7	D7
n	Carbonato de amonio				
ñ	Nanorestore Wax®	A8	B8	C8	D8
o	Agua destilada				
p	Alcohol bencílico/ Acetona 1:1	A9	B9	C9	D9
q	Ligroina/ Alcohol becílico 70:30				

Tabla 27: Letra y muestra asignada a cada disolvente. Por cada portaobjetos se testan dos disolventes.

Para organizar la información y establecer una comparación entre los diversos testados, se analizaron en grupos de dos disolventes por cada portaobjetos, por lo que se establecen agrupaciones de cuatro portaobjetos por cada dos disolventes. Los resultados obtenidos en cuanto al primer testado correspondiente al depósito de una gota de disolvente y su consecuente formación o no de aureola, se exponen en forma de tabla en el anexo 2.



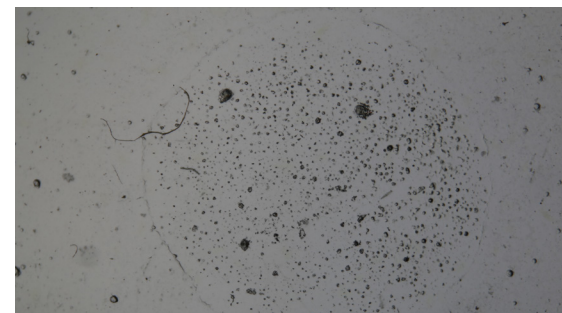
A8ñ. Gota, luz transmitida. 10x



D8ñ. Gota, luz transmitida. 10x



D9p. Gota, luz transmitida. 10x



D9q. Gota, luz transmitida. 10x

Figura 97: Ejemplo de las cristalizaciones observadas a través de lupa binocular.

A través de la observación con la lupa binocular, se detectan efectos de cristalización en las muestras D2c, A8ñ, C8ñ, D8ñ, D9p y D9q (Figura 97). Estos resultados corresponden con los

disolventes: *white spirit* sobre parafina envejecida; Nanorestore wax® sobre cera de abejas sin envejecer y parafina envejecida y sin envejecer; alcohol bencílico/acetona (1:1) en parafina envejecida y ligroina/ alcohol bencílico (70:30) en parafina envejecida respectivamente. Al evaporar el disolvente de la disolución, se han formado cristales sólidos que permanecían disueltos en inicio, al haber alcanzado los límites de sus solubilidades. Las fotografías que corresponden al resto de probetas se recogen en el anexo 3.

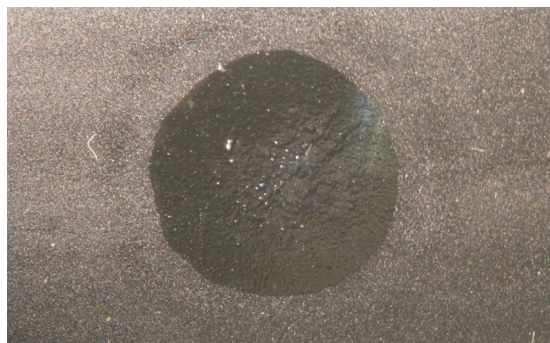


Figura 98: Muestra A6k. Gota a 10x que ejemplifica la formación transparente.

En las muestras A4h, B4h, A6k, B6k, A7m, B8ñ, A9p y B9p (Figura 98) se han formado gotas con apariencia transparente que corresponden con los portaobjetos con cera de abejas al 10% en esencia de trementina, envejecidos y no envejecidos. Los disolventes que generan este efecto son la esencia de trementina, el alcohol bencílico, Nanorestore wax®, carbonato de propileno y la mezcla acetona/alcohol bencílico. Este suceso se debe a que la película de cera se ha hinchado y disuelto sin formar cristalizaciones al evaporarse el disolvente. El resto de fotografías se incluyen en el anexo 4.

Las gotas de tamaño más reducido, que no se han expandido en la superficie, corresponden con las tensiones superficiales más elevadas. Siendo el alcohol bencílico, el carbonato de propileno, el Nanorestore wax®, el agua y la mezcla acetona/alcohol bencílico 1:1 los disolventes con una mayor tensión superficial frente a los estratos hidrofóbicos seleccionados en este estudio (Tabla 28).

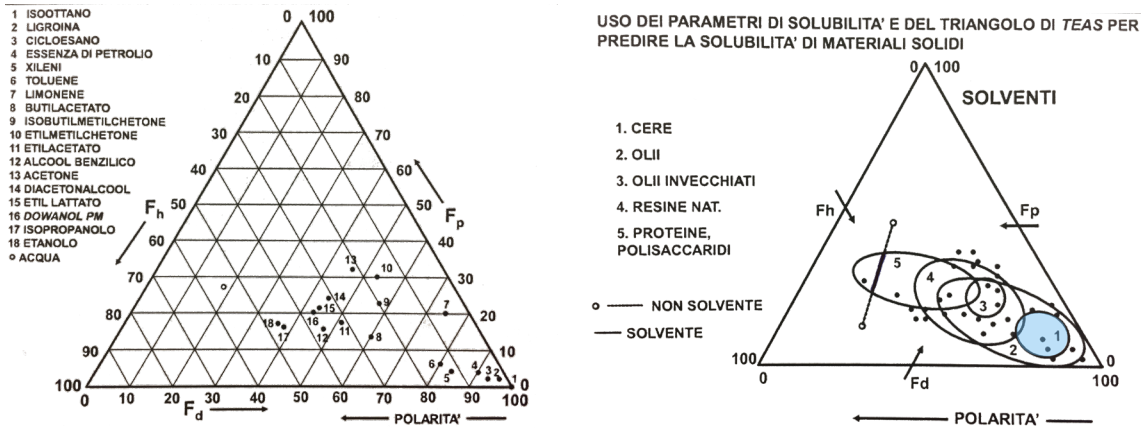
Disolvente		Características				
		Tensión superficial (Dynes/cm)	δ	fd	fp	fh
a	Xileno	29.0	8.80	82	6	12
b	Tolueno	29.1	8,91	78	6	16
c	<i>White spirit</i>	25.4		90	4	6
d	Ligroina			97	2	1
e	Acetona	24.9	9.77	50	37	13
f	Etanol	22.9	12.92	36	19	45
g	Dodecano	26.0		100	0	0
h	Esencia de Trementina			77	18	5
i	Disolvente nitro					
j	Butil acetato	25.7	8.46	60	16	24
k	Alcohol bencílico	41.1		48	16	36
l	1-pentanol	25.7	10.60	47	12	41
m	Carbonato de propileno	41.1	13.30	48	43	9
n	Carbonato de amonio					
ñ	Nanorestore Wax®					
o	Agua destilada	72.8	23.50	19	22	58
p	Alcohol bencílico/ Acetona 1:1*			49	26,5	24,5
q	Ligroina/ Alcohol bencílico 70:30*			82,3	6,2	11,5

Tabla 28: Características de los disolventes estudiados.⁴⁷⁴

Estableciendo una relación entre la polaridad de los disolventes y la capacidad de disolver los estratos de cera y parafina, los que presentan un valor elevado de fuerza dipolar (Fd) corresponden con los disolventes más afines, y con mayor capacidad disolvente frente a ambos estratos hidrofóbicos (*white spirit* y ligroina). La gota formada por estos disolventes se ha expandido y ha

474 MASSCHELEIN-KLEINER, Liliiane, 2004. op.cit. (Los datos en negrita y *Cálculos a partir de los datos de los disolventes conformantes de la mezcla)

generado límites irregulares sobre todo en las muestras sin envejecimiento artificial. Estudiando el triángulo de TEAS (Figura 99) con los disolventes situados según sus características (Tabla 28), los que teóricamente deberían disolver tanto la cera como la parafina, corresponden con aquellos que se encuentran en la zona menos polar del triángulo (números del 1 al 6 de la figura 99).



Figuras 99 y 100: Triángulo de TEAS con la localización de algunos de los disolventes empleados en restauración (izquierda).⁴⁷⁵ Triángulo de TEAS con la localización de los disolventes de la figura y las sustancias más comunes a disolver (derecha).⁴⁷⁶ En azul aparece señalada la zona que corresponde a las ceras.

Tras someter los portaobjetos de vidrio con los films al envejecimiento acelerado se puede observar como la cera de abejas envejecida se vuelve algo más polar, respondiendo mejor ante disolventes polares como el etanol o la acetona.⁴⁷⁷ En contraposición, se aprecia que el tolueno y el xileno disuelven peor las superficies envejecidas, debido seguramente, a dicho aumento en la polaridad.

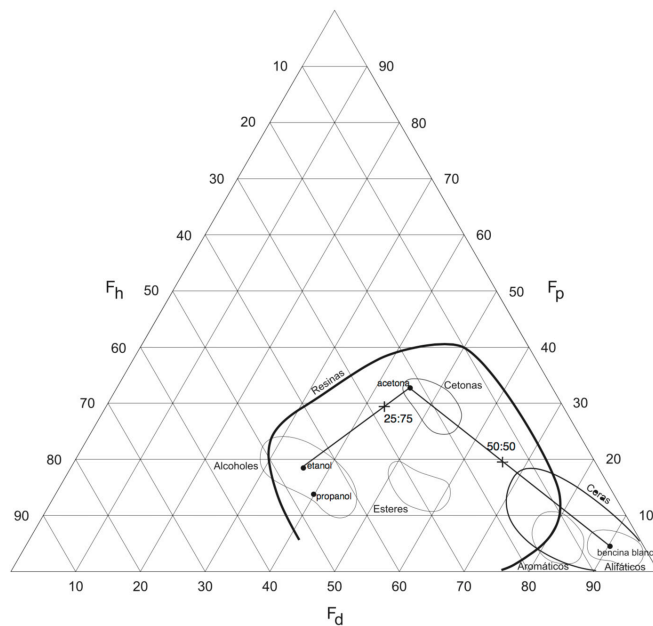


Figura 101: Triángulo de TEAS con la localización de los grupos de disolventes y el área que corresponde a las ceras.⁴⁷⁸

Los disolventes seleccionados para el estudio afectan en mayor número a las superficies de

475 CREMONESI, Paolo, SIGNORINI, Erminio, *Materiales y métodos para la limpieza de obras pictóricas*, Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, 21 y 22 de septiembre de 2010. p.48 apuntes.

476 Íbidem p.49 apuntes.

477 Los datos se recogen en una tabla en el anexo 5.

478 Imagen obtenida de CASTRO CONCHA, Alejandra, *Solventes y diluyentes para la remoción de barnices: revisión de la teoría básica para la conceptualización del trabajo práctico*, *Conserva* N° 8, 2004. p.129

cera de abejas frente a la parafina, que solo se ve disuelta por los disolventes menos polares. Esto es debido a la composición química de cada una de ellas. La cera de abeja contiene ésteres de ácidos grasos y alcoholes con número par de átomos de carbono, ácidos de 16 a 36 carbonos y alcoholes de 24 a 36. Lleva también ácidos libres con número par de carbonos comprendido entre 22 y 36 e hidrocarburos lineales de cadena impar (entre 23 y 35). Sus moléculas se obtienen por una reacción química de esterificación entre un ácido carboxílico y un alcohol. Sin embargo, la parafina es una cera de origen mineral extraída por destilación del petróleo, que no contiene ésteres en su composición sino que está formada casi exclusivamente por una mezcla de hidrocarburos alcanos.⁴⁷⁹

Si se estudia y se compara la polaridad de los disolventes y del material a eliminar y se colocan en el triángulo de TEAS (Figura 100 y 101) de modo que se pueda establecer una relación entre ellos, se obtiene que las ceras se sitúan en un rango entre los 70 y 90 de fuerzas dipolares (Fd). Por ello dichos disolventes son los que presentan mejor capacidad de solubilizar estas sustancias. La prueba con hisopo ayuda a establecer el tipo de acción mecánica necesaria para realizar la disolución de la sustancia.⁴⁸⁰ No es aconsejable usar disolventes que requieran de una acción mecánica muy insistente, puesto que esta afectará negativamente al estrato pictórico.⁴⁸¹

PRUEBA CON HISOPO					
Disolvente		Probetas			
		A	B	C	D
a	Xileno	X	Parcialmente	X	X
b	Tolueno	X	Parcialmente	X	X
c	White Spirt	X	X	X	X
d	Ligroina	X	X	X	X
e	Acetona	Parcialmente	Parcialmente	Parcialmente	Parcialmente
f	Etanol	Parcialmente	Parcialmente	Parcialmente	Parcialmente
g	Dodecano	X	X	X	X
h	Esencia de Trementina	Remueve	Remueve	Remueve	Remueve
i	Disolvente nitro	X *	X *	X *	X *
j	Butil acetato	X *	X *	X *	X *
k	Alcohol bencílico	Remueve	Remueve	Remueve	Remueve
l	1-pentanol	Remueve	Remueve	Remueve	Remueve
m	Carbonato de propileno	Remueve	Remueve	Remueve	Remueve
n	Carbonato de amonio	-	Remueve	-	-
ñ	Nanorestore Wax®				
o	Agua destilada	-	-	-	-
p	Alcohol bencílico/ Acetona 1:1	Parcialmente Remueve	Parcialmente Remueve	Parcialmente Remueve	Parcialmente Remueve
q	Ligroina/ Alcohol bencílico 70:30	Parcialmente Remueve	Parcialmente Remueve	Parcialmente Remueve	Parcialmente Remueve

Tabla 29: Resultados de la prueba del hisopo. (X indica que remueve y X* que requiere de mucha acción mecánica).

Comparando los resultados del test de capacidad de disolución (Tabla 29), se observan las similitudes y diferencias entre ellos y las posibles combinaciones que pueden establecerse para llegar a lograr mezclas de sistemas de reducida o nula toxicidad y que eliminen eficientemente los materiales hidrofóbicos objeto de estudio. En estado libre, solo serían buenos disolventes aquellos que tienen una Fd elevada, puesto que la polaridad se asemeja a la de la capa a disolver. Como se ha explicado anteriormente, el problema es que estos disolventes son muy tóxicos y no consiguen extraer la totalidad de la cera o parafina de la matriz porosa de la obra. En consecuencia, la selección de disolventes se ha realizado en base a estos resultados y a las aportaciones que ofrece la bibliografía especializada en estos casos. De modo que, a pesar de

479 GARÓFANO MORENO, Isabel, 2011. op.cit.

480 En el anexo 6 se recogen los resultados de las pruebas de limpieza.

481 Las fotografías y resultados de todas las pruebas se han agrupado en el anexo 1 de esta tesis para que puedan ser consultados.

buscar sistemas de reducida toxicidad, se ha mantenido el uso de varios disolventes potencialmente tóxicos pero sobre todo para poder comparar y observar si el grado de limpieza puede ser considerado semejante, y así, conseguir que las nuevas mezclas sustituyan a las más tóxicas.

Por tanto, partiendo del conocimiento de que los mejores disolventes para estos materiales de tipo hidrofóbico son los que presentan menor polaridad, y por ende, también son los más tóxicos, se establece un reto en torno a disminuir la toxicidad de las mezclas. Un punto importante que no hay que perder de vista, es el juego que ofrecen los resultado observados en cuanto a la relación entre envejecimiento de los materiales apolares y su alteración hacia compuestos con afinidades más polares. Esta polarización de las sustancias juega un papel tremendamente importante en el tipo de limpieza que persigue esta investigación, puesto que ayudará a favorecer las interacciones con agentes de limpieza en principio no afines a los productos cerosos. El proceso de modificación y selección de los disolventes va a ser paulatino y a lo largo del desarrollo experimental que aquí se recoge, de modo que finalmente se obtengan las mezclas con mayor idoneidad para realizar los testados en obra real buscando siempre un método eficaz sin perjudicar a la obra, el medio ambiente y al restaurador.

3.1.2. Ensayo del brillo de las superficies. Medición del brillo sobre las gotas de disolvente aplicadas en la prueba de la gota.

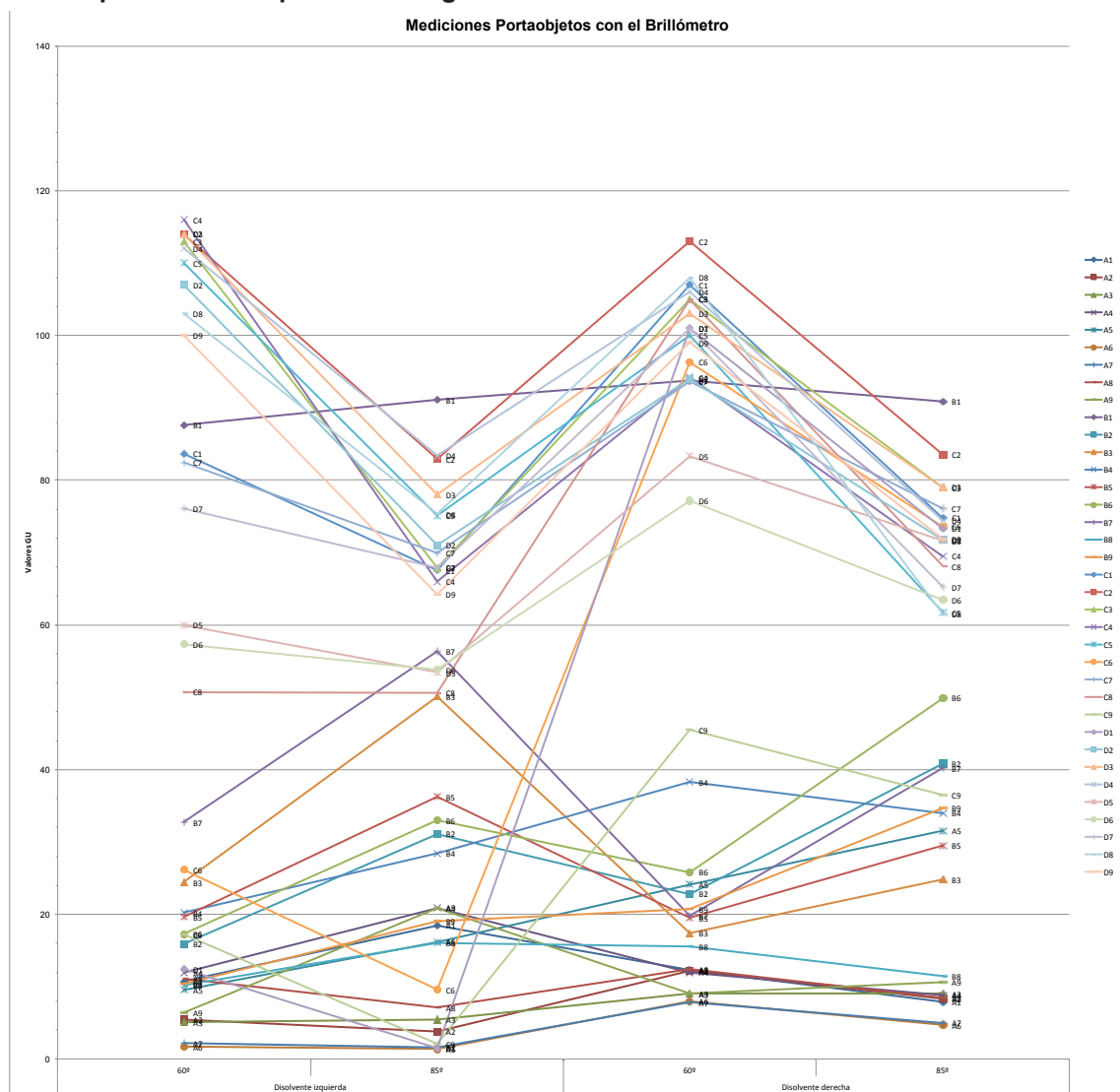


Figura 102: Representación gráfica de las mediciones del brillo de las probetas después de probar los disolventes.

En el ensayo del brillo de las superficies, las muestras que corresponden con las series C y D son las que dan como valores superiores o cercanos al 100. Estos resultados corresponden con el film de parafina en *white spirit* al 10%. Por el contrario, los valores inferiores a 10 GU corresponden con un brillo bajo o mate. En el gráfico (Figura 102) se han representado todos los valores obtenidos de cada uno de los portaobjetos. Puede apreciarse como los valores más elevados, por encima de los 60, corresponden a las probetas de la clase C y D (parafina), mientras que valores entre 0 y 40 caracterizan a las probetas de la clase A y B (cera de abejas). Los datos concretos de cada una de las mediciones se recogen en una tabla en el anexo 7.

3.2. PRUEBAS REALIZADAS A LAS PROBETAS DE SOPORTE POROSO, 1º GENERACIÓN: LADRILLOS CERÁMICOS IMITANDO UNA PINTURA MURAL DE TAMAÑO 20 X 30 CM.

Las probetas de soporte poroso se han caracterizado antes y después de aplicar las capas protectoras hidrofóbicas y tras realizar las pruebas de limpieza. De ese modo, se puede establecer el nivel de limpieza alcanzado, obtener conclusiones y evaluar su eficacia.

3.2.1. Ensayo brillo de las superficies antes de realizar las pruebas de limpieza.

Utilizando la metodología explicada en el apartado 2.1 de este capítulo, se ha caracterizado la zona sin tratar que se toma como muestra de referencia, en contraposición a las zonas donde se ha aplicado cada uno de los protectivos elegidos. Para que las mediciones sean lo más ajustadas posible, se han realizado tres mediciones por cada una de las zonas y se obtiene la media. El gráfico (Figura 103) muestra los valores medios obtenidos de cada una de las probetas.

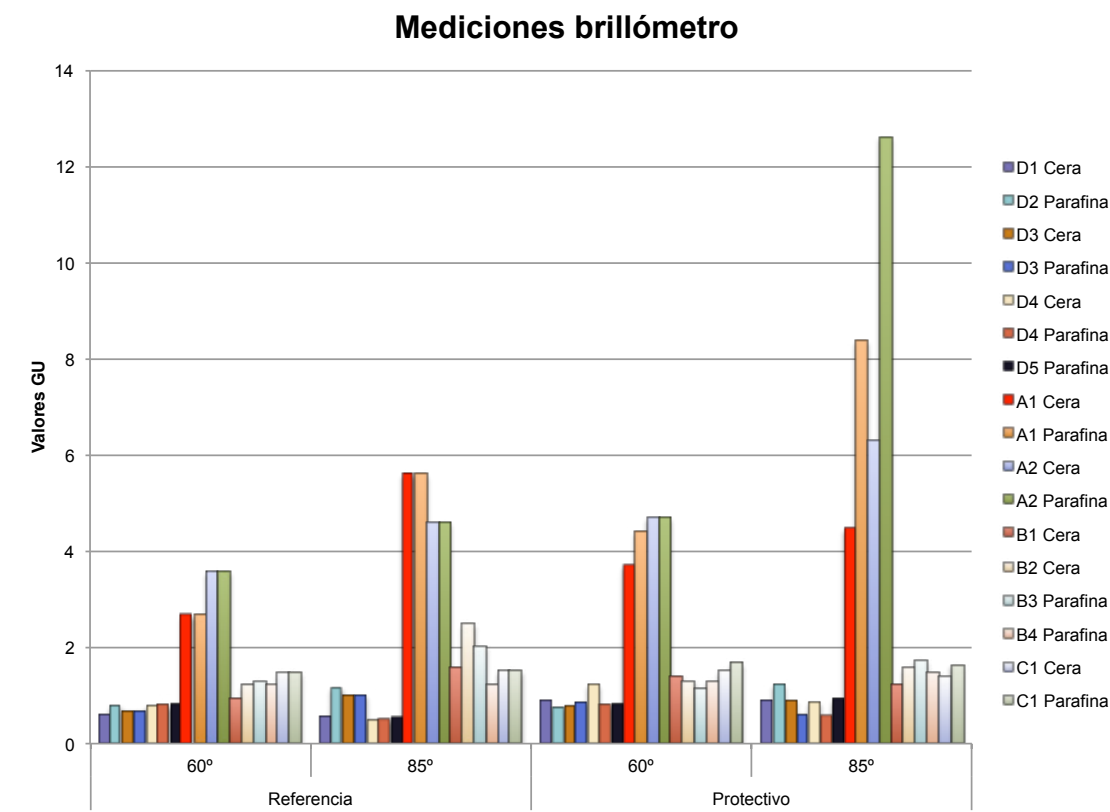


Figura 103: Representación del valor medio del brillo de las probetas donde puede observarse claramente la diferencia entre la zona de referencia que corresponde a la medición sin la capa de cera y parafina (Referencia) y una vez colocadas las capas hidrofóbicas (Protectivo).

Los datos obtenidos reflejan que para ambos estratos se ha producido un aumento en el valor tanto a 60° como a 85°. Se observa que los valores de la capa de parafina son ligeramente superiores a los de la capa de cera, destacando claramente los valores que corresponden a las probetas A1 y A2.⁴⁸² En algunos casos en lugar de incrementarse los valores del brillo, estos sufren una disminución lo que podría indicarnos que las probetas experimentan una matificación de su superficie más acusada al aplicar los estratos hidrofóbicos. A excepción de la probeta A2 con parafina que muestra el valor más elevado, las probetas no superan el valor de 10 GU. Como se ha explicado anteriormente, valores inferiores 10 GU indican que las superficies presentan bajo brillo.

3.2.2. Ensayo colorimétrico de las superficies antes de realizar las pruebas de limpieza.

La caracterización colorimétrica de las probetas se ha obtenido realizando tres mediciones por cada uno de los cuadrados que las dividen, de manera que se han recabado 18 mediciones por cada una de las probetas de 20 x 30 cm, un total de 216 mediciones. En la tabla que se adjunta en el anexo 9 quedan registradas las medias de las mediciones realizadas antes de las pruebas de limpieza.⁴⁸³ Para la obtención de estas mediciones el colorímetro empleado ha sido el Colorímetro Eye one siguiendo la estrategia metodológica mencionada en el apartado 2.2 de este capítulo.

3.2.3. Ensayo absorción de las superficies antes de realizar las pruebas de limpieza.

Los resultados numéricos de las mediciones de absorción de los estratos se recogen en tablas en el anexo 10. Así como el cálculo del porcentaje de absorción de las superficies en las zonas con capas de cera y parafina. Pero para obtener una imagen global y poder relacionar los resultados, a partir de esos datos se ha representado gráficamente el porcentaje de absorción de cada una de ellas (Figura 104).

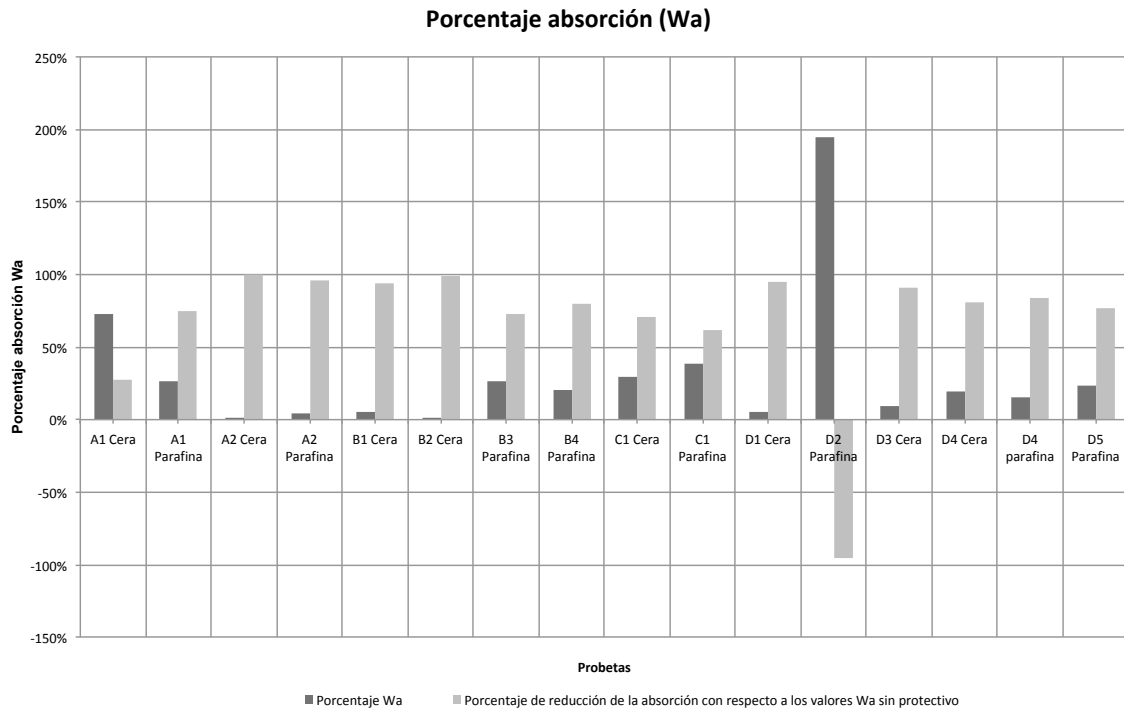


Figura 104: Representación gráfica porcentual de la absorción y de la pérdida de absorción de las probetas tras colocar las capas hidrofóbicas.

482 Consultar Anexo 8 para consultar los valores obtenidos.

483 Consultar Anexo 9 para ampliar información.

De los datos recogidos puede extraerse que las probetas que presentan una capa de cera ven reducida la transpiración del muro de manera uniforme y muy acusada. Casi la totalidad de las probetas presentan una reducción en la absorción entorno a un 90% (Figura 104). Sin embargo las que tienen parafina no muestran una reducción tan severa, y además, esta no es uniforme. En el caso de las probetas con parafina, la reducción de su porosidad se encuentra entorno a un 70%.⁴⁸⁴

3.2.4. Test de capacidad de disolución de los disolventes seleccionados.

Estas primeras pruebas de limpieza ayudan a ver las diferencias en cuanto a la eficacia y el resultado de los distintos productos aplicados, para ir descartando y así, seleccionar los agentes de limpieza más adecuados. De modo que se obtienen datos relativos a los tiempos de acción, la metodología o los sustentantes que ofrecen mejores propiedades de limpieza.

En este primer acercamiento en las probetas porosas, las mezclas elegidas están gelificadas y/o sustentadas puesto que como se ha indicado anteriormente, los disolventes en estado libre no ofrecen las características óptimas para lograr una limpieza efectiva y a la vez, no tóxica. En esta primera etapa de pruebas se compara la eficacia de limpieza y las características de varias microemulsiones, soluciones micelares y geles de disolventes. Los productos seleccionados para este ensayo vienen recogidos en las siguientes tablas (Tablas 30 y 31).

Producto	Composición	Sustentantes /Gelificantes
Microemulsión Nanorestore Wax®	El fabricante indica que contiene p-xylene, ligroine, alkyl(C ₉₋₁₁) alcohol, ethoxylated and sodium dodecyl sulphate.*	-Empaco con Arbocel BC 200 -Nevek® - Vanzan® NF-C - P(HEMA)/PVP
Microemulsión Dodecano	0.5 moles/ L de SDS; 1 moles/ L de 1- pentanol; ϕ 0.08 dodecano* *	
Microemulsión XLY	85.4% agua; 4.1%SDS; 7.9% 1-pentanol; 2.6% xileno	
Microemulsión siliconada	25% solución acuosa: 50% ciclometicona D5; 25% Ecosurf EH6	
Microemulsión Dow Mineral Spirits	3 g de solución acuosa; 2 g de Shellsol D40; 5 g de tensoactivo/cotensoactivo.	
Microemulsión Shellsol D40	85% agua; 4% SDS; 6% 1-pentanol; 5% Shellsol D40	
Solución micelar 1	76.8% agua; 3,6% SDS; 7.2% 1-pentano; 1,75% disolvente nitro; 8.9% Carbonato de propileno; 1,75% Alcohol bencílico	
Solución micelar 2	73.3% agua; 3,7% SDS; 7% 1-pentano; 8% Carbonato de propileno; 8% Butil acetato	

Tabla 30: Microemulsiones y soluciones micelares seleccionadas para ser testadas. * Ficha técnica fabricante.

**Mezcla sacada de ZORZI, Renzo [et. al], *La Cappella Brancacci*...

Producto	Sustentantes y Gelificantes
Ligroina	-Empaco con Arbocel BC 200
Dodecano	-Solvent gel con Carbopol ultrez 21 y Ethomeen C25
Ligroina / alcohol bencílico 70:30	+ -Vesil Plus
Ciclometicona D5	-Nevek®
Acetona/ Alcohol bencílico (1:1)	-Vesil Plus 40% + -Nevek® -Vanzan® NF-C

484 Consultar anexo 10 para ampliar información sobre los datos específicos de cada una de las probetas.

Producto	Sustentantes y Gelificantes
Solución acuosa ajustada a pH 8.5	50% + -Nevek®
Solución acuosa ajustada a pH 9	-Vanzan® NF-C 6%

Tabla 31: Disolventes y mezcla de disolventes testados.

Las probetas de la 1º generación como ya se ha explicado, se dividieron en 6 secciones de 10 x 10 cm. A cada una de las secciones se le asigna un número para organizar las pruebas, y en cada una de ellas se ha testado un sistema o conjunto de sistemas dependiendo de los materiales seleccionados, obteniendo un total de 240 pruebas de limpieza realizadas.⁴⁸⁵

3.2.4.1 Resultados extraídos del testado de los productos

Las probetas con parafina resultan menos hidrofóbicas permitiendo una mejor humectación de los sistemas de limpieza acuosos. Las probetas de color ocre, resultan más sensibles ante los sistemas empleados. En estas últimas, casi todos los productos dañan la superficie y eliminan color porque se produce su reblandecimiento. Al pasar los hisopos para realizar el enjuague, la acción mecánica raya la superficie y se elimina bastante color. En consecuencia, la superficie sufre abrasiones. Parece que el color de estas probetas no resultó fijado eficazmente al carbonatar la cal. Para evitar que este problema pueda interferir en las conclusiones y resultados extraídos, se elaboró una segunda generación de probetas que fueron enjuagadas con agua destilada para eliminar todo el pigmento no fijado antes de colocar las capas de cera y parafina. A pesar de que los resultados de limpieza no son concluyentes, si que permiten observar ciertas ventajas e inconvenientes tanto de manejo como de actuación sobre los estratos a eliminar.

El Vanzan® NF-C usado en la gelificación de las microemulsiones provoca que al mover el gel con pincel y trabajarlo para que actúe, se forme espuma blanca debido a los tensoactivos presentes en las composiciones de las mezclas. Sin embargo, en las mezclas con las soluciones acuosas tamponadas a un pH determinado, al mover el gel se forman muchas burbujas de pequeño tamaño y adquiere una apariencia más blanquecina. Se ha observado que el Vanzan® NF-C necesita de trabajo continuado con un pincel para que realice correctamente su función.

El Velvessil Plus genera geles traslúcidos pero si se añade a la mezcla algo de alcohol bencílico, se vuelve blanco porque forma una emulsión. Esto se debe a que no es miscible en alcohol bencílico y su mezcla da lugar a un sistema emulsionado. No se trata de un gel, pero forma una emulsión sin tensoactivos.⁴⁸⁶

El Nevek® sin calentar es muy rápido de preparar, fácil de aplicar y rápido de eliminar de la superficie. No hay que trabajarlo como el Vanzan® NF-C por lo que resulta más cómodo sobre todo en tiempos de contacto prolongados. En superficies muy rugosas es mejor interponer entre el gel y la superficie una hoja fina de papel japonés para evitar que las partículas que forman el gel queden atrapadas en la estructura porosa de la superficie sobre la que se aplica.

Al emplear Nanoestore Wax® y el resto de microemulsiones seleccionadas con Arbocel o Nevek®, sobre superficies rugosas en las que resulta complicada la eliminación del sustentante, es recomendable interponer una hoja de papel japonés. El gramaje del papel japonés a emplear debe estar ente los 8.6 g/m² y 11 g/m² para permitir la difusión del sistema nanoestructurado. También se recomienda que el empaco de Arbocel impregnado con la microemulsión adquiera un grosor de unos 10-20 mm. Por otro lado, es aconsejable realizar varias aplicaciones cortas en lugar de una larga que supere las dos horas. Si la superficie se encuentra muy deteriorada y no puede enjuagarse con esponja sin que exista riesgo de pérdida de material, al retirar el empaco, se deja el papel japonés y se coloca otro empaco solo con agua. Este último, solo debe retirarse cuando esté completamente seco. Dicha operación puede repetirse varias veces para eliminar

485 En el anexo 11 se recogen los resultados de cada una de las pruebas realizadas.

486 Esta idea será desarrollada con posterioridad puesto que las emulsiones sin tensoactivos presentan grandes ventajas con respecto a sistemas con tensoactivos.

los restos de tensoactivo.⁴⁸⁷

3.2.5. Ensayo brillo de las superficies después de las pruebas de limpieza.

Una vez realizado el conjunto de pruebas de limpieza llevadas a cabo sobre las probetas, estas se someten a los distintos análisis escogidos para intentar obtener de manera objetiva, una aproximación científica a la eficacia de los distintos sistemas de limpieza empleados. Para ello, una de las pruebas a realizar, consiste en la obtención de los valores del brillo de las superficies.

En el anexo 12 se recogen los datos obtenidos de las tres mediciones realizadas a cada uno de los cuadrantes después de la realización de los test de limpieza. Y estos son comparados con los datos obtenidos de referencia, antes y después de colocar la capa de cera y parafina. Con la finalidad de interpretar y comprender de modo más sencillo que representan cada uno de los valores, se han representado gráficamente (Figura 105) para comparar los datos del ensayo con la zona de referencia.

Al comparar los datos obtenidos tras la limpieza, se observan diferencias en el brillo de las probetas, tanto con el ángulo de 60° como con el de 85° los valores del brillo sufren una variación, en la mayoría de los casos se produce un aumento del brillo, aunque en algunas probetas se da el caso contrario sobre todo con el ángulo de 85°. También se observa que tras los testados de limpieza los resultados son desiguales. Algunos productos si que han conseguido retirar el material y devolver a las probetas las características previas a la aplicación del protector. Como es el caso de las probetas A2 y D4 cuyos valores se aproximan a los iniciales, antes de la aplicación de la parafina y la cera respectivamente.

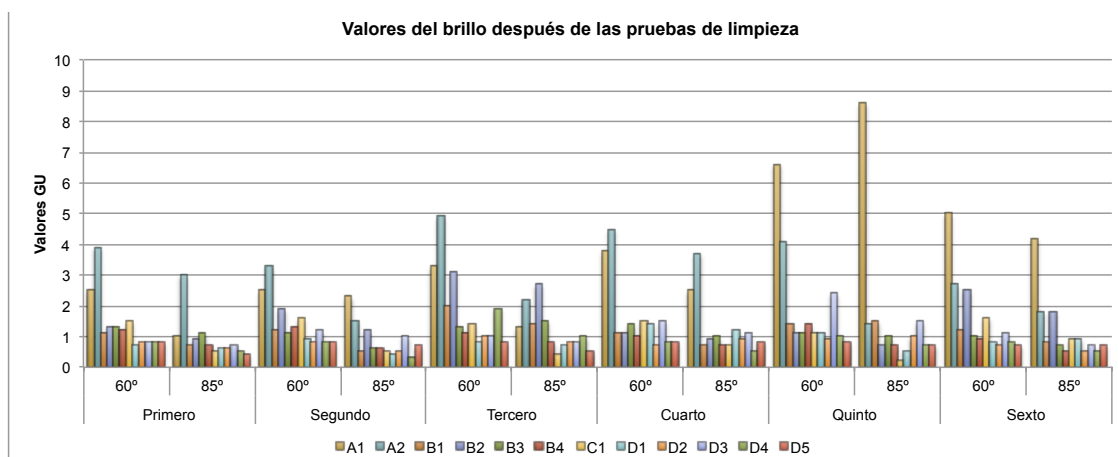


Figura 105: Representación gráfica del valor del brillo después de las pruebas de limpieza.

3.2.6. Ensayo colorimétrico con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza.

En este ensayo se pretende caracterizar colorimétricamente la superficie de las áreas después de realizar las pruebas de limpieza. El conjunto de datos obtenidos se recogen en tablas en el anexo 13. Pero para que esos datos se entiendan y sirvan para comparar unas probetas con otras, se han realizado una serie de cálculos. La obtención del ΔE_{ab}^* permite observar que gran parte de las áreas estudiadas se han visto afectadas colorimétricamente. Los valores de ΔE_{ab}^* en muchos casos son superiores a 5, que como ya se ha indicado, se considera inaceptable (Figura 106). Destacar la sección A2.6 con un valor de 57,69 resulta el más elevado y distante del resto de valores que aunque son superiores a 5 no superan los 20. Estos resultados se deben a una pérdida de pigmento. Pues ya se ha señalado, que el pigmento en estas probetas no se encontraba adecuadamente cohesionado y que en muchos de los sistemas de limpieza eliminaba

487 BAGLIONI, Piero; CHELAZZI, David; GIORGI, Rodorico, 2015. op.cit.

parte del mismo. Por ese motivo, esta primera generación de probetas resultó un ensayo fallido en cuanto a la obtención de resultados objetivos o extrapolables, puesto que la falta de cohesión del pigmento no ha permitido diferenciar con exactitud la eficacia o falta de ella de los sistemas de limpieza. Como respuesta a estos problemas fueron elaboradas la segunda generación de probetas. Sin embargo si que han permitido observar ciertas ventajas y desventajas de todos los sistemas testados que se han tenido en cuenta para seleccionar las nuevas mezclas a probar en las probetas de la segunda generación.

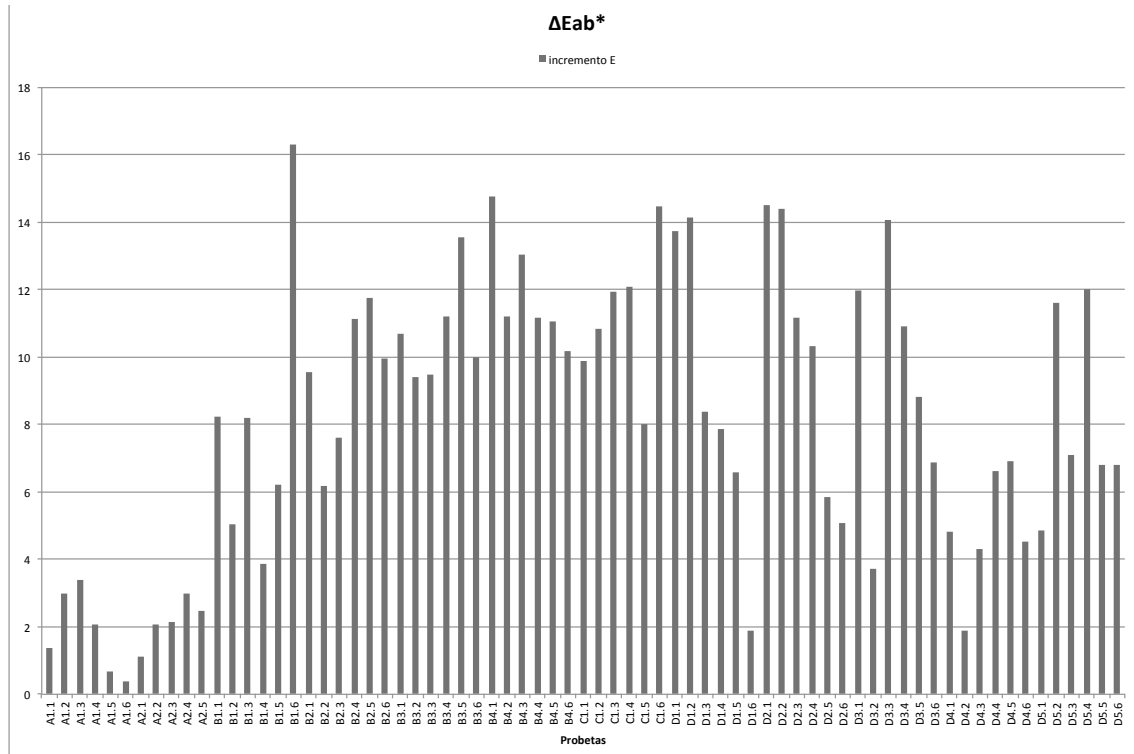


Figura 106: Representación de los valores de ΔE_{ab}^* después de las pruebas de limpieza. El valor A2.6 no aparece representado en la gráfica porque no permitía una correcta lectura de los datos debido a la gran diferencia con respecto al resto.

3.3. PRUEBAS REALIZADAS A LA MUESTRA DE IMITACIÓN DE PINTURA AL FRESCO (ESTANCIA MUSEO WINTERTHUR)

3.3.1. Ensayo colorimétrico de las superficies antes de las pruebas de limpieza.

En el caso de la probeta de la pintura al fresco, bajo la supervisión de Richard Wolbers, se decidió evaluar la superficie antes y después de realizar las pruebas de limpieza, utilizando solo el ensayo colorimétrico y la evaluación de la superficie mediante radiación ultravioleta. Fueron seleccionados veinticuatro puntos de medición (Figura 107). Se ha elaborado una tabla (Anexo 13), donde se recogen todos valores colorimétricos.



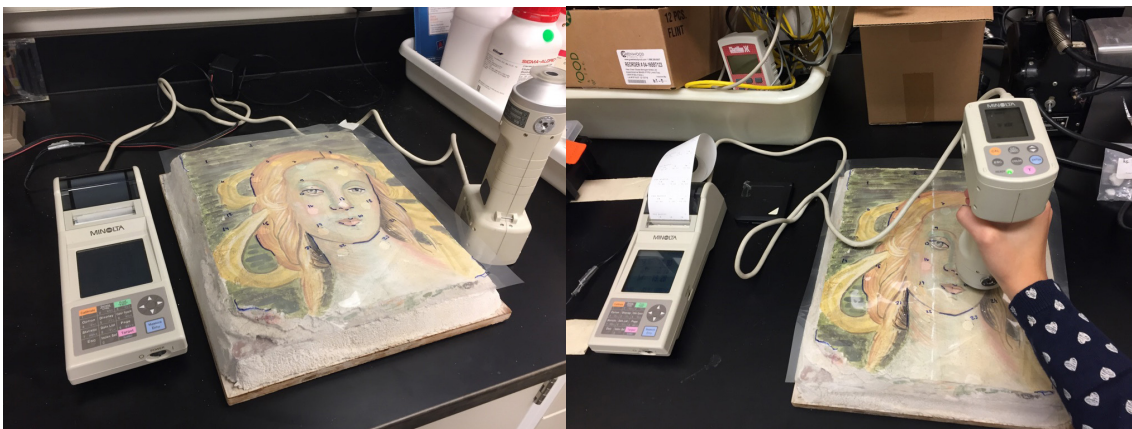
Figura 107: Puntos de medición señalados sobre el acetato guía.

Los resultados obtenidos reflejan que la diferencia en las mediciones de ΔE_{ab}^* entre el antes y el después de aplicar las capas hidrofóbicas no presenta valores muy elevados. Es decir, que la aplicación de las capas de cera y parafina en términos colorimétricos no ha generado una di-

ferencia perceptiva muy acentuada. Se consideran inaceptables los valores por encima de 5. En la tabla 32 aparecen ordenados de mayor a menor valor los puntos que presentan un incremento de ΔE_{ab}^* por encima de un valor de 3. El resto de puntos que no aparecen en dicha tabla, presentan valores por debajo de 3. Tres de los puntos, el 8, 24 y 1 superan dicho valor límite pero no llegan a un valor de ΔE_{ab}^* 6. Los puntos 8 y 24 pertenecen al área donde se encuentra la capa de cera y el punto 1 pertenece a la zona con la capa de parafina. Estos resultados ratifican la simple observación visual, puesto que el ojo al contemplar ambas zonas percibe un blanqueamiento generalizado en la zona donde fue aplicada la capa de cera de abejas.

Punto	8	24	1	17	21	2	13	3
ΔE_{ab}^*	5,84	5,71	5,28	4,33	3,95	3,93	3,66	3,37

Tabla 32: Los datos más elevados de la diferencia cromática ΔE_{ab}^* antes de las pruebas de limpieza.



Figuras 108 y 109: Imágenes del colorímetro Minolta Chroma meter CR-400 junto a la muestra de pintura al fresco (izquierda), y durante su uso para obtener las mediciones (derecha).

Incremento de E_{ab}^*

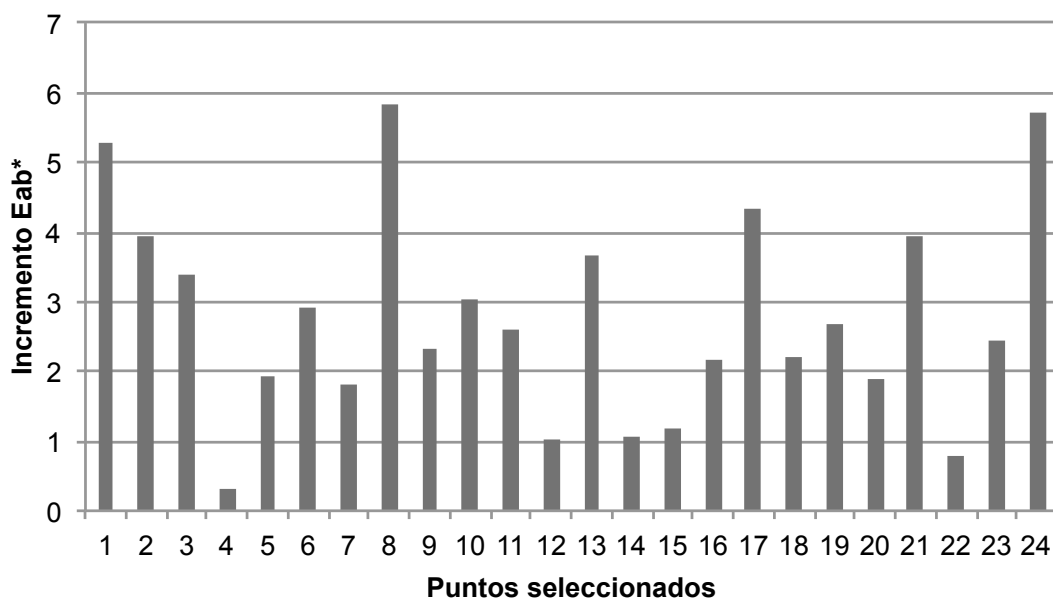


Figura 110: Representación gráfica del ΔE_{ab}^*

3.3.2. Test de capacidad de disolución de los disolventes seleccionados.

La muestra de pintura al fresco con las capas de cera de abejas y parafina al 10% en bencina, sirvió para probar y contrastar los resultados experimentales entre emulsiones sin tensoactivos y una microemulsión con disolvente considerado *green* (Tabla 33). Este disolvente llamado EC7M (MicroCare) contiene d-Limonene ($C_{10}H_{16}$)⁴⁸⁸ en su composición que debido a sus propiedades químicas podría resultar efectivo en la eliminación de las capas de cera de abejas y parafina.

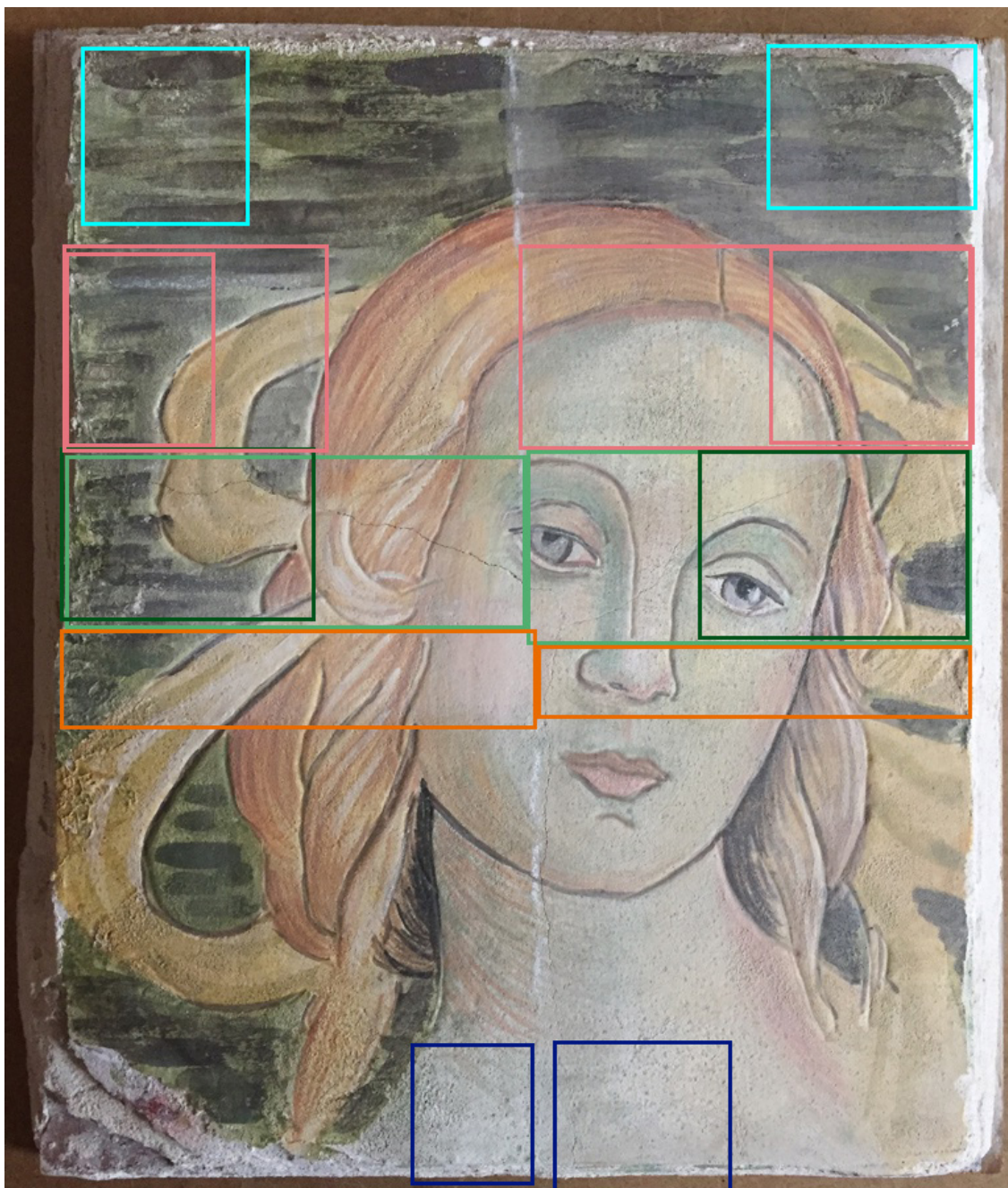


Figura 111: Representación gráfica de las zonas donde se probaron los diferentes sistemas de limpieza.

Las diferentes pruebas de limpieza fueron realizadas siguiendo una metodología concreta. Primero se saturó la superficie con ciclometicona D4 para que esta, penetrase en los poros e hiciese de barrera hidrofóbica, impidiendo la penetración de la microemulsión y las emulsiones

488 El d-limonene es una sustancia natural que se extrae del aceite de las cáscaras de los cítricos. Debido a su composición puede ser adecuado para eliminar sustancias de tipo ceroso.

en la red porosa superficial. Transcurridos unos minutos, se aplica el agente de limpieza que se trabaja continuamente a pincel. Se retiran los restos en seco y por último, se aclara la superficie con ciclometicona D4 para eliminar los posibles residuos.

Microemulsión	Emulsión 1	Emulsión 2	Emulsión 3	Emulsión 4
Dos partes de goma xantano al 2%	Dos partes de goma xantano al 2%	Dos partes de goma xantano al 2%	Velvesil Plus	Dos partes de goma xantano al 2%
Una parte de 80% (1:1) 1-butanol y Triton GR-7	Una parte Solución B de Richard Wolbers	Una parte Solución B de Richard Wolbers	10% solución A de Richard Wolbers	Solución B de Richard Wolbers
20% de EC7M	15% de EC7M	10% de EC7M	30% EC7M	15% EC7M
Solución B* de Richard Wolbers (gotas)	15% de alcohol bencílico	10% de alcohol bencílico		
		10% de acetona		

Tabla 33: Composición de las mezclas elaboradas para llevar a cabo los test de limpieza. Los colores de los rectángulos coinciden con el color asignado a cada uno de los sistemas probados (Figura 111). La Solución B* de Richard Wolbers está compuesta por: 0,5% ácido cítrico, 0,5% ácido bórico ajustada a pH8 con NaOH.

La emulsión 3 elaborada con Velvesil Plus se probó sobre cada uno de los estratos (Figura 111). Dicha mezcla se aplicó removiendo continuamente durante 3 minutos. Destacar que sobre el estrato de parafina, se volvió de un color gris oscuro al incorporar la suciedad. Sin embargo, en el estrato de cera de abejas, el gel adquirió un aspecto opaco y blanquecino. En ambos casos, parte del material hidrófobo fue retirado aunque no por completo. Por otra parte, se percibe visualmente un cambio en el brillo de la superficie. Observando la pieza con radiación ultravioleta parece que el sistema es más eficaz reduciendo la capa de parafina.



Figuras 112 y 113: Trabajando junto a Richard Wolbers en la formulación de las emulsiones. En la imagen de la izquierda Wolbers se encuentra realizando el testado de una de las emulsiones. Imagen derecha, pruebas de limpieza realizadas bajo el extractor portátil en el laboratorio de pintura de caballete del Museo Winterthur en Delaware, EEUU. Fotografía realizada por Amanda Kasman.

La emulsión 1 se aplicó sobre ambos estratos hidrófobos con buenos resultados en la retirada del material, pero para resultar completamente efectiva requiere de un tiempo prolongado de actuación. Mediante observación con radiación ultravioleta pudo ser ratificada la retirada del material debido al cambio en la fluorescencia y a al depósito de material al rededor del área de los testados. Se realizó una segunda aplicación en una zona más pequeña pero incrementando el tiempo de acción de limpieza. Se pudo observar con luz ultravioleta que donde se ha realizado la segunda aplicación, se produjo una reducción drástica sobre todo de la capa de cera. Además, los hisopos empleados fueron expuestos a la luz UV y fluorescen con el mismo color amarillento con el que responde la cera. La reducción de la capa de cera de abejas se aprecia con luz ultravioleta por una reducción del color amarillento y un incremento en el tono oscuro azul o negro profundo con el que se muestra el estrato original.

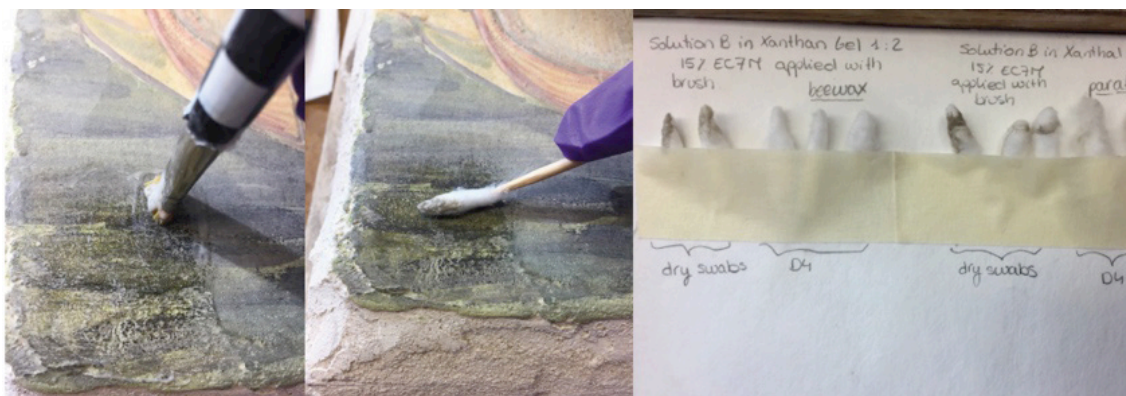


Figura 114, 115 y 116: Proceso de limpieza con la emulsión 4 (izquierda y centro). Los hisopos empleados para retirar la mezcla (derecha)

Debido al grosor de las capas de estratos hidrofóbicos no se consiguió eliminar por completo las capas en una sola aplicación del agente de limpieza. La microemulsión también retiró el material ceroso. Sobre el estrato de cera de abejas la microemulsión se volvió blanca y densa al trabajarla. Observando su acción con radiación UV también se aprecia una reducción de las capas hidrofóbicas.



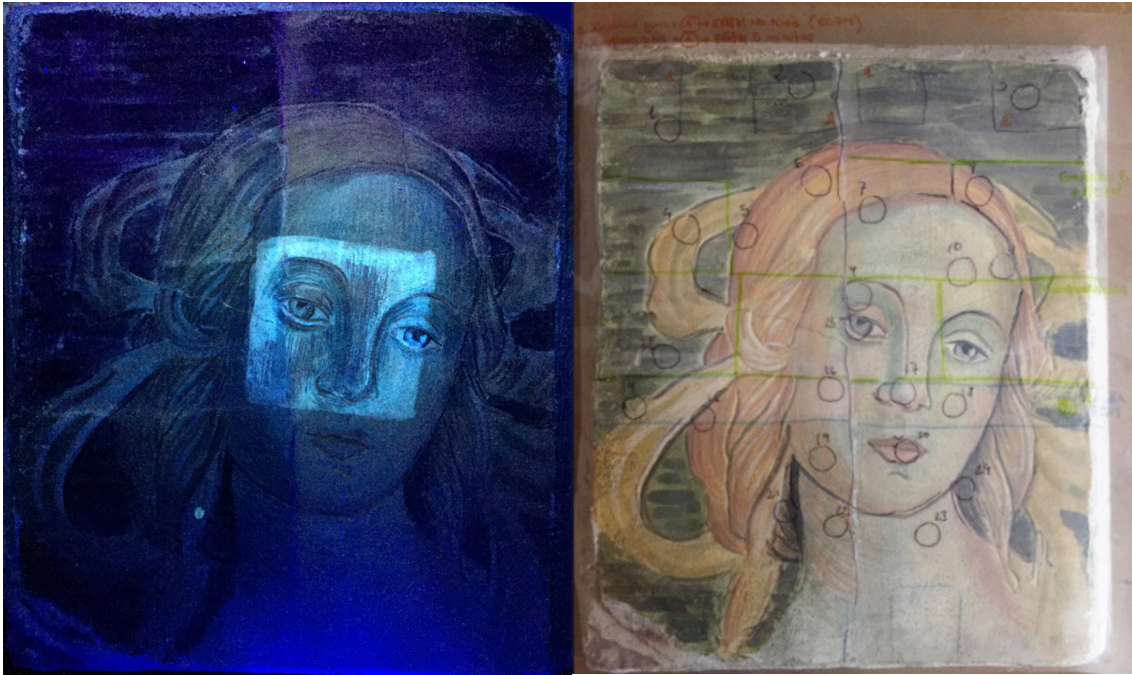
Figuras 117, 118 y 119: Proceso de testado de la microemulsión. En la imagen de la izquierda aparece la zona saturada con ciclometicona D4. En la figura central se aplica con pincel suave la emulsión, que se retira en seco con hisopo y por último se aclara la superficie con ciclometicona D4 (imagen derecha).

3.3.3. Ensayo colorimetría de las superficies después de las pruebas de limpieza.

Una vez finalizado el testado de los productos de limpieza seleccionados, se volvieron a medir los puntos marcados. Todos los valores se han volcado en unas tablas para poder contrastar las diferentes mediciones realizadas (Anexo 13). Hay tres grupos de mediciones reflejados con un (1) para los datos de antes de colocar las capas de cera y parafina sobre la superficie, un (2) después de la aplicación de estas y un (3) tras las pruebas de limpieza. Las mediciones fueron realizadas a través del acetato guía que se ha mencionado anteriormente.

El resultado ΔE_{ab}^* entre los datos del antes de las capas hidrofóbicas y el después de la limpieza es más alto sobre todo en tres de los puntos, 12, 4 y 11. Aunque hay más valores superiores a 3 con respecto a la diferencia del antes del testado, pero solo tres de esos puntos superan un valor de 6 (Tabla 34 y figura 122)⁴⁸⁹.

489 Consultar Anexo 6



Figuras 120 y 121: Fotografía realizada con luz ultravioleta después del testado de productos (izquierda). Superposición de acetatos con la información relativa a las áreas de aplicación de los sistemas de limpieza y los puntos de medición colorimétrica (derecha).

Punto	12	4	11	16	14	15	13	24	10	6	8	3
ΔE_{ab}^*	8,02	6,96	6,10	5,92	5,75	5,18	4,68	4,43	4,34	3,96	3,53	3,08

Tabla 34: Datos de la diferencia cromática ΔE_{ab}^* superiores a un valor 3 después de las pruebas de limpieza.

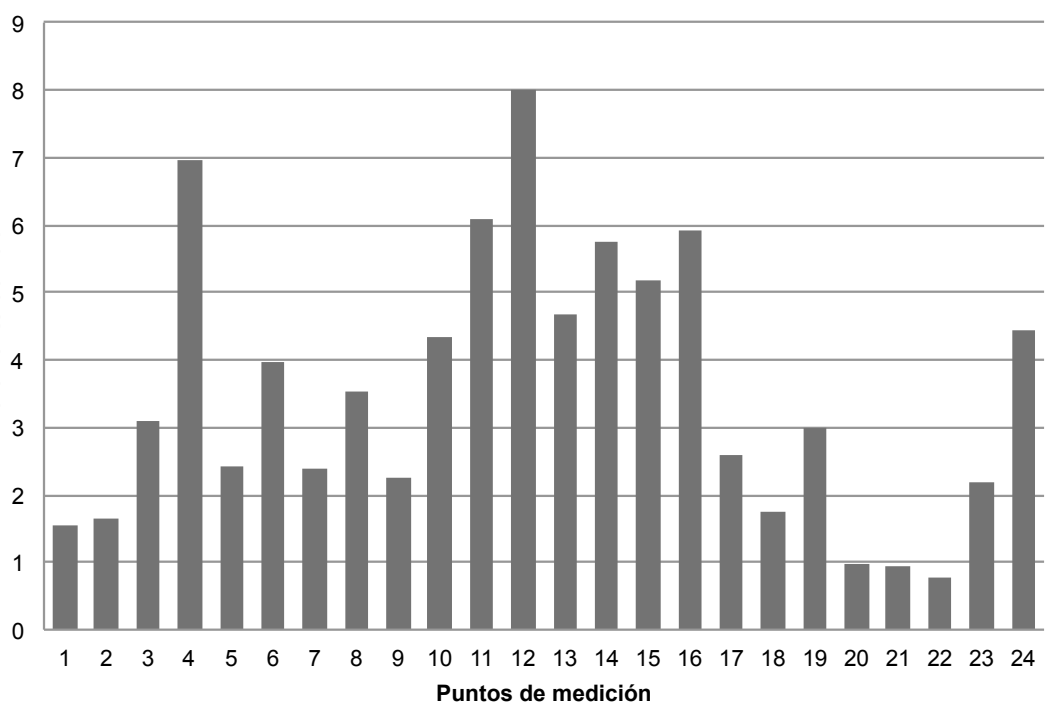


Figura 122: Representación gráfica del ΔE_{ab}^* en los puntos de medición. En el eje x se sitúan los puntos de medición, numerados del 1 al 24. En el eje y los datos del ΔE_{ab}^*

Conclusiones extraídas de estas pruebas de limpieza

Superponiendo los resultados de los diferentes testados con los puntos de medición colorimétrica, se observa que coinciden con varias de las mezclas de limpieza. Los puntos 4 y 11 corresponden con las pruebas de la emulsión 1 sobre la parafina y la cera respectivamente, en las áreas donde se realizó una segunda aplicación del sistema. Contrastando los resultados con la visión que ofrece la radiación ultravioleta, estos permiten apreciar un efecto significativo de la mezcla sobre ambos estratos hidrofóbicos. El punto 12 corresponde al área de la segunda aplicación de la emulsión 2 siendo además, la zona donde el ultravioleta refleja mayor retirada de la capa de cera de abejas. El problema es que aún así, no se ha retirado en su totalidad, ya que el estrato ceroso era demasiado grueso. Por esta razón, no es posible obtener una lectura similar al dato anterior a la colocación de las capas hidrofóbicas.

La microemulsión presenta eficacia en la reducción de la capa de parafina, aunque no sucede lo mismo en el caso de la cera. Esta diferencia es enfatizada al observar la probeta mediante radiación ultravioleta. En la zona de la cera no se observa ningún cambio después de su aplicación. Pero son sin lugar a dudas, las emulsiones sin tensoactivos las que retiran mayor cantidad de ambos estratos hidrofóbicos. En concreto las emulsiones 1 y 2 son las que realizan una limpieza más eficiente. Esto se debe a que son sistemas complejos que cuentan con varias tecnologías de limpieza. Por un lado, la presencia en las formulaciones de alcohol bencílico permite mantener la emulsión en la superficie puesto que no es soluble en la ciclometicona D4 que se ha usado como saturador del poro. La adición de la acetona a la emulsión 2 permite reducir una porción más polar de las sustancias a retirar. Por último, destacar la acción del pH 8 de la solución tamponada. Este no afecta al estrato del fresco pero sí a las capas hidrofóbicas.

Resaltar como aspecto importante la fluorescencia que ofrecen tanto la cera de abejas como la parafina al ser expuestas a la radiación ultravioleta. Estas imágenes (Figuras 123 y 124) ayudan a comprender los procesos nombrados posteriormente en la segunda generación de probetas.

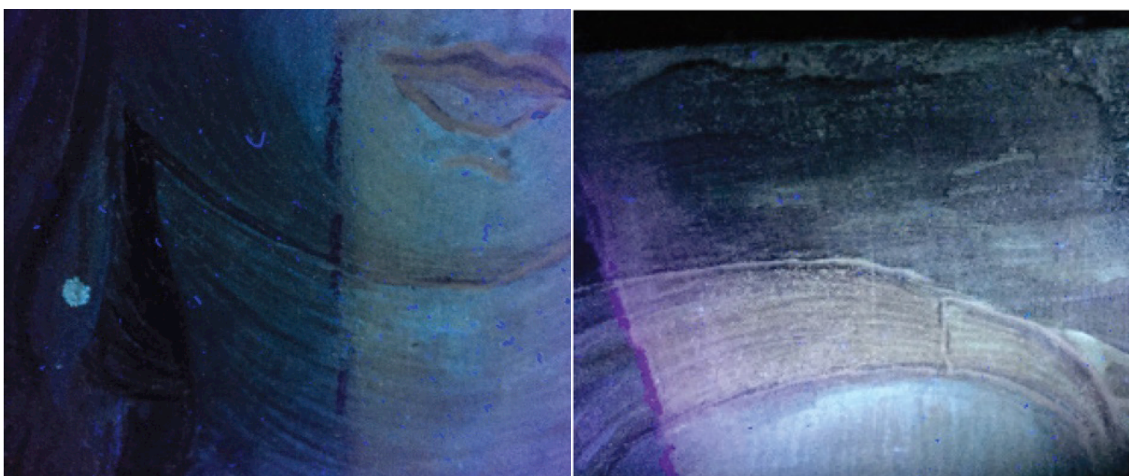


Figura 123 y 124: Foto con luz UV, donde se observa la diferencia de fluorescencia de la parafina y la cera respectivamente (izquierda). En la parte superior de la probeta se muestra de manera más clara la retirada de la capa de cera donde se realizaron las pruebas de limpieza al observar la muestra con luz UV (derecha).

3.4. PRUEBAS REALIZADAS A LA SEGUNDA GENERACIÓN DE PROBETAS DE SOPORTE POROSO CON PIGMENTACIÓN AZUL.

En la siguiente tabla se recoge el nombre asignado a cada una de las 69 probetas y las características que las conforman en cuanto a color, tamaño y fases de aplicación de morteros. Por otro lado, aparece indicado también, el estrato hidrofóbico aplicado a cada una de ellas.

PROBETA	COLOR Y TAMAÑO	ESTRATO APLICADO
I1	Azul 20 x 20 cm 1 Fase	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
I2	Azul 20 x 20 cm 2 Fases	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
X1	Blanco 11 x 11 cm 1 Fase	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
X2		
X3		
X4		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
X5		
X6		
X7		
Y1	Azul 11 x 11 cm 2 Fases	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
Y2		
Y3		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
Y4		
Y5		
Z1	Azul 11 x 11 cm 1 Fases	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
Z2		
Z3		
Z4		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
Z5		
Z6		
W1	Blanco 11 x 11 cm 2 Fases	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
W2		
W3		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
W4		
W5		
H1	Azul 24 x 12 cm 2 Fases	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
H2		
H3		
H4		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
H5		
H6		
G2	Azul 24 x 12 cm 1 Fase	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
G3		
G4		
G6		
G1		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
G5		
G7		

PROBETA	COLOR Y TAMAÑO	ESTRATO APLICADO
E1	Azul 20 x 30 cm 2 Fases	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E2		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E3		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
E4		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
E5		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E6		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E7		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
E8		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
E9		*Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E10		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
E11		*Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E12		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E13		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
E14		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
E15		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F1	Azul 20 x 30 cm 1 Fase	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F2		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F3		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
F4		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F5		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F6		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
F7		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
F8		Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .
F9		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F10		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F11		Cera de abejas al 10% en esencia de trementina
F12	Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .	
F13	Cera de abejas al 10% en esencia de trementina	
F14	Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .	
F15	Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .	
F16	Parafina al 10% en <i>white spirit</i> .	

Tabla 35: Características físicas de cada una de las probetas elaboradas.

3.4.1. Ensayo absorción de las superficies antes de aplicar la capa de protección de cera y parafina.

Este ensayo se ha realizado siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.3 de este capítulo. Los datos obtenidos del ensayo de absorción de las superficies de las probetas azules antes de colocar los estratos de cera de abejas y parafina, han sido volcados en tablas que permiten su tratamiento posterior (Anexo 14). Estos datos sirven como fuente de control. Los resultados del peso del antes y después de las esponjas de absorción, se tratan con la fórmula:

$$W_a \text{ (g/cm}^2\cdot\text{min)} = (P_i - P_f) / 23.76 \cdot t, \text{ para obtener los valores relativos a la absorción de agua.}$$

Como conclusiones obtenidas tras realizar la prueba cabe señalar, que las probetas realizadas en una fase (I1 y grupos X, Z, G y F) ofrecen resultados de absorción algo menores que las probetas realizadas en dos fases (I2 y grupos W, Y, H y E). Este hecho demuestra que el procedimiento de aplicación de los estratos que forman la pintura mural, afecta a las características físicas de los mismos. En general, los valores de absorción de agua (W_a) resultan por debajo de $0,4 \text{ g/cm}^2\cdot\text{min}$, no superando en muchos casos valores de $0,2 \text{ g/cm}^2\cdot\text{min}$ (Figuras de la 125-132).

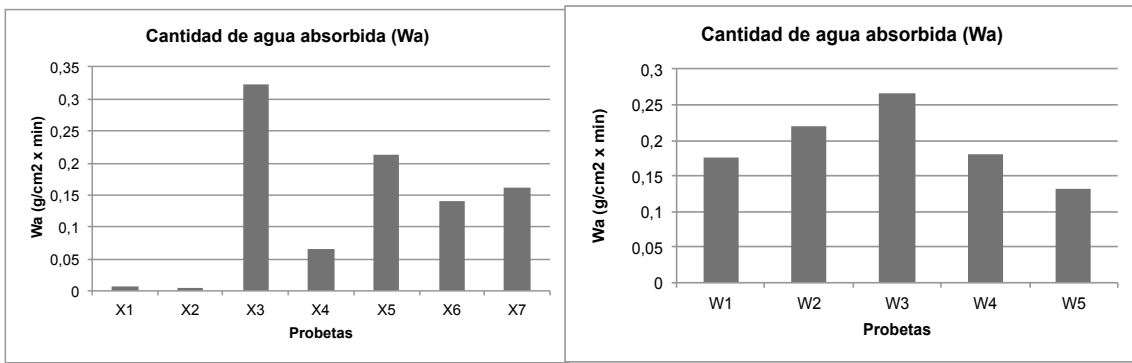
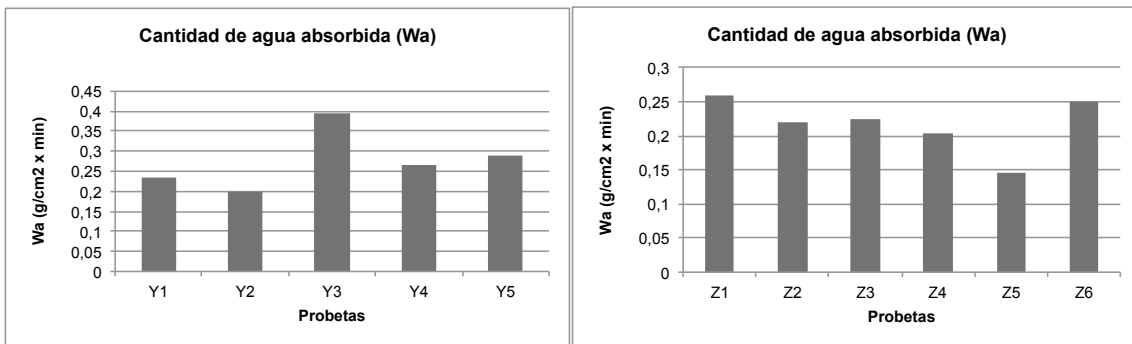
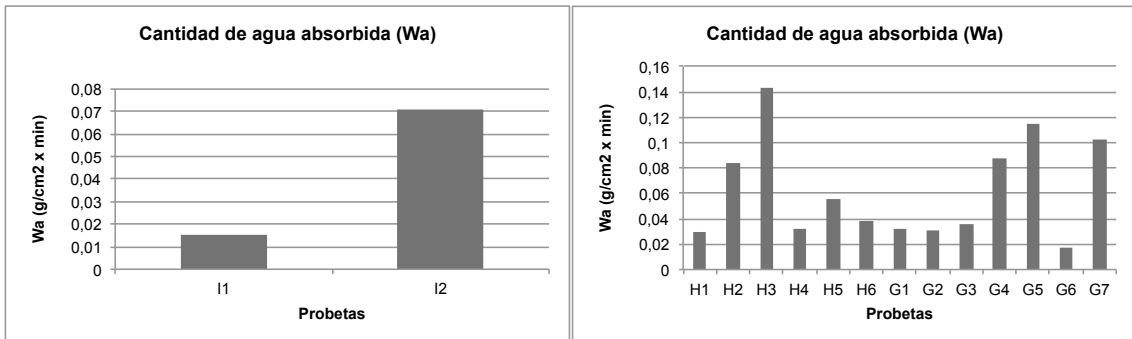


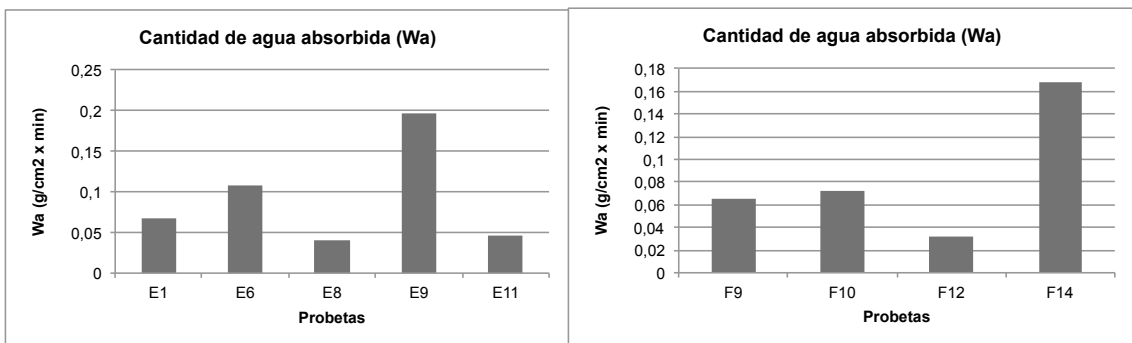
Figura 125 y 126: Izquierda, representación gráfica de la W_a del grupo de probetas X (color blanco y una fase). Derecha, representación gráfica de la W_a del grupo de probetas W (color blanco y dos fases).



Figuras 127 y 128: Izquierda, representación gráfica de la W_a del grupo de probetas Y (color azul y dos fases). Este grupo de probetas son las que presentan un mayor grado de absorción. La imagen de la derecha es la representación gráfica de la W_a del grupo de probetas Z (color azul y una fase).



Figuras 129 y 130: Izquierda, representación gráfica de la W_a del grupo de probetas I1 e I2. Derecha, representación gráfica de la W_a del grupo de probetas G y H.



Figuras 131 y 132: Izquierda, representación gráfica de la W_a del grupo de probetas E (color azul y dos fases). Derecha, representación gráfica de la W_a del grupo de probetas F (color azul y una fase).

3.4.2. Ensayo colorimétrico de las superficies antes de aplicar la capa de protección de cera y parafina.

Esta prueba, explicada con anterioridad, consiste en obtener los datos colorimétricos de los puntos de referencia establecidos en cada probeta para poder contrastarlos tras las pruebas de limpieza. En las gráficas que siguen (Figura 133) se han representado los valores del sistema CIEL*a*b* (1976). Las mediciones de L* en estos casos aquí representados, reflejan resultados esperados, puesto que las probetas examinadas no presentan pigmentación azul. El mortero en estas probetas no fue coloreado. Este hecho también se refleja en los valores cercanos a 0 de las coordenadas a* y b*. No se han elaborado gráficas de todos los datos obtenidos, únicamente las necesarias para ejemplificar y explicar los resultados. El resto de datos figuran en el Anexo 16 para su consulta.⁴⁹⁰

Diagrama CIEL*a*b*

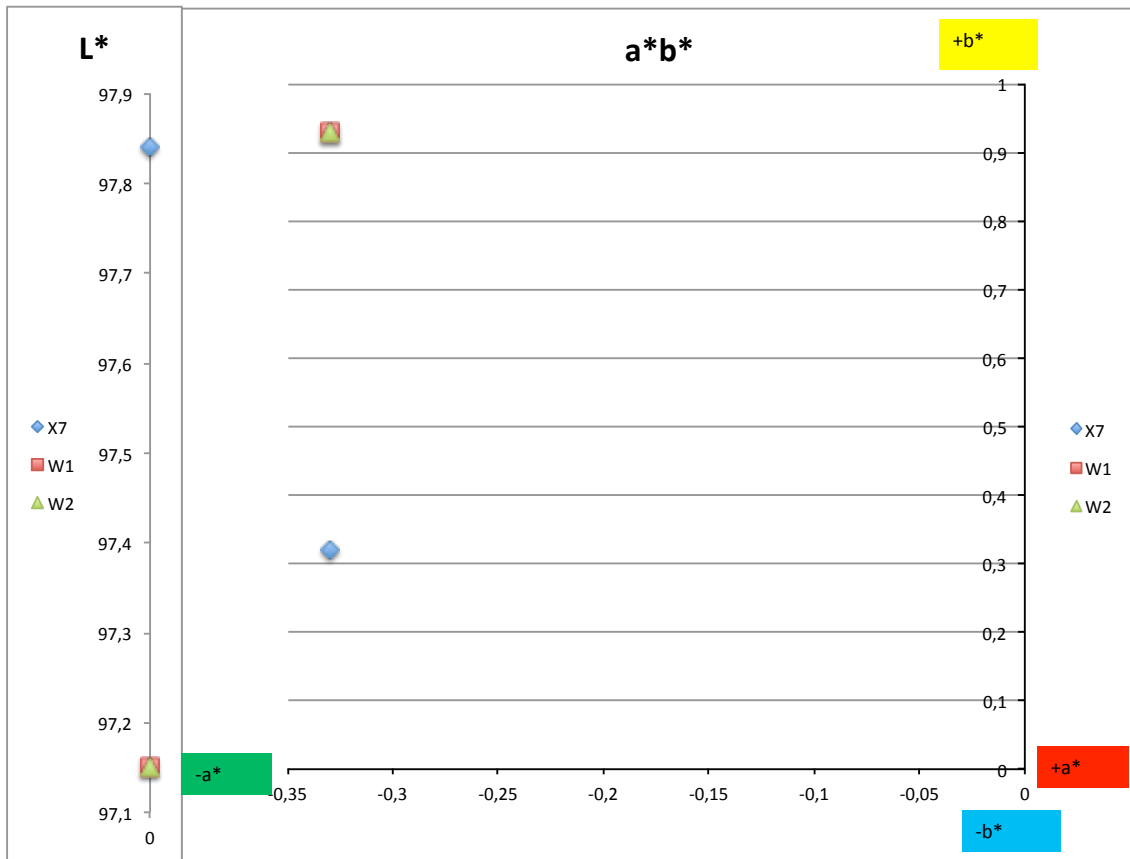


Figura 133: Representación gráfica de los datos colorimétricos L* a*b* de las probetas X7, W1 y W2 antes de aplicar las capas de cera y parafina.

3.4.3. Ensayo absorción de las superficies después de aplicar la capa de protección de cera y parafina.

En este caso, las mediciones se realizan después de aplicar las capas de material hidrofóbico y de esperar a que los disolventes evaporen y se asienten los estratos. El tiempo de espera transcurrido fue de tres semanas para permitir la completa evaporación de los productos.

Tras realizar el ensayo y volcar los datos en tablas (Anexo 14), se han realizado diferentes

490 En el anexo 15 figuran los datos relativos a la medición del brillo de las superficies..

cálculos para obtener datos que sirvan para ser comparados. Uno de los cálculos realizados ha consistido en la obtención tanto del porcentaje de absorción de las probetas una vez colocados los estratos hidrofóbicos, como el cálculo del porcentaje de reducción de la absorción con respecto al estado inicial. A excepción de las probetas X1 y X2 que ven su absorción reducida en un 27 y un 49% respectivamente, el resto de probetas superan el 60% y muchas de ellas el 90%. Comprobando que la aplicación de estos estratos reduce drásticamente la absorción, y como consecuencia, reduce la transpiración natural del muro. Estos valores reflejan y respaldan las afirmaciones que se han realizado en apartados anteriores a cerca de la reducción de la transpiración del muro que sufren las pinturas murales al ser recubiertas o protegidas con este tipo de sustancias hidrofóbicas que alteran significativamente sus propiedades.

3.4.5. Ensayo colorimétrico de las superficies con el espectrofotómetro tras la aplicación las capas hidrofóbicas y antes de las pruebas de limpieza, .

La recopilación y tratamiento de los valores obtenidos se ha organizado en tablas que figuran en el anexo 16. También se ha elaborado una serie de gráficas con algunos de los datos colorimétricos para observar de manera visual la relación de los mismos.

En este apartado se mostrarán únicamente algunos ejemplos, puesto que han sido recabados un gran número de datos y resultaría excesiva su inclusión aquí. En las gráficas (Figuras 134 y 135) se han representado los valores del sistema CIEL*a*b* (1976). Las mediciones obtenidas en este ensayo se encuentran en dos grupos diferenciados, por un lado, una parte de las probetas presenta una claridad que corresponde con el blanco ya que resultan con valores superiores a 90. Pero hay un segundo grupo que se encuentra entre los valores 20-45 que representan colores de medios a oscuros.

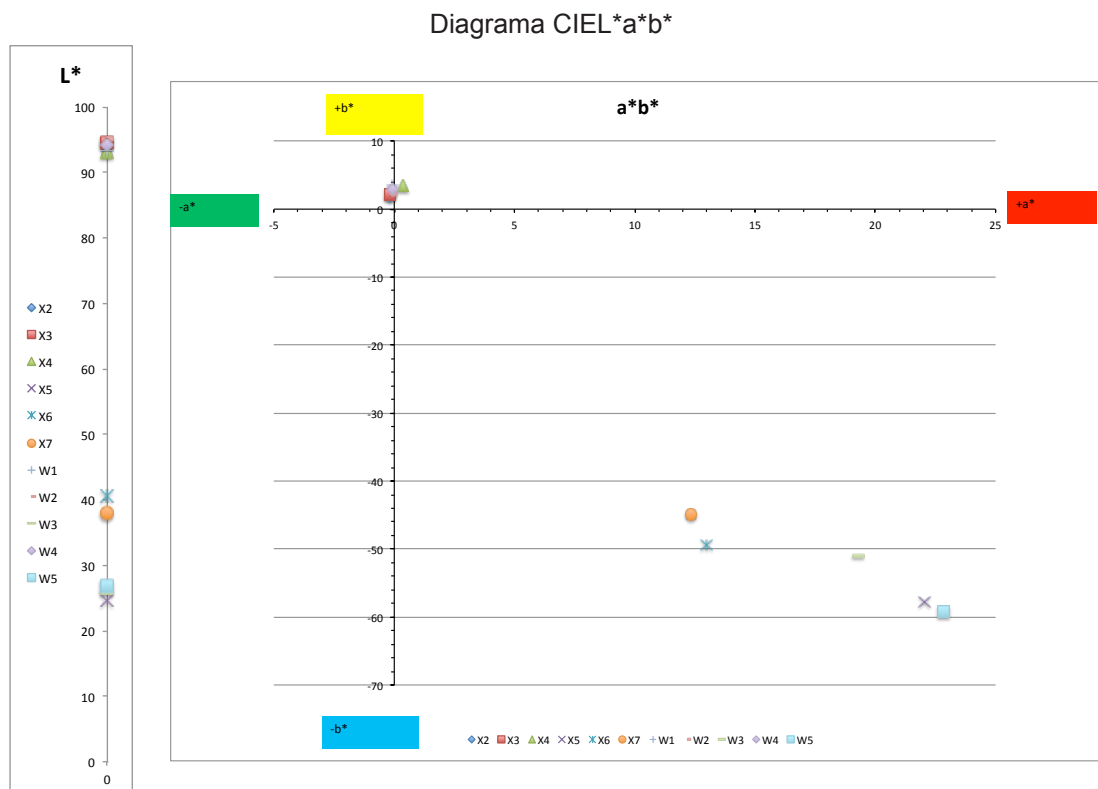


Figura 134: Representación gráfica de los datos colorimétricos L* a*b* de las probetas de los grupos X y W antes de la limpieza.

Ambas representaciones gráficas (Figura 134 y 135) son bastante similares, a pesar de que los grupos de probetas X y W corresponden con probetas de color blanco y los grupos Y y Z con probetas azules. Las probetas que obtienen resultados de luminosidad y coordenadas a* y b*

cercanas a cero en aquellas de color azul, reflejan el desgaste del color de alguna de ellas al someterlas a la retirada de todo el pigmento que no había quedado integrado dentro de la matriz carbonática al fraguar el mortero.

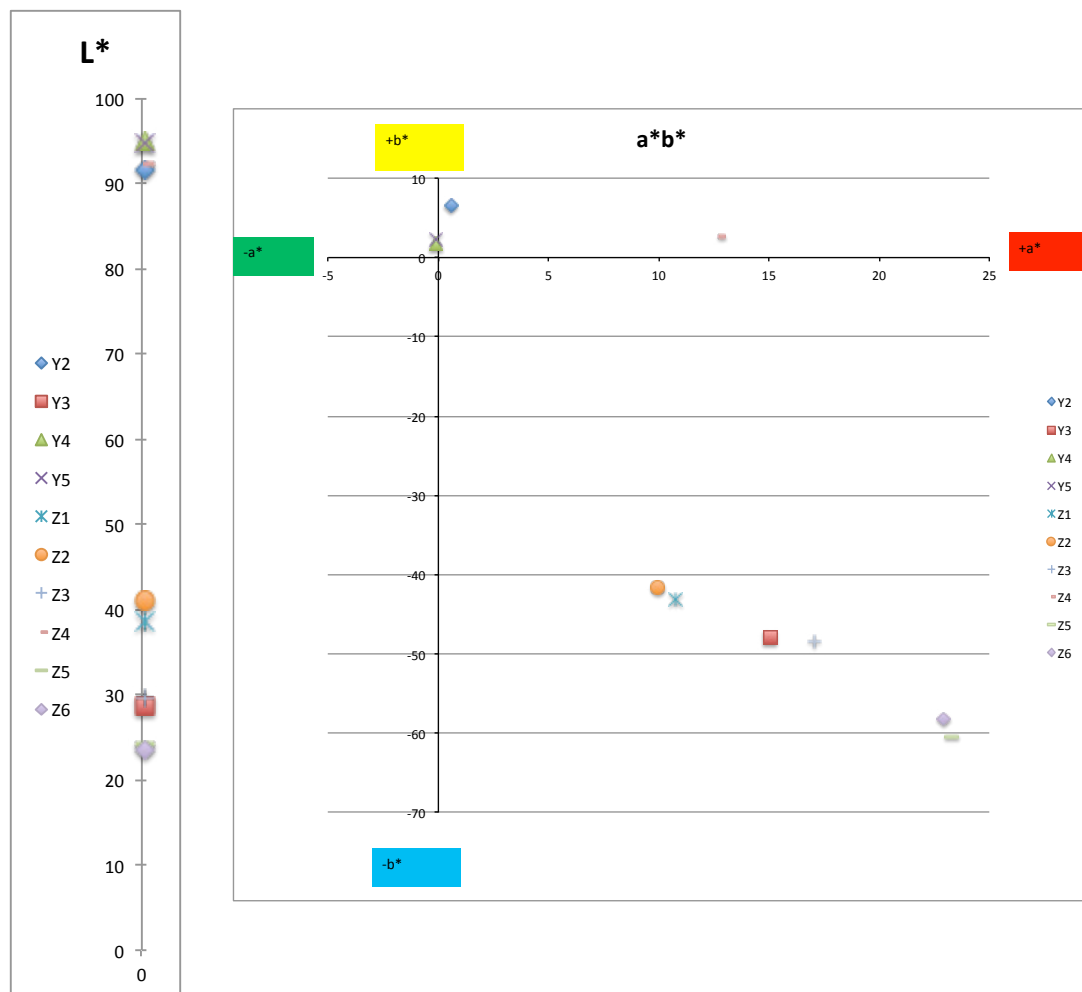


Figura 135: Representación gráfica de los datos colorimétricos L*, a*b* de las probetas de los grupos Y y Z antes de la limpieza.

3.4.6. Test de capacidad de disolución de los disolventes seleccionados.

La segunda generación de probetas realizadas ex profeso para esta investigación han sido sometidas a 27 sistemas de limpieza para evaluar las capacidades de las sustancias escogidas con dicho fin. Los primeros sistemas de limpieza seleccionados se recogen en la tabla 36:

Nombre mezcla	Tipo de sustentante	Disolventes	Proporción
A	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B * -Esencia de limón -Alcohol bencílico	2:1 10% 10%
B	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico	2:1 20% 10%

Nombre mezcla	Tipo de sustentante	Disolventes	Proporción
C	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	20% 20%
D	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 10% 10% 10%
E	Nevek®	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico	10% 20% 10%
F	Nevek®	-Solución B -Esencia de limón -Alcohol bencílico	10% 20% 10%
G	Nevek®	-Acetona -Alcohol bencílico	20% 20%
H	Nevek®	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	10% 10% 10% 10%
I	Velvesil Plus	-Acetona -Alcohol bencílico	30% 10%
J	Velvesil Plus	-Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	20% 10% 10%
K	Velvesil Plus	-Alcohol bencílico -Esencia de limón	10% 30%
L	Velvesil Plus	-Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón -Solución B	10% 10% 10% 10%
M	Vanzan® NF-C	Microemulsión Nanorestore wax®	40%
N	Nevek®		40%
Ñ	Nanorestore gel®		Impregnación
O	Velvesil Plus		40%
P	KSG-350Z		40%
Q	Vanzan® NF-C	Microemulsión w/o esencia de limón (11% w/w Ecosurf-EH6 5% w/w Isopropanol 4% w/w Esencia de limón 70% w/w H ₂ O)	40%
R	Nevek®		40%
S	Nanorestore gel®		Impregnación
T	Velvesil Plus		40%
U	KSG-350Z		40%
V	Vanzan® NF-C	Microemulsión dodecano (0.5 moles/ L de SDS; 1 moles/ L de 1- pentanol; φ 0.08 dodecano)	40%
W	Nevek®		40%
X	Nanorestore gel®		Impregnación
Y	Velvesil Plus		40%
Z	KSG-350Z		40%

Tabla 36: Sistemas de limpieza empleados para la realización de los test. La Solución B* de Richard Wolbers está compuesta por: 0,5% ácido cítrico, 0,5% ácido bórico ajustada a pH8 con NaOH.

Los geles o emulsiones sin tensoactivos con los gelificantes Vanzan® NF-C, Velvesil Plus® y KSG-350Z® han sido aplicados a pincel de cerda suave, de manera que el movimiento mecánico continuo permite abrir “las bolsas” en el caso de el Vanzan®, o promover y facilitar la acción de limpieza en los otros dos. Por el contrario, los geles formados con Nevek® y Nanorestore gel® (p(HEMA)/PVP) han sido depositados en las zonas a tratar durante el tiempo estipulado, presionando ligeramente para conseguir un contacto uniforme entre superficies, sin ejercer ninguna acción mecánica adicional. El único de los citados geles que requiere de un procedimiento metodológico distinto al resto de gelificantes es el Nanorestore gel®. Este se sumerge durante 12- 24h en la solución solvente para que su estructura absorba el disolvente. Actúa como una esponja ya que incorpora en su interior el sistema de limpieza.

Las distintas mezclas descritas en la tabla 36, se han agrupado en 5 categorías para poder realizar los test de una forma ordenada y sistematizada (Tabla 37 y anexo 17).

Nombre Grupo	Sistemas de limpieza	Probetas en las que se ha empleado
Grupo I	A, B, C, D, E, F	E1, E3, F2, E6, F4, F14, E7
Grupo II	G, H, I, J, K, L	F5, E2, F15, E4
Grupo III	M, N, Ñ, O, P	F1, E12, E8, F8
Grupo IV	Q, R, S, T, U	F11, E15, F16, F13
Grupo V	V, W, X, Y, Z	E13, F9, F12, F3

Tabla 37: Clasificación de los distintos sistemas de limpieza en los diferentes grupos.

En la segunda generación de probetas las pruebas de limpieza han sido realizadas en sucesivas etapas de modo que progresivamente ha ido reduciéndose el número de mezclas testadas. En las probetas de 20 x 30 cm la disposición de las pruebas se ha establecido siguiendo un croquis que divide a cada una de las probetas en 6 cuadrantes de 10 x 10 cm. Cada uno de esos cuadrantes se ha numerado con valores del 1 al 6 para poder indicar, en cada uno de los casos, el lugar exacto donde ha sido testada cada una de las mezclas (Figura 136). De esta manera, el sistema testado en el cuadrante 3, de la probeta E2, adquiere la nomenclatura E2.3.⁴⁹¹

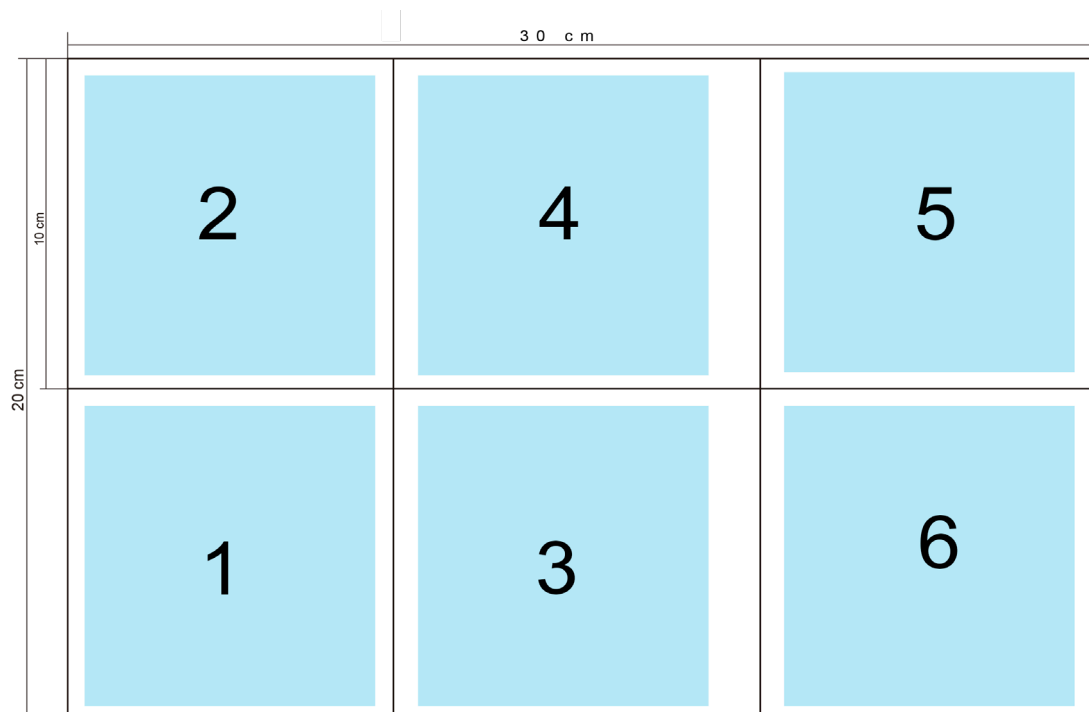


Figura 136: Esquema representativo de las secciones en las que se dividieron las probetas E y F.

491 Los resultados del testado de los distintos agentes de limpieza se recogen en el anexo 17 para su consulta.

Grupo I Probetas: E1, E3, F2, E6, F4, E7 y F14.

- La ciclometicona D5 se ha empleado como agente sellador de la porosidad del estrato pictórico. Al ser la D5 y el alcohol bencílico inmiscibles, el uso de la D5 unos minutos antes de la aplicación del producto de limpieza, impregna la superficie y rellena los poros de la misma, evitando la penetración del gel en dicha estructura porosa. Se intenta garantizar así, la retirada completa de los posibles residuos no volátiles que forman parte de la composición de las mezclas de limpieza.
- Los sistemas con Vanzan® NF-C, al retirar el gel en seco se observa que presentan un aspecto grisáceo. Visualmente parece que retiran parte del material que queda incorporado en el interior del gel.
- En un análisis organoléptico las mezclas del Grupo I parece que retiran material hidrófobo, pero al someter a las probetas a la acción de la radiación ultravioleta, los resultados no son concluyentes puesto que no muestran grandes cambios (Figuras 138 y 139).
- Los sistemas de limpieza que mejores resultados muestran en este grupo son las mezclas A, E y F (Tabla 36). Siendo el sistema F el que parece reducir en mayor medida las capas de cera y parafina.



Figuras 137, 138 y 139: Imágenes de la probeta F14 realizadas con luz visible (izquierda) y luz ultravioleta (centro y derecha). La zona más oscura en las imágenes de UV corresponde a la mezcla F.

Grupo II Probetas: F5, E2, F15, E4.

- El gel I se adhiere bastante al sustrato y hay que insistir demasiado de forma mecánica para su retirada.
- Todas las probetas de este grupo muestran una respuesta significativa a la radiación ultravioleta en la sección 2 con el sistema de limpieza H. Pero en lugar de resultar en un tono más oscuro, que confirmaría la retirada del estrato, reflejan un color más claro. Ya con luz visible, esas áreas aparecen pasmadas, más blanquecinas que el resto. Lo que indicaría una alteración y posible retirada parcial del estrato hidrofóbico pero no su eliminación completa.
- En F5.3 (cera) que corresponde al sistema I, es la sección que mayor oscuridad muestra con radiación ultravioleta. En esta probeta sería la mezcla que mayor cantidad de cera retira.
- Los sistemas I, J, K y L (Tabla 36) reducen drásticamente la capa de cera en algunas de las probetas, mientras que los sistemas G y H se traducen en una retirada ligera de la capa cerosa. La mezcla J es la que presenta mayor oscuridad en el ultravioleta, pero han generado un resultado más uniforme las mezclas K y L.

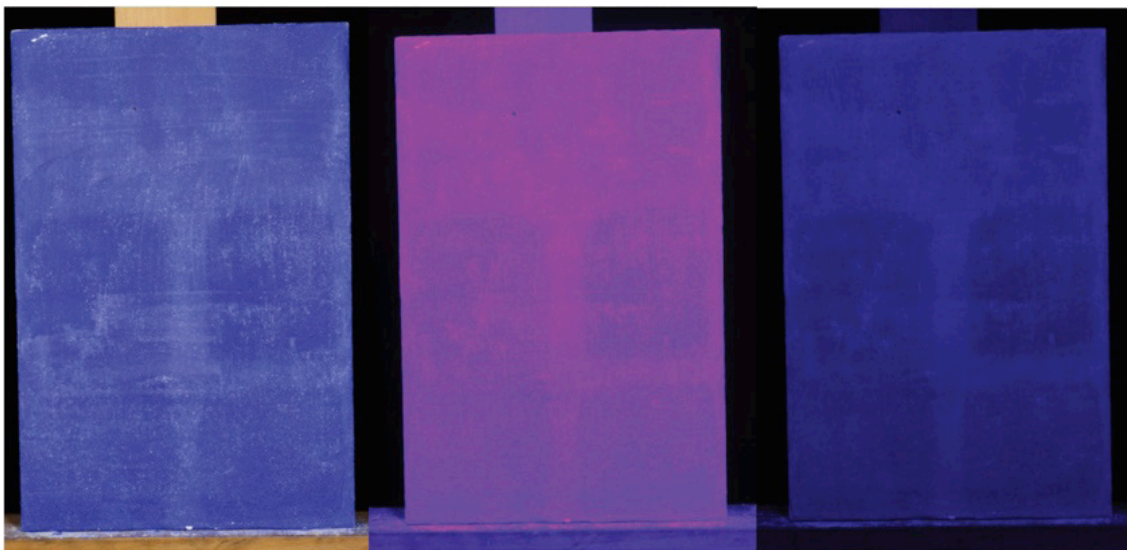


Figura 140, 141 y 142: Imágenes de la probeta E2 realizadas con luz visible (izquierda) y luz ultravioleta (centro y derecha).

Grupo III Probetas: F1, E12, E8, F8

- Este grupo de probetas no ofrece resultados satisfactorios ni a nivel visible ni al observar las probetas con luz ultravioleta. Todas las probetas muestran un ligero oscurecimiento en la sección 5 que corresponde con la mezcla P. Solo la probeta E12, da una respuesta para la mezcla O.

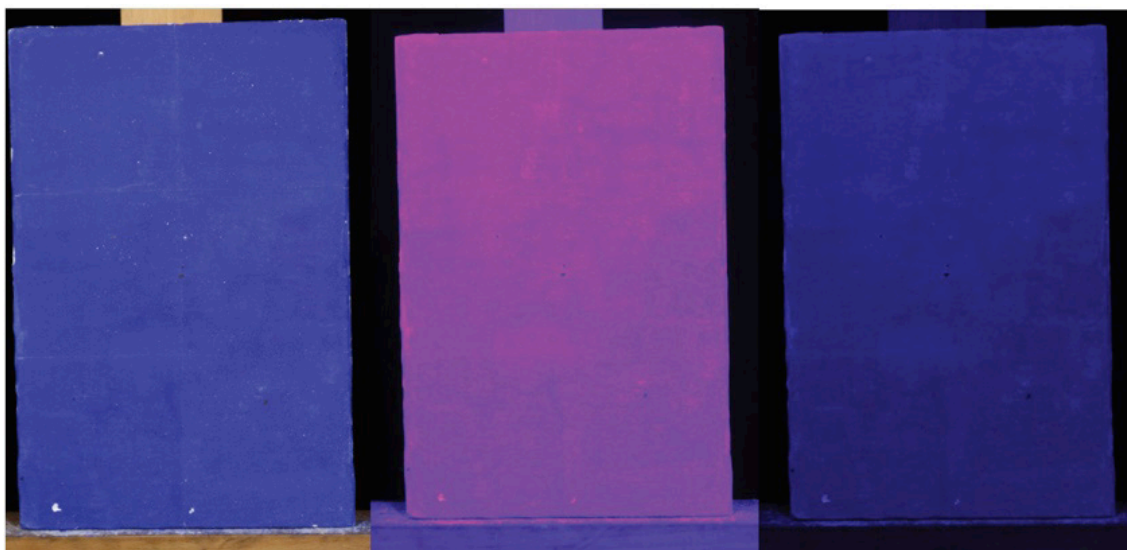


Figura 143, 144 y 145: Imágenes de la probeta F8 realizadas con luz visible (izquierda) y luz ultravioleta (centro y derecha).

Grupo IV Probetas: F11, E15, F16, F13

- En este grupo de probetas, la mezcla que aparece resaltada con luz ultravioleta en todas ellas es el sistema T. Las mezclas S y U también han retirado parcialmente el estrato hidrofóbico. Por otro lado, la mezcla Q es efectiva en alguna de las probetas.

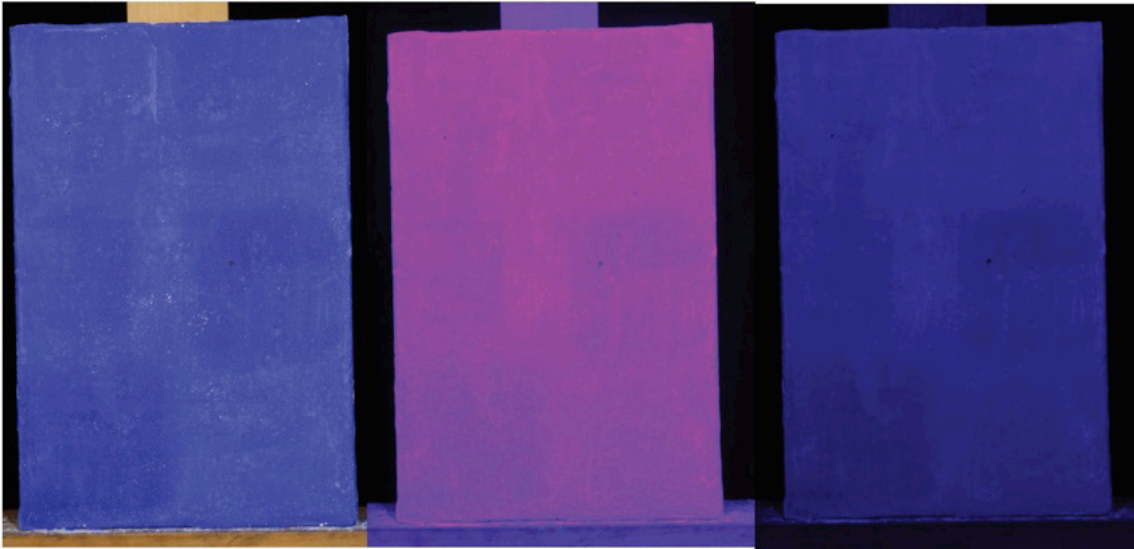


Figura 146, 147 y 148: Imágenes de la probeta F11 realizadas con luz visible (izquierda) y luz ultravioleta (centro y derecha).

Grupo V Probetas: E13, F9, F12, F3

Indicaciones y resultados:

- Los sistemas que retiran de forma parcial la capa de cera son las mezclas W, X, Y y Z (Tabla 36). El sistema Z es el que muestra una mayor acción de retirada de la capa de parafina. Sin embargo, en la probeta F3 no se aprecia ni con luz visible ni con radiación UV, ninguna acción de los sistemas sobre la capa de parafina.

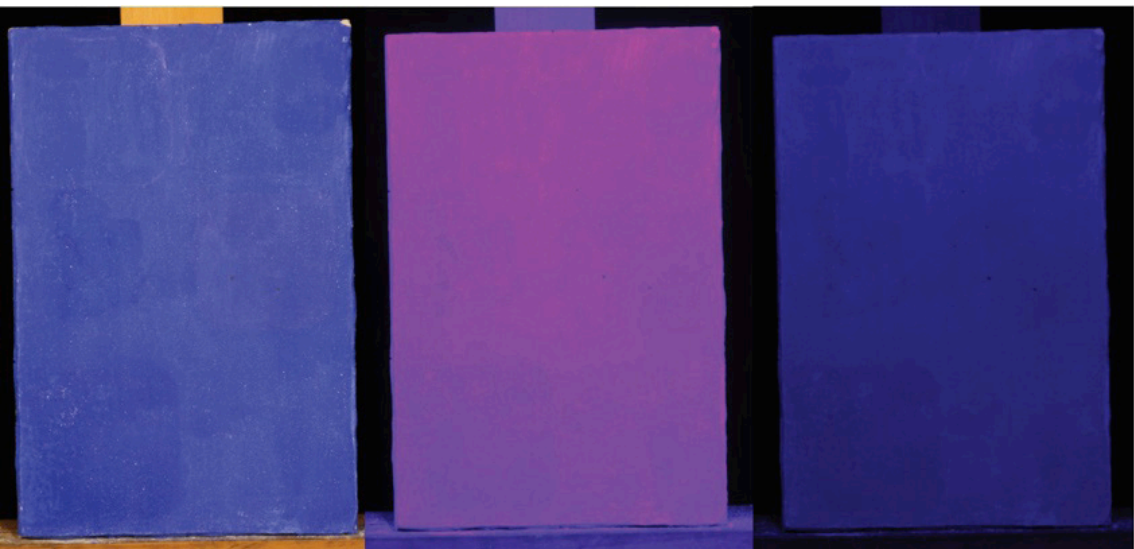


Figura 149, 150 y 151: Imágenes de la probeta F12 realizadas con luz visible (izquierda) y luz ultravioleta (centro y derecha).

El análisis organoléptico de las probetas E y F con luz visible tras las pruebas de limpieza refleja que en las probetas de parafina las mezclas del grupo II y III parece que funcionan mejor. Mientras que en las probetas de cera las mezclas del grupo I y II serían más eficaces, a pesar que las del grupo III también parece que eliminan estrato ceroso.

Los geles que incorporan en su composición esencia de limón presentan un tono amarillento en un inicio, debido a la presencia de este componente. El Velvesil Plus sin impregnación previa de la superficie con agua o D5, se adhiere bastante a ella. De modo que se precisan diversos aclarados para retirar los posibles residuos. En consecuencia, es recomendable sellar los poros

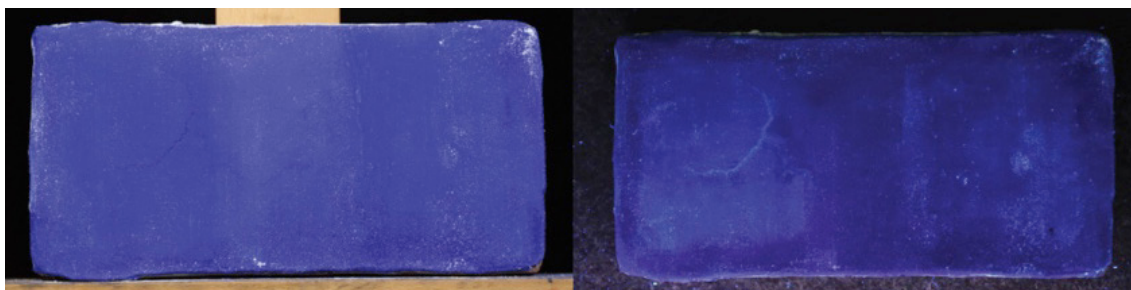
del estrato antes de emplear este tipo de mezclas.

Los geles siliconados, Velvesil Plus y KSG-350Z, son idénticos en aspecto y manejo. A nivel práctico no hay diferencias en el uso de uno u otro. Aunque con luz ultravioleta parece que los geles compuestos por el gelificante KSG-350Z son más efectivos retirando las capas hidrofóbicas que los formulados con Velvesil Plus, pero se trata de una observación óptica, por lo que no se puede afirmar este hecho de manera definitiva.

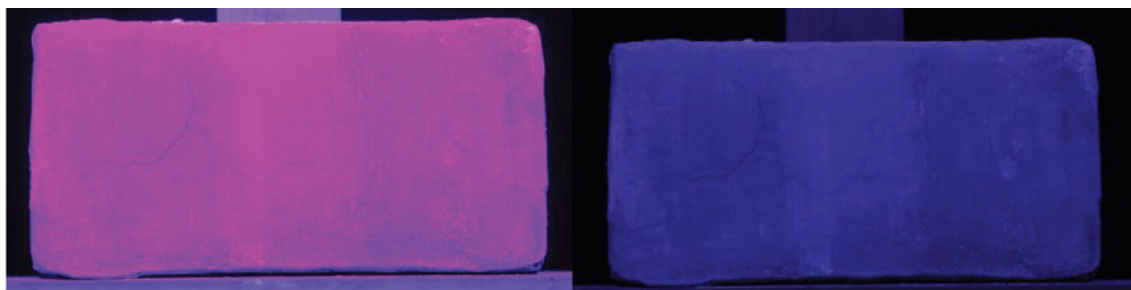
La iluminación de las probetas con luz ultravioleta ha revelado resultados significativos. En el Grupo I los sistemas de limpieza que mayor respuesta ofrecen son en orden de mayor a menor intensidad, D, A, F y E (Tabla 36). En este estudio se han empleado dos lámparas ultravioletas diferentes, una lámpara de tubos fluorescentes y otra de bombillas LED. La respuesta frente a estas dos fuentes es diversa. Con los tubos fluorescentes el sistema que mayor respuesta al ultravioleta presenta sería la mezcla D, mientras que con las bombillas LED el que da un mejor resultado frente al UV es el sistema F. Este hecho demuestra que es muy importante tener en cuenta la elección de los sistemas de iluminación, pero que además, su respuesta no debe tomarse como único referente.

En el Grupo II, las mezclas H y K, y en menor proporción, los sistemas L y J mostraron respuesta a la radicación ultravioleta. El resto de mezclas no provocaron ningún tipo de respuesta visible a la radiación UV. A pesar de que es la mezcla H la que mayor respuesta frente al ultravioleta presenta, esta fluorescencia no indica una retirada de la capa hidrofóbica. La fluorescencia es más clara. Como ya se ha indicado en las pruebas realizadas en el museo Winterthur, se ha comprobado que la respuesta que debe ofrecer el ultravioleta indicando que se ha retirado parte o la totalidad del material, debe ser de un tono azul oscuro casi negro. Por lo que siguiendo esta hipótesis, los sistemas que actúan retirando la capa hidrofóbica serían aquellos que responden en el UV con un tono azul oscuro.

Las trece probetas de los grupos G y H sirvieron para volver a probar las distintas mezclas que mostraron cierta eficacia de limpieza y/o provocaron alguna respuesta significativa al UV en las probetas azules de los grupos E y F. En estas probetas los sistemas que producen mejor respuesta son los sistemas K, L, N, R, T e Y (Tabla 36).



Figuras 152 y 153: Izquierda luz blanca, derecha con luz ultravioleta de tubo fluorescente.



Figuras 154 y 155: Imágenes obtenidas con luz LED ultravioleta.

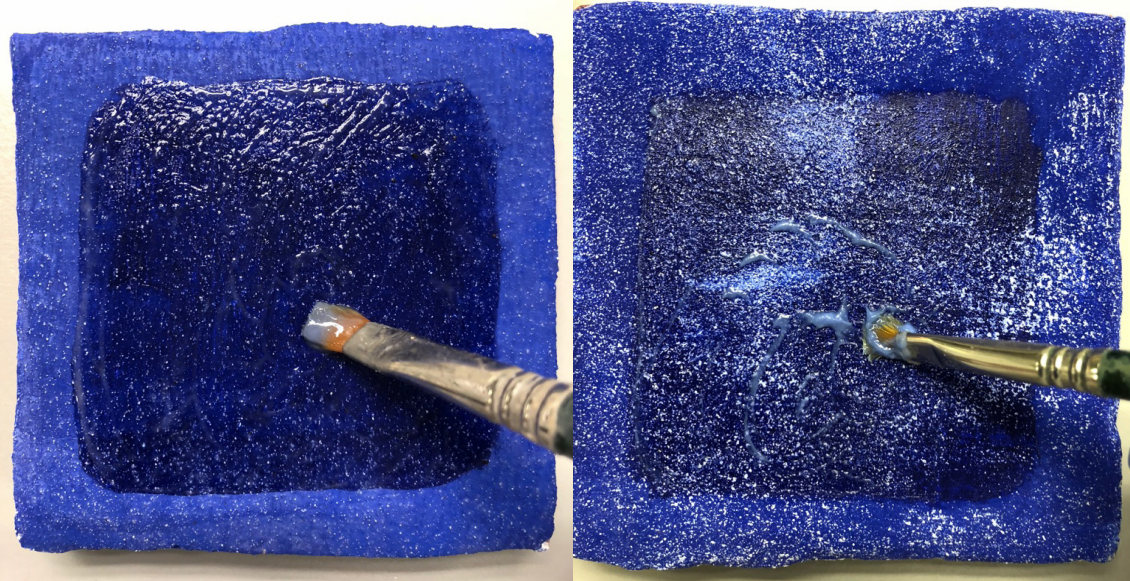
Atendiendo a los resultados obtenidos en las distintas pruebas realizadas, se diseñaron nuevas mezclas variando los materiales o las proporciones de los sistemas ya empleados. También fueron testados los agentes de limpieza que mejores resultados ofrecían. Las mezclas elegidas son la A, C y D (Tabla 36). De ellas se parte para la obtención de los 17 nuevos sistemas que se

especifican a continuación:⁴⁹²

Nombre mezcla	Tipo de sustentante	Disolventes	Proporción
A	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B* -Esencia de limón -Alcohol bencílico	2:1 10% 10%
A'	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Esencia de limón -Alcohol bencílico	2:1 20% 20%
A''	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Esencia de limón -Alcohol bencílico	2:1 30% 10%
C	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	20% 20%
C'	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	30% 10%
C''	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	25% 15%
C'''	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	35% 5%
1C	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	10% 30%
2C	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	5% 35%
D	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 10% 10% 10%
D'	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 20% 10% 10%
D''	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 30% 5% 5%
1Q	Vanzan® NF-C al 2%	Microemulsión w/o esencia de limón - Ecosurf-EH6 - Isopropanol - Esencia de limón - H ₂ O	(2:1) 11% 5% 4% 70%
1A	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Esencia de limón -Alcohol bencílico	2:1 15% 15%
2D	Vanzan® NF-C al 5% en Solución B	-Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	10% 10% 10%
3D	Vanzan® NF-C al 5% en Solución B	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 10% 10% 10%
4D	Vanzan® NF-C al 2% en Solución B	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 10% 10% 10%

Tabla 38: Formulaciones de los nuevos sistemas de limpieza diseñados a partir de las mezclas A, C, D y Q. La Solución B* de Richard Wolbers está compuesta por: 0,5% ácido cítrico, 0,5% ácido bórico ajustada a pH8 con NaOH.

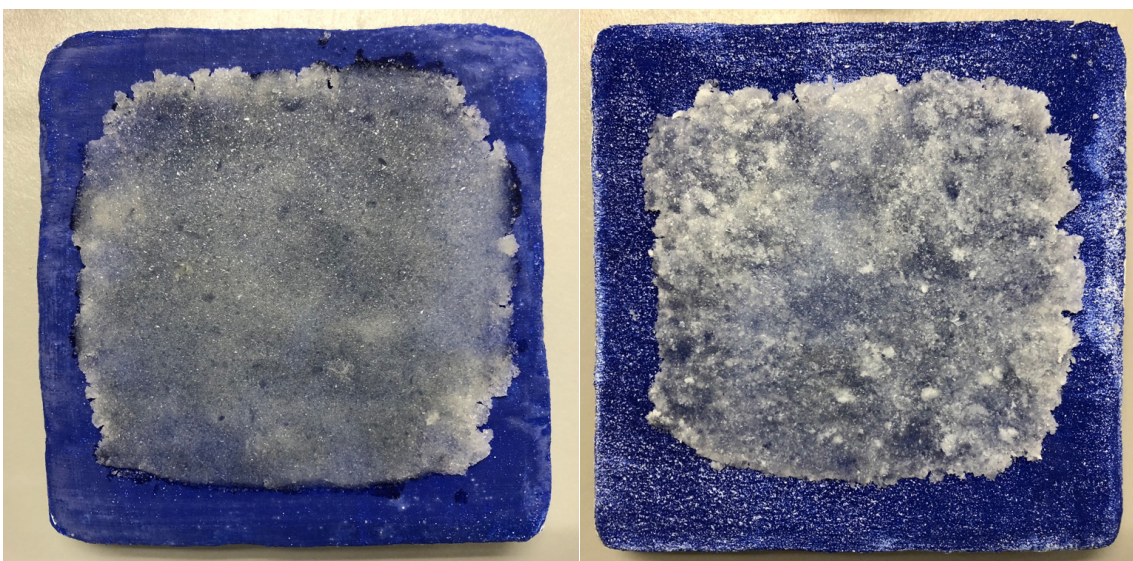
492 Los resultados del testado se recogen en una tabla en el anexo 17.



Figuras 156 y 157: Probeta Y3 sistema de limpieza D (izquierda) y Probeta Z4 mezcla L (derecha)

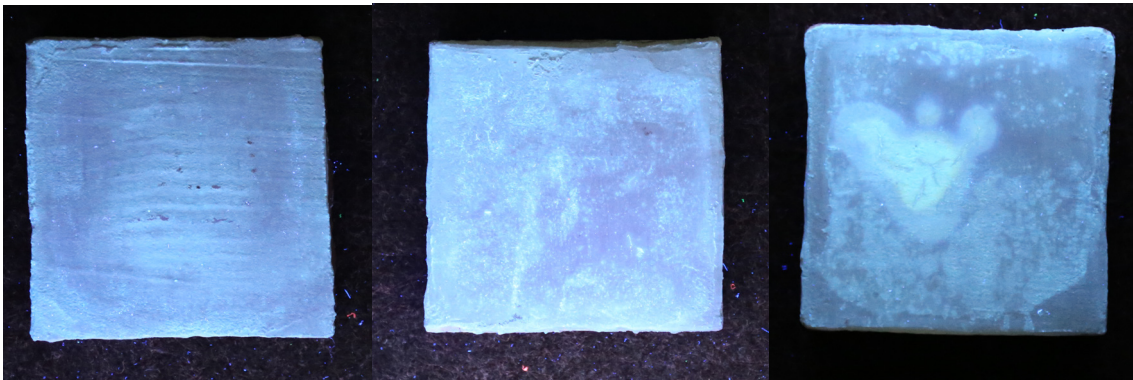


Figuras 158 y 159: Probeta Y5 sistema 1Q (izquierda) y probeta X1 mezcla N (derecha)

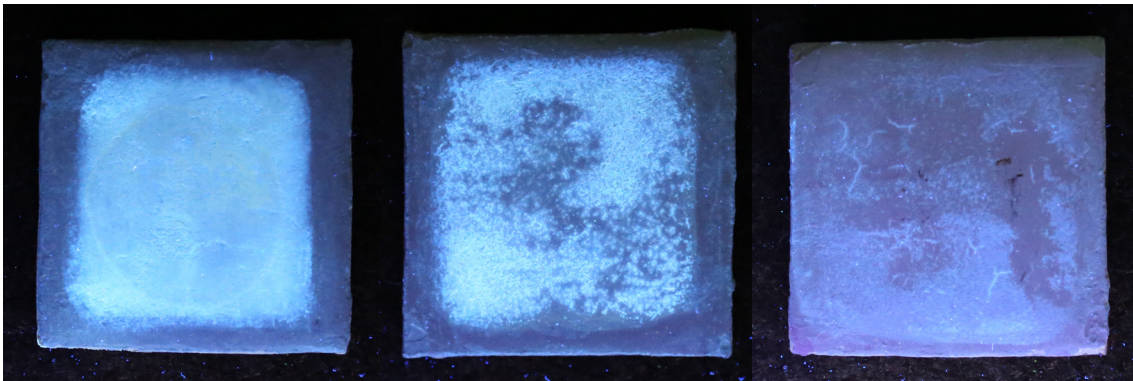


Figuras 160 y 161: Probeta Y2 sistema F (izquierda) y probeta X3 mezcla W (derecha)

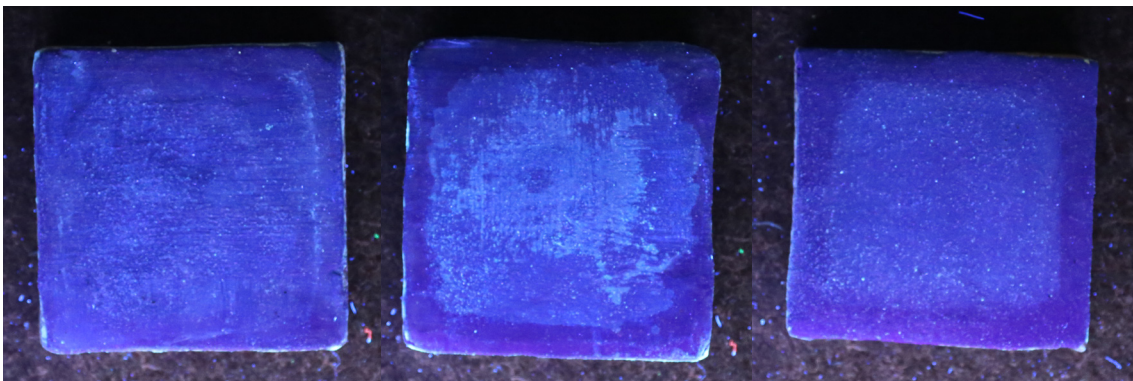
El testado de estos sistemas de limpieza en las probetas de tamaño 11 x 11 cm reporta resultados positivos con varias de las mezclas empleadas. Las probetas sin pigmentar (grupo X) ofrecen una respuesta al ultravioleta algo más clara que las probetas pigmentadas. Pero en todas ellas se observa una retirada parcial de los estratos hidrofóbicos aunque sea de modo heterogéneo. La respuesta de estas probetas a la radiación ultravioleta ha sido significativamente distinta al resto de probetas ya comentadas. El tipo de fuente de iluminación en este caso ha sido crucial para poder observar los resultados. Las probetas sin pigmentación al ser expuestas a la radiación ultravioleta con bombillas LED no ofrecían ninguna respuesta visible, sin embargo, expuestas a la radiación ultravioleta de la lámpara fluorescente, todas ellas revelaban una fluorescencia clara delimitada por la zona de acción de los sistemas de limpieza. Lo que demuestra una interacción entre los sustratos cerosos y los agentes de limpieza. En la mayor parte de las probetas se observa una reducción de los estratos hidrofóbicos. Por otro lado, las probetas pigmentadas con color azul, frente a la radiación de la lámpara de UV fluorescente daban una lectura de un tono más claro donde el sistema de limpieza había estado en contacto. Y sin embargo, con las lámparas LED, la respuesta que muestran es de un oscurecimiento de la zona tratada.



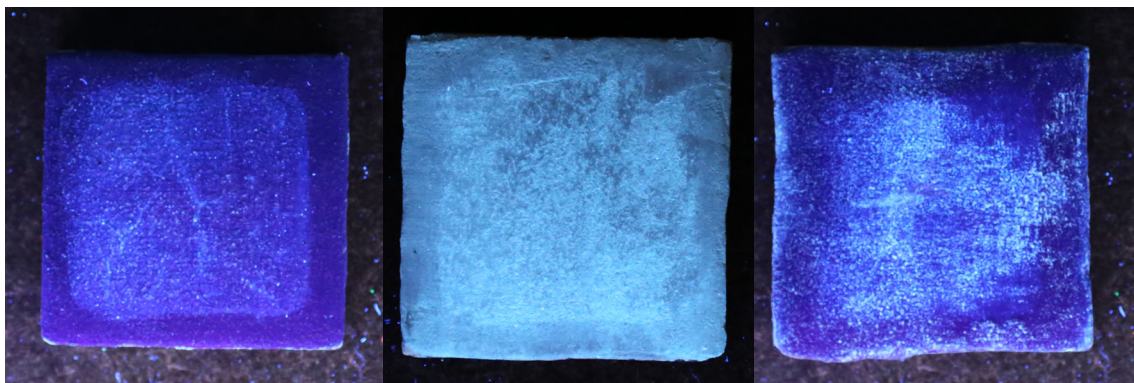
Figuras 162, 163 y 164: Luz ultravioleta, lámpara fluorescente. Probetas X1, X2 y X4



Figuras 165, 166 y 167: Luz ultravioleta, lámpara fluorescente. Probetas W4, X6 y X7

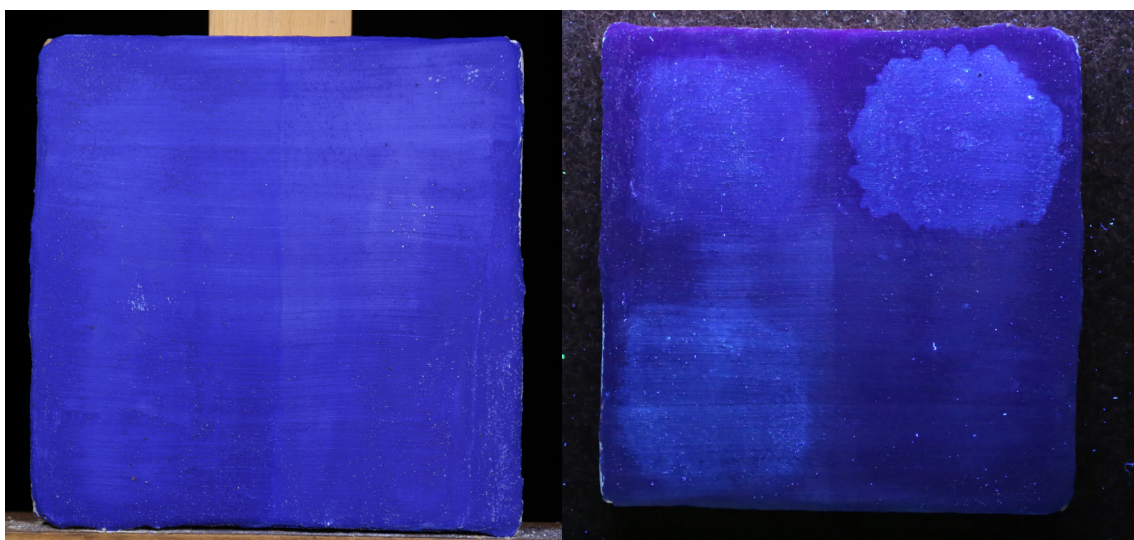


Figuras 168, 169 y 170: Luz ultravioleta, lámpara fluorescente. Probetas Y1, Y2 y Y3

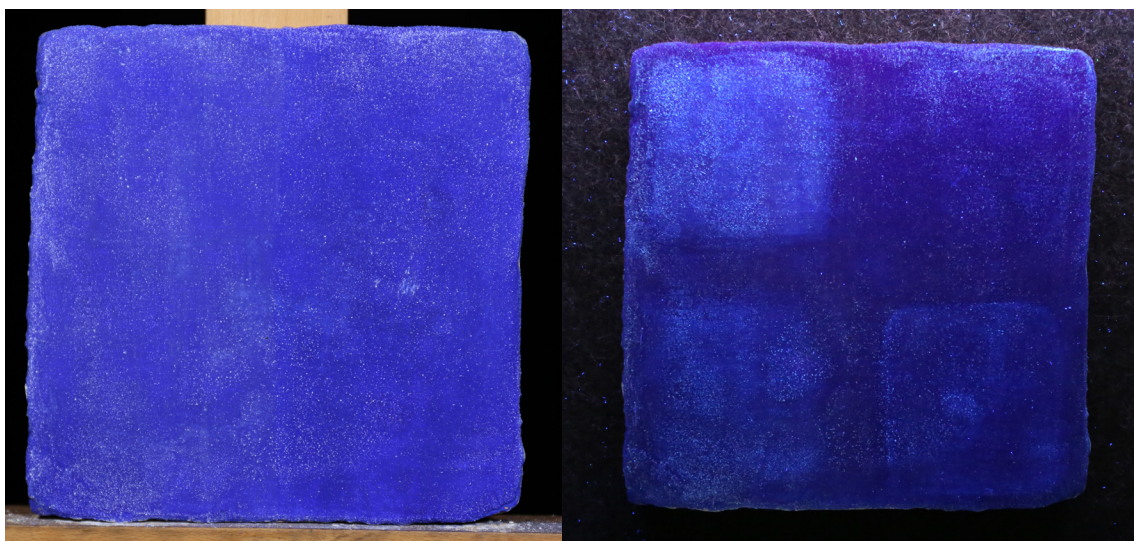


Figuras 171, 172 y 173: Luz ultravioleta, lámpara fluorescente. Probetas Y4, W3 y Z4.

En las probetas I1 e I2 se probaron los sistemas de limpieza 1A, 4D, 1Q, D, F, H y W (Tabla 36 y 38). Todos ellos dan mayor o menor respuesta al ser observados con radiación UV. Pero solo la mezcla 4D responde con un tono más oscuro en el ultravioleta de la muestra I2.2 (Figura 177).



Figuras 174 y 175: Fotografía con luz normal (izquierda) y con luz ultravioleta (derecha) de la probeta I1.



Figuras 176 y 177: Fotografía con luz normal (izquierda) y con luz ultravioleta (derecha) de la probeta I2.

Llegados a este punto, y tras el testado de las 44 mezclas anteriormente descritas, se seleccionaron cuatro sistemas de limpieza por su clara eficacia en la eliminación de los estratos de cera y parafina. Entre esos cuatro agentes de limpieza se encuentran tres emulsiones sin tensoactivos con dos gelificantes distintos, Nevek® y Vanzan® NF-C, y una microemulsión *green* diseñada en esta investigación. Se trata de las mezclas F, 1A, 4D, y R, cuya composición se detalla a continuación:

Nombre mezcla	Tipo de sustentante	Disolventes	Proporción
F	Nevek®	-Solución B* -Esencia de limón -Alcohol bencílico	10% 20% 10%
R	Nevek®	Microemulsión w/o esencia de limón (11% w/w Ecosurf-EH6; 5% w/w Isopropanol; 4% w/w Esencia de limón; 70% w/w H ₂ O)	40%
1A	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Esencia de limón -Alcohol bencílico	2:1 15% 15%
4D	Vanzan® NF-C al 2% en Solución B	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 10% 10% 10%

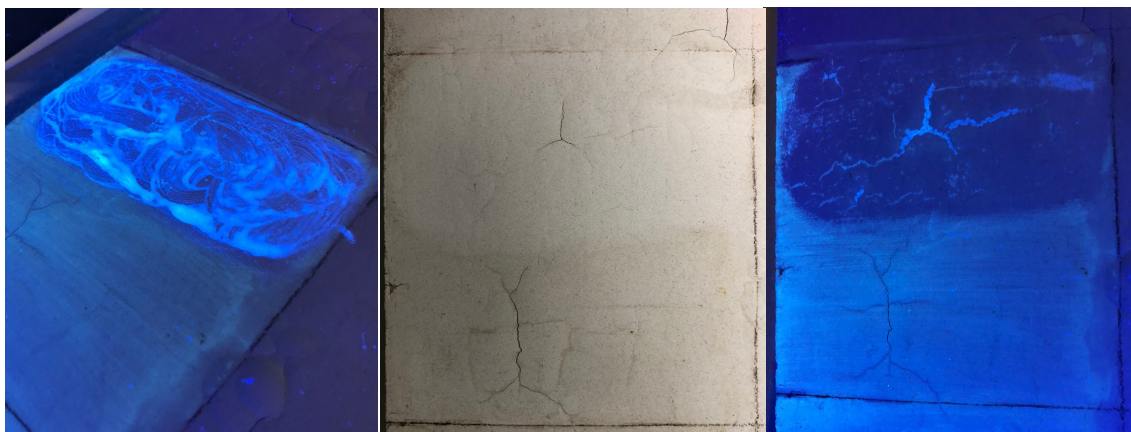
Tabla 39: Composición de los sistemas de limpieza seleccionados F, 1A, 4D, y R. La Solución B* de Richard Wolbers está compuesta por: 0,5% ácido cítrico, 0,5% ácido bórico ajustada a pH8 con NaOH.

Los sistemas de limpieza seleccionados (Tabla 39), se probaron en dos probetas blancas que al observarlas con radiación ultravioleta, mostraban de una manera clara y visual la capa cerosa (Figura 178). Este hecho permite observar con mayor rigor la acción de limpieza de los cuatro agentes seleccionados. Destacar que este suceso no ocurre con las capas parafina. En la imagen (Figura 178) se puede observar claramente este hecho, el área que fluoresce corresponde con la capa de cera, mientras que la parafina, no muestran respuesta visible alguna.

En primer lugar, se aplicó ciclometicona D5 sobre la superficie para sellar los poros y evitar así, la penetración de las distintas mezclas en el sistema poroso del mortero y/o el posible redepósito de la cera disuelta.

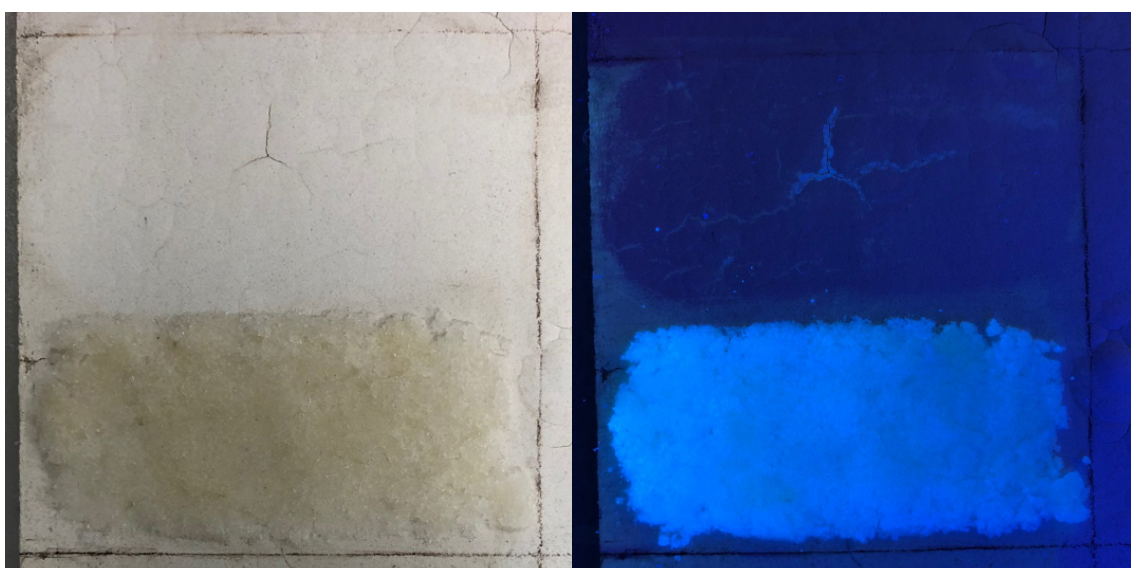


Figuras 178 y 179: La imagen de la izquierda corresponde con la fluorescencia que transmite visualmente la cera antes de cualquier tratamiento de limpieza. Se observan las pinceladas de aplicación del estrato. En la imagen de la derecha se puede ver el proceso de acción del sistema 4D con luz visible.

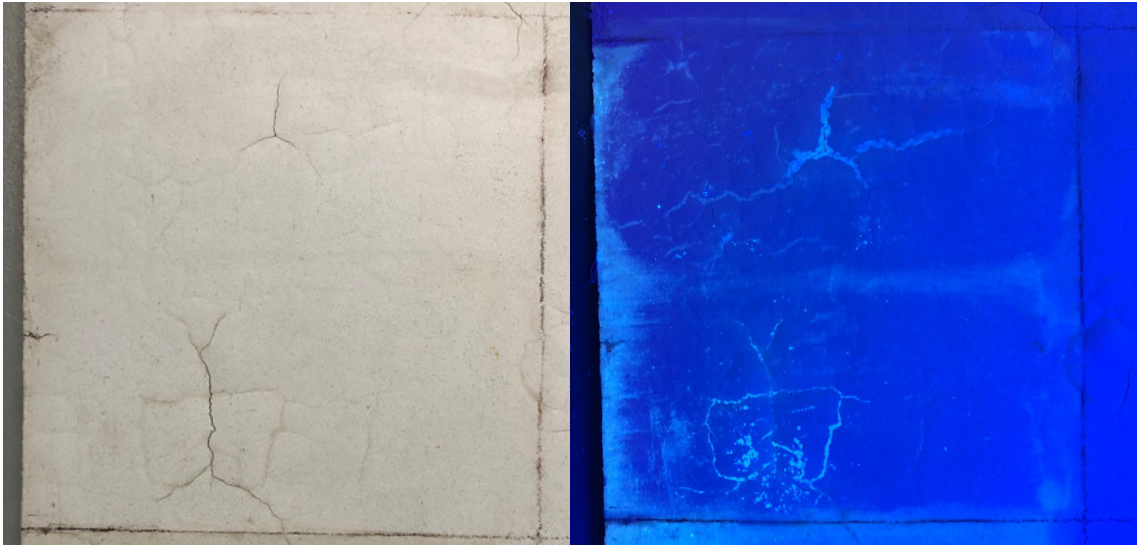


Figuras 180, 181 y 182: La imagen de la izquierda corresponde con la fluorescencia que transmite visualmente la cera y el agente de limpieza 4D aplicado. El sistema en su respuesta al UV, aparece de un color blanco intenso. La imagen central corresponde con el resultado de la acción de la mezcla tras 10 minutos de aplicación. La imagen de la derecha muestra la fluorescencia de la misma zona después de la limpieza con el sistema 4D.

En las fotografías (Figuras 180, 181 y 182) puede observarse claramente la acción de retirada del estrato ceroso por parte del sistema 4D. En la imagen con luz normal tras la limpieza (Figura 181) se ve la zona limpia con respecto a la parte inferior que aún contiene la capa de cera de abejas. El agente de limpieza 4D resulta altamente eficaz. El tiempo de actuación de los distintos sistemas se encuentra claramente condicionado por el grosor de la capa de cera. Para estratos hidrofóbicos de grosores considerables es necesario establecer un tiempo mayor de acción. La metodología de limpieza para este sistema es la misma explicada con anterioridad para las mezclas que contienen Vanzan® NF-C. La emulsión se aplica a pincel y se trabaja sobre la superficie. Cada vez que aparece saturada, se retira y se vuelve a depositar emulsión. Por lo que continuamente, durante el tiempo de acción establecido, se aplica nuevo producto sobre la superficie. Sin embargo, los sistemas embebidos en el gel Nevek® se aplican directamente sobre la superficie a tratar permaneciendo en contacto continuo con ella durante todo el tiempo de acción de limpieza establecido (Figuras 183 y 184). El agente de limpieza F (Figuras de la 183-186) también resulta muy eficiente en la eliminación de los estratos de cera. El resultado es muy similar y próximo al que ofrece el sistema 4D (Figura 185 y 186). La ventaja de esta mezcla es que no precisa de un continuo trabajo mecánico con pincel como la mezcla 4D. La desventaja por otro lado, se debe también a este factor, puesto que al tratarse de un gel en estado granular, es algo más complicado de aplicar, sobre todo en superficies verticales.



Figuras 183 y 184: Fotografía con luz natural (izquierda) y luz ultravioleta (derecha) del sistema F durante el tiempo de aplicación de la mezcla.

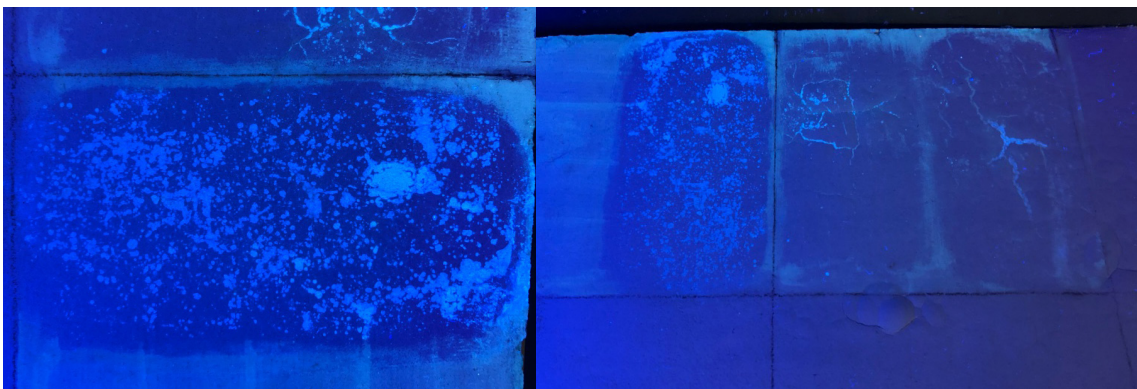


Figuras 185 y 186: Fotografía con luz natural (izquierda) y luz ultravioleta (derecha) de la acción de limpieza del sistema F.

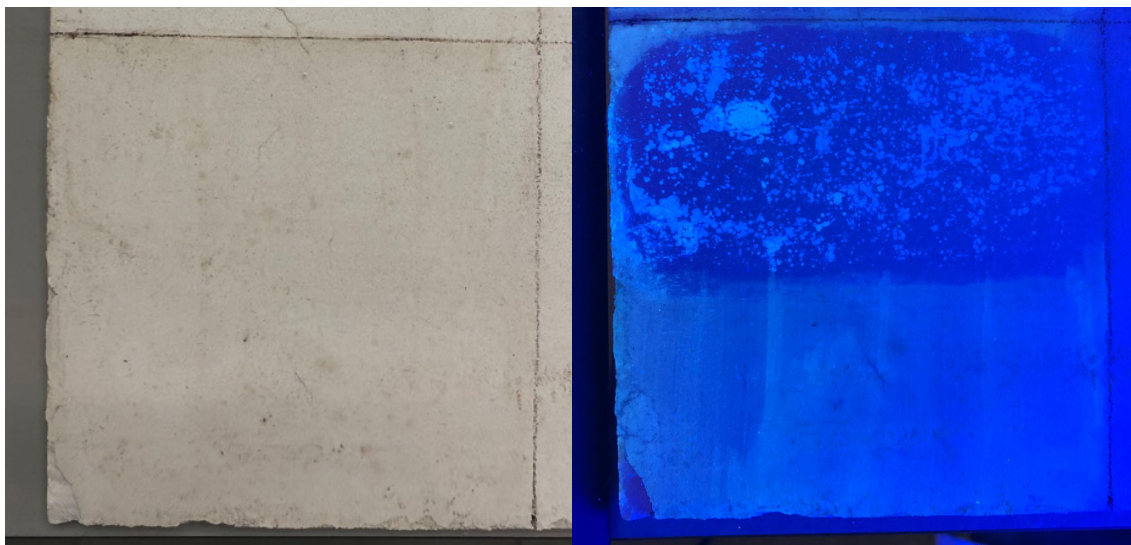
El sistema 1A resulta efectivo en la retirada de la capa de cera pero visualmente no consigue eliminar al mismo nivel que las muestras 4D o F (Figura 190). En las fotografías realizadas con radiación ultravioleta (Figuras 186- 190) se observan restos de cera que permanecen en la superficie tras la acción de limpieza (Figura 189).



Figuras 187 y 188: Fotografía con luz natural (izquierda) y luz ultravioleta (derecha) del sistema 1A.

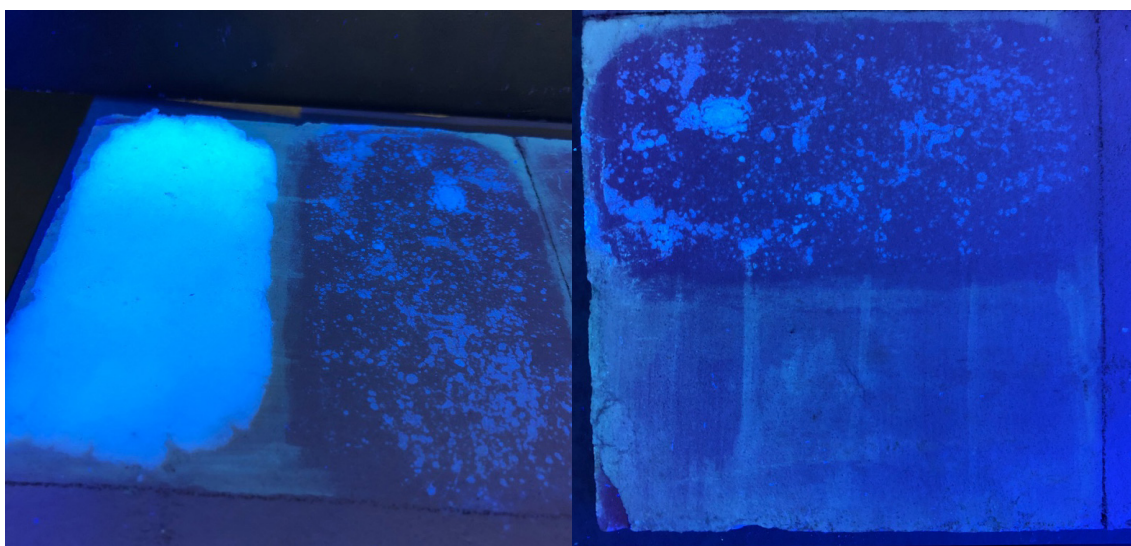


Figuras 189 y 190: Fotografías realizadas con luz ultravioleta del sistema 1A (izquierda) y de la misma mezcla comparada con los sistemas 4D y F (derecha).



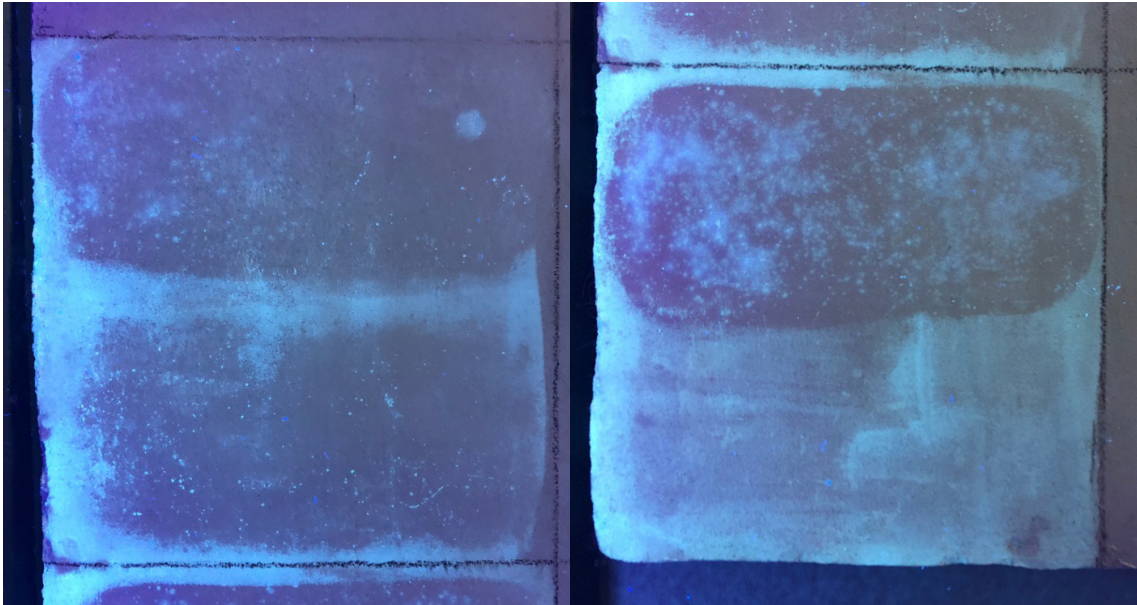
Figuras 191 y 192: Fotografía con luz natural (izquierda) y luz ultravioleta (derecha) del sistema antes de aplicar en la parte inferior el sistema R.

El sistema R resulta efectivo en la reducción del estrato de cera de abejas pero no ofrece un resultado tan satisfactorio como los sistemas anteriores. En las fotografías con ultravioleta del antes y el después se observa que hay una reducción de la capa, aunque esta es más significativa donde el estrato de cera presentaba un espesor más reducido (Figura 194). Tras la limpieza se pueden ver las pinceladas de forma más marcada.



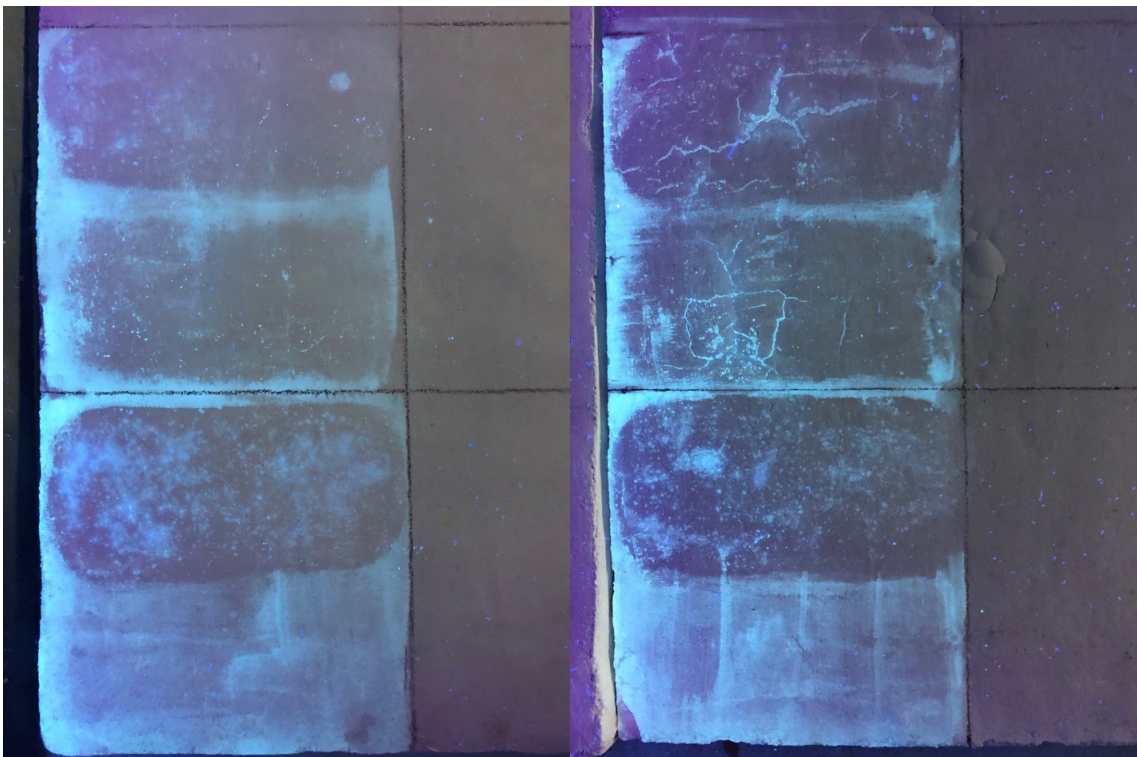
Figuras 193 y 194: Fotografías realizadas con luz ultravioleta del sistema R (izquierda) y del resultado final tras la limpieza con dicho sistema (derecha).

Los mismos agentes de limpieza empleados en la otra probeta dan resultados muy similares. Las mezclas 4D y F son las que mejor acción de limpieza del estrato ceroso presentan. Siendo por el contrario, el sistema R el que peores resultados ofrece en ambas (Figuras 195-198). Como se explicará más adelante en el punto 3.4.9, estas probetas han sido caracterizadas químicamente mediante espectroscopia FTIR para evaluar de forma analítica los resultados.



Figuras 195 y 196: Fotografías realizadas con luz ultravioleta de los sistemas 4D y F (arriba y abajo respectivamente en la imagen izquierda) y 1A y R(arriba y abajo respectivamente en la imagen derecha) después de las pruebas de limpieza.

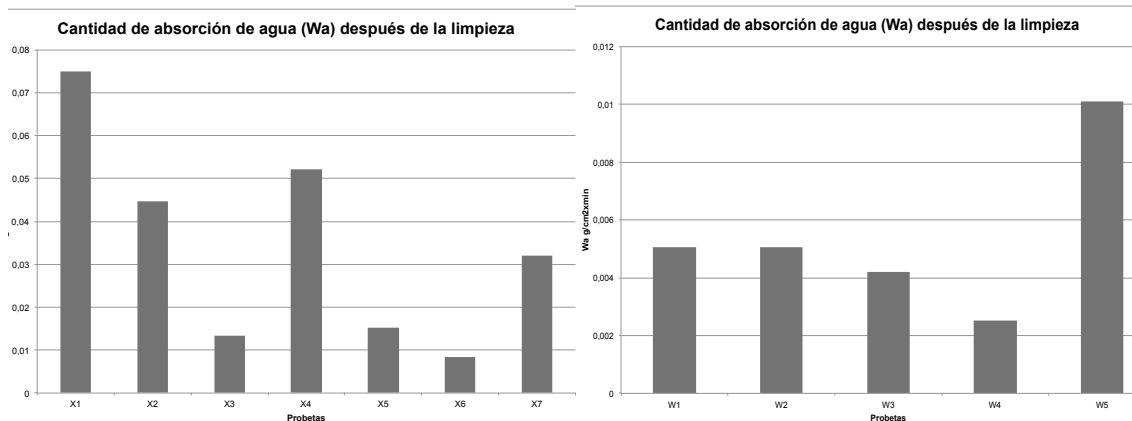
En las fotografías que siguen se observa que la fluorescencia de las zonas tratadas se ha reducido tras la evaporación de los disolventes (Figuras 197 y 198). Se puede ver una diferencia clara entre los sistemas 4D, F y 1A, con respecto al R, que solo reduce sutilmente la capa de cera. En el área donde se aplicó la mezcla 1A, se aprecia una reducción en la fluorescencia con respecto a las fotografías realizadas justo después de retirar el sistema. En la imagen (Figura 198) se observa una eliminación más uniforme de la capa de cera, pero esto puede ser debido a la regularidad del estrato del mortero con respecto a la otra probeta, que presenta una superficie más porosa e irregular.



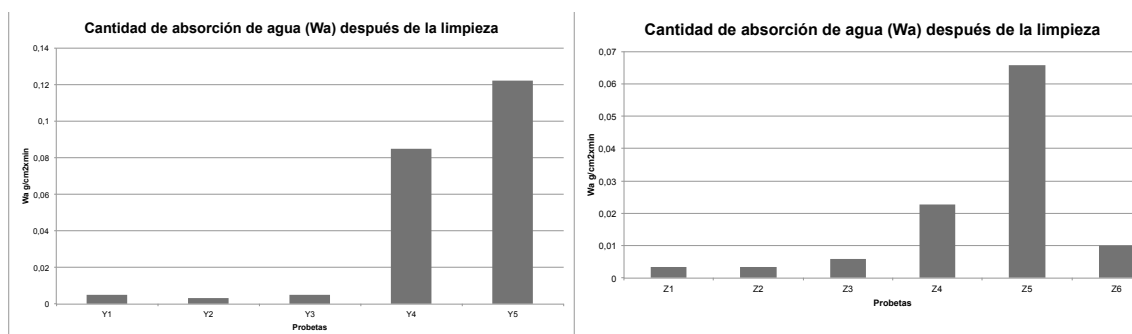
Figuras 197 y 198: Fotografía realizadas con luz ultravioleta de ambas probetas para poder comparar visualmente los resultados tras la evaporación de los disolventes.

3.4.7. Ensayo absorción de las superficies después de las pruebas de limpieza.

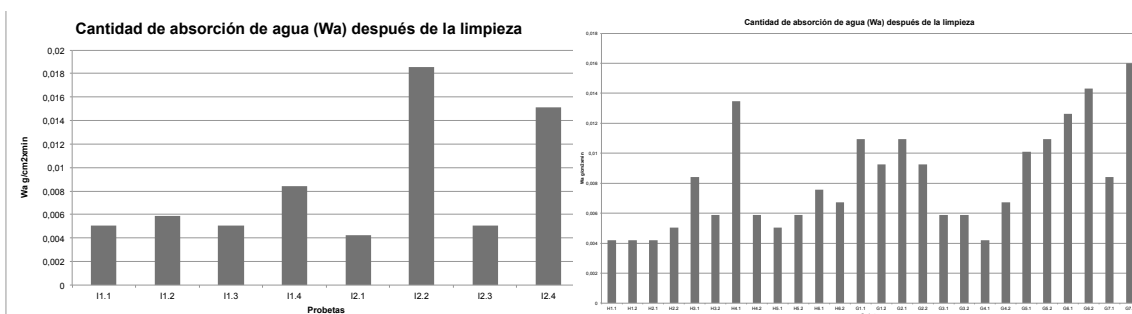
Esta prueba se ha realizado siguiendo la metodología descrita anteriormente. Los datos obtenidos del ensayo de absorción después de realizar las pruebas de limpieza, han sido volcados en tablas que permiten su tratamiento posterior (Anexo 18). Como conclusiones obtenidas tras realizar la prueba cabe señalar que los valores de absorción de agua (W_a), en general, resultan por debajo de $0,2 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}$.



Figuras 199 y 200: Izquierda representación gráfica de la W_a del grupo de probetas X (color blanco y una fase). Derecha representación gráfica de la W_a del grupo de probetas W (color blanco y dos fases).



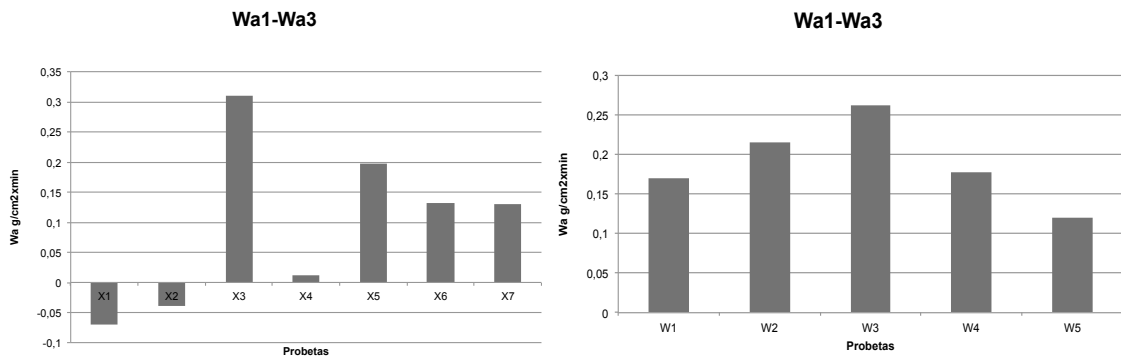
Figuras 201 y 202: Izquierda representación gráfica de la W_a del grupo de probetas Y (color blanco y una fase). Derecha representación gráfica de la W_a del grupo de probetas Z (color blanco y dos fases).



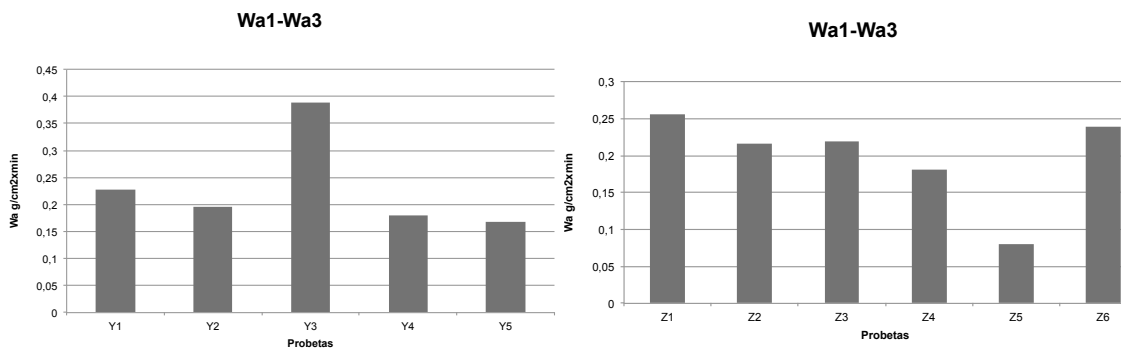
Figuras 203 y 204: Izquierda representación gráfica de la W_a del grupo de probetas I1 e I2. Derecha representación gráfica de la W_a del grupo de probetas G y H.

En los gráficos aportados (Figuras 199-210), se comparan los valores de absorción de agua (W_a) que corresponden por una parte, con los datos de antes de la aplicación de la capa de protectivo, y por la otra, con las mediciones realizadas después de las pruebas de limpieza. Aparecen representados los valores diferenciales de ambos grupos, de manera que obtenemos la diferencia de absorción de agua entre ambos momentos. Las probetas que presentan unos valores negativos indican que la absorción tras la limpieza resultó mayor que la absorción inicial. Esto podría indicar un deterioro en la probeta causado por el agente de limpieza o que las condiciones físicas del mortero han cambiado en el tiempo transcurrido entre una y otra prueba (los morteros

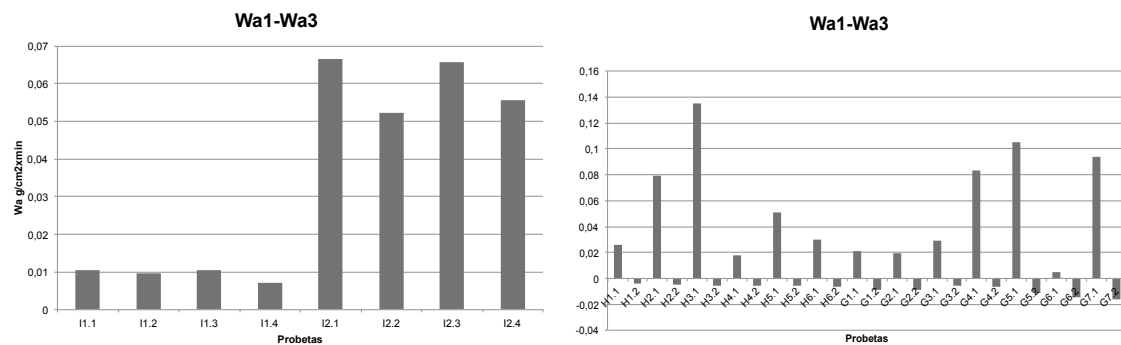
elaborados con cal y arena o polvo de mármol van cambiando sus propiedades con el tiempo debido al fraguado de la cal). Los valores positivos indican que la absorción de las probetas tras las pruebas de limpieza es menor que antes de aplicar los estratos. Esto podría indicar que los sistemas de limpieza no han retirado por completo dichos estratos.



Figuras 205 y 206: Diferencia entre la Wa antes de la aplicación de los estratos hidrofóbicos (Wa1) y la absorción tras la limpieza (Wa 3). Izquierda representación gráfica del grupo de probetas X (color blanco y una fase). Derecha representación gráfica del grupo de probetas W (color blanco y dos fases).



Figuras 207 y 208: Diferencia entre la Wa antes de la aplicación de los estratos hidrofóbicos (Wa1) y la absorción tras la limpieza (Wa 3). Izquierda representación gráfica del grupo de probetas Y (color azul y dos fases). La imagen de la derecha es la representación gráfica del grupo de probetas Z (color azul y una fase).



Figuras 209 y 210: Diferencia entre la Wa antes de la aplicación de los estratos hidrofóbicos (Wa1) y la absorción tras la limpieza (Wa 3). Izquierda representación gráfica del grupo de probetas I1 e I2. Derecha representación gráfica del grupo de probetas G y H.

En cuanto a las probetas A1 y A2, los resultados de las distintas mediciones se ven reflejados en las gráficas (Figuras 211 y 212). A pesar de la limpieza y eliminación del estrato ceroso, que se aprecia con la radiación UV, los datos Wa revelan que no obtienen los valores de absorción previos a la aplicación de la capa de cera.

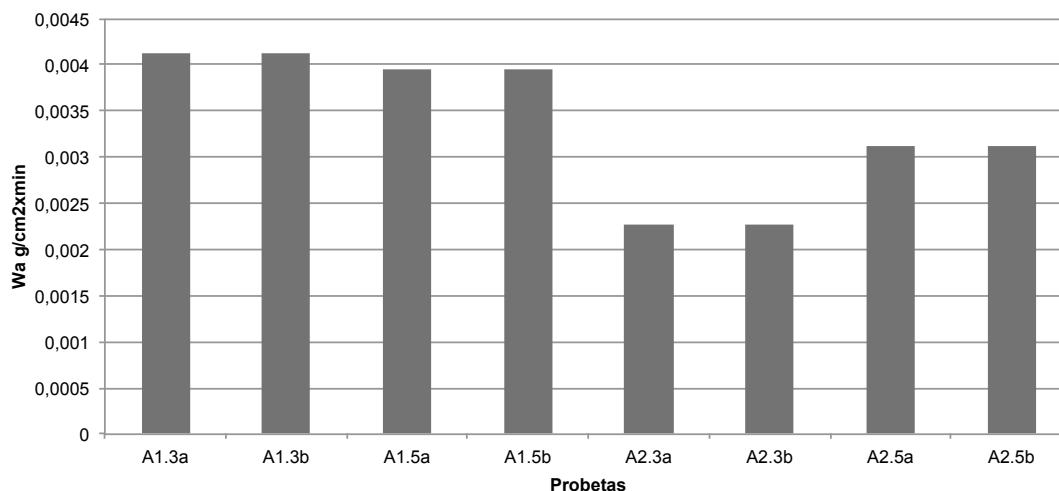


Figura 211: Representación de la cantidad de absorción de agua (Wa) antes de las pruebas de limpieza en las probetas A1 y A2.

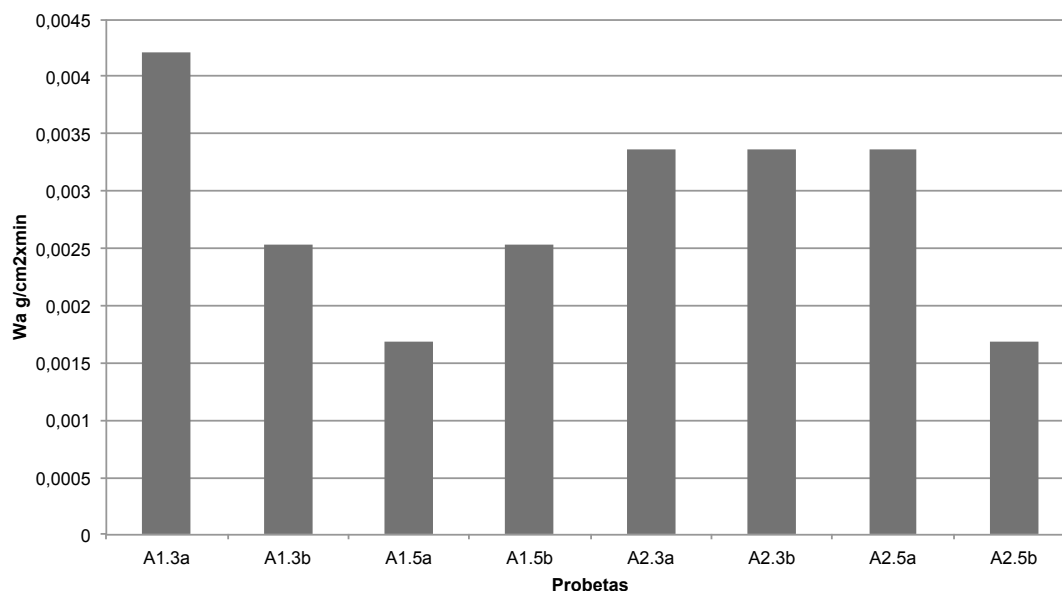


Figura 212: Representación de la cantidad de absorción de agua (Wa) después de las pruebas de limpieza en las probetas A1 y A2.

3.4.8. Ensayo colorimétrico de las superficies con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza.

Este ensayo se ha vuelto a realizar en los mismos puntos ya analizados para obtener los datos relativos a la colorimetría una vez realizadas las pruebas de limpieza. Las diferencias entre los gráficos realizados antes y después de las pruebas de limpieza de las probetas son notables. En los siguientes gráficos (Figuras 213, 214 y 215), aportados como ejemplos se pueden analizar las diferencias con respecto a los resultados estudiados en el apartado 3.4.5. de este mismo capítulo.

Los gráficos que siguen pueden interpretarse como una retirada de producto aplicado, puesto que dan resultados coherentes con lo que en teoría debería de suceder. Los grupos de probetas Y y Z aparecen representados en el cuadrante a* b* que corresponde al color azul. Y por otro lado, la luminosidad también refleja un cambio con respecto a los datos anteriores, quedando las

muestras en los grupos que corresponden con los tonos claros, medios y oscuros.⁴⁹³

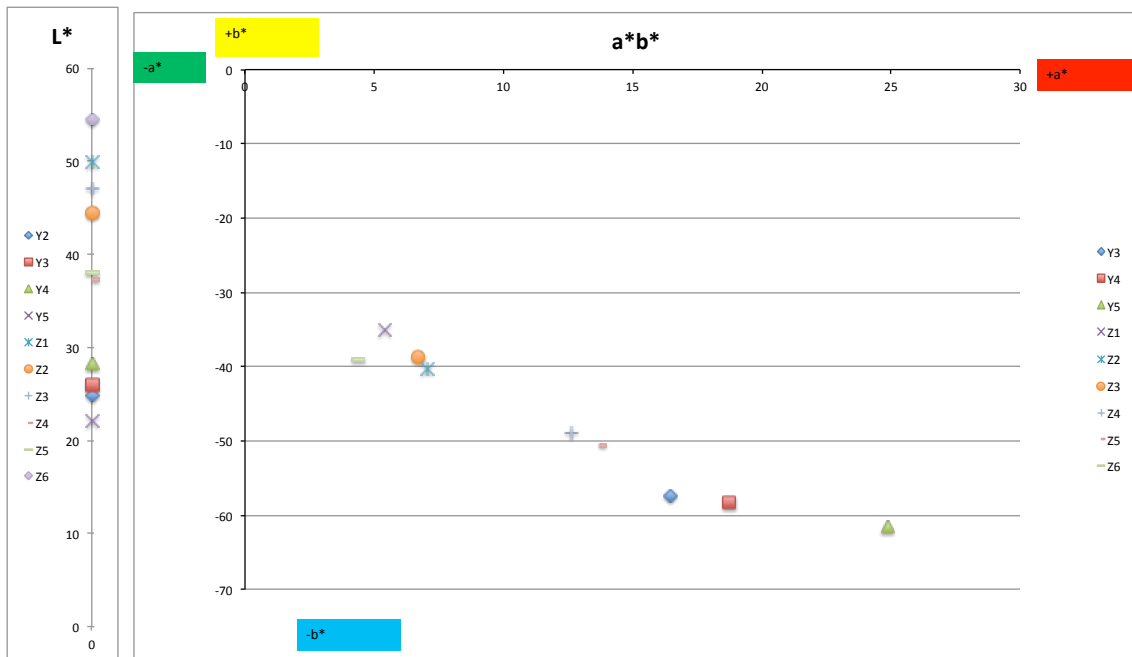


Figura 213: Representación gráfica de los datos colorimétricos L* a*b* de las probetas de los grupos Y y Z tras las pruebas de limpieza realizadas.

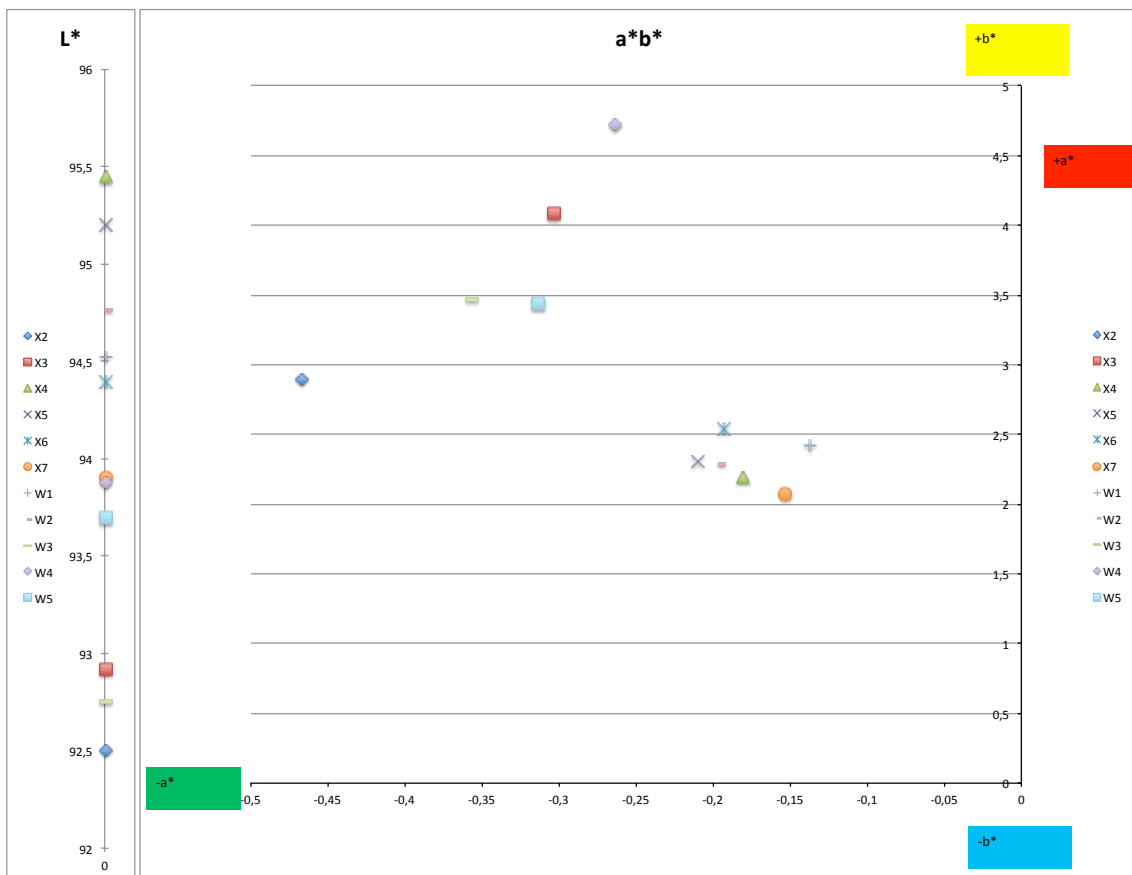


Figura 214: Representación gráfica de los datos colorimétricos L* a*b* de las probetas de los grupos X y W tras las pruebas de limpieza realizadas.

493 Consultar el anexo 19 para ampliar información.

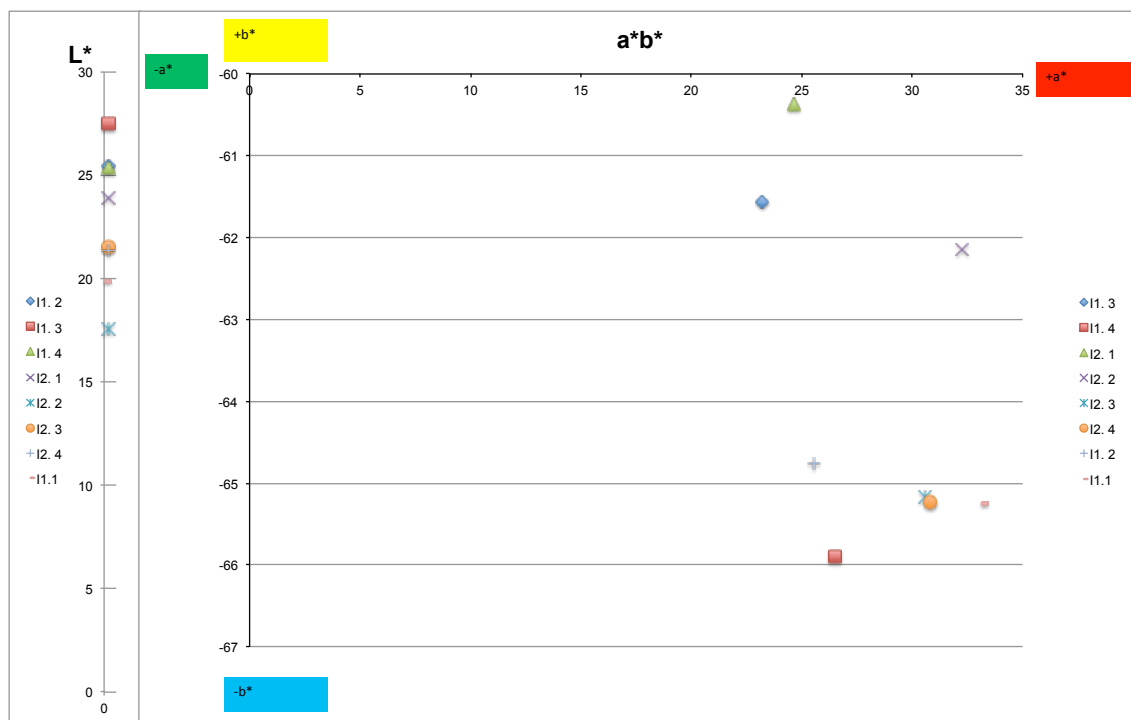


Figura 215: Representación gráfica de los datos colorimétricos L* a*b* de las probetas I1 e I2 tras las pruebas de limpieza realizadas.

3.4.9. Caracterización química mediante análisis por espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR) de las pruebas de los sistemas de limpieza 4D, F, 1A y R en las probetas.

El análisis de las probetas mediante espectroscopia FTIR tiene el propósito de determinar la naturaleza de las muestras y evaluar los cambios experimentados como consecuencia de los procesos de limpieza.⁴⁹⁴ La tabla 40 muestra los componentes presentes en las muestras tras realizar las pruebas de limpieza.

MUESTRA	COMPONENTES MAYORITARIOS		COMPONENTES MINORITARIOS		
	(CaCO ₃)	Materia orgánica lipídica	Portlandita (Ca(OH) ₂)	Minerales silíceos tipo caolín	Materia orgánica lipídica
M1	1400, 871, 711 cm ⁻¹		3640 cm ⁻¹	3691, 1130, 1087, 1010 cm ⁻¹	
M2	1395, 871, 711 cm ⁻¹		3641 cm ⁻¹	3691, 1160, 1086, 1007 cm ⁻¹	2917, 2849, 1735 cm ⁻¹
M3	1400, 871, 712 cm ⁻¹		3642 cm ⁻¹	3690, 1161, 1085, 1026 cm ⁻¹	2953, 2915, 2848, 1735 cm ⁻¹
M4	1395, 871, 711 cm ⁻¹		3641 cm ⁻¹	3691, 1159, 1085, 1019 cm ⁻¹	2917, 2850, 1734 cm ⁻¹
M5	1396, 872, 711 cm ⁻¹	2959, 2915, 2848, 1735 cm ⁻¹	3641 cm ⁻¹	3691, 1169, 1087 cm ⁻¹	

Tabla 40: Las muestras M1 (referencia), M2 (sistema 4D), M3 (sistema F), M4 (sistema 1A) y M5 (sistema R).

494 Los análisis fueron realizados en el Instituto de Restauración del Patrimonio por medio del equipo Vertex 70, Bruker Optics, con sistema de reflexión total atenuada (ATR) y con un detector FR-DTGS con recubrimiento para estabilización de temperatura. Número de barridos acumulados: 32, resolución: 4 cm⁻¹. Ampliar información anexo 20.

En el siguiente gráfico puede observarse la variación tanto en el contenido mineral como en el contenido orgánico de las muestras tras realizar las pruebas de limpieza (Figura 216). Se confirma lo que visualmente se observaba en las imágenes tras la limpieza (Figuras 197 y 198). Los sistemas que reducen en mayor proporción la presencia de materia orgánica de naturaleza lipídica, son los agentes de limpieza 4D y 1A. Tras ellos se encuentra la mezcla F y es el sistema R el que ofrece peores resultados. Las mezclas 4D y 1A reducen casi ocho veces más la presencia del estrato ceroso de la superficie que la mezcla R.

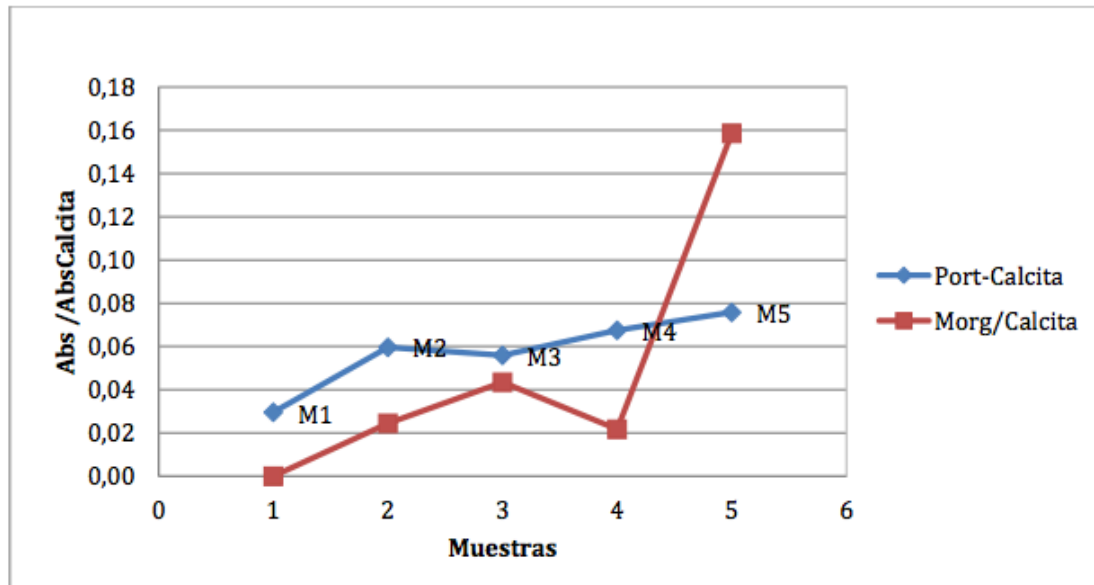


Figura 216: Variación relativa del contenido de portlandita y de materia orgánica de tipo lipídico⁴⁹⁵.

Estos resultados ratifican las apreciaciones visuales observadas tanto durante la realización de las pruebas, como tras su análisis organoléptico con ayuda de la radiación ultravioleta. Señalar que el sistema 1A resulta muy similar en eficacia al sistema 4D a pesar de que mediante radiación ultravioleta se observaba un efecto más reducido.

Estos resultados permiten avanzar en la obtención de los sistemas más eficaces en la eliminación de la cera con sistemas de reducida toxicidad. Con la obtención de los resultados descritos en este apartado referente a las pruebas en las distintas probetas, se procede al testado de los distintos sistemas seleccionados en obra real.

495 OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, Informe analítico I-19-08 Instituto de Restauración del Patrimonio. [no publicado].

4. PRUEBAS Y ANÁLISIS DEL TESTADO LLEVADO A CABO EN OBRA REAL

Los planteamientos metodológicos iniciales surgieron alrededor de la idea principal de intentar buscar una solución a problemas reales con los que se encuentra el restaurador al enfrentarse a un proceso de limpieza de una pintura mural con las características ya descritas. Las probetas elaboradas ex profeso para esta investigación son modelos que ayudan a obtener conclusiones necesarias y útiles. Sin embargo, no dejan de ser representaciones de la realidad. Por lo que el testado final de los productos en obra real, es imprescindible para validar la seguridad, eficacia y procedimiento del sistema diseñado antes de emplearlo de forma generalizada.

En este estudio se ha evaluado la eficacia de diferentes microemulsiones, soluciones micelares y sistemas complejos empleados para la limpieza de obra real. La problemática de cada una de las pinturas murales condiciona su uso. En consecuencia, resulta indispensable probar los sistemas con mejores propiedades, en pinturas murales auténticas que cumplen con las características fisicoquímicas reales, así como con el envejecimiento natural que provoca el paso del tiempo.

Las obras escogidas para dicho fin, son la Capilla de la Comunión de la Iglesia de San Nicolás y las pinturas de la nave central de la Iglesia de los Santos Juanes, ambas ubicadas en la ciudad de Valencia. En el capítulo V de esta investigación se han explicado pormenorizadamente las características de cada una de ellas. Por tanto, en este punto se procederá directamente a explicar las pruebas de limpieza realizadas y los resultados obtenidos en cada uno de los casos objeto de estudio.

4.1. CAPILLA DE LA COMUNIÓN DE LA IGLESIA DE SAN NICOLÁS DE VALENCIA.

Como ya se ha mencionado anteriormente, en abril de 2017 comenzó la restauración de la Capilla de la Comunión de la Iglesia de San Nicolás en la ciudad de Valencia. La intervención de esta obra fue llevada a cabo por el grupo de investigación en pintura mural del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València.

En los estucos pulidos de la capilla de la comunión de San Nicolás se probó el uso de varios nanosistemas para intentar retirar una capa gruesa de pintura sintética con características de un aglutinante de naturaleza vinílica que cubría la totalidad de los estucos bastardos originales de yeso y calcita. El análisis realizado por Espectroscopia FT-IR, reveló la presencia de bandas de absorción características asociadas a un aglutinante de naturaleza vinílica (bandas a 2917, 2849, 1726, 1426, 1369, 1226, 1109, 1069, 1017, 945 cm^{-1} . Figura 217).⁴⁹⁶ Estas capas de pintura habían transformado su color aportando un aspecto grisáceo y sucio al conjunto (Figura 218). Se probaron diversos métodos diseñados para retirar las citadas capas de pintura.

4.1.1. Pruebas de limpieza en los Estucos pulidos.

Los métodos tradicionales, disolventes en estado libre muy tóxicos resultaban eficaces en la retirada de estos productos. Pero se buscó una alternativa con la que intentar eliminar estas capas que fuese menos agresiva tanto para la obra como para el restaurador. Para ello se recurrió a la utilización de diversas mezclas que se detallan a continuación:

⁴⁹⁶ Interpretación extraída del informe analítico elaborado por y para el Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València. No publicado.

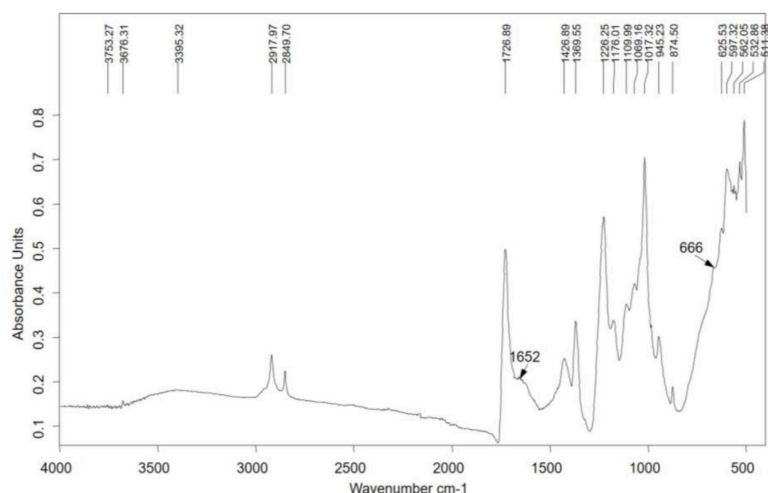


Figura 217: Espectro infrarrojo de la muestra de pintura que cubría los estucos de yeso y calcita en la Capilla de la Comunidad de la Iglesia de San Nicolás en Valencia.⁴⁹⁷

- **Solución Micelar PC22** (3.9% SDS/ 5.1% 1-PeOH/ 22% PC/ 66% H₂O). Este sistema fue diseñado para retirar un polímero vinílico de las decoraciones exteriores de Santa Maria dei Battuti en la Catedral de Cornegliano en Italia.⁴⁹⁸ En este caso, el mismo sistema cuaternario fue utilizado a través de dos hojas de papel japonés como sustentante durante un periodo de 10 minutos. La mezcla reblandecía las dos capas que formaban el estrato, pero resultaba necesaria la ayuda mecánica para retirar el material. La primera capa se eliminaba completamente con este procedimiento no sucedía lo mismo con la segunda, que solo se retiraba de manera parcial. Con el aclarado de agua y mecánicamente, se conseguía eliminar el segundo estrato casi completamente. Con hisopo y alcohol etílico se retiraron los restos aislados de material. El problema es que además, no en todas las áreas la mezcla funcionó igual. Una zona cercana de las decoraciones de la ventana necesitó del uso de cuatro capas de papel japonés, y de más tiempo de contacto. Así como de mayor acción mecánica, quedándose a pesar de esto, el estuco original algo manchado.

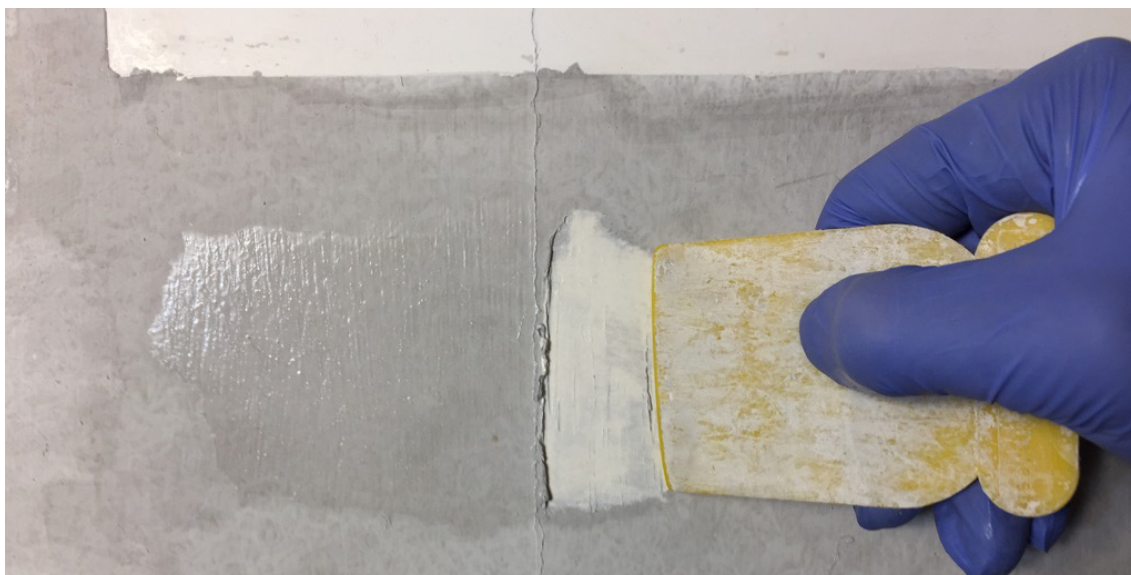


Figura 218: Pruebas de limpieza con la solución micelar PC22. En la imagen puede verse como se retira la primera capa gris con ayuda mecánica de una rasqueta de plástico.

497 Informe analítico elaborado por y para el Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia. No publicado.

498 CARRETTI, Emiliano; DEI, Luigi; BAGLIONI, Piero, 2003. op.cit.

- **Microemulsión de Shellsol D40** (5% Shellsol D40/ 5%DDAO/ 90% H₂O). No funcionó. Precisaba de mayor tiempo de contacto. El problema es el aporte de humedad al muro ya que la capa de estuco pulido original es muy fina. Un exceso en la cantidad de agua, puede afectar a su cohesión interestratos y estructura. Por lo que esta microemulsión fue descartada.

- **Solución Micelar PC/AB/ND** (3.6% SDS/ 7.2% 1-PeOH/ 8.9% PC/ 1.75% ND/ 1.75% AB/ 76.8% H₂O). Este sistema fue diseñado para retirar pintura vinílica y acrílica de las pinturas murales de Filippo Lippi en la Capilla Mayor en la Catedral de Prato, Italia.⁴⁹⁹ En estos estucos retiraba parcialmente la capa de repinte, sin embargo, resultaba menos eficaz que la solución micelar PC22.

Estas pruebas no resultaron del todo eficaces, pero sobre todo, el aporte de humedad que requieren este tipo de sistemas de limpieza es excesivo para una eliminación segura de las capas de pintura sintética de esta obra en concreto.

4.1.2. Pruebas de limpieza en las decoraciones doradas.

En las decoraciones doradas se probaron dos alternativas sin tensoactivos a la emulsión W/O tradicional para la limpieza de oros (90% ligroina/ 10% H₂O/ 4% Brij L4). A pesar de que la emulsión tradicional es muy eficaz para la limpieza de superficies doradas, se buscó una alternativa sin tensoactivos para evitar los posibles residuos de estos productos y sus consecuencias.

- **Gel de disolventes sin tensoactivos de Velvesil Plus con 40% de ligroina.** Esta mezcla fue testada en una zona del Cordero que aparece culminando la bóveda de la nave del altar (Figura 219). Este sistema no resultó tan eficaz en la limpieza de las superficies doradas debido a sus características completamente apolares. La eficacia de la emulsión tradicional radica en el componente polar gracias a la presencia de ese 10% de agua. Debido a lo cual, permite eliminar con agua, suciedad de superficies sensibles a ella. En consecuencia, el gel de Velvesil Plus con ligroina no resultó tan eficaz como la emulsión tradicional.

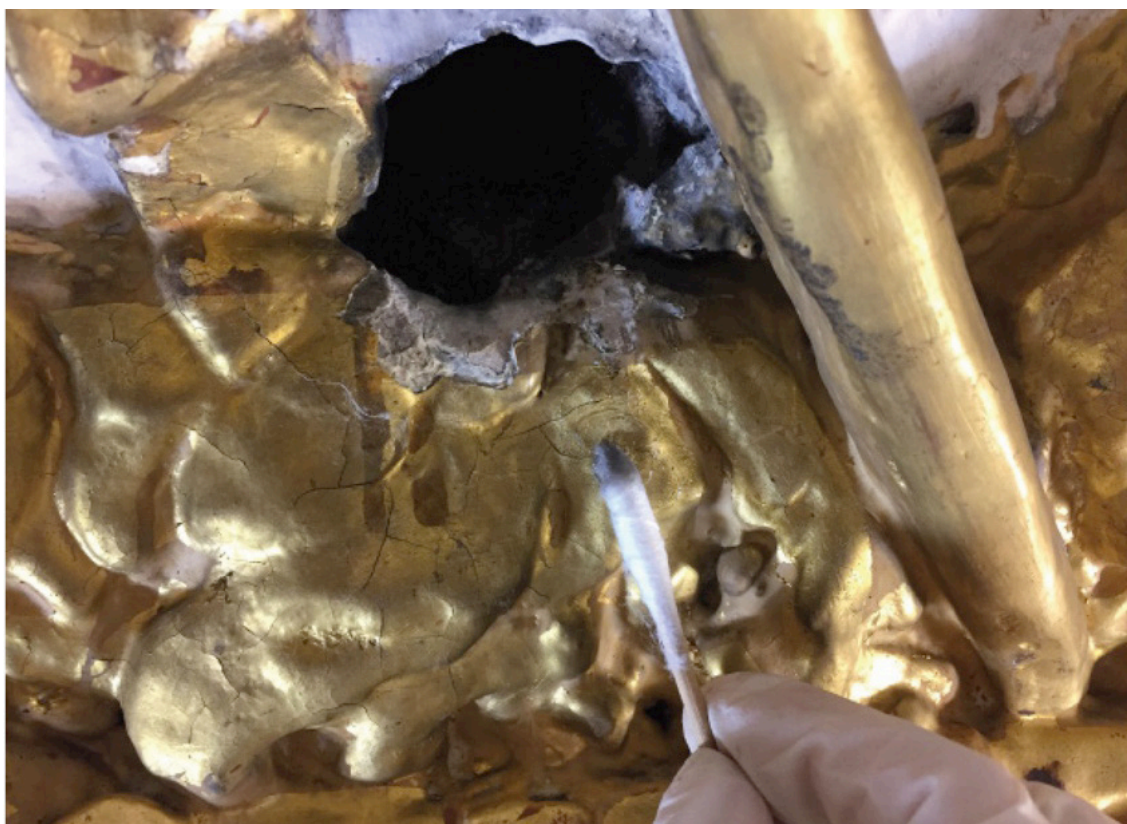


Figura 219: Prueba con la emulsión sin tensoactivo de Velvesil Plus y 40% de ligroina.

499 CARRETTI, Emiliano [et al.] 2005. op. cit.

- **Emulsión sin tensoactivos de Velvesil Plus con un 10% de agua.** En este caso, se siguió el principio de la formulación de la emulsión W/O tradicional. La composición de la emulsión es muy sencilla, está formada únicamente por dos componentes, el gel siliconado como fase dispersante y el agua destilada como fase dispersa. Al tratarse de un sistema emulsionado, el gel pierde la semi-transparencia que lo caracteriza y el sistema se vuelve, en aspecto y color, con las características propias de los sistemas macroemulsionados, color blanquecino y consistencia más fluida que la del gel, obteniendo una emulsión de tipo Pickering.



Figura 220: Prueba con la emulsión W/O testada en una zona plana de la decoración.

Esta emulsión W/O fue testada en una zona plana (Figura 220) y en los querubines dorados del arco central (Figura 223). Se realizó una comparación de este sistema con la emulsión tradicional W/O. La emulsión sin tensoactivos se aplica con hisopo trabajando la superficie, se retira en seco con hisopo de algodón y se aclara con ciclometicona D5 para eliminar todos los posibles residuos del gel Velvesil Plus. Este sistema funciona muy bien para la limpieza de superficies doradas. Las respeta y no la daña. Hay que trabajarla con pincel suave o hisopo de algodón para que actúe correctamente. Es algo más densa que la emulsión tradicional y parece que se adhiere algo más a la superficie, pero elimina por completo la suciedad de manera eficaz. Para retirarlo de la superficie el procedimiento es el mismo que con la emulsión tradicional. Primero, se retira en seco con hisopo, y posteriormente, con el disolvente apolar que en este caso es la ciclometicona D5. El resultado óptico entre ambos sistemas es similar, no se pierde brillo y visualmente no se perciben diferencias entre ambos (Figura 241). Sin embargo las ventajas que ofrece este sistema con respecto al tradicional son importantes, entre ellas:

- Reducción drástica de la toxicidad. Al no emplear hidrocarburos como la ligroina se reduce el componente tóxico de la mezcla. La ciclometicona D5 si se emplea correctamente y no se elimina por el desagüe, reduce la toxicidad del sistema.⁵⁰⁰
- No se emplean tensoactivos. La emulsión sin tensoactivos solo lleva dos componentes inmiscibles que generan la emulsión, el Velvesil Plus y el agua. Al no usar tensoactivos, se reduce potencialmente la posibilidad de dejar residuos no volátiles en la superficie pictórica.
- La polaridad de la ciclometicona D5. Como ya se ha comentado, la ciclometicona D5 es mucho menos apolar que los hidrocarburos por lo que es más complicado que dañe la superficie dorada. Este disolvente también aporta buenos resultados sobre todo en zonas donde el oro se encuentra desgastado y dañado.
- Reducción del número de productos empleados para la formulación de la mezcla, redu-

⁵⁰⁰ Consultar Capítulo III, en el apartado 6.3.1 dedicado a los geles siliconados y a los disolventes silicónicos para ampliar información.

ciendo como consecuencia, los posibles residuos de los mismos.

- El tamaño de partícula del gel Velvesil Plus al ser grande, es fácil de retirar con un hisopo, de manera que se reduce el riesgo de dejar residuos no volátiles en la superficie.

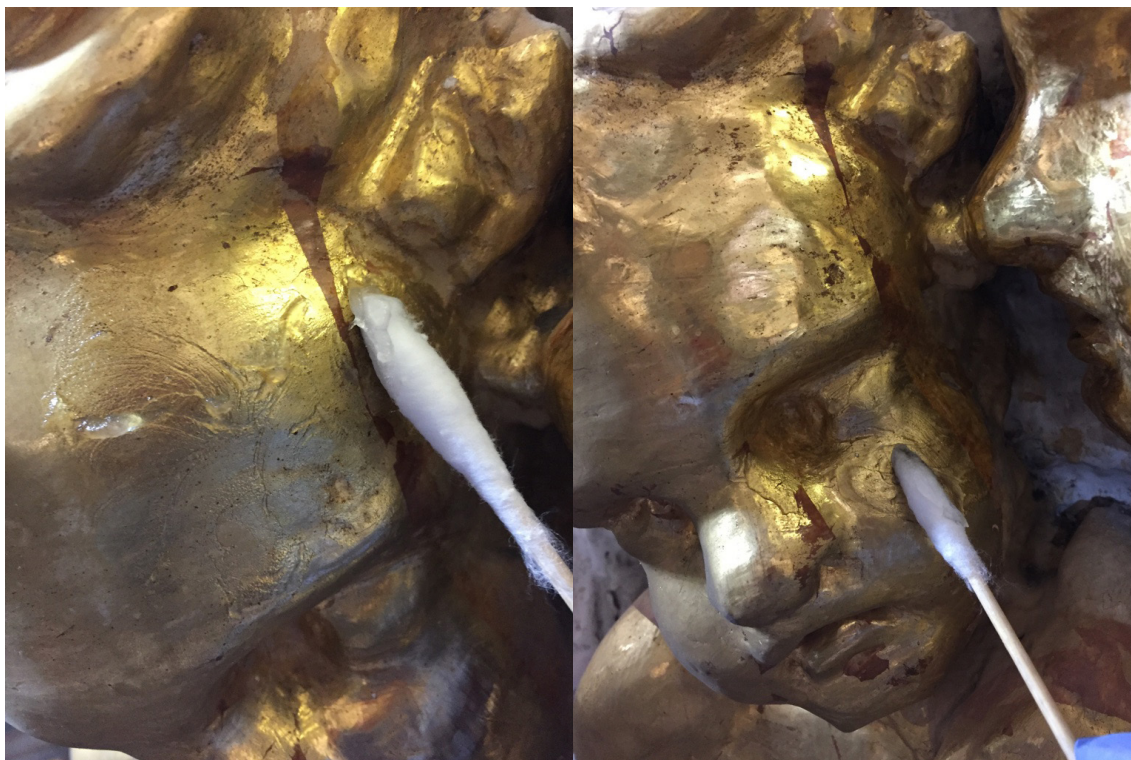


Figura 221 y 222: Pruebas de limpieza en los querubines con la emulsión W/O sin tensoactivos.



Figura 223: Resultado final de la limpieza de ambos querubines. No se aprecian diferencias en el resultado del uso del sistema tradicional y del la emulsión sin tensoactivos.

4.2. PINTURAS MURALES DE LA REAL PARROQUIA DE LOS SANTOS JUANES DE VALENCIA.

Estas pinturas han sido analizadas y explicadas pormenorizadamente en el capítulo V de esta tesis. De manera que en este apartado se procederá directamente al estudio y análisis de las pruebas realizadas durante el transcurso de esta investigación doctoral.

En primer lugar, se especifican a continuación, algunas de las muestras obtenidas durante los estudios realizados dentro del Proyecto Nacional I+D (PAT 91-0372) en la bóveda de los Santos Juanes y analizadas por el laboratorio de análisis químicos del Instituto del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València que reflejan lo siguiente:

- **Muestra RGC2-2:** Material orgánico depositado en superficie en forma de película fina y tonalidad amarillo-verdosa. El análisis por Pirólisis-Cromatografía de Gases reveló la presencia de compuestos diterpénicos de tipo abietano que podrían corresponder con una resina diterpénica de tipo pinácea. Por otro lado, se detectaron ácidos grasos, hidrocarburos y alcoholes propios de una cera. El perfil obtenido de esta cera se asemeja al propio de la cera de abejas debido a la presencia en una proporción significativa, de ácido palmítico. No se descartó como aditivo el uso de un aceite secante.
- **Muestra RGI2-5:** Corresponde con una mancha de barniz sobre la pintura. Su análisis por Pirólisis-Cromatografía de Gases reveló la presencia de ácidos grasos, alcoholes e hidrocarburos con un perfil similar al de la cera de abejas. Debido a la proporción significativa de ácido azelaico, producto mayoritario de oxidación de los aceites secantes, puede que contenga además, un aceite.
- En el análisis por Cromatografía de la **muestra RGI1-1** se confirma la presencia de aminoácidos en pequeña proporción asociados a una proteína.
- **Muestra RGI3-2:** También se identifican aminoácidos en mayor proporción que en la muestra anterior. La presencia de hidroxiprolina en este caso confirmaría que se trata de una cola animal.
- **Muestra RGI2-3:** El análisis por Cromatografía de Gases no revela la presencia de materia orgánica en proporción significativa. Por otra parte, en el espectro infrarrojo se identifican oxalatos que son producto de la degradación de la materia orgánica.

Estos resultados analíticos sirven como punto de partida y son tomados como referencia para desarrollar esta investigación puesto que aportan información relevante sobre el tipo de materiales que constituyen la película pictórica.

4.2.1. Pruebas de limpieza en los paneles arrancados y ya tratados en la última restauración del IRP.

Antes de acometer el testado experimental de los productos elaborados y seleccionados en este estudio, sobre las pinturas murales de la bóveda, se probaron varias de las mezclas de limpieza en los paneles arrancados en la primera fase de la intervención. En ellos se encuentran restos de los repintes que realizaron los hermanos Gudiol durante la última restauración. Estos restos no se volvieron a colocar en el muro puesto que no son originales (son añadidos, trozos de tela con repintes sin presencia de estratos pictóricos originales) y distorsionaban la imagen iconográfica y estética del conjunto. Varios de estos paneles permanecen en las instalaciones del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio para su análisis y estudio. Estas pruebas en laboratorio son útiles para ajustar las proporciones correctas y poder así, generar los sistemas más adecuados para eliminar los repintes cerosos que cubren gran cantidad de superficie original. Estableciendo cuáles de los sistemas son los más adecuados e intervenir directamente en las pinturas originales conociendo todos los efectos y utilizando la metodología diseñada para este caso específico.

Estos paneles se unían por medio de estucos cerosos que después se cubrían con repintes.

Tanto los repintes como la cera empleada en el estucado, invaden la pintura original en muchos puntos. Es en estas zonas donde se pretende actuar. La estratigrafía que genera la intervención restaurativa precedente, hace necesaria una primera eliminación de los estratos formados por los repintes y posteriormente incidir en la retirada de los restos de estuco de cera de abejas.



Figura 224 y 225: Panel número 8 seleccionado para la realización del estudio. Se trata del anverso y reverso una vez retirado del muro, sin intervenir.⁵⁰¹

Las imágenes (Figuras 224 y 225) corresponden con el estado de conservación del panel número 8 retirado de la bóveda para su estudio en el laboratorio del Instituto de Restauración del Patrimonio. Estas imágenes corresponden al estado inicial de dicho fragmento de pintura que fue tratado y recolocado de nuevo en el techo de la iglesia durante la *Restauración de las pinturas murales de Palomino en la Bóveda de la Real Parroquia de los Santos Juanes de Valencia*⁵⁰². Los restos no originales de dicho panel, quedaron en el laboratorio para futuras investigaciones. Y estos restos son los que se han utilizado para probar los productos estudiados en esta tesis. Aunque no queda pintura original en ellos, sí que permanecen los repintes y estucos de cera que invadían el original y que en esta investigación se pretenden eliminar. Tener esta porción de la historia de la intervención restaurativa de los años 60 permite analizar y ensayar de manera más eficaz y precisa los sistemas de limpieza diseñados. Comparando las imágenes iniciales (Figuras 224 y 225) con los diagramas que señalan los restos de pintura original (Figuras 226 y 227) y el panel despojado de las islas de pintura original (Figura 229), puede apreciarse lo invasivo del tratamiento y la cantidad de repintes que existen en los paneles que aún hoy en día permanecen anclados a la bóveda a la espera de ser tratados.

Las pruebas de eliminación de repintes también han resultado útiles en la retirada del estrato ceroso. Los sistemas elegidos para iniciar el conjunto de pruebas en los paneles parte del testado de mezclas en las probetas de la segunda generación con las que las pruebas se han llevado en paralelo. De manera que se seleccionaron los agentes de limpieza que ofrecían ciertos resultados que era necesario analizar en obra real. Aunque desde un inicio se sabía que ciertas mezclas no serían elegidas, se consideró necesario probar su acción para confirmar las sospechas adquiridas durante las pruebas evaluadas en las probetas. De modo que fueron analizados

501 Imagen obtenida de SORIANO SANCHO, M^a Pilar, 2005. p.27. op. cit

502 "Convenio suscrito entre el Arzobispado de Valencia, Ayuntamiento de Valencia, Aguas de Valencia y la Universidad Politécnica de Valencia para la Restauración de las pinturas murales de Palomino en la Bóveda de la Real Parroquia de los Santos Juanes de Valencia", vigente de 2005 a 2008. Y el "Convenio suscrito entre la Real Parroquia de los Santos Juanes de Valencia, el Instituto de Restauración del Patrimonio y la Universidad Politécnica de Valencia para la Restauración de los restos de pintura mural al fresco sitas en la nave central de la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia", vigente de 2003 a 2004.

catorce sistemas: A, B, C, D, F, G, H, I, J, K, L, M, Q y V.⁵⁰³ El sistema C funciona muy bien eliminando el color almagra. La primera aplicación fue de 2 minutos y se volvió a usar otros 2 minutos más. La ciclotimicona D5 fue empleada para saturar el poro y mantener la acción de la emulsión lo más superficial posible. El aclarado se realizó con agua destilada. Dependiendo de la zona y del grosor del estrato, se necesita un mayor tiempo de acción o de sucesivas aplicaciones.

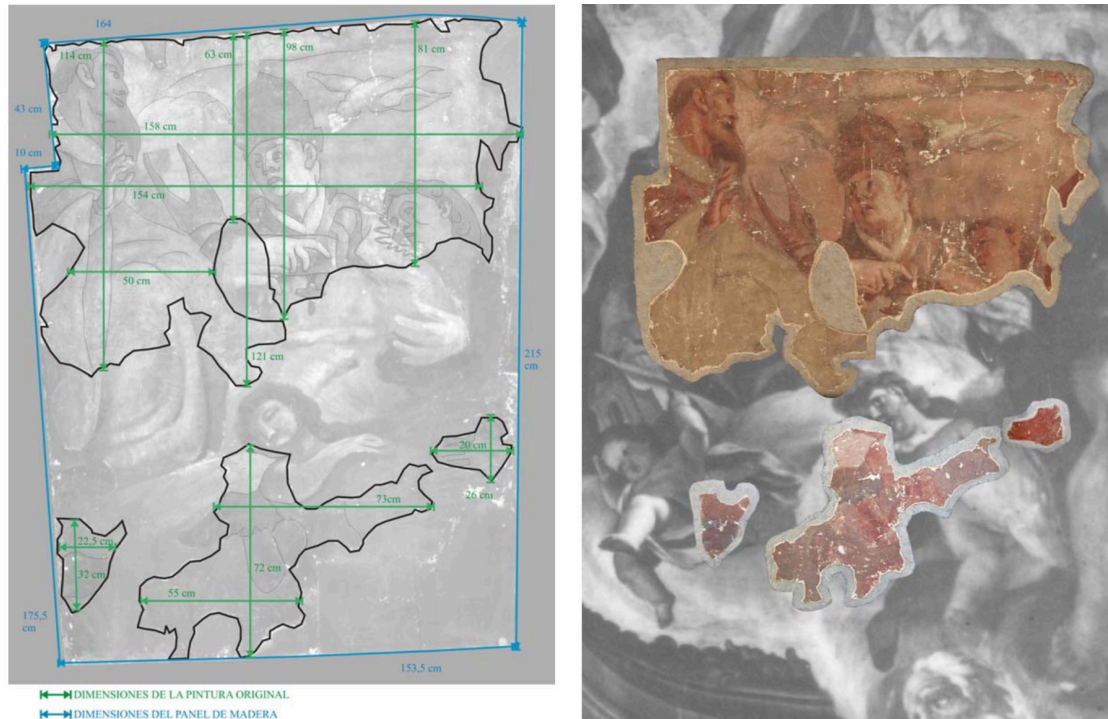


Figura 226 y 227: Diagramas del Panel número 8 indicando las áreas de pintura original que quedaban en el mismo.⁵⁰⁴



Figura 228 y 229: Comparativa del estado inicial del panel número 8 (imagen izquierda) y tras arrancar los restos de pintura original que fueron recolocados en la bóveda. En el panel del laboratorio solo quedan los repintes (imagen derecha).⁵⁰⁵

503 Consultar la tabla 36 de la página 186 de esta tesis.

504 Imágenes obtenida de SORIANO SANCHO, M^a Pilar, 2005. Imagen 246 en p.28. Imagen 247 p.218. op. cit.

505 Íbidem. Imagen 248 p.27. Imagen 249 p.243. op. cit.

El sistema I no funciona de modo eficaz, parece que actúa sutilmente y que necesitaría de una continua acción mecánica durante más tiempo (se aplicó durante 4 minutos). Se necesita insistir en exceso, por lo que no ofrece óptimas características. El sistema M tras 4 minutos permite la retirada del material con mejores resultados que el sistema I pero no al nivel de efectividad que presenta el sistema C. La mezcla G funciona muy bien retirando parcialmente el repinte. Para una eliminación total habría que dejar actuar el gel durante más tiempo. Se ha aplicado después de impregnar la superficie con la ciclometicona D5. El sistema B también elimina el repinte pero hay que insistir más que con el C, por lo que es menos eficaz que este último.

El sistema A se probó en la zona baja de la mano izquierda del personaje. Esta mezcla funciona similar a la C. Actúa eliminando parte del repinte, pero hay que insistir bastante, porque este es muy tenaz. El sistema D actuó de manera similar a la mezcla A, no eliminando el repinte en su totalidad. Por último el agente F también reblandece el repinte y permite que se retire durante el aclarado con agua destilada. Con sucesivas aplicaciones puede que sea posible retirar el repinte por completo.

Después de observar el resultado de las pruebas de limpieza de las probetas y de las pruebas realizadas en el panel, se decidió llevar a cabo nuevos testados en el perímetro de los repintes de los paneles porque es la zona en contacto con la pintura original (Figura 230). Se han probado las mezclas C y D constituidas con Vanzan®, y las mezclas G y H generadas con Nevek® (Figura 232). Esta vez, la aplicación de las mezclas C y D se ha variado. Durante el transcurso de los 5 minutos establecidos como tiempo de contacto, el gel se ha ido retirando en seco cada vez que se veía que cambiaba de color y se saturaba de repinte. Este procedimiento se ha realizado 5 veces durante esos 5 minutos. Esto ha permitido retirar mayor cantidad de repinte que en anteriores aplicaciones ya que se colocaba gel nuevo. Tras los 5 minutos establecidos, se retira en seco con algodón y se aclara con agua destilada la superficie. El aclarado permite además de eliminar los posibles restos de gel, retirar mayor cantidad de repinte. Ambas mezclas, la C y la D ofrecieron resultados satisfactorios.



Figura 230: Zona perimetral de los paneles antes de probar las mezclas C, D, G y H.

Por el contrario, las formulaciones G y H funcionan retirando parte del repinte, pero no con la eficacia de las dos anteriores. La diferencia radica en el gelificante utilizado. Las mezclas con Nevek® no se trabajan, se aplican y se dejan actuar durante el tiempo establecido. Fueron retiradas en seco con una espátula, y la superficie del gel en contacto con el repinte apareció manchada y con un tono amarillento. Ambos geles actúan reblandeciendo el sustrato a eliminar pero no con el mismo resultado que ofrecen las mezclas de Vanzan®. Por otro lado, al tratarse de una superficie rugosa, las partículas del gel de Nevek® son difíciles de retirar, hay que insistir en el enjuague de la superficie o colocar un estrato intermedio de papel japonés. En el caso del gel G se ha realizado una segunda aplicación de otros 5 minutos. El resultado mejora, pero no se

llega al mismo nivel que con los geles elaborados con Vanzan®. En el aclarado hay que insistir demasiado y esto podría resultar problemático.



Figuras 231 y 232: Aclarado del sistema C (izquierda) y uso del sistema G (derecha)

El hecho de tener que trabajar los geles de Vanzan® para aportarles energía y que se produzca la incorporación del repinte en su interior, puede que sea la clave del éxito de los sistemas C y D (Figura 233).



Figura 233: Zona perimetral de los paneles donde se probaron las mezclas C, D, G y H. Puede observarse la diferencia de eficacia de los sistemas C y D con respecto a los sistemas G y H.

Las diferencias entre los sistemas C y D a pesar de contener los mismos disolventes, se encuentran en la forma del espesado de los productos de limpieza. El sistema C se trata de una gelificación de una mezcla de disolventes (acetona y alcohol bencílico en una proporción 1:1), y la mezcla D es una emulsión O/W. Por tanto, el proceso de acción de los disolventes y la química del sistema es diferente.

El agente de limpieza A, fue empleado por un periodo de tiempo establecido de 5 minutos, se trabaja el gel con un pincel sobre la superficie y cada vez que este, aparece saturado de repinte, se retira en seco y vuelve a aplicarse en la misma zona gel nuevo. El resultado del sistema A es bueno aunque no se muestra tan eficiente como los sistemas C y D. Retira el repinte pero hay que insistir mecánicamente y durante más tiempo para conseguir el mismo nivel de eliminación.

Por el contrario, la mezcla F, retira parte del repinte durante el aclarado, pero requiere mucho tiempo y esfuerzo para llegar al nivel que ofrece el sistema A. Por otra parte las mezclas J, K y L, no retiran repinte, eliminan solo algo de suciedad superficial, resultando por tanto, ineficaces para este fin y debido a esto, fueron descartadas. Por último, las mezclas M, Q y V se comportan de manera similar. El procedimiento metodológico seguido es el mismo que con los geles A, C y D. Pero en este caso, se genera gran cantidad de espuma, sobre todo en los casos M y V. El único que parece que elimina algo de repinte, aunque de manera muy parcial, es el sistema Q. Sin embargo, las mezclas M y V no retiran material de la superficie.



Figura 234: Detalle de la cantidad de espuma formada por la mezcla M al ser trabajada con el pincel sobre la superficie.



Figura 235: Resultado final de las pruebas. La única mezcla que retira el repinte es el sistema A.

Los sistemas de limpieza que mejor resultado ofrecen a la vista de las distintas pruebas realiza-

das en los paneles de la Iglesia de los Santos Juanes son los sistemas C, D y A. Todos ellos gelificados con Vanzan® NF-C. El resto de mezclas retiran parcialmente el repinte pero no alcanzan el mismo nivel de limpieza. En consecuencia, se modificaron las mezclas A, C y D para intentar diseñar un sistema más eficiente y adecuado. Para ello se obtuvieron estos nuevos sistemas:

Nombre mezcla	Tipo de sustentante	Disolventes	Proporción
A	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B* -Esencia de limón -Alcohol bencílico	2:1 10% 10%
A'	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Esencia de limón -Alcohol bencílico	2:1 20% 20%
A''	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Esencia de limón -Alcohol bencílico	2:1 30% 10%
C	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	20% 20%
C'	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	30% 10%
C''	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	25% 15%
C'''	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	35% 5%
1C	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	10% 30%
2C	Vanzan® NF-C al 2%	-Acetona -Alcohol bencílico	5% 35%
D	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 10% 10% 10%
D'	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 20% 10% 10%
D''	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 30% 5% 5%

Tabla 41: Formulación de los nuevos sistemas de limpieza diseñados a partir de las mezclas A, C y D. La Solución B* de Richard Wolbers está compuesta por: 0,5% ácido cítrico, 0,5% ácido bórico ajustada a pH8 con NaOH.

Tras observar los resultados que se han obtenido con las mezclas C, C', C'' y C''', se ha podido constatar que las mezclas con mayor porcentaje de acetona funcionan peor comparando con la mezcla C que está diseñada con una proporción 1:1 acetona-alcohol bencílico. Por esta razón se ha decidido generar dos nuevos sistemas, llamados 1C y 2C que aumentan la proporción de alcohol bencílico con respecto a la acetona.



Figura 236: Pruebas con los sistemas 2C, C, D y D' (de izquierda a derecha)

Dependiendo de la zona donde se realicen las pruebas los resultados varían. La misma mezcla en dos sitios distintos del mismo panel no ofrece exactamente los mismos resultados de limpieza. Aunque las cuatro mezclas 2C, C, D y D' eliminan el repinte, es el sistema D el que ofrece una mejor retirada y parece que además, reduce algo la capa de cera (Figuras 236-238).



Figura 236: Detalle pruebas C (izquierda) y D (derecha)



Figura 238: Detalle que muestra las diferencias en el nivel de limpieza entre la mezcla D (izquierda) y la D' (derecha).

Tras observar este hecho, se decidió modificar la mezcla D para intentar conseguir mejores resultados. Para ello, se realizaron dos sistemas distintos el 2D y el 3D (Tabla 42).

Nombre	Gelificante	Disolventes	Proporción
2D	Vanzan® NF-C al 5% en Solución B	-Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	10% 10% 10%
3D	Vanzan® NF-C al 5% en Solución B	-Solución B* -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 10% 10% 10%

Tabla 42: Composición de las emulsiones 2D y 3D que modifican la inicial D. La Solución B* de Richard Wolbers está compuesta por: 0,5% ácido cítrico, 0,5% ácido bórico ajustada a pH8 con NaOH.

Las mezclas 2D y 3D no ofrecen mejores resultados que la mezcla D. Al incrementar el porcentaje de Vanzan® NF-C de un 2% a un 5% no se consigue un mayor efecto sobre la eliminación del repinte. Esto puede deberse a que las mezclas resultan más densas y requieren de mayor acción mecánica para que se produzca la limpieza. Las emulsiones al 2% son más fluidas y permiten un mayor contacto de los disolventes con la superficie a tratar. Todas los sistemas eliminan el repinte, pero sigue siendo más efectiva la mezcla D.



Figuras 239 y 240: Antes (izquierda) y durante el proceso de limpieza (derecha) con la mezcla D.

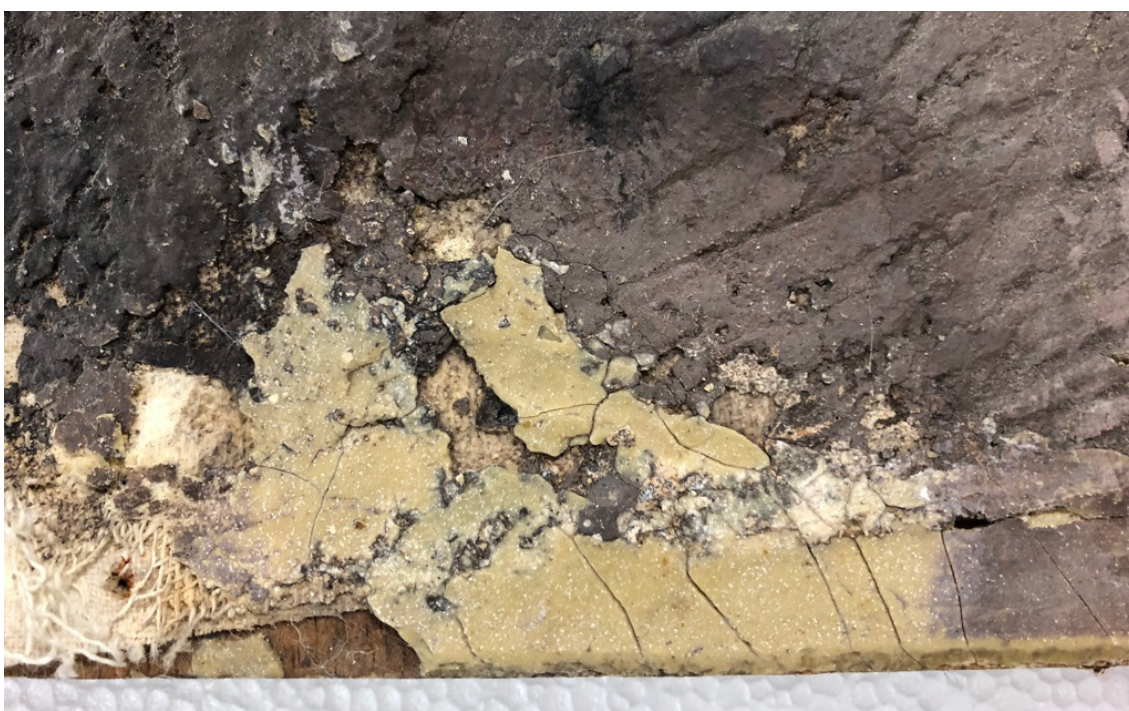


Figura 241: Resultado final de la limpieza con el sistema D durante 5 minutos.



Figura 242: Resultado final de las pruebas con las mezclas D, 2D y 3D (en la imagen aparecen en orden de izquierda a derecha).

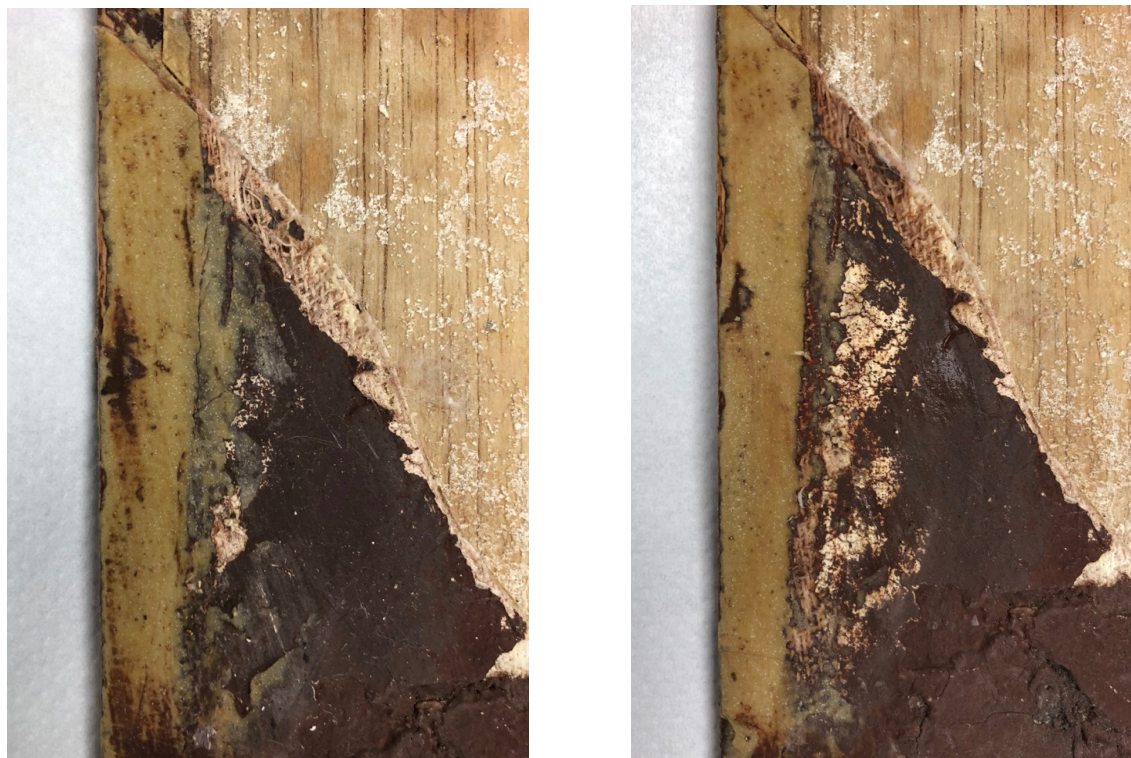
El testado de los productos y las distintas respuestas que ofrecen los estratos a eliminar, permiten ir diseñando nuevos sistemas modificando ligeramente las propiedades de aquellos que ofrecen buenos resultados. De ese modo se diseñaron tres nuevas mezclas con la finalidad de

eliminar el estuco ceroso:

Nombre	Gelificante	Disolventes	Proporción
1Q	Vanzan® NF-C	Microemulsión w/o esencia de limón - Ecosurf-EH6 - Isopropanol - Esencia de limón - H ₂ O	(2:1) 11% 5% 4% 70%
1A	Vanzan® NF-C	-Solución B * -Esencia de limón -Alcohol bencílico	2:1 15% 15%
4D	Vanzan NF-C al 2% en Solución B	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 10% 10% 10%

Tabla 43: Descripción de la formulación de las mezclas 1Q, 1A y 4D. La Solución B* de Richard Wolbers está compuesta por: 0,5% ácido cítrico, 0,5% ácido bórico ajustada a pH8 con NaOH.

Sobre una de las pruebas ya realizadas para eliminar el repinte, en concreto la mezcla 2C, se testó el sistema 1A (Tabla 43) para comprobar si era capaz de reducir la capa de cera presente en el borde por debajo del repinte. Dicha mezcla no solo ha reducido la cera, sino que también elimina los restos del repinte. La prueba se ha realizado trabajando la emulsión sobre la superficie durante un tiempo establecido de 5 minutos. El sistema 1A resulta efectivo en la reducción de la capa de cera presente en los paneles arrancados de Santos Juanes (Figura 244). La capa de cera que aparece en los bordes como estuco de unión de los paneles es muy gruesa y para poder eliminarla por completo se necesita un contacto de la mezcla más prolongado (Figura 243).



Figuras 243 y 244: Antes (izquierda) y después (derecha) del uso del sistema 1A para reducir la cera. En la imagen de la derecha puede observarse como se ha reducido drásticamente la presencia tanto de la cera como del repinte.

Debido a la efectividad de este sistema, se volvió a probar en otra zona del panel y se comparó con la mezcla 4D (Figura 245). Esta vez, ambas mezclas, 1A y 4D fueron empleadas durante 10 minutos. Los dos sistemas retiran la cera presente debajo del repinte. Dicho repinte se elimina también pero puede que este hecho se produzca debido a que se retira la cera que hay debajo,

puesto que el repinte de alrededor no se ha visto tan afectado como con el sistema D. En las dos pruebas se ha reducido drásticamente la presencia del estuco de cera. Pero este es muy grueso, y aunque ha visto disminuido su espesor, no se ha podido eliminar completamente de la zona sin repinte. La mezcla 4D parece que elimina menos cantidad de cera que la 1A (Figura 248), pero esto también puede deberse a que en esa zona hubiese menos cantidad de cera sobre la tela.



Figuras 245: Zona donde se probaron las mezclas 1A y 4D antes de la limpieza.



Figuras 246 y 248: Proceso y resultado del uso de la mezcla 1A

Para comprobar la eficacia de los sistemas seleccionados, se probaron de nuevo en zonas ya tratadas para ver si se conseguía una mayor reducción de la cera. Además, se impregnó la superficie con ciclometicona D5 para intentar retener el gel en la superficie (Figura 250).



Figuras 249: Imagen del resultado final del testado de la mezcla 1A a la izquierda, y 4D a la derecha.



Figuras 250: Impregnación de la zona con ciclometicona D5 para sellar los poros y que no penetre el gel.



Figuras 251: Fotografía tomada después de realizar el testado de la mezcla 4D.

Las imágenes superiores permiten observar la reducción tanto del repinte como de la presencia de cera de abejas. El sistema 4D funciona retirando ambos estratos, aunque necesita ser trabajado con intensidad sobre la superficie y durante un tiempo superior a 5 minutos (Figura 251). En este caso la mezcla se ha trabajado sobre la superficie durante 10 minutos pero reponiendo continuamente el gel una vez este se saturaba de repinte. La reducción de la capa de cera es evidente, sin embargo, requiere de un tiempo más prolongado y continua acción mecánica para ser eliminada por completo. Esta vez, el gel se aclaró con ciclometicona D5.

Fueron seleccionados nueve sistemas para realizar una nueva batería de pruebas en el panel ya tratado, para intentar encontrar la mezcla que resulte más eficaz en la eliminación de los estucos de cera de abejas. Los estucos que forman parte de las juntas entre paneles, son muy gruesos y algo quebradizos. Se puede reducir el grosor de los mismos con un bisturí hasta llegar

a un nivel que no peligre la integridad de la pintura y posteriormente utilizar estos geles y emulsiones para retirar los restos de cera. Este procedimiento fue aplicado en una zona que ya no presentaba pintura (Figura 252).



Figura 252: Imagen que muestra las zonas que se rebajaron a bisturí antes de probar las mezclas.

Los sistemas 1A y 4D funcionan ambos retirando la cera tras rebajar su espesor con la ayuda de un bisturí. Tanto una mezcla como la otra necesitan ser trabajadas continuamente con el pincel. Con un tiempo aproximado de diez minutos se consigue eliminar por completo la cera de la superficie de la madera, como se puede apreciar en la figura 253. Para evitar hinchar el soporte, se han retirado los geles con cicloticona D5.



Figura 253: Fotografía tomada después de las pruebas de limpieza con los sistemas 1A izquierda y 4D derecha.

El sistema F también funciona eliminando capas de cera finas reducidas con bisturí. El tiempo de aplicación establecido es de diez minutos y se consiguen resultados satisfactorios. La ventaja de este gel es que se aplica sobre la superficie sin necesidad de ejercer una acción mecánica para que actúe.



Figuras 254, 255 y 256: Antes, durante y después de aplicar el sistema F.

El resultado visual de estas mezclas es muy satisfactorio. Se observa claramente como se

eliminan capas finas de cera quedando limpio el estrato inferior. Para estratos gruesos, son eficaces pero precisan de una aplicación mucho más prolongada. Por esa razón, si es posible, es preferible que se reduzca de manera mecánica con la ayuda de un escalpelo o bisturí la capa de cera.

A pesar de que el resultado de estos geles y emulsiones resulta satisfactorio, y debido a la bibliografía entorno al uso de las microemulsiones como método eficaz. Se ha querido contraponer el uso de estas a los sistemas descritos más arriba. En consecuencia, se seleccionaron las mezclas N, R y W que tienen en común el uso del Nevek® como gelificante. Las tres microemulsiones se han colocado en zonas donde solo había una capa de cera, sin repinte eso sí, rebajada previamente con bisturí. Para mantener la acción de estos geles en la superficie, se aplicó primero ciclometicona D5 para rellenar los poros e impedir que la cera disuelta o cualquier elemento del sistema penetre en la red porosa y se redeposite. El aclarado, una vez retirado en seco, se realizó de nuevo con ciclometicona D5.



Figuras 257, 258 y 259: Antes, durante y después del testado de la mezcla R.



Figuras 260, 261 y 262: Antes, durante y después del testado de la mezcla N

En todos los casos, estas microemulsiones no actúan de manera eficaz en el mismo tiempo establecido para los geles y emulsiones sin tensoactivos. Parece que si que reducen mínimamente la capa de cera, sobre todo el sistema R (Figura 259), pero requieren de un periodo de contacto muy elevado, y además presentan tensoactivos en su formulación. Estas razones, junto a la probada eficacia de los geles y emulsiones sin tensoactivos, hacen que la balanza se decante tanto

a nivel teórico como ha nivel experimental, hacia estos últimos.



Figuras 263, 264 y 265: Antes, durante y después del testado de la mezcla W

Para observar mejor los efectos de estos sistemas, se realizaron pruebas de mayor tamaño y en una zona del panel que no conservaba ningún resto de pintura. En este área, la cera que quedaba, correspondía al estuco que colocaron entre las uniones de los paneles. Al tratarse de un estuco muy grueso, se procedió a la reducción de su espesor con la ayuda de un bisturí. La capa que se dejó era irregular para observar la acción de limpieza de las mezclas y las posibles dificultades que estos sistemas presentan dependiendo del grosor de la capa.

El sistema F se testó durante un periodo de veinte minutos (Figuras 266-268). Primero se aplicó ciclometicona D5 para sellar los poros de la madera contrachapada e impedir así la penetración de la cera disuelta y del agente de limpieza. La mezcla F funciona reduciendo la capa cerosa pero reduce capas finas, por lo que las zonas más gruesas no consiguió eliminarlas. Se puede apreciar en la superficie una reducción de las marcas del bisturí tras la aplicación de dicho agente. Pero como puede observarse en las imágenes (Figuras 287-289), no resulta eficiente para retirar capas gruesas de cera.



Figuras 266, 267 y 268: Antes, durante y después del testado de la mezcla F

El sistema R obtuvo resultados visuales similares al sistema F. Concluyendo que sobre capas gruesas de cera no actúan de manera eficiente (Figuras 269-271).



Figuras 269, 270 y 271: Antes, durante y después del testado de la mezcla R.

Por el contrario, el sistema 4D resulta altamente eficaz para la retirada de todo tipo de espesores de las capas de cera de abejas. El resultado se muestra más satisfactorio en capas finas, pero también permite retirar acumulaciones gruesas de material ceroso, aunque eso sí, tanto la acción mecánica como el tiempo requerido en estos casos es mayor. El tiempo de acción seleccionado para estas aplicaciones era de diez minutos. Se observa que tiempos más prolongados, conseguirían mejores resultados debido en gran parte, al grosor tan elevado de las capas de cera. Al emplear cicloticona D5 para rellenar los poros de la madera contrachapada, se consigue mantener el sistema en la superficie y se evita además, que se hinche dicho soporte.



Figuras 272, 273 y 274: Antes, durante y después del testado de la mezcla 4D.

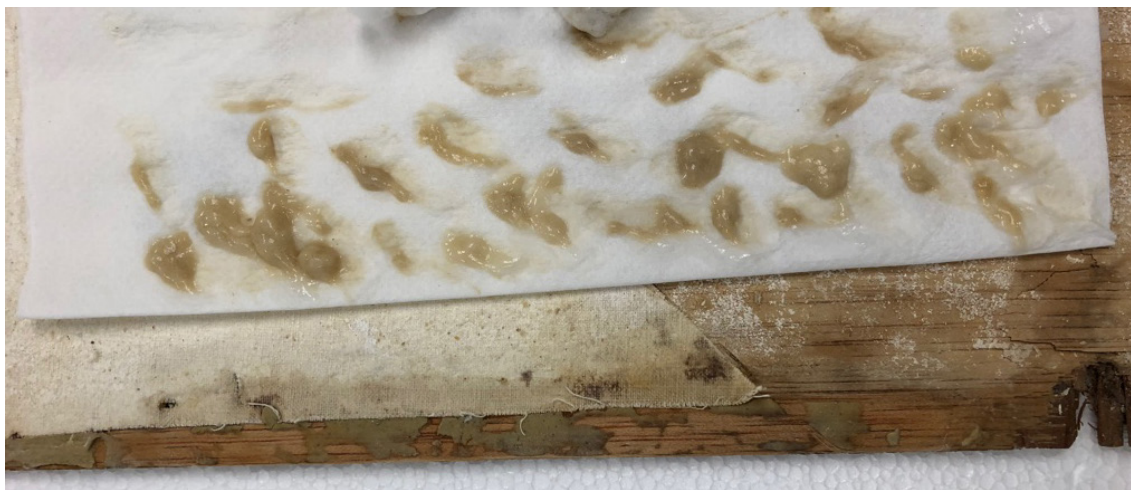


Figura 275: Fotografía del proceso de limpieza con el sistema 4D. En la parte superior de la imagen puede observarse la emulsión 4D una vez utilizada sobre el estrato de cera. Pasa de su estado blanquecino propio de una macroemulsión a incorporar en su interior la cera y adquirir un color marrón claro amarillento. La reducción y eliminación de las capas es visible, a pesar de que quedan algunos residuos debido al grosor que presentaban estas zonas. Una aplicación más prolongada consigue eliminar por completo la cera de la superficie.

El sistema 1A ha resultado menos eficaz que la mezcla 4D. Al trabajar el gel sobre la superficie se observan los cambios, el material ceroso no se incorpora ni tan fácil ni tan rápidamente a la emulsión como con el agente 4D. Hay que insistir bastante mecánicamente con la ayuda de un pincel (Figura 277).



Figuras 276 y 277: Fotografías del antes (izquierda) y el después (derecha) de la aplicación del sistema 1A. Puede observarse una reducción del estrato de cera, pero no resulta tan eficaz como la mezcla 4D.

Para corroborar los resultados obtenidos y mejorar el efecto final, se han realizado nuevas pruebas con los cuatro sistemas considerados como más eficientes (4D, F, 1A y R) en el intento de eliminar por completo los estratos cerosos. Para ello se ha seguido la metodología marcada con anterioridad, pero incrementando el tiempo de contacto. En primer lugar, se ha rebajado y rayado con bisturí la capa de cera, para intentar mejorar la acción de los sistemas de limpieza. Posteriormente, para reducir la penetración en los poros de las sustancias de limpieza, se ha impregnado la zona a tratar con ciclometicona D5. Tras dejar que penetre la D5 se aplica la emulsión y se trabaja su aplicación continuamente con la ayuda de un pincel adecuado. Por otro lado, se ha utilizado el bisturí para ayudar a seguir reduciendo las capas, combinando ambos procesos. Hasta que visualmente la zona ha quedado limpia, no se ha dejado de insistir. En este caso el proceso ha precisado de un tiempo de actuación de 22 minutos. Una vez transcurrido el tiempo necesario, se retiran los restos del agente con hisopos secos y se aclara la superficie tratada con ciclometicona D5.

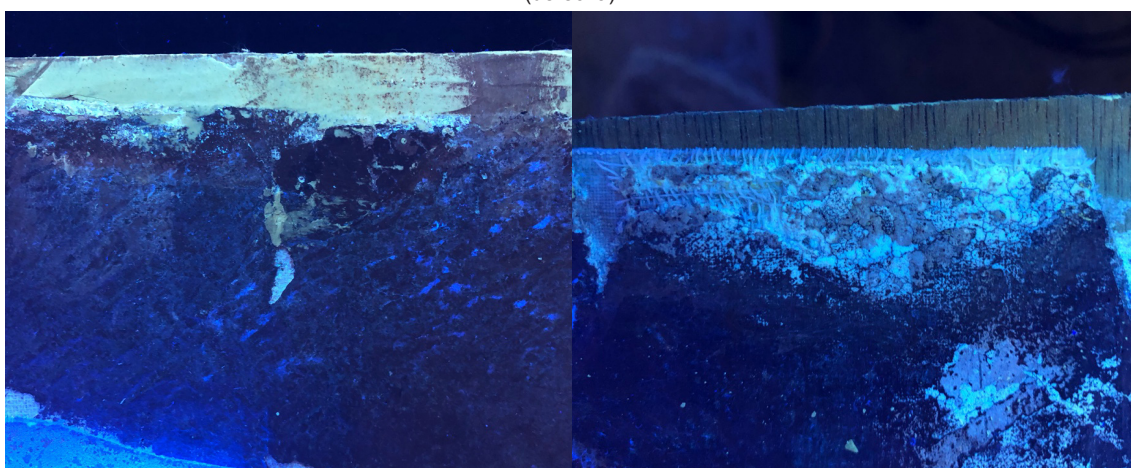
En las siguientes imágenes (Figuras 279-282) puede visualizarse el proceso y el resultado final tras la limpieza. Se ha contrastado la eficacia del sistema empleando iluminación UV. La cera de abejas expuesta a radiación ultravioleta, responde con un color amarillo intenso. Observando el área limpia con UV (Figuras 283 y 284), no se aprecia este color amarillento, hecho que podría interpretarse como indicativo de la eliminación efectiva de la cera.



Figuras 279 y 280: Antes de intervenir (izquierda) y después de rebajar un poco la capa de cera con bisturí (derecha).



Figuras 281 y 282: Después de aplicar la ciclometicona D5 (izquierda) y después de emplear el sistema de limpieza 4D (derecha).



Figuras 283 y 284: Iluminación con radiación UV de una zona con cera (izquierda). Puede percibirse el color amarillento de la cera al ser expuesta a la luz ultravioleta. En la fotografía de la derecha se muestra la zona una vez limpia, iluminada con UV (la fluorescencia blanca se debe a la presencia de caseinato cálcico filtrado desde el reverso del soporte de tela).

En la zona inferior del panel, se probaron de nuevo las mezclas 4D y 1A en una zona que no se había intervenido anteriormente, para establecer un protocolo adecuado a este caso concreto y poder extrapolarlo al trabajo *in situ* en la iglesia (Figura 285). Primero se impregno la totalidad del área a tratar con ciclometicona D5 que se dejó actuar durante unos 10 minutos. El efecto que se busca impregnando la superficie con este disolvente, es como ya se ha explicando con ante-

rioridad, el de rellenar los poros de los estratos que conforman la obra de arte. De esta manera, si los poros están saturados de dicho producto, este impedirá que el agente de limpieza quede retenido en ellos. De modo que su función es la de facilitar y promover la acción del sistema en la superficie. El siguiente paso establecido en la metodología seguida, fue retirar el repinte, o la mayor cantidad de este con el sistema D (Figura 286 y 287). Esta mezcla fue la que ofreció mejores resultados durante las pruebas de limpieza eliminando los repintes.



Figura 285: Imagen tomada antes de proceder a limpiar la zona con las mezclas D, 4D y 1A.



Figura 286: Proceso de limpieza del repinte con el sistema D.



Figura 287: Resultado final tras eliminar gran parte del repinte con la mezcla D.

Para obtener imágenes claras de la acción de ambos sistemas se realizaron fotografías con radiación ultravioleta. En las imágenes obtenidas (Figura 288) se observa con mayor claridad las zonas que presentan cera de abejas sobre su superficie. Como ya se ha mencionado, la cera de abejas ante el estímulo de la radiación UV, genera una respuesta de color amarillito fosforito. Aunque en las imágenes, en ocasiones es difícil apreciar este suceso, *in situ* se ve claramente la diferencia entre ese color amarillento de la cera y el color blanco intenso del caseinato cálcico que emplearon en la restauración anterior. Esto ayuda a diferenciar un estrato de otro y a controlar la eficacia en la retirada de la capa cerosa.

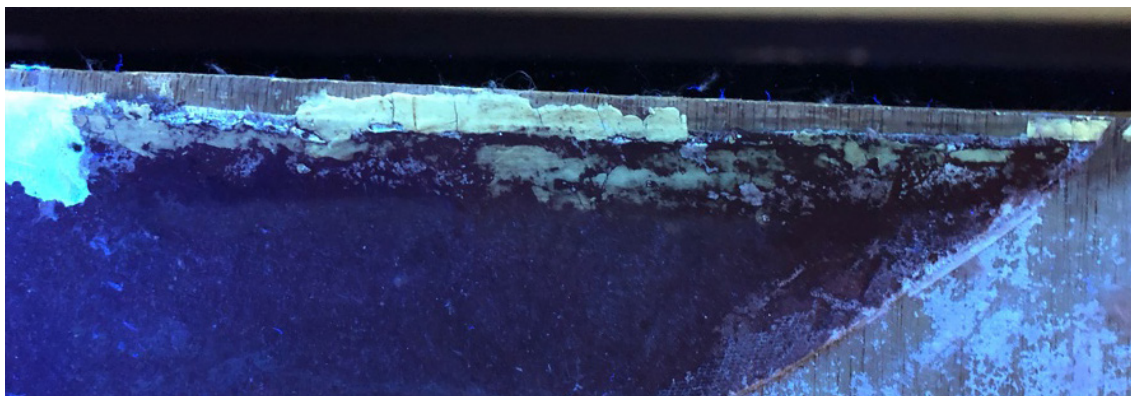


Figura 288: Imagen tomada con luz UV después de retirar el repinte de la zona a probar.



Figura 289: Proceso de limpieza de la capa de cera con el agente 1A.

Ambos sistemas de limpieza fueron empleados utilizando la misma metodología de aplicación. Se distribuyen sobre la superficie con la ayuda de un pincel. El gel se trabaja durante todo el proceso hasta que queda saturado. En ese momento se retira en seco la mezcla con un hisopo de algodón y vuelve a aplicarse nueva emulsión sobre la superficie para continuar con el proceso de limpieza. Estas aplicaciones se repinten hasta conseguir eliminar por completo los estratos de cera. Una vez eliminada la capa de cera de abejas, se retiran los restos de emulsión con un hisopo de algodón seco para eliminar la máxima cantidad de ellos y por último, se aclara la superficie con ciclometicona D5 para retirar los posibles residuos del agente de limpieza.



Figura 290: Resultado final del proceso de limpieza con las mezclas 4D y 1A.

En la imagen superior (Figura 290) puede observarse como se produjo un cambio de coloración entre la zona de la derecha y la zona izquierda. El sistema 4D se empleó en la zona izquierda y el 1A, en la derecha. La diferencia de color que se observa puede deberse a la rápida evaporación de la acetona que contiene el sistema 4D, indicando un posible pasmado de la superficie.

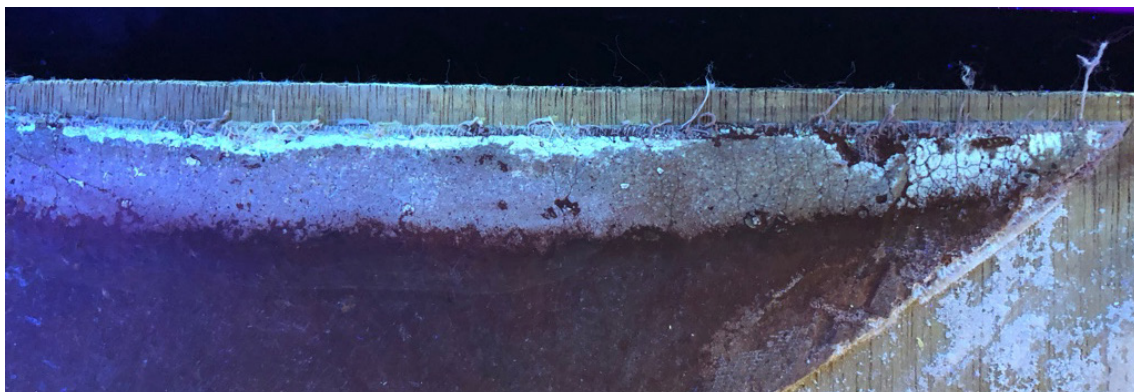


Figura 291: Imagen tomada con luz UV después de probar los sistemas 4D y 1A.

Tras dejar la zona reposar un día, la superficie se muestra homogénea, el resultado observado más arriba correspondía con una diferencia en la evaporación de los disolventes. El resultado de limpieza de ambas mezclas es muy similar (Figura 292).



Figura 292: Resultado final del proceso de limpieza con las mezclas 4D y 1A tras evaporar los disolventes.

En conclusión, el nivel de limpieza que se obtiene con el uso de ambos sistemas es muy parecido. A simple vista no se consigue observar una diferencia sustancial que motive la elección de un sistema sobre el otro. La única diferencia apreciable es que el sistema 4D parece que actúa algo más rápido que el sistema 1A, eliminando además con mayor eficacia el repinte, pero se trata de una apreciación subjetiva derivada del manejo de los distintos sistemas.



Figuras 293 y 294: Imágenes del antes (superior) y el después (inferior) del uso de los sistemas 4D y 1A para la limpieza de los restos de cera de abejas en el ya citado panel de los Santos Juanes objeto de estudio.

4.2.2. Caracterización química mediante análisis por espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR) de las muestras obtenidas *in situ* de los paneles de la bóveda de la Real Parroquia de los Santos Juanes antes de realizar las pruebas de limpieza.

Una vez testados los sistemas de limpieza en los paneles y habiendo obtenido resultados positivos para un grupo de cuatro mezclas, se procedió a realizar pruebas directamente en las pinturas de Antonio Palomino en la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia. El panel número 32 (Figura 296) fue el seleccionado para llevar a cabo el muestreo y los test de limpieza. Esta numeración aparece en la tesis doctoral de M^a Pilar Soriano Sancho,⁵⁰⁶ en la figura (Figura 295), se muestra la distribución numérica de los 90 paneles recolocados por los Gudiol. Este panel 32 fue elegido porque presentaba multitud de capas añadidas que pueden observarse claramente al someter la superficie con radiación UV, y este hecho, permitía realizar una aproximación y caracterización de la obra más amplia y en consecuencia, más completa.

Con el propósito de determinar la naturaleza de las sustancias presentes en los estratos pictóricos y evaluar los cambios experimentados como consecuencia de los procesos de limpieza, se procedió a la extracción de seis muestras y a su posterior análisis químico mediante espectroscopia FT-IR.

El procedimiento metodológico llevado a término para realizar el testado de los productos seleccionados consintió en tres procesos bien diferenciados. Por una parte, se extrajeron seis muestras antes y cinco después de realizar las pruebas de limpieza (Figura 298). Entre ambas extracciones se probaron los sistemas de limpieza seleccionados en diversos puntos del panel. Esta caracterización química, permite realizar un seguimiento del control de la limpieza, puesto que pueden confrontarse los resultados obtenidos tanto previa como posteriormente al testado de los diferentes agentes de limpieza implicados.



Figura 295: Esquema que refleja la división en 90 paneles de la bóveda de la iglesia de los Santos Juanes.⁵⁰⁷

506 SORIANO SANCHO, M^a Pilar, 2005. op. cit.

507 Imagen extraída de: Íbidem



Figuras 296: Detalle de la parte inferior del panel número 32 elegido para realizar las pruebas de limpieza. Iglesia de los Santos Juanes, fotografía del estado inicial.



Figura 297: Detalle de la fotografía analógica realizada antes del incendio del 36 de la zona correspondiente al panel 32.



Figura 298: Imagen del proceso de obtención de una de las muestras extraídas del panel 32.

Las muestras analizadas en esta tesis se han extraído de la parte inferior del panel número 32. En el croquis (Figura 299) aparecen representadas las zonas de muestreo. Y en la tabla 44 se describen y asignan nombre y los diferentes colores representados en el croquis, a las muestras extraídas antes de las pruebas de limpieza.



Figura 299: Croquis donde se señalan los lugares de extracción de las muestras. Los colores asignados corresponden con cada una de las muestras de la tabla 44.

Muestra	Descripción	Técnica de análisis
M1A	Muestra de estuco de cera, barniz y repinte	Espectroscopia FTIR
M2A	Muestra de estuco de cera y repinte	
M3A	Muestra de repinte	
M4A	Muestra del barniz	
M5A	Escama	
M6A	Estuco de cera	

Tabla 44: Referencia, descripción de las muestras estudiadas antes de las pruebas de limpieza y técnica de análisis empleada para su estudio. Los colores asignados a cada muestra corresponden con los colores marcados en el croquis de extracción de muestras (Figura 299).

A continuación se muestran los resultados del análisis por espectroscopia FTIR de las muestras extraídas antes de las pruebas de limpieza. En las tablas que se adjuntan aparecen reflejados los datos relativos a las bandas FTIR diagnósticas, su asignación y el componente identificado (Tablas 45, 47, 50, 51, 53 y 55). En consecuencia, se han recogido en tablas los componentes mayoritarios y minoritarios presentes en dichas muestras (Tablas 46, 48, 49, 52, 54 y 56). Tras el apartado de pruebas de limpieza, se muestran los espectros de las muestras donde se solapan los dos espectros, el antes y después del testado para comparar el cambio y la eficacia de los sistemas de limpieza.

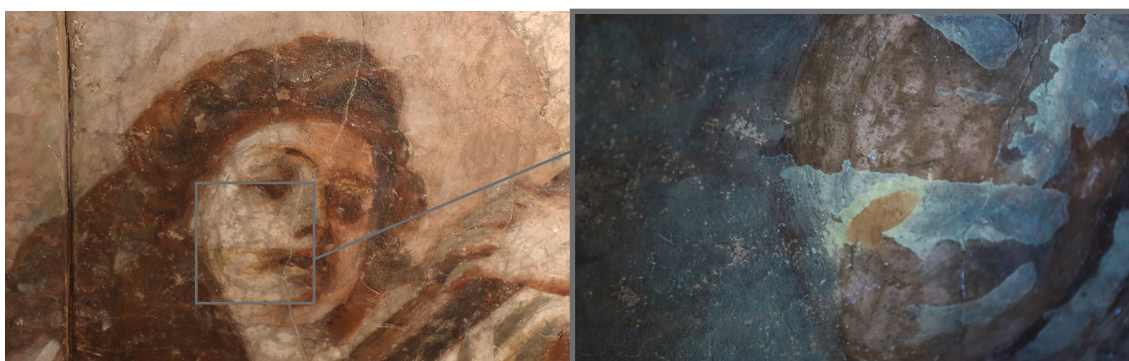
Muestra M1A		
Bandas FTIR Diagnósticas (cm^{-1})	Asignación	Componentes
3509	O-H tensión	Oxalatos de calcio
3384	O-H tensión	Oxalatos de calcio
3223	O-H tensión	Oxalatos de calcio
2916	C-H tensión	Lípidos (cera)
2848	C-H tensión	Lípidos (cera)
1735	C=O tensión	Lípidos (cera)
1698	C=O tensión	Resinas terpénicas/Ácidos grasos libres
1619	COO ⁻ tensión	Oxalatos de calcio
1537	COO ⁻ tensión	Carboxilatos de calcio
1461	C-H flexión	Lípidos (cera)
1376	C-O tensión	Oxalatos de calcio
1167	C-O tensión/SiO ₃ ²⁻ tensión	Lípidos (cera)/Silicatos (tierras)
1111	SO ₄ ²⁻ tensión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
1075	SiO ₃ ²⁻ tensión	Silicatos (tierras)
982	SO ₄ ²⁻ tensión	Litopón (BaSO ₄ ·ZnS)
873	CaCO ₃ flexión	Calcita (CaCO ₃)
729	C-H torsión	Lípidos (cera)
719	C-H torsión	Lípidos (cera)
667	SO ₄ ²⁻ tensión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
632	SO ₄ ²⁻ tensión	Litopón (BaSO ₄ ·ZnS)
601	SO ₄ ²⁻ tensión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)/ Litopón (BaSO ₄ ·ZnS)
537	Fe-O tensión	Óxidos de hierro (tierras)

Tabla 45: Asignación de las bandas de la muestra M1A y los componentes identificados⁵⁰⁸

Los espectros infrarrojos obtenidos en la muestra M1A (Tabla 45) reflejan la presencia significativa de una sustancia lipídica, principalmente de tipo cerosa (bandas a 2916, 2848, 1735, 1461 cm^{-1}). Destaca también la aparición de las señales correspondientes al yeso, tierras y/o minera-

508 Tabla extraída del informe OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, 2018. op.cit. p.7

les síliceos depositados, así como litopón y una resina terpénica asociada al barniz.⁵⁰⁹



Figuras 300 y 301: Detalle del estuco y repinte de la mejilla del personaje de donde se extrajo la muestra M1A iluminada con luz normal (izquierda) y UV (derecha).

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M1A	Lípidos (cera), yeso/litopón, tierras, resina terpénica	Calcita, oxalatos y jabones metálicos: carboxilatos

Tabla 46: Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en la muestra M1A.

La muestra M2A se extrajo de la zona perimetral cercana al rostro del personaje cogiendo tanto repinte como estuco ceroso para poder caracterizarlos.

Muestra M2A		
Bandas FTIR Diagnósticas (cm ⁻¹)	Asignación	Componentes
3390	O-H tensión	Oxalatos de calcio
3240	O-H tensión	Oxalatos de calcio
2915	C-H tensión	Lípidos (cera)
2847	C-H tensión	Lípidos (cera)
1735	C=O tensión	Lípidos (cera)
1703	C=O tensión	Resinas terpénicas/Ácidos grasos libres
1628	COO ⁻ tensión	Oxalatos de calcio
1536	COO ⁻ tensión	Carboxilatos de calcio
1460	C-H flexión	Lípidos (cera)
1396	CO ₃ ²⁻ tensión	Calcita (CaCO ₃)
1169	C-O tensión	Lípidos (cera)
1109	SO ₄ ²⁻ tensión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)/ Litopón (BaSO ₄ ·ZnS)
1081	SiO ₃ ²⁻ tensión	Silicatos (tierras)
871	CaCO ₃ flexión	Calcita (CaCO ₃)
740	C-H torsión	Lípidos (cera)
720	C-H torsión	Lípidos (cera)
633	SO ₄ ²⁻ flexión	Litopón (BaSO ₄ ·ZnS)
609	SO ₄ ²⁻ flexión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)/Litopón (BaSO ₄ ·ZnS)

Tabla 47: Asignación de las bandas de la muestra M2A y los componentes identificados⁵¹⁰

509 OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, 2018. op.cit.

510 Tabla extraída del informe OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, 2018. op.cit. p.8

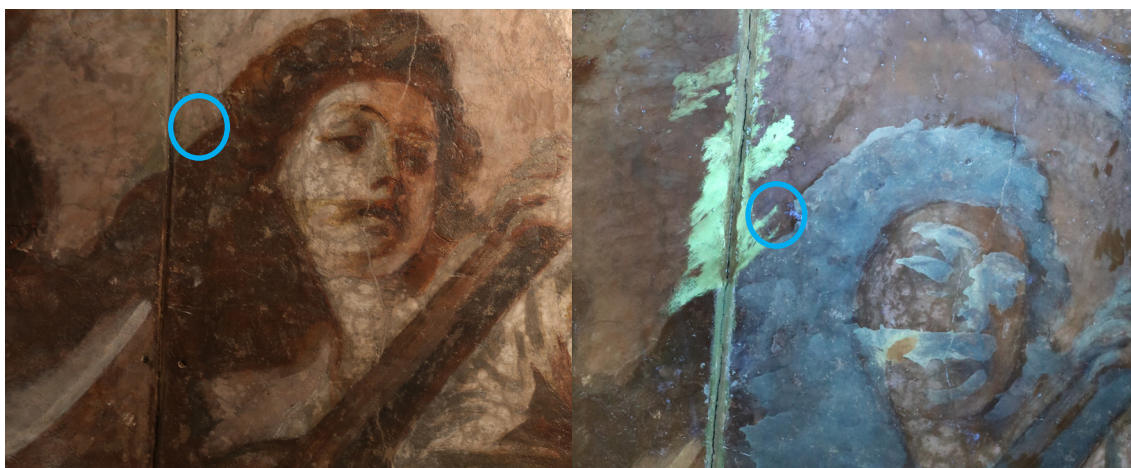


Figura 302 y 303: Zona de extracción de la muestra M2A iluminada con luz normal (izquierda) y UV (derecha).

La caracterización química de la muestra M2A presenta unas características similares a la muestra M1A, exhibe un contenido mayoritario de una sustancia lipídica de tipo cerosa, así como una resina terpénica, yeso/litopón y jabones metálicos productos de la degradación de la sustancia lipídica. Por el contrario, en menor proporción se identifica calcita y oxalatos de calcio.

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M2A	Lípidos (cera), resina terpénica, yeso/litopón, tierras, carboxilatos (jabones metálicos)	Calcita, oxalatos

Tabla 48: Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en la muestra M2A.

La muestra M3A corresponde con el repinte marrón oscuro que se observa en la figura y que se encuentra aplicado a pinceladas y distribuido por toda la superficie (Figura 304).



Figura 304: Detalle de la zona de extracción de la muestra M3A iluminada con luz UV.

El análisis de la muestra M3A evidencia la presencia de calcita, litopón y tierras como contenido mayoritario (Tabla 49 y 50). Mientras que en menor proporción se identifica una sustancia lipídica, yeso y oxalatos de calcio como productos de degradación.

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M3A	Calcita, litopón, tierras	Oxalatos, yeso, sustancia lipídica

Tabla 49: Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en la muestra M3A.

Muestra M3A		
Bandas FTIR Diagnósticas (cm ⁻¹)	Asignación	Componentes
3696	O-H tensión	Silicatos (tierras)
3526	O-H tensión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
3402	O-H tensión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
3238	O-H tensión	Silicatos (tierras)/Oxalatos de calcio
2921	C-H tensión	Sustancia lipídica
2852	C-H tensión	Sustancia lipídica
1738	C=O tensión	Sustancia lipídica
1703	C=O tensión	Sustancia lipídica (ácidos grasos libres)
1619	COO ⁻ tensión	Oxalatos de calcio
1407	CO ₃ tensión	Calcita (CaCO ₃)
1322	C-O tensión	Oxalatos de calcio
1166	SiO ₃ ²⁻ tensión	Cuarzo (SiO ₂) (tierras)
1111	SO ₄ ²⁻ tensión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
1070	SiO ₃ ²⁻ tensión	Silicatos (tierras)
983	SiO ₃ ²⁻ tensión/ SO ₄ ²⁻ tensión	Silicatos (tierras)/Litopón (BaSO ₄ ·ZnS)
870	CaCO ₃ flexión	Calcita (CaCO ₃)
796	SiO ₃ ²⁻ tensión	Cuarzo (SiO ₂) (tierras)
784	SiO ₃ ²⁻ tensión	Cuarzo (SiO ₂) (tierras)
711	CaCO ₃ flexión	Calcita (CaCO ₃)
671	SO ₄ ²⁻ flexión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
632	SO ₄ ²⁻ flexión	Litopón (BaSO ₄ ·ZnS)
606	SO ₄ ²⁻ flexión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)/ Litopón (BaSO ₄ ·ZnS)

Tabla 50: Asignación de las bandas de la muestra M3A y los componentes identificados⁵¹¹

A continuación se muestra el espectro infrarrojo de la muestra analizada M3A (Figura 305), donde aparecen señaladas las bandas indicadas en la tabla 50.

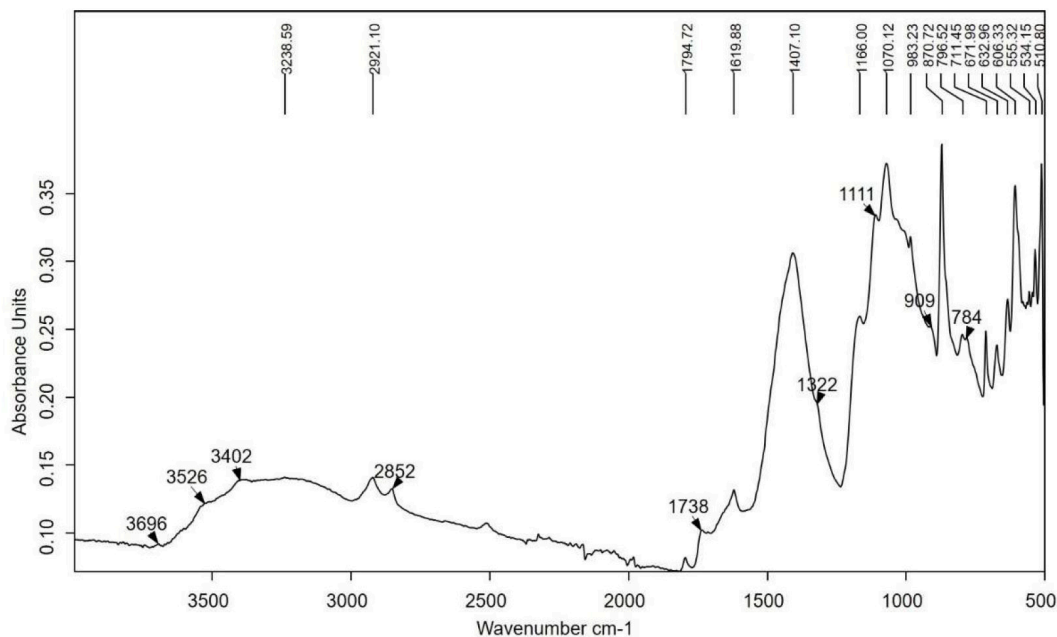


Figura 305: Espectro infrarrojo de la muestra M3A.⁵¹²

511 Tabla extraída del informe OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, 2018. op.cit. p.10

512 Íbidem

El análisis espectroscópico de la muestra M4A pone de relieve la presencia mayoritaria de una resina terpénica, que podría tratarse de una resina tipo damar, aunque para identificar de manera inequívoca esta sustancia, sería necesario un análisis específico mediante Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS). En menor proporción, se identifican materiales silíceos, calcita y yeso (Tabla 52).

Muestra M4A		
Bandas FTIR Diagnósticas (cm^{-1})	Asignación	Componentes
3394	O-H tensión	Resinas terpénicas
2925	C-H tensión	Resinas terpénicas
2868	C-H tensión	Resinas terpénicas
1699	C=O tensión	Resinas terpénicas
1445	C-O tensión	Resinas terpénicas
1411	CO_3^{2-} tensión	Calcita (CaCO_3)
1384	C-O tensión	Resinas terpénicas
1113	SO_4^{2-} tensión	Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
1070	SiO_3^{2-} tensión	Silicatos (tierras)
871	CaCO_3 flexión	Calcita (CaCO_3)
711	CaCO_3 flexión	Calcita (CaCO_3)

Tabla 51: Asignación de las bandas de la muestra M4A y los componentes identificados⁵¹³

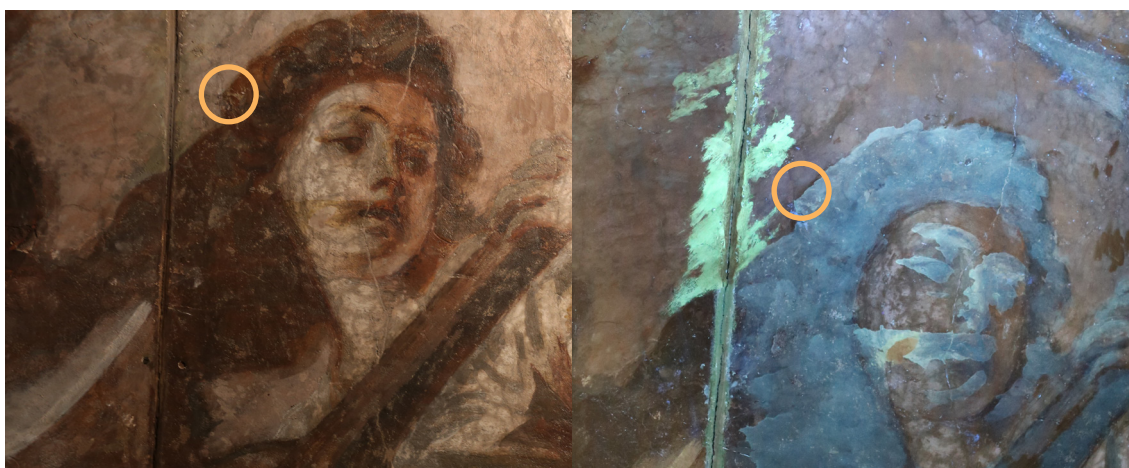


Figura 306 y 307: Zona del panel de donde se extrajo la muestra M4A con luz normal (izquierda) y luz UV (derecha).

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M4A	Resina terpénica	Calcita, silicatos/tierras, yeso

Tabla 52: Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en la muestra M4A.

La muestra M5A corresponde con una escama cercana a un tornillo (Figura 308). El análisis de la muestra M5A sugiere la presencia de una sustancia de posible naturaleza proteica, se produce un intenso solapamiento de las bandas del espectro que requieren de un análisis GC-MS para identificar de manera más fiable esta sustancia. En menor proporción, se identifican calcita y yeso (Tabla 54).

513 Tabla extraída del informe OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, 2018. op.cit. p.11

Muestra M5A		
Bandas FTIR Diagnósticas (cm^{-1})	Asignación	Componentes
3532	O-H tensión	Proteínas
3399	O-H tensión	Proteínas
3280	O-H tensión	Proteínas
2928	C-H tensión	Proteínas
2873	C-H tensión	Proteínas
1619	COO ⁻ tensión	Oxalatos de calcio
1534	Amida II	Proteínas
1441	C-O tensión	Proteínas
1408	CO ₃ ⁻² tensión	Calcita (CaCO ₃)
1322	C-O tensión	Oxalatos de calcio
1233	C-O tensión	Proteínas
1147	SiO ₃ ²⁻ tensión	Silicatos (tierras)
1111	SO ₄ ²⁻ tensión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
1037	SiO ₃ ²⁻ tensión	Silicatos (tierras)
873	CaCO ₃ flexión	Calcita (CaCO ₃)
710	CaCO ₃ flexión	Calcita (CaCO ₃)
670	SO ₄ ²⁻ flexión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
595	SO ₄ ²⁻ flexión	Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O)

Tabla 53: Asignación de las bandas de la muestra M5A y los componentes identificados⁵¹⁴

Figura 308: Detalle de la zona de extracción de la muestra M5A iluminada con luz UV.

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M5A	Sustancia proteica, tierras, oxalatos de calcio	Calcita, yeso

Tabla 54: Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en la muestra M5A.

La muestra M6A corresponde con un trozo de estuco de la zona de la junta de los paneles. La caracterización química de la muestra M6A mediante espectroscopia FTIR refleja la presencia mayoritaria de una sustancia lipídica de naturaleza cerosa, en concreto se trata de cera de abejas debido a las bandas características de este tipo de cera (bandas a 2915, 2848, 1735, 1471 y 1462 cm^{-1}) (Tabla 55 y figura 310). En proporción mucho menor se identifica calcita y productos de degradación de la sustancia cerosa, ácidos grasos libres y carboxilatos: jabones metálicos (Tabla 56).

514 Tabla extraída del informe OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, 2018. op.cit. p.12

Muestra M6A		
Bandas FTIR Diagnósticas (cm ⁻¹)	Asignación	Componentes
2954	C-H tensión	Lípidos (cera)
2915	C-H tensión	Lípidos (cera)
2848	C-H tensión	Lípidos (cera)
1735	C=O tensión	Lípidos (cera)
1699	C=O tensión	Ácidos grasos libres
1575	COO ⁻ tensión	Carboxilatos de calcio
1544	COO ⁻ tensión	Carboxilatos de calcio
1471	C-H flexión	Lípidos (cera)
1462	C-H flexión	Lípidos (cera)
1413	CO ₃ ⁻² tensión	Calcita (CaCO ₃)
1376	C-O tensión	Carboxilatos de calcio
1169	C-O tensión	Lípidos (cera)
956	C-O tensión	Lípidos (cera)
872	CaCO ₃ flexión	Calcita (CaCO ₃)
729	C-H torsión	Lípidos (cera)
718	C-H torsión	Lípidos (cera)

Tabla 55: Asignación de las bandas de la muestra M6A y sus componentes identificados⁵¹⁵

Figura 309: Zona extracción muestra estuco de cera M6A iluminada con luz UV.

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M6A	Sustancia cerosa (cera de abejas)	Calcita, carboxilatos, ácidos grasos libres

Tabla 56: Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en la muestra M6A.

A continuación se muestra el espectro infrarrojo de la muestra analizada M6A. Al comparar este espectro con los espectros de muestra incluidos en el apartado 2.5 de este capítulo,⁵¹⁶ las bandas son coincidentes o muy similares. En vista de ello, se corrobora que la composición es de tipo lipídica y en concreto que se trataría de una cera de abejas.

515 Tabla extraída del informe OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, 2018. op.cit. p.13

516 Figuras 94 y 95, página 160-161.

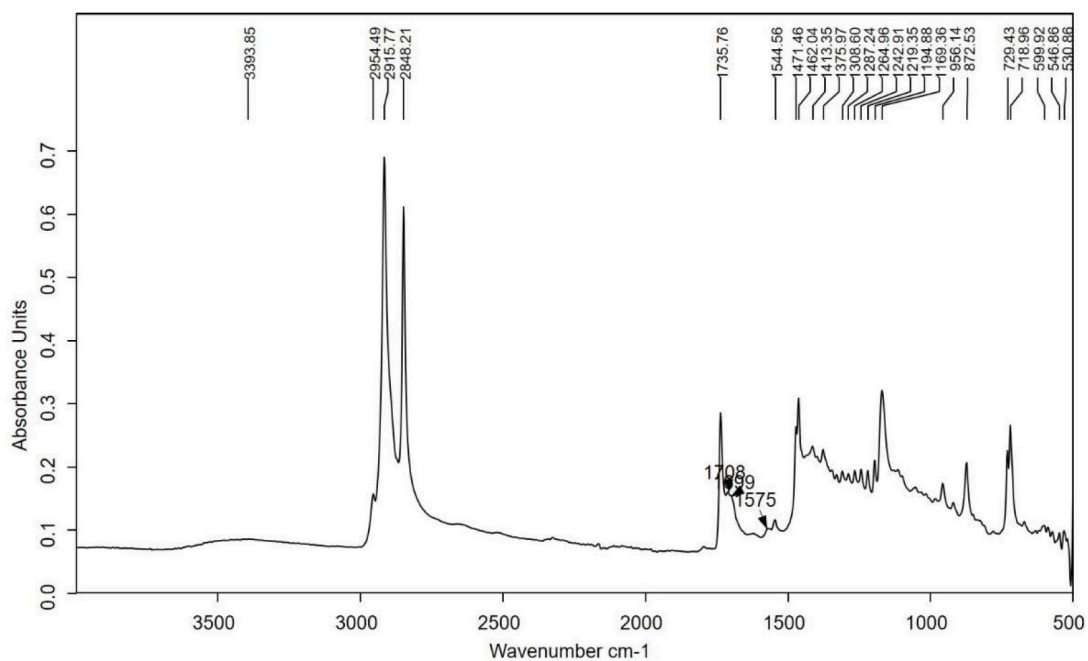


Figura 310: Espectro infrarrojo de la muestra M6A.

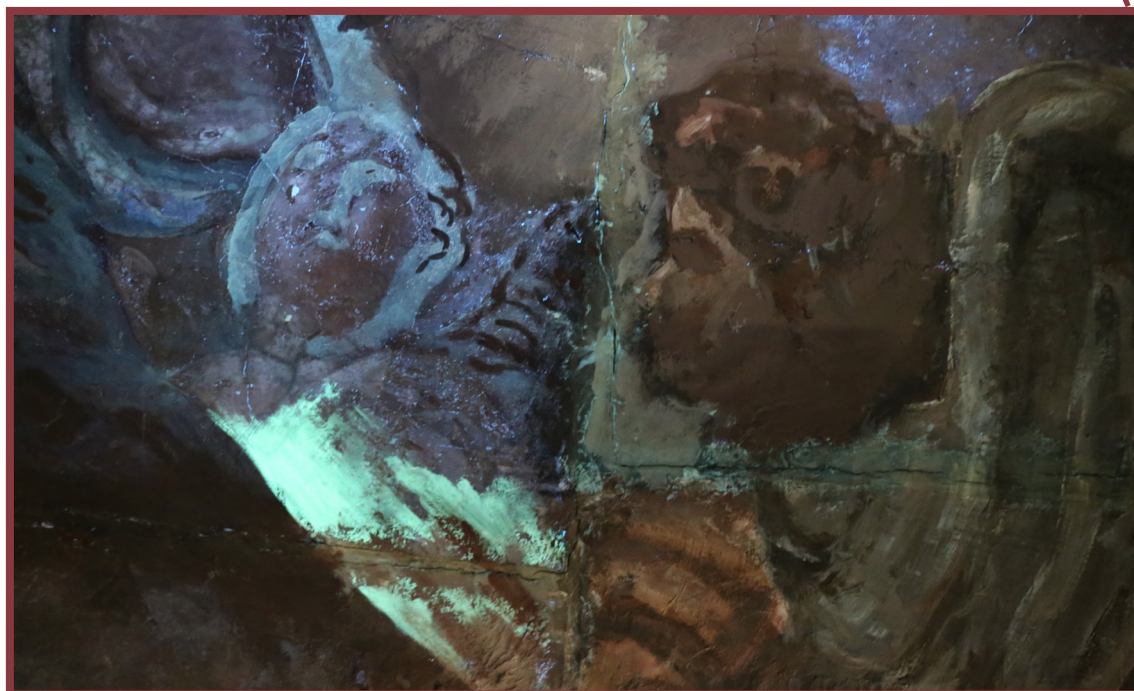
Los resultados obtenidos en la caracterización química mediante análisis espectroscópico del material presente en el panel número 32, señalan la presencia de una sustancia cerosa, concretamente cera de abejas y una resina terpénica que podría ser damar. Así como el pigmento litopón ($\text{BaSO}_4\cdot\text{ZnS}$), usado a partir de 1874, sobre todo se utiliza en pinturas y como material de carga. Por último, destacar también la presencia de yeso y carboxilatos del tipo de jabones metálicos producidos por la degradación de las sustancias adicionadas en la restauración de los hermanos Gudiol.

4.2.3. Pruebas de limpieza *in situ* en los paneles de la bóveda de la Real Parroquia de los Santos Juanes.

Las pruebas de limpieza fueron realizadas en el panel número 32 de la bóveda de la Iglesia de San Juan del Mercado. Como ya se ha indicado con anterioridad, dicho panel fue elegido debido a la multitud de capas añadidas que presentaba su superficie. Estos estratos se observan claramente al someter la superficie a la radiación UV (Figura 313).



Figura 311: Detalle de la fotografía analógica realizada antes del incendio de 1936.



Figuras 312: Fotografía inicial con luz UV de la esquina inferior derecha del panel número 32.

Los sistemas de limpieza seleccionados en el apartado 4.2.1, así como el protocolo diseñado establecido como más eficaz y menos invasivo con la obra, fue el llevado a término en estas pruebas *in situ*. El testado realizado se centra en la mitad inferior del panel 32, pues es donde se encuentran los personajes principales y con ellos, los estratos no originales que se pretenden eliminar con las pruebas de limpieza.



Figuras 313: Fotografía inicial con luz UV de la esquina inferior izquierda del panel número 32.

Al someter la superficie a la acción de la radiación ultravioleta (Figura 313), esta responde mostrando cuatro clases de fluorescencia claramente diferenciadas:

- **Fluorescencia amarilla-verdosa.** Esta fluorescencia se extiende por los bordes del panel, siendo más invasiva en la esquina derecha por debajo del angelito y en la parte derecha cerca del rostro del personaje principal del panel. Se corresponde con la presencia de estucos de cera de abejas. También se encuentra esta sustancia en el rostro del personaje, concretamente en la mejilla derecha, por debajo de un estrato que fluoresce con un tono anaranjado y por encima de una sustancia que fluoresce con un tono azulado. En este punto hay una pérdida de película pictórica salvada por un estuco de tipo ceroso que elimina el desnivel de la superficie. Esta sustancia aparece caracterizada en las muestras M1A, M2A y M6A. El informe analítico corrobora que la materia que responde con esa fluorescencia amarillo-verdosa es un compuesto lipídico de tipo ceroso, en concreto se trataría de cera de abejas debido a las bandas características que aparecen en el espectro IR (Tablas 45, 47 y 55 y figura 310).
- **Fluorescencia naranja.** Esta fluorescencia solo se halla en el rostro del personaje, en el repinte de la mejilla derecha. Se encuentra aplicada por encima del estuco de cera que rellena la laguna o faltante y presenta una forma ovalada definida. Se corresponde con un repinte aplicado en una restauración anterior. Esta sustancia ha sido analizada en la muestra M1A y no se obtiene un resultado diferente al del resto de los repintes analizados. Según este resultado, la fluorescencia podría deberse al tipo de pigmento o carga utilizada.
- **Fluorescencia azulada-blancuecina.** Se corresponde con la aplicación de un barniz de resina terpénica que, como se indica en el informe analítico, probablemente se trate de un barniz de resina damar, muestra M4A (Tabla 51). Esta fluorescencia aparece en gran parte del panel, en

la figura del personaje principal aplicaron esta sustancia sobre todos los tonos marrones oscuros de la figura. Se encuentra sobre todo en zonas de pliegues del ropaje, el cabello, los ojos, nariz y boca, así como en las partes en sombra del instrumento musical que sostiene entre sus brazos. En la figura del angelito, la fluorescencia también se da en las zonas de oscuridad del rostro y el cabello. Esta aplicación selectiva lo que sugiere es que el barniz pretendían saturar la superficie tratada y potenciar las sombras para aumentar el contraste tonal, probablemente porque sufría un aspecto blanquecino causado posiblemente tras el proceso de limpieza y los tratamientos de restauración del siglo XX.

- **Fluorescencia marrón oscura.** Esta coloración destacada en UV, corresponde con repintes aplicados mediante pinceladas definidas realizadas en ambos personajes. Esta sustancia ha sido analizada en la muestra M3A (Tabla 50).



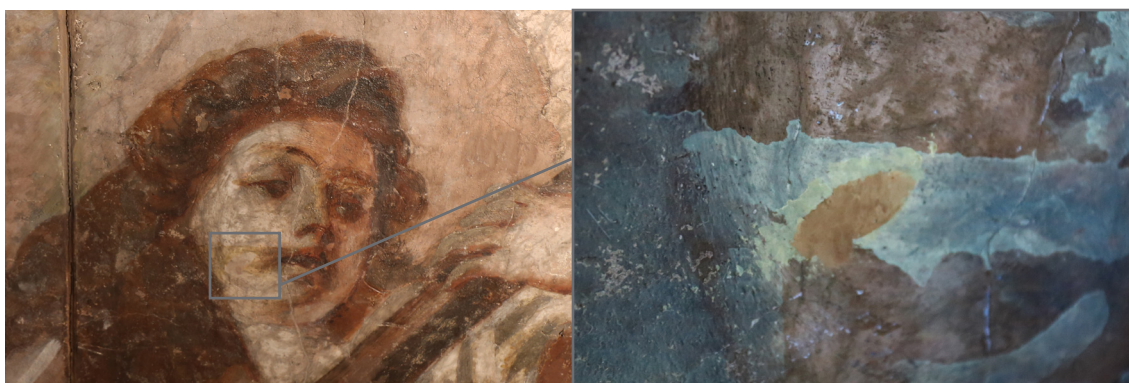
Figuras 314: Fotografía tomada durante las pruebas de limpieza en la Iglesia de los Santos Juanes. La lámpara ultravioleta se emplea para comprobar el nivel de limpieza y la eficacia de los distintos sistemas, además de servir de guía porque permite visualizar mejor las zonas que presentan este tipo de estratos, puesto que a simple vista no se diferencian. Fotografía tomada por Aida Blaya Balaguer.

Las mezclas empleadas en los testados de limpieza fueron los sistemas 4D, 1A, D, F y R. Cuatro emulsiones sin tensoactivos y una microemulsión gelificada. A continuación se vuelven a detallar los componentes y las proporciones de cada uno de ellos (Tabla 57).

Nombre	Gelificante	Disolventes	Proporción
D	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B* -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 10% 10% 10%
1A	Vanzan® NF-C al 2%	-Solución B -Esencia de limón -Alcohol bencílico	2:1 15% 15%

Nombre	Gelificante	Disolventes	Proporción
4D	Vanzan® NF-C al 2% en Solución B	-Solución B -Acetona -Alcohol bencílico -Esencia de limón	2:1 10% 10% 10%
F	Nevek®	-Solución B -Esencia de limón -Alcohol bencílico	10% 20% 10%
R	Nevek®	Microemulsión w/o esencia de limón (11% w/w Ecosurf-EH6; 5% w/w Isopropanol; 4% w/w Esencia de limón; 70% w/w H ₂ O)	40%

Tabla 57: Descripción de la formulación de las mezclas D, 1A, 4D, F y R. La Solución B* de Richard Wolbers está compuesta por: 0,5% ácido cítrico, 0,5% ácido bórico ajustada a pH8 con NaOH.



Figuras 315 y 316: Detalle del repinte de la mejilla derecha del personaje que fluoresce naranja al utilizar una lámpara UV (Imagen derecha).

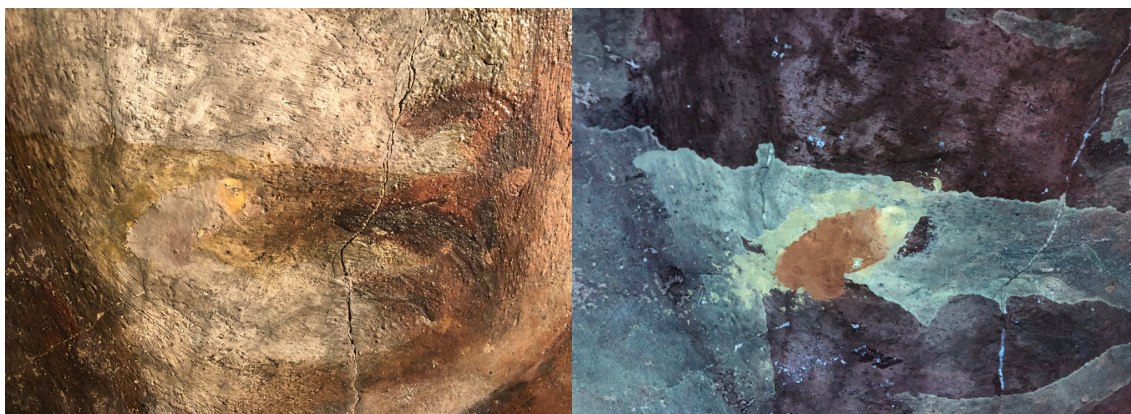
En esta zona de la obra, se extrajo una muestra para analizar la naturaleza de los tres estratos superpuestos (M1A). Posteriormente fue testado el sistema D diseñado para la eliminación de los repintes de los paneles de Santos Juanes. La prueba fue realizada en la zona superior derecha del repinte (Figura 317).



Figuras 317: Detalle del testado de la mezcla D aplicada a pincel sobre el repinte del rostro.

La metodología aplicada en todas las pruebas realizadas en los paneles *in situ* de la Real Pa-

roquia de los Santos Juanes de Valencia, parte del protocolo de actuación elaborado y diseñado tras las pruebas realizadas en las probetas y en los paneles.⁵¹⁷ En Primer lugar, el procedimiento metodológico seguido consistió en aplicar ciclometicona D5 a modo de máscara, para rellenar y sellar los poros de la superficie, e impedir así la penetración de los sistemas de limpieza en el interior de estos. Evitando de ese modo, el posible redepósito del material disuelto en el interior de la matriz porosa. Después de impregnar la superficie con la ciclometicona, se espera unos minutos para que esta se establezca en la red porosa. Tras lo cual, se aplica la emulsión que se trabajan continuamente sobre la superficie. Esta acción mecánica continua sirve, como ya se ha explicado en puntos anteriores, para abrir las estructuras tipo bolsa de la goma xantano y permitir la incorporación de la materia a eliminar en el interior del sistema de limpieza. Es importante indicar que cuando la emulsión queda saturada del producto a eliminar, hay que retirarla en seco. De modo que repitiendo este proceso en sucesivas operaciones se consigue una limpieza efectiva.



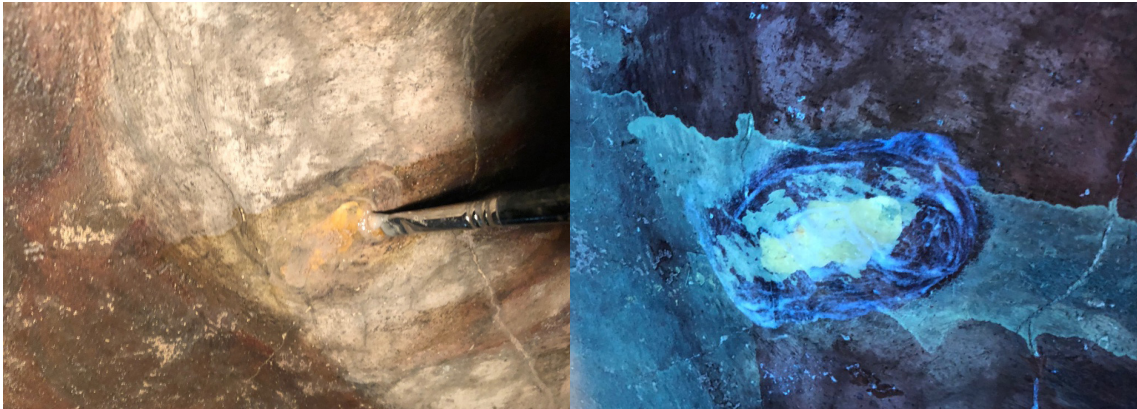
Figuras 318 y 319: Detalle del repinte tras la prueba de limpieza con luz normal (izquierda) y radiación UV (derecha)

En las fotografías superiores (Figura 318 y 319), realizadas tras las pruebas con el sistema D, se puede apreciar la efectividad del agente de limpieza en la retirada del estrato del repinte que fluoresce de color naranja. Asimismo, el sistema resulta eficaz en la retirada del barniz (fluorescencia azulada). Señalar que no resulta eficaz en la retirada del estrato de cera (fluorescencia amarillo-verdosa). Debido a lo cual, el éxito de este sistema de limpieza aquí es doble, pues puede ser utilizado para retirar dos tipos de materia no original de la superficie pictórica, los repintes y el barniz.

Debido a la existencia de tres estratos en la zona de la mejilla, se decidió eliminar la totalidad de ellos con un solo sistema de limpieza, por lo que se seleccionó el agente 4D para dicho fin. Esta mezcla es una modificación del sistema D, diseñada específicamente para eliminar estratos cerosos. Aunque el agente D actúa de manera más rápida sobre el repinte, este no afecta al estrato de cera. Mientras que el sistema 4D elimina ambos. Por otro lado, se comprobó que también resultaba eficaz en la eliminación del barniz. Por este motivo, se eligió esta mezcla para eliminar las tres capas de la zona (Figuras 320 y 321).

El repinte se eliminó con algo más de dificultad que al emplear el sistema D pero tras 3 minutos de aplicación, este se retiró completamente. Para llevar un control de la limpieza, continuamente se iluminaba la zona con radiación UV. Esta luz ultravioleta, reveló que una vez eliminada la capa de repinte y la del barniz, quedaba una capa de cera más amplia de lo que parecía en un inicio. Alrededor del estuco de cera se encontraban restos cerosos sobre la pintura original. Debido a esto, se insistió en la limpieza de esas zonas concretas de la pintura sin eliminar el estuco. No se consideró necesaria la retirada del estuco ceroso debido a que se encontraba a nivel y en buen estado (Figura 324). Durante la realización de estas pruebas, las pinturas estaban siendo analizadas y estudiadas pero no intervenidas. En esta investigación se pretende buscar nuevos métodos alternativos para su limpieza, de modo que se han testado los diferentes agentes de limpieza nombrados, pero no se ha completado la limpieza de ninguna zona extensa de la pintura para no interferir en futuros tratamientos de restauración.

517 Además el procedimiento fue consultado y contrastado con Richard Wolbers.



Figuras 320 y 321: Detalle durante el testado del sistema 4D, con luz normal (izquierda) y radiación UV (derecha)



Figuras 322 y 323: Detalle tras la prueba de limpieza con el sistema 4D, con luz normal (izquierda) y radiación UV (derecha). Se observa la eliminación de los tres estratos alrededor de la laguna.

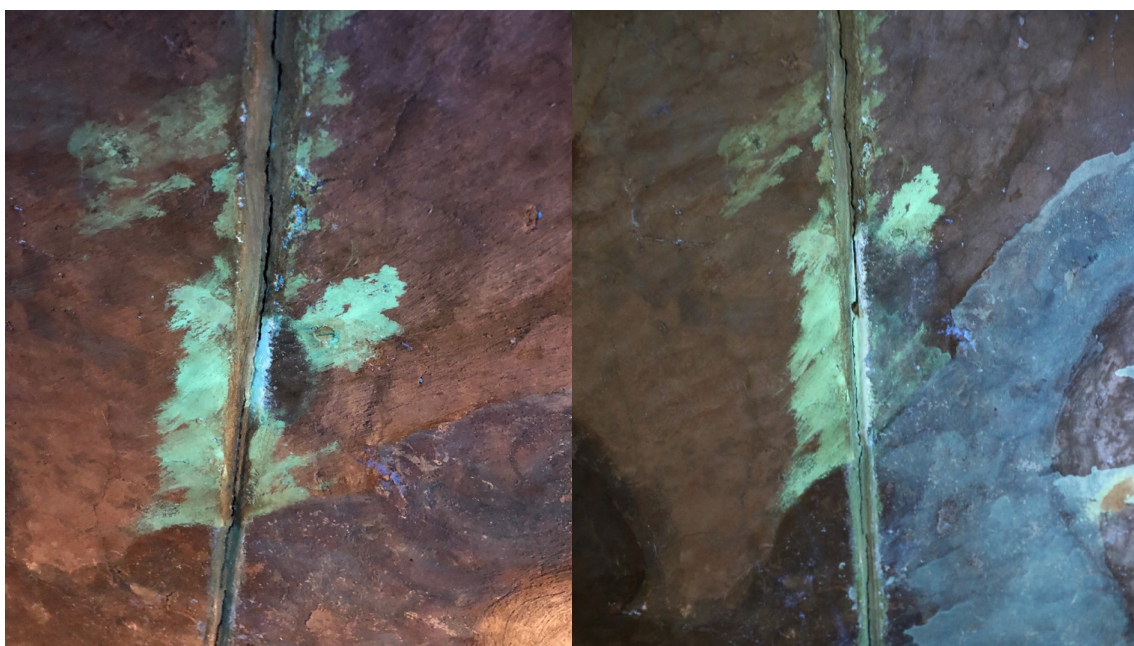


Figura 324: Detalle de la zona de la pintura tratada con el sistema 4D una vez evaporados los disolventes.

A continuación se muestran las pruebas de limpieza realizadas para retirar las capas de cera de abejas, fluorescencia amarillo-verdosa (Figuras 325-338). Los primeros testados se realizaron en la zona de unión de los paneles, en la mancha localizada cerca del rostro del personaje principal. En la zona superior del estrato se probó la mezcla 4D (Figura 325 y 326), y en la inferior, el sistema 1A (Figura 328).



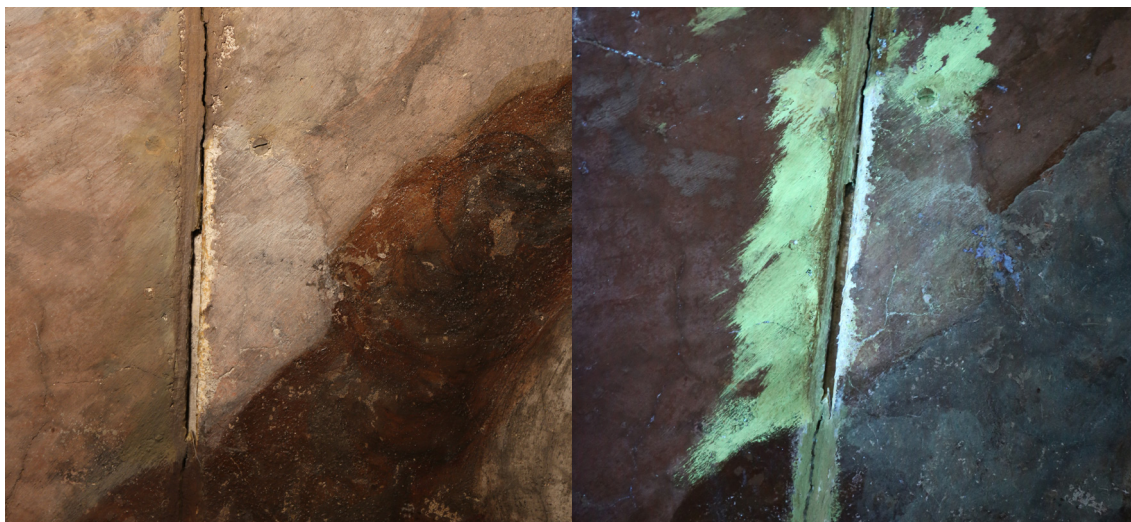
Figuras 325 y 326: Fotografía del antes (imagen izquierda) y del proceso (imagen derecha) de testado del sistema 4D.



Figuras 327 y 328: Resultado de la aplicación del sistema 4D (izquierda) y 1A (imagen derecha prueba realizada debajo de la 4D)

El sistema 1A parece actuar más despacio. Con el mismo tiempo de aplicación, el resultado del testado no es igual de eficaz que la mezcla 4D. Estableciendo el tiempo de actuación de las mezclas en 7 minutos, el sistema 4D ha resultado más eficiente a nivel visual en la retirada del estrato ceroso. La mezcla 1A, retira parcialmente la capa durante este periodo de tiempo, pero no consigue su eliminación por completo. En todo momento se ha contado con el uso de la lámpara ultravioleta para confirmar la correcta actuación de cada una de las mezclas sobre los

estratos a eliminar. En estas pruebas de limpieza no se ha insistido hasta conseguir retirar por completo todo el material de la superficie puesto que como ya se ha indicado, las pinturas se encuentran en fase de estudio y análisis, no de intervención, por lo que no se quería conseguir una acción demasiado agresiva o que en el posterior tratamiento de restauración resultase un problema por no poder llevar toda la limpieza a ese nivel. Con esa limitación en mente, se ha intentado conseguir un nivel de limpieza conservativo para no alterar el conjunto, pero que al mismo tiempo, ofreciese resultados concluyentes.

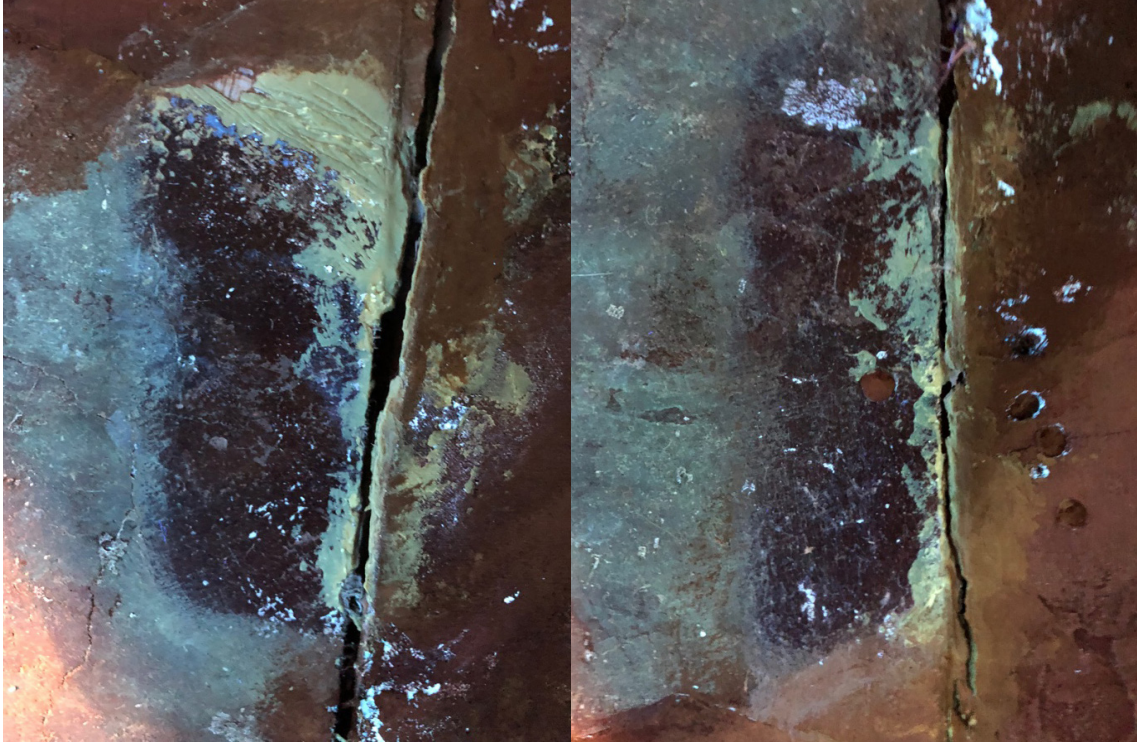


Figuras 329 y 330: Resultado de la aplicación del sistema 4D y 1A con luz normal (izquierda) y con iluminación UV (derecha). Quedan restos de cera en la superficie porque no se ha querido insistir en exceso.

Ambas mezclas se han utilizado también en la parte de la junta derecha del panel para ver su eficacia en la retirada de los repintes que cubren los estucos de cera, los propios estucos cerosos y el barniz aplicado (Figuras 331 y 332). Los dos sistemas eliminan el barniz y los estratos cerosos. Para eliminar por completo los estucos de cera, estos deben rebajarse con bisturí para reducir el espesor y arañar la superficie de la cera, permitiendo que las mezclas actúen de manera más eficaz.



Figuras 331 y 332: Fotografía antes de realizar los testados (izquierda) y después de emplear las mezclas 4D y 1A (derecha).



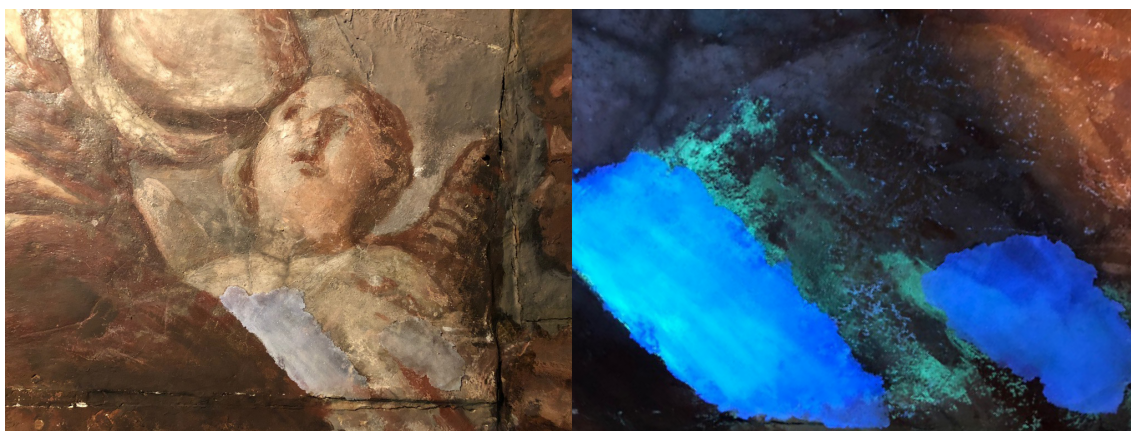
Figuras 333 y 334: Resultado con iluminación UV del uso de los sistemas 4D (izquierda) y 1A (derecha).

Los sistemas F y R también fueron testados para eliminar estratos cerosos. Estas pruebas fueron realizadas en la esquina inferior derecha del panel 32 (Figura 335 y 336). La figura del angelito muestra un repinte generalizado con fluorescencia amarillenta igual a la de la cera (Figura 336).



Figuras 335 y 336: Esquina inferior derecha iluminada con luz normal (izquierda) y radiación ultravioleta (derecha)

En esta zona se aplicaron a espátula las mezclas F y R, ambas con el gelificante Nevek®. El sistema F es una emulsión gelificada de disolventes inmiscibles entre sí, 10% solución acuosa a pH 8; 20% limonene y 10 % alcohol bencílico. Mientras que el sistema R esta formado por un 40% de una de microemulsión de limonene gelificada con Nevek®



Figuras 337 y 338: Esquina inferior derecha iluminada con luz normal (izquierda) y radiación ultravioleta (derecha) durante el tiempo de aplicación de los sistemas F y R.

Ambos sistemas requirieron de una acción prolongada. Las primeras pruebas se realizaron con un tiempo establecido de 20 minutos, pero no fue suficiente, por lo que el testado definitivo fue de 40 minutos para la mezcla F y 50 minutos para la R. Las dos mezclas actúan sobre el estrato a eliminar reblandeciéndolo y permitiendo su eliminación parcial. Pero no resultan completamente efectivas en la retirada del material ceroso. Asimismo, el tiempo prolongado y la poca efectividad final de los dos sistemas, hace que no resulten las mezclas más idóneas para eliminar este tipo de estratos. Además, el éxito y eficacia de los sistemas 4D y 1A en un tiempo mucho más reducido hace que sea preferible la utilización de estos dos últimos para la retirada del material hidrofóbico de tipo ceroso.

Probada la eficacia del sistema D en la retirada tanto de los repintes como del barniz en las pruebas llevadas a cabo en la mejilla derecha del personaje principal, se decidió realizar una prueba más amplia en una zona extensa de barniz (Figura 339).



Figura 339: Fotografía del ala del personaje tomada con luz ultravioleta que revela el estrato de barniz aplicado (fluorescencia azulada).

En el área superior de la mano (Figura 340), se realizó una prueba con el sistema D, siguiendo el mismo protocolo de limpieza. Los resultados son muy visibles empleando radiación UV (Figura 341) que confirma la retirada del estrato de resina terpénica.



Figuras 340 y 341: Fotografías tomadas durante el proceso de limpieza con el sistema D. La radiación UV revela que se ha eliminado la capa de barniz.

La superficie tratada durante el testado de las cinco mezclas ha sido expuesta en repetidos momentos a la radiación UV. La respuesta dada por la superficie ha probado la eficacia de los sistemas 4D y 1A para la eliminación de los estratos de cera de abejas, barniz y repinte. Asimismo, el agente de limpieza D resulta más eficaz para retirar las capas de repinte y barniz. Los análisis FTIR de las muestras extraídas una vez realizadas las pruebas de limpieza, se han analizado y comparado con los resultados de las pruebas para poder corroborar estas hipótesis.

4.2.4. Caracterización química mediante análisis por espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR) de las muestras obtenidas de la bóveda de la Iglesia de los Santos Juanes después de realizar las pruebas de limpieza.

Una vez realizado el testado de los sistemas de limpieza, se procedió a la extracción y posterior análisis de nuevas muestras. Estas nuevas muestras, fueron obtenidas de las mismas zonas señaladas en el punto 4.2.2 de este capítulo. La numeración corresponde con el nombre asignado a las muestras del antes de las pruebas de limpieza, pero cambiando la letra A final por una D que designa el hecho de que se extrajeron después del testado (Tabla 58).

Muestra	Descripción	Técnica de análisis
M1D	Muestra de estuco de cera, barniz y repinte, M1A tras la limpieza	Espectroscopia FTIR
M2D	Muestra de estuco de cera y repinte, M2A tras la limpieza	
M2DA	Muestra de estuco de cera y repinte, M2A tras la limpieza	
M4D	Muestra del barniz, M4A tras la limpieza	
M5D	Escama, M5A tras la limpieza	

Tabla 58: Referencia, descripción de las muestras estudiadas después de las pruebas de limpieza y técnica de análisis empleada para su estudio. La muestra M2DA corresponde al área inferior de la misma zona que la M2A pero tratada con un agente de limpieza diverso, en concreto la mezcla 1A.

De modo cuantitativo, para estimar la proporción eliminada de materia orgánica de tipo lipídica de las muestras M1 y M2, de tipo terpénica en M4 y proteica en M5, se calcularon los cocientes de las intensidades de las bandas de absorción asociadas a las sustancias con respecto a las

bandas de absorción de calcita, ya que es el compuesto de referencia presente en todas las muestras. De ello se obtiene que el material eliminado corresponde porcentualmente con:

Muestra	% Material orgánico eliminado
M1	96%
M2	88% (D)
	100% (DA)
M4	62% (RESINA)
M5	33% (LÍPIDOS)
	73% (PROTEÍNA)

Tabla 59: Porcentaje que refleja de forma cuantitativa la proporción de materia orgánica eliminada en cada una de las muestras tras el testado de los sistemas de limpieza.

Indicar que se proporcionaron al laboratorio muestras de todos los agentes de limpieza empleados para que pudiesen ser analizados y detectar sus posibles residuos. En ninguna de las muestras han sido obtenidos restos de estos sistemas de limpieza. Esta investigación desde su inicio, lo que ha pretendido es intentar reducir el impacto generado por el restaurador a la hora de limpiar una superficie pictórica, y desde el punto de vista de los residuos de los sistemas de limpieza, dicho objetivo parece haberse logrado.

Los espectros infrarrojos obtenidos de las mezclas se han agrupado de dos en dos para poder comparar los resultados de las muestras antes (espectro negro) y después (espectro de color) de las pruebas de limpieza. Esta superposición de espectros permite apreciar de forma más clara el cambio producido tras aplicar los sistemas de limpieza. Las muestras M1A y M1D corresponden con el repinte y el estuco de cera situado en el rostro del personaje principal. Los sistemas de limpieza de esta zona fueron las mezclas D y 4D. Ambos agentes de limpieza visualmente redujeron significativamente tanto el repinte como la cera y el barniz de la zona. Este hecho se puede ver reflejado gráficamente en el espectro infrarrojo de absorción (Figura 342), donde las bandas obtenidas muestran una reducción drástica en la presencia de estas sustancias no originales.

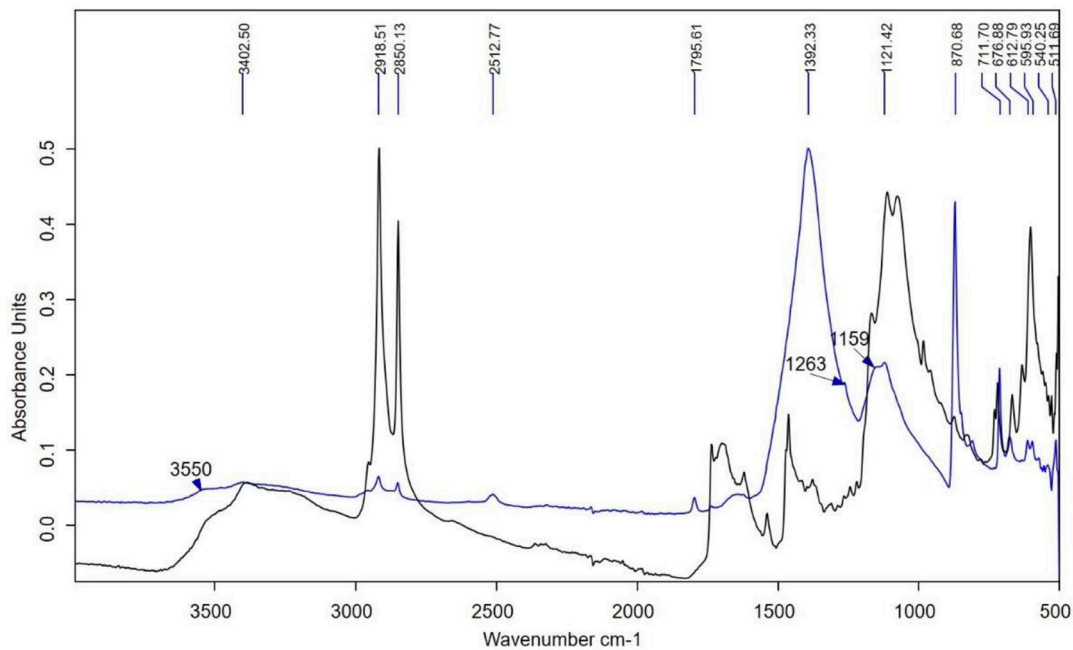


Figura 342: Espectros infrarrojos de la muestra M1A (negro) y M1D (azul)

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M1A	Lípidos (cera), yeso/litopón, tierras, Resina terpénica	Calcita, oxalatos y jabones metálicos: carboxilatos
M1D	Calcitas, tierras	Lípidos (cera), yeso, oxalatos de calcio.

Tabla 60: Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en las muestras M1A y M1D.

La caracterización química realizada con posterioridad a la limpieza muestra que la fase mineral predominante es la calcita y las tierras, componentes naturales de la pintura al fresco, mientras que de forma residual aparece la materia que en la muestra M1A formaba parte de los componentes mayoritarios. La tabla 59 refleja el éxito de los agentes de limpieza D y 4D, así como la eficacia de la metodología aplicada, debido a que se ha alcanzado una reducción del 96% en el contenido de esa materia orgánica no original. Este dato evidencia el logro de estos sistemas de limpieza, que resultan mezclas óptimas para eliminar compuestos de esta naturaleza.

Las muestras M2A y M2D corresponden con la zona de la junta del panel donde había presencia de estuco de cera de abejas y repinte. El sistema de limpieza empleado en esta zona fue la mezcla 4D, que redujo visualmente de modo significativo la presencia del repinte y los restos de estuco, quedando confirmada dicha reducción en el espectro infrarrojo obtenido (Figura 343).

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M2A	Lípidos (cera), resina terpénica, yeso/litopón, tierras, carboxilatos (jabones metálicos)	Calcita, oxalatos
M2D	Calcita, tierras	Lípidos (cera), yeso, oxalatos de calcio

Tabla 61: Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en las muestras M2A y M2D.

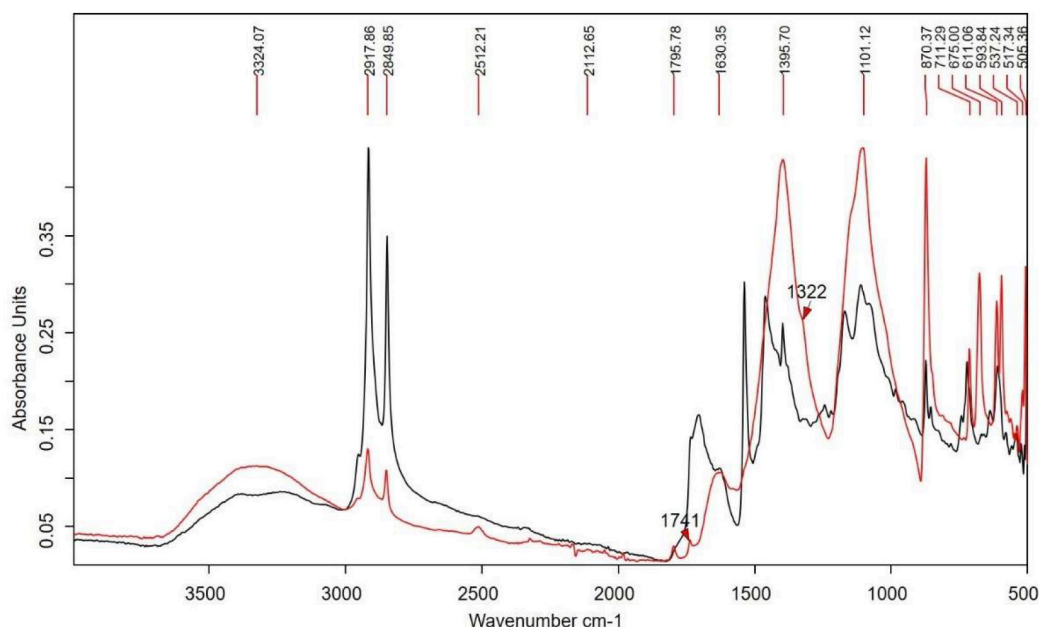


Figura 343: Espectros infrarrojos de las muestras M2A (negro) y M2D (rojo).

La caracterización química tras la limpieza revela que la fase mineral predominante pasa a ser la calcita y las tierras, mientras que de forma residual aparecen las sustancias que en la muestra M2A eran los componentes mayoritarios (Tabla 61). La tabla 59 evidencia la eficacia del agente de limpieza 4D, así como la metodología de aplicación, ya que se ha reducido el contenido de

materia orgánica en un 88%. Este dato refleja claramente el éxito del sistema para eliminar compuestos de esta naturaleza. Además, señalar que el hecho de que el porcentaje no sea mayor no depende únicamente del sistema de limpieza, ya que al realizar la prueba se decidió no eliminar por completo dichas sustancias para no obtener una limpieza excesiva del área de pruebas con respecto al resto de la zona afectada. Lo importante aquí consistiría en señalar que no se han detectado residuos de los sistemas de limpieza empleados.

Las muestras M2A y M2DA corresponden con la zona de la junta del panel donde había presencia de estuco de cera de abejas y repinte (resina terpénica). El sistema de limpieza empleado en esta zona fue la mezcla 1A, que redujo visualmente de modo significativo la presencia del repinte y los restos de estuco, quedando confirmada dicha reducción en el espectro infrarrojo obtenido (Figura 344).

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M2A	Lípidos (cera), resina terpénica, yeso/litopón, tierras, carboxilatos (jabones metálicos)	Calcita, oxalatos
M2DA	Calcita	Lípidos (cera), yeso, tierras

Tabla 62: Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en las muestras M2A y M2DA.

La caracterización química tras la limpieza revela que la fase mineral predominante pasa a ser la calcita, mientras que de forma residual aparecen las sustancias que en la muestra M2A eran los componentes mayoritarios (Tabla 62). La tabla 59 evidencia la eficacia del agente de limpieza 1A, así como la metodología de aplicación, ya que se ha reducido el contenido de materia orgánica en un 100%. Esta es la única muestra con una reducción completa de la sustancia a eliminar. Pero esto puede ser debido a que durante la realización de dicha prueba, se insistiese algo más que con el agente 4D.

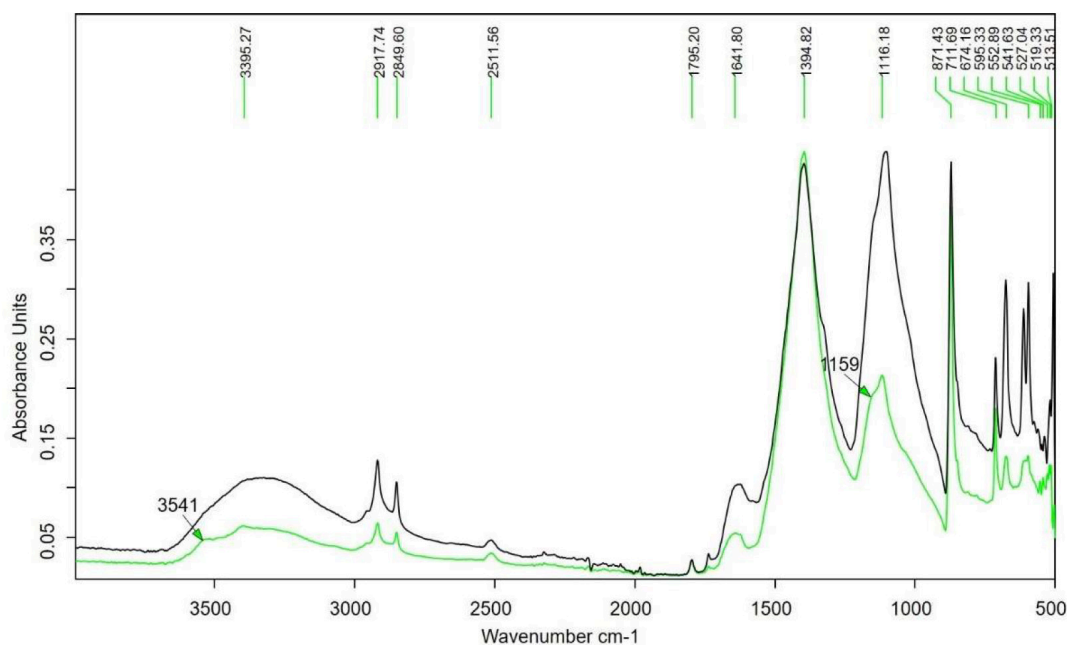


Figura 344: Espectros infrarrojos de las muestras M2D (negro) y M2DA (verde).

Las muestras M4A y M4D se corresponden con la muestra de barniz de resina terpénica que poría tratarse de resina tipo damar. El sistema de limpieza empleado en esta zona fue la mezcla D, que redujo visualmente de modo significativo la presencia del estrato de barniz, quedando confirmada dicha reducción en el espectro infrarrojo obtenido (Figura 345).

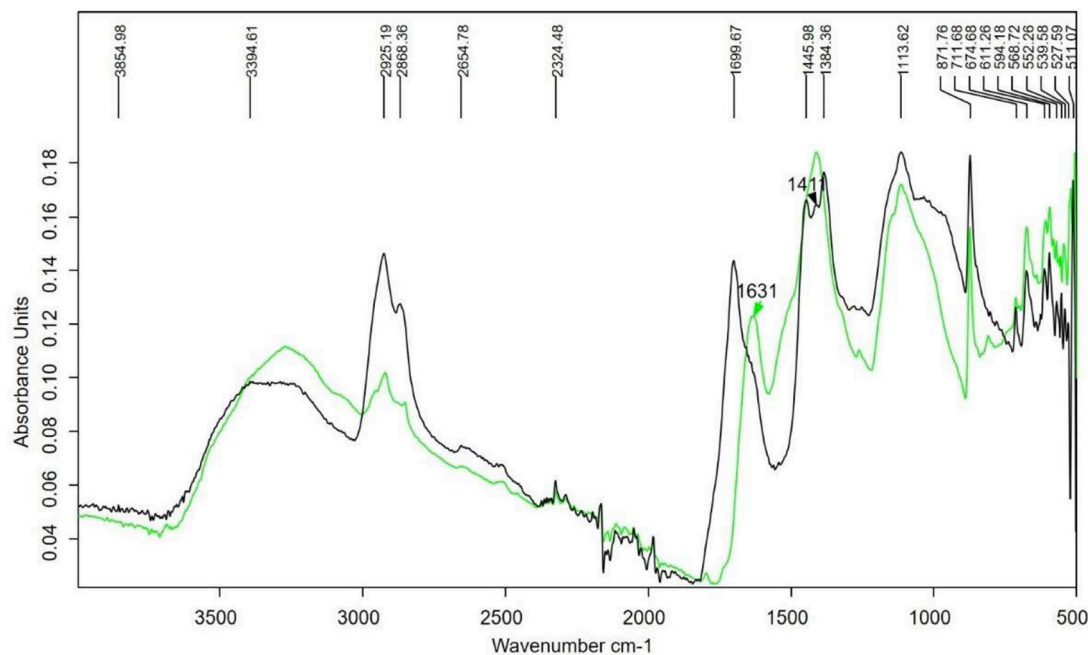


Figura 345: Espectros infrarrojos de las muestras M4A (negro) y M4D (verde)

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M4A	Resina terpénica	Calcita, silicatos/tierras, yeso
M4D	Calcita, tierras	Sustancia lipídica/resina, yeso, oxalatos de calcio

Tabla 63: Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en las muestras M4A y M4D.

La caracterización química llevada a cabo con posterioridad a las pruebas de limpieza muestra que la reducción de dicha materia orgánica asociada al protectivo ha resultado en un 62% (Tabla 59). Pero esto puede deberse a que se decidió no retirar por completo el estrato protectivo en la zona para no influir en la limpieza futura de la zona afectada, debido a que se trata de un área castigada en el proceso de limpieza de la restauración del siglo XX. La importancia de estas pruebas radica en la efectividad del sistema de limpieza, en la eliminación del barniz y asimismo, que no han sido detectados residuos de los agentes de limpieza empleados.

Las muestras M5A y M5D corresponden con una escama extraída de una zona cercana a un clavo (Figura 346). Dicha zona, fue tratada con el sistema D porque se encontraba en el mismo área que la muestra M4D. En estas muestras, el componente mayoritario era de naturaleza proteica y en menor proporción de tipo cerosa (Tabla 64). El proceso de limpieza fue más eficaz para la eliminación de la sustancia proteica, en un 73%, mientras que para la sustancia de naturaleza lipídica, fue solo de un 33% (Tabla 59). Pero esto tiene una explicación totalmente lógica, puesto que el sistema D no es eficiente en la limpieza de la cera de abejas, puesto que fue diseñada para eliminar los repintes y no la cera. Por lo tanto, el resultado obtenido hace patentes y corrobora todas las pruebas realizadas en las probetas azules y en los paneles del laboratorio.

Muestra	Componentes mayoritarios	Componentes minoritarios
M5A	Sustancia proteica, Tierras, Oxalatos de calcio	Calcita, Yeso
M5D	Calcita, Tierras	Oxalatos de calcio, Yeso, Sustancia lipídica, Sustancia proteica.

Tabla 64: Componentes mayoritarios y minoritarios presentes en las muestras M5A y M5D.

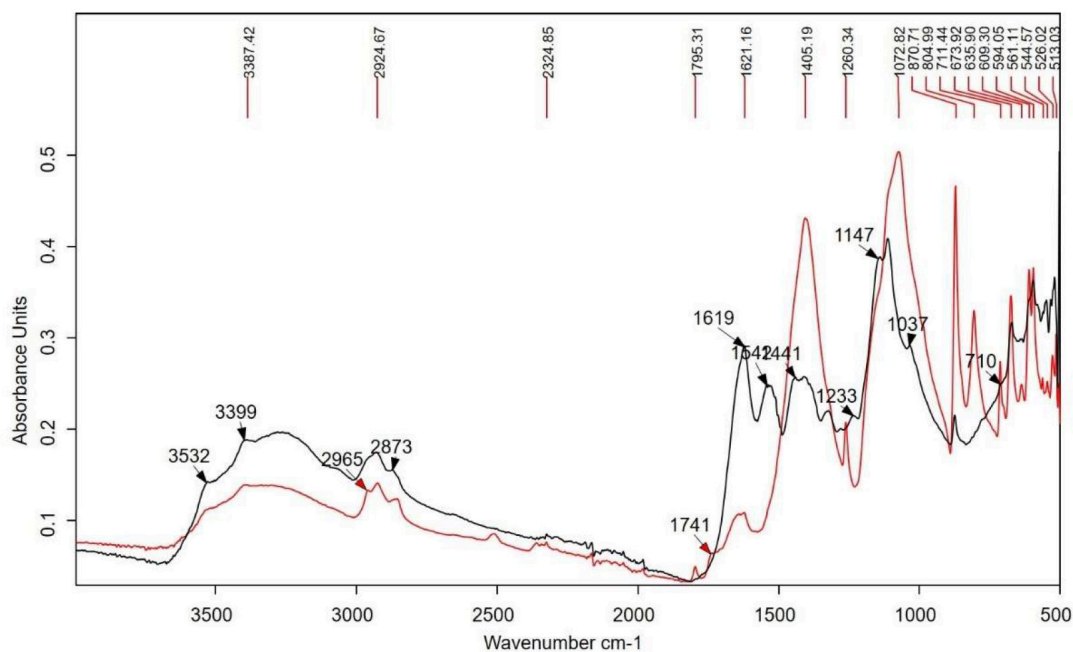
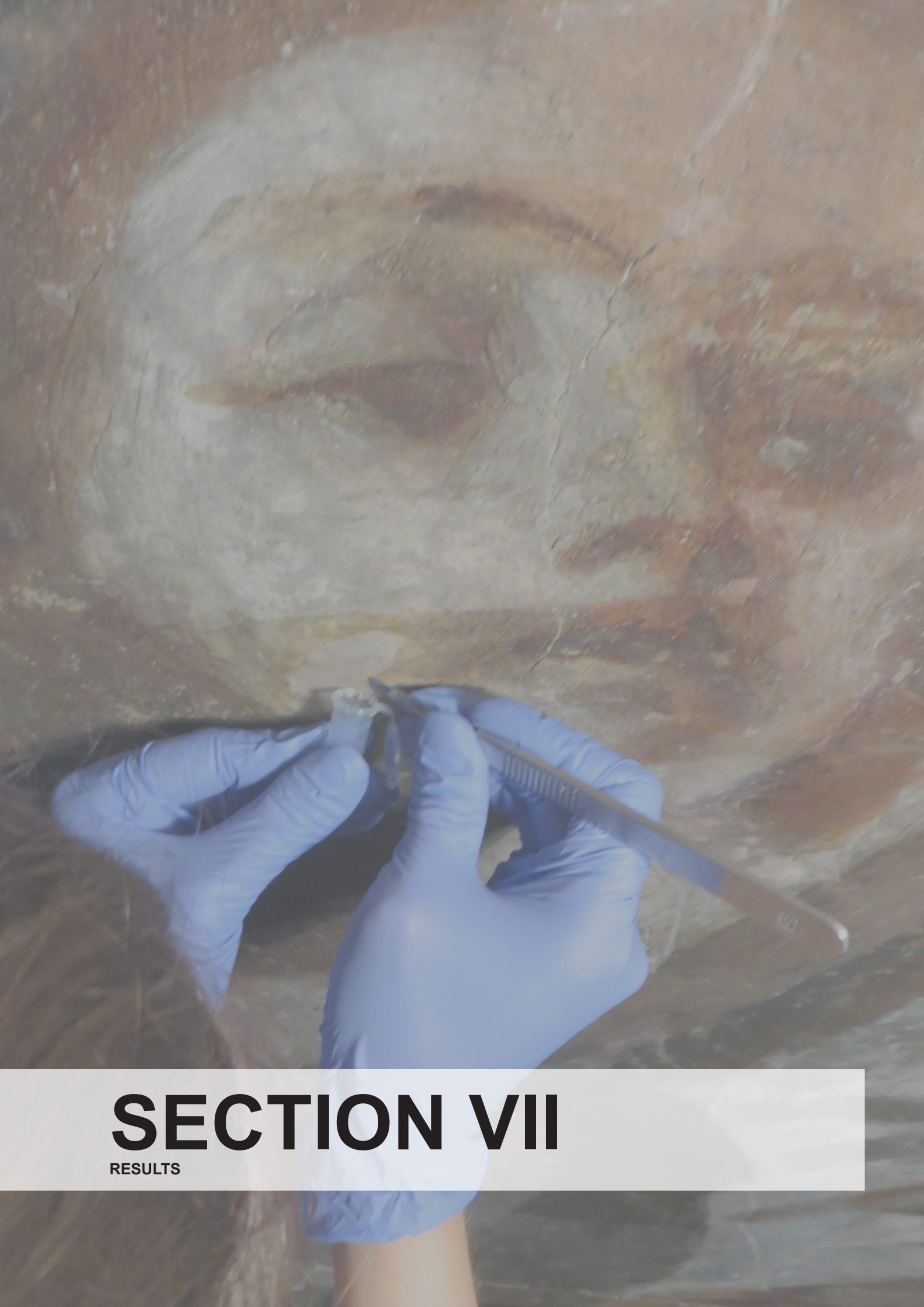


Figura 348: Espectros infrarrojos de las muestras M5A (negro) y M5D (rojo)

Los datos obtenidos en los análisis mediante espectroscopia infrarroja revelan excelentes resultados, ya que no se detecta la presencia de ningún tipo de residuo de los sistemas de limpieza utilizados en las diferentes pruebas de limpieza. Por otro lado, todas las pruebas realizadas posteriormente, revelan una reducción drástica en la presencia de sustancias no originales atribuidas a los compuestos aplicados durante la restauración de los hermanos Gudíol.



SECTION VII

RESULTS

The results obtained from tests carried out on mock-up samples and panels paintings from Santos Juanes are summarized below. These analytical data comparisons are used to bring together the arguments presented in this thesis and draw final conclusions.

An extensive review of scientific literature was used to inform ideas and design appropriate procedures to pinpoint the protocol most appropriate for cleaning tests. These early approaches evolved with experimental practice and developed into a method capable of obtaining specific results to match the objective set.

The publication of numerous scientific studies that demonstrate the success of microemulsions and micellar systems in the cleaning of wall paintings initially made this line of study one of the main pillars of this research project. Microemulsions and micellar solutions are technologically advanced products that are extraordinarily effective. They provided an exponential advancement in many industries such as the cosmetics and medical industries. Their use in artworks is widely documented and, in many cases, appeared to generate desired results. However, initial results from our course of evaluation and *in situ* cleaning case studies quickly prompted us to redirect our research focus.

The preliminary idea of this thesis was to evaluate the effectiveness of microemulsions and micellar systems due to their more ecological and non-toxic nature and lowered risk to damaging the pictorial strata. Unfortunately, the results presented in chapter five indicate that after testing several nanostructured systems in various artworks, the results obtained, both practical and analytical, did not offer the expected, or even desired, effects. Cleaning efficacy was not adequate, and therefore, the long periods of contact with the artwork and the presence of non-volatile surfactants in the cleaning systems, cast doubts upon the continued use of these mixtures. Instead, viable alternatives were sought that could allow a comparative practical utility study. At this point of the investigation, we began prioritizing cleaning systems that do not employ surfactants.

This line of study was inspired by ideas proposed by Richard Wolbers whose recent work has focused on the use of systems without surfactants. Once the study was refocused, a group of mock-up samples were made to test the new surfactant-free cleaning solutions. A collaboration with Wolbers at the University of Delaware was also initiated, which resulted in a 3-month research stay under his supervision. This opportunity allowed for the development of effective and, more importantly, eco-compatible cleaning solutions. Importantly, these newly developed cleaning systems have properties allowing them to both be compatible with the material composition of the painted surface and have the ability to clean substances without causing damage.

The first tests carried out in this study employing solvents in a liquid state on the non-porous glass mock-up samples, show that the solvents most effective for removing and eliminating beeswax and paraffin are those with high dispersion forces (F_d). These include xylene, toluene, white spirits, ligroin or dodecane. Incidentally, these are also the most toxic solvents, with some being carcinogenic. These results were in line with expectations, confirming why they were the choice solvents of previous generations of conservator-restorers. Despite their efficacy, their inherent toxicity is the reason for their exclusion from this research.

Unfortunately, the smooth and non-porous surface of glass is not a close representation of the artistic surfaces are formed by porous networks. The use of free solvents to remove substances from a porous structure with the properties explained before are neither effective nor controlled. The disadvantages of using free solvents are much greater than its few advantages, so it is necessary to carefully study its use in each cleaning situation.

The use of gelling agents allows better control of solvent delivery, and in many cases manage to increase the options and improve conditions of the overall cleaning system. In this investigation, different gelling agents have been tested, while always bearing in mind the minimization of possible residues they could leave behind and the reduction in toxicity of the system as a whole.

Solvent gels in the field of art conservation were originally designed for the cleaning of easel paintings, which it succeeded in doing to great effect. However, it is not advisable to use them on

porous materials that contain or retain moisture such as wall paintings. As a gel comes in contact with a wet surface, there is potential for bond cleavage and disintegration within the gel network resulting in free constituent materials that remain in the porous network as residues. It is necessary to know the limitations of each cleaning solution used, and above all, understand how and where they can be used effectively and safely.

In view of previously mentioned points, emulsions without surfactants are very useful and tremendously versatile tools. Again, this is due to their ability to house both aqueous solutions and organic solvents inside. The substances targeted for elimination are typically aged and thus, significantly more polar. At this point, the aqueous solutions become great allies. Sensitive surfaces are preserved by keeping the water controlled inside the gel or the emulsion. Moreover, gelled emulsions have a wider range of action, allowing conservators to achieve a desired cleaning effect without needing the aforementioned toxic solvents (xylene, toluene, white spirits, etc.).

In this study, the gelling agents that provided the best empirical results are Vanzan® NF-C and Nevek®. Both have the advantage of forming gels or emulsified systems without the need for added surfactants. The gels formed with Nevek® offer a multitude of possibilities. Among them, it should be noted that it can be heated to obtain a fluid gel. In its normal state, the gel consists of granular structures that requires application with a spatula. This physical characteristic is tremendously useful on sensitive surfaces or those that do not lend themselves to mechanical cleaning action. An additional practical advantage is that these gels can be interleaved with a sheet of Japanese paper, which acts as a permeable buffer between the gel and the artwork surface during cleaning and allows for its facile removal once the established contact time has elapsed.

As for gels or emulsions generated with Vanzan® NF-C, the cleaning effectiveness of high molecular weight substances and a large amount of different materials can be highlighted. It is a suitable product for wall surfaces and offers high versatility. Its main drawback is the continuous movement on the surface required to achieve good cleaning action, since in surfaces sensitive to detachment high mechanical agitation can be problematic. In these cases, it would be convenient to resort to products like Nevek®.

The theoretical and practical experience acquired during the collaboration with Wolbers prompted a greater focus in research on emulsions free of surfactants and that employ green solvents. Products such as xanthan gum and limonene became central ingredients in formulation designs that varied polarity, pH, conductivity, etc. in an attempt to achieve optimal cleaning results.

In emulsion cleaning trials, different media were tested, with and without pretreatment of the fresco surfaces using decamethylcyclopentasiloxane (Cyclomethicone D5), a hydrophobic silicon-based solvent with high water repelling properties. These silicon-based solvents are primarily used in the cosmetics industry to modify the overall properties of a cosmetic solution. They have been adapted for use by paintings conservators as either a rinsing solvent used post-cleaning or as a protective barrier coating pre-treatment by pre-flooding a surface designated for cleaning with Cyclomethicone D5. This pre-treatment step helps minimize penetration of cleaning solutions into the porous framework of historical works of art. Moreover, they help to limit the amount of potential residues left behind by filling gaps made by microcracking in the porous network of the surface. The addition of benzyl alcohol to the mixtures was a major step in increasing control of the cleaning systems because benzyl alcohol and Cyclomethicone D5 are immiscible. Therefore, the action of the cleaning is localized more on the surface.

The Cyclomethicone class of solvents, especially D5, have been tremendously versatile and useful. In addition to being solvents with low polarity, they do not interfere with a multitude of substances. As a result, they are able to retain the action of gels and solvents on the surface and prevent their residues from remaining or penetrating into the porous structure of historical works. Cyclomethicones are far less toxic as long as they are not disposed of in conventional drains. However, they are extremely toxic in aquatic environments, thus tools and vessels that contain these solvents should not be cleaned with water in the sink. As these solvents evaporate, their molecular bonds are broken and silicon is obtained, which does not have significant repercussions on environmental chemistry. Consequently, it is advisable for these types of solvents to

evaporate from all objects with which they come into contact. Also of note is that D5 is significantly less harmful to humans via inhalation and contact with skin (D4 is harmful to humans via inhalation). In fact, they are used in many cosmetic products because they cannot pass the alveolar-capillary membrane of the lungs or the lipid barrier of the skin. However, this does not mean that care to health and safety should be neglected in handling these solvents.

In the first generation of mock-up samples, after the first large group of tests, the most effective systems for removing beeswax were the mixtures D, A, F and E. Later these mixtures were modified to provide systems 1A, 4D, F and R, which were obtained and used successfully in the cleaning tests on panels from the Real Parroquia de los Santos Juanes in Valencia. In these paintings, the highest cleaning efficiency with the least harmful side effects were achieved with systems D, 1A and 4D. These cleaning systems are composed of a maximum of 30% by weight of solvents with reduced toxicity such as benzyl alcohol, limonene and acetone, with the remainder consisting of aqueous media. The toxicity of these cleaning agents are drastically reduced compared with traditional mixtures. Furthermore, the clearing solutions needed are also less toxic.

The practical experience using microemulsions in the central nave and Communion chapel of San Nicolás in Valencia, allowed for observation of the advantages and disadvantages of nanoscale systems in cleaning of this type of artistic work. Despite the good results described in the literature, in this paintings these cleaning agents were not the best option because of the amount of foam generated by the surfactants, which the high risk of residues deposited on the surface, the long contact periods and the questioned cleaning efficiency.

In contrast, the tests carried out on the gilded decorations in the Chapel of the Communion within the Church of San Nicolás achieved excellent results. The emulsion designed to eliminate superficial dirt present on the the gilded decorations had 10% of water emulsified with Velvesil Plus gelling agent. This system is a far less toxic alternative to the traditional emulsion of ligroin or white spirit, which is typically the system used for the cleaning of gilded surfaces. It is considerably safer for both the conservator and the artwork. By reducing toxicity and the risk of possible residues, solvent gels or emulsions W/O can be made with gelling agents such as Velvesil Plus or KSG-350z. As with Nevek®, and Vanzan® NF-C gelling agents, use of these carrier gels not only reduces the toxicity of the cleaning system itself, but also requires less toxic rinse solvents.

Tests carried out in the laboratory setting on panels from the church of Santos Juanes informed the choice of the ultimate cleaning systems used later *in situ* in the vault of the church. The solutions that provided the highest cleaning efficiency with the least harmful side effects were systems 1A and 4D. They are suitable for the removal of beeswax from the surface. The methodological procedure was established with consultation from Wolbers during the 3-month predoctoral stay at Winterthur Museum. These mixtures stand out due to optimal results obtained in chemical analysis using FTIR spectroscopy paired with visual observations of the surface made under UV irradiation. In all samples the consequences of cleaning can be seen.

In summary, the original goals of reducing toxicity in the cleaning solutions and minimizing residues left behind from the cleaning systems used to remove hydrophobic material from the surfaces of these historical wall paintings has been accomplished. Additionally, during the search for an optimal cleaning system, mixture D was identified as the most effective in cleaning both over-paint and varnish which covers a large amount of original paint and significantly brightens surface appearance in certain areas of the panels of Santos Juanes respectively. Mixture D represents a surfactant-free alternative to acetone solvent gel that was employed in a previous restoration. Systems 1A, 4D and D are expected to prove useful in future cleaning treatments of the vault.



CONCLUSIONS

The foundational goals that motivated this investigation was the search for non-toxic and environmentally friendly cleaning methods and procedures. The initial hypotheses was raised during the restoration of the mural paintings of Antonio Palomino in the Church of San Nicolás in Valencia. The presence of hydrophobic substances on the surface motivated the research of alternative cleaning methods for reduce toxic components. In this research, much of the literature suggested high levels of success in the use of microemulsions for the cleaning of different substances on mural surfaces. Based on these published findings, this research began with a thorough comparison of the advantages and disadvantages of nanoscale microemulsions as cleaning agents for the purpose of removing beeswax from fresco mural surfaces with internal layers of gypsum. The practical applicability of these published cleaning systems for use on these specific frescoes played a central role in decision making throughout.

This initial theoretical framework subsequently underwent modifications during the research process upon finding that nanoscale systems did not work as well as predicted. Testing of microemulsion and micellar solutions revealed significant drawbacks both during cleaning and in the post-cleaning rinse. The presence of surfactants were found to be problematic because of their inability to be completely eliminated from the porous surfaces of the fresco. This was particularly difficult in the case of pictorial structures that bear internal strata composed of calcium sulphate (gypsum). The existence of this gypsum layer significantly reduces the amount of water that can be used during the post-cleaning rinse. Additionally, incomplete removal of amphipathic substances from the fresco surface can result in future conservation problems in the short- and long-term. Based on the experimental results obtained from cleaning tests conducted on frescoes from the Church of San Nicolás and on first generation of mock-up samples, the decision was taken to pursue alternative cleaning solutions.

Researchers, such as Wolbers, have propose moving away from the use of such nanoscale cleaning products in porous artwork, opting instead for cleaning systems without surfactants. In the wake of the observations made from the frescoes of San Nicolas, it was decided to refocus this research towards this line of argument. In doing so, this investigation hopes to innovate improved cleaning solutions that give conservator-restorers alternative options from defaulting to pre-existing recipes. Specifically taking steps to develop tailor-made products, or at the least a method to accommodate the individual needs of each unique object a conservator-restorer may encounter.

The recipes that Wolbers and other researchers provided represent starting points for this body of work. These recipes were subsequently modified to develop cleaning systems specifically designed for each artwork, taking into account the characteristics of both the substrate to be removed, and the pictorial surface to be preserved. The materials included in the tested mixtures were selected using initial theoretical studies of different cleaning systems. The particular characteristics of each artwork informed the proportions and substances incorporated into each of the cleaning systems. The processes and evolution of cleaning tests carried out in this research have been detailed and explained with a mind towards adopting them to be useful guides or starting points for other investigations.

In summary, this research allowed to develop cleaning systems that feature the use of xanthan gum, a green, environmentally benign, affordable, renewable and non-toxic carrier gel. Its structure and composition endows it with the ability to form aqueous gels and generate stable O/W emulsions. Its greatest advantage is its self-emulsifying property, which precludes the need for added surfactants. The ability to decrease the number of components that make up a cleaning system helps reduce the amount of potential material that can be deposited. The development of a xanthan gum-based cleaning solutions in conjunction with the use of Cyclomethicone D5 as a barrier that fills and prevents the deposit of cleaning products inside pores illustrate methods that enrich the contributions from this research.

The cleaning power of water and water-based systems, as well as their control and ability to be modify, are key when devising eco-compatible systems that respect artistic surfaces. The multiple modifications that can be made to aqueous systems permit the removal of almost all substan-

ces from a pictorial surface without the need to resort to toxic and aggressive treatments. The constant search for new products should not be seen as something negative. Although all new materials require a period of testing and exhaustive evaluation, allied industries often generate substances with promising characteristics that can and should be exploited for use in art conservation. While it is true that on a commercial scale, the field of Conservation and Restoration remains relatively small, interdisciplinary work between scientists play a very important role in developing specialised products.

The systems proposed in this research for the removal of hydrophobic substances from fresco mural surfaces containing internal gypsum mortars represent cleaning agents prepared and designed specifically for the mural paintings in Real Parroquia de los Santos Juanes in Valencia. The experimental corpus carried out in this study has highlighted several cleaning systems without surfactants that are effective in the removal of the lipid material beeswax present in the described panels. Additionally, it has resulted in the development of a mixture capable of eliminating classes of organic compounds (i.e. proteins and terpene resins) that also appear in the overpaint and varnish layers typically found on historical painted surfaces. The success of these systems was evaluated and confirmed with chemical characterization by FTIR spectroscopic analysis of the extracted samples, which indicated that no trace of the cleaning systems used were detected. Visually, their effectiveness in the quantitative reduction of non-original matter added in the restoration campaign executed by the Gudiol brothers in the XX-century.

The testing of all cleaning agents, both in mock-up samples and wooden panels in the laboratory, allowed for the design of cleaning solutions that feature the ideal combination of materials capable of reducing the described hydrophobic substrates from the pictorial structure. As a result, the design, execution and subsequent evaluation of a practical application protocol applied to a real work has been carried out. The multiple combinations and possibilities allow for the creation of effective systems tailor-made to address specific problems with reduced toxicity. The choice of cleaning reagents and substances available in conservation is relatively large, thus the ability to discern which characteristics meet the needs of each artwork and choose the best possible option is critical - all products have advantages and disadvantages that must be identified and tested objectively in each circumstance.

As a final conclusion, the main aim articulated at the beginning of this thesis has been achieved. This research has undergone constant re-evaluation, with very failure resulting in increasingly specific approaches, resulting in the development of some cleaning systems that were closer to the ultimate goal. Despite the fact that economic circumstances often dictate the course of action in museum/cultural heritage institutional settings, the modular nature of the surfactant free cleaning systems, permits conservators to adapt and tailor their cleaning solutions within the confines of their institutional abilities.

Lastly, of note, though pushing to increase the toolbox of cleaning systems available to conservators is always desirable, it should not be overlooked that in some circumstances, the best option is reliance on a preventive over interventive course of action. Constant cleaning is not always sustainable because each restoration campaign will influence and change the chemical make-up of the work of art. As conservators, we must keep in mind that the ultimate goal is preservation. Accordingly, sometimes the best decision is not treat if the currently available treatment options would not solve the problem without adding new long-term damages. However, this should only be an option if the artwork is not in imminent danger or if it would be more detrimental to take no action.



BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

- ABAD CASAL, Lorenzo, Aspectos técnicos de la pintura mural romana. *Lucentum*, 1982, pp. 135-171. ISSN 0213-2338.
- BARROS GARCÍA, José Manuel, *Imágenes y sedimentos: la limpieza en la conservación del patrimonio pictórico*, Institució Alfons El Magnanim, Valencia, 2005. ISBN 9788478224425.
- BARROS GARCÍA, José Manuel, Los efectos del proceso de limpieza en las estructuras pictóricas, *PH: Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, 2001, no. 36, pp. 53-61. ISSN 1136-1867.
- BARROS GARCÍA, José Manuel, The Use of the Harris Matrix to Document the Layers Removed during the Cleaning of Painted Surfaces, *Studies in Conservation*, 2004, vol. 49, pp. 245-258.
- BARROS GARCÍA, José Manuel; LLANO TORRE, Sheila; RODRÍGUEZ SERRANO, Marina, Utilización de ácido cítrico y EDTA en la limpieza de estructuras pictóricas, *Estudos de Conservação e Restauro*, 2011, no. 3, pp. 32-45. ISSN:1647-2098.
- BARROS GARCÍA, José Manuel, Re-evaluating the roles of the cleaning process in the conservation of paintings, *Ge-conservación*, 2015, no. 7. ISSN: 1989-8568
- BAGLIONI, Piero, et. al. Surfactant-Based Photorheological Fluids: Effect of the Surfactant Structure, *Langmuir*, 2009, **25** (10), pp. 5467-5475. ISSN 0743-7463.
- BELLUCCI, R.; CREMONESI, P.; PIGNAGNOLI, G., A preliminary note on the use of enzymes in conservation: the removal of aged acrylic resin coatings with lipase”, *Studies in Conservation*, 1999, vol. 44, no. 4, pp. 278-281.
- BLANK, S.; STAVROUDIS, C. Solvents and sensibility: part 1, no Teas-ing; part 2, Teas-busters; part 3, some tips on formulations, *WAAC Newsletter*, 1989, vol. 11, no. 2, pp. 2-10.
- BOBICHON, C.; DEGRIGNY, C.; DALARD, F.; TRAN, Q. K., An electrochemical study of iron corrosion inhibitors in aqueous polyethylene glycol solutions, *Studies in Conservation*, 2000, vol. 45, no. 3, pp. 145-153.
- BONSANTI, Giorgio; CIATTI, Marco; FORNI, Ulises, *Manuale del pittore restauratore*. Studi per la nuova edizione. Edizioni Firenze, 2004. ISBN 88-7970-174-6
- BORGIOLO, L.; CREMONESI, P., *Le resine sintetiche usate nel trattamento di opere policrome*, Collana I Talenti, Il Prato, Padova, 2005. ISBN 88-89566-04-3.
- BORGIOLO L.; CREMONESI, P., *Polimeri di sintesi usati nel trattamento di opere policrome*, Collana I Talenti, Il Prato, Padova, 2005.
- BURNSTOCK, A.; KIESLICH, Tanya, A study of the clearance of solvent gels used for varnish removal from paintings. En: 11th Triennial Meeting, Edinburgh, Scotland, 1-6 september, 1996. London: James & James (Science Publishers) Ltd., *ICOM, Commit-*

- tee for Conservation. 1996, vol. I, pp. 253-262.
- BURNSTOCK, A.; WHITE, R. The effects of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting, *Studies in Conservation*, 1990, vol. 35, no. 1, pp.111-118. ISSN 0039-3630.
- BURNSTOCK, A.; WHITE, R. A Preliminary Assessment of the Aging Degradation of Ethomeen c-12 Residues from Solvent Gel Formulations and their Potential for Inducing Changes in Resinous Paint Media, *Studies in Conservation*, 2000, vol. 45, no.1, pp. 34-38. ISSN 0039-3630.
- BURNSTOCK, A.; LEARNER, T., Changes in the surface characteristics of artificially aged mastic varnishes after cleaning using alkaline reagents, *Studies in conservation*, 1992, vol. 37, no. 3, pp. 165-184.
- CARRETERO MARCO, Carmen, Restauración En El S. XIX, Materiales, Técnicas Y Criterios. En: *Actas del II Congreso del GEIIC. Investigación en Conservación y Restauración*, Universidad de Barcelona del 9 al 11 de noviembre de 2005.
- CARRETTI, Emiliano et al. A New Class of Gels for the Conservation of Painted Surfaces, *Journal of Cultural Heritage*, 2008, vol. 9, no. 4, pp. 386-393. ISSN 1296-2074.
- CARRETTI Emiliano et al. New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond, Conservation Division, National Gallery of Art, Washington, D.C. 20565, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43** (6), pp 751–760.
- CARRETTI, Emiliano; DEI, Luigi, Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest, *Progress in Organic Coatings*, 2004, 49, pp. 282–289.
- CARRETTI, Emiliano et al. Rheoreversible Polymeric Organogels: The Art of Science for Art Conservation, *Langmuir*, 2004, vol. 20, no. 20, pp. 8414-8418. ISSN 0743-7463.
- CARRETTI, Emiliano et al. Synthesis and Characterization of Gels from Polyallylamine and Carbon Dioxide as Gellant, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125, no. 17, pp. 5121-5129. ISSN 0002-7863.
- CASADIO, Francesca; GIANGUALANO, Ivana; PIQUÉ, Francesca, Organic materials in wall paintings: the historical and analytical literature, *Studies in Conservation*, 2004, vol. 49, pp. 63 - 80.
- CASOLI, Antonella; DI DIEGO, Zaira; ISCA, Clelia, Cleaning Painted Surfaces: Evaluation of Leaching Phenomenon Induced by Solvents Applied for the Removal of Gel Residues, *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, vol. 21, no. 23, pp. 13252-13263. ISSN 1614-7499.
- CASTRO CONCHA, Alejandra, Solventes y diluyentes para la remoción de barnices: revisión de la teoría básica para la conceptualización del trabajo práctico, *Conserva*, 2004, no. 8.
- CHELAZZI David et al. Characterization and degradation of poly(vinyl acetate)-based

- adhesives for canvas paintings, *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 107.
- CONTI, Alessandro, *Manuale di restauro*, Biblioteca Einaudi, 1996. ISBN 978-88-06-15868-2.
- CREMONESI, Paolo, Rigid Gels and Enzyme Cleaning. En: Mecklenburg, Marion F., Charola, A. Elena and Koestler, Robert J. (eds.) *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference*, Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Institute. Washington, DC, Smithsonian Institution. (Smithsonian Contributions to Museum Conservation) 3, 2013, pp.179-183.
- CREMONESI, Paolo et al. *Proprietà ed esempi di utilizzo di materiali siliconici nel restauro di manufatti artistici. Parte prima*, Il Prato, Saonara, 2016. ISBN 978-88-6336-327-2
- CREMONESI, Paolo, *La limpieza de obras de arte: ética expectativas, límites y decisiones*, [curso] 24 y 25 de enero de 2012, Valencia, Universidad Politécnica de Valencia.
- CREMONESI, Paolo, *L'ambiente acquoso per la pulitura di opere policrome*, Il Prato, Collana i Talenti, 2011. ISBN: 978-8863361193.
- CREMONESI, Paolo, SIGNORINI, Erminio, *Materiales y métodos para la limpieza de obras pictóricas*, [curso] 21 y 22 de septiembre de 2010, Valencia, Universidad Politécnica de Valencia.
- CREMONESI, Paolo, *L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome*, Collana i Talenti, Il Prato, 2001. ISBN: 88-87243-84-0.
- CREMONESI, Paolo, *Materiali e metodi per la pulitura di opere policrome*, Phase, Prodotti per il Restauro, Firenze, 1995.
- CREMONESI, Paolo, *L'uso degli enzimi nella pulitura di opere policrome*, Collana i Talenti, Il prato, Padova, 2002. ISBN: 9788887243376
- CREMONESI, Paolo, Reflexiones sobre la limpieza de las superficies policromadas, restauració de pintura i escultura, *Unicum*, [en línea] Revista de la Escuela Superior de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Cataluña, 27 marzo, 2011. Disponible en: <http://unicum.cat/es/2011/03/reflexions-sobre-la-neteja-de-les-superficies-policromades-2/>. *Laboratorio Regionale di Restauro*, Formazione ed Evoluzione, Regione Liguria, 2005.
- DAUDIN, Maude et al. Dry cleaning approaches for unvarnished paint surfaces, *Smithsonian contributions to museum conservation*, 2012, no. 3. pp. 209-219.
- DAUDIN, Maude; VAN KEULEN, Henk, *Dry cleaning materials for artworks, masterclass de la Netherlands Cultural Heritage Agency (RCE)* [curso] 2011, Valencia, Universidad Politécnica de Valencia.
- DE LA RIE, E. Rene, Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part I) *Studies in Conservation*, 1982, vol. 27, no. 1, pp. 1-7.
- DE LA RIE, E. Rene, Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part III) *Studies in Con-*

- servation*, 1982, vol. 27, no. 3, pp. 102-108.
- DEI, L.; BAGLIONI, P.; SARTI, G.; FERRONI, E., Aging effects on ammonium carbonate/acetone solutions and cleaning of works of art, *Studies in conservation*, 1996, vol. 41, no. 1, pp. 9-18.
- DOEHNE, Eric F., and Clifford A. Price. 2010. Stone Conservation: An Overview of Current Research. 2nd ed. *Research in Conservation*. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute. Disponible en: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/stone_cons_2nd_edit
- DOHERTY, Tiarna; STAVROUDIS, Chris, Desarrollando sistemas de limpieza para pinturas sensibles al agua mediante ajuste del PH y de la conductividad, *Conservación de arte contemporáneo*, 13ª jornada, febrero 2012. Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, 2012, pp. 39-48.
- DOMÉNECH CARBÓ, María Teresa; FLUSTER LÓPEZ, Laura; OSETE CORTINA, Laura, *Aproximación al estudio de los procesos de limpieza de obra pictórica contemporánea*, Valencia, Editorial Universidad Politécnica de Valencia, 2012. ISBN: 9788483637739.
- DOMÉNECH CARBÓ, María Teresa; YUSA MARCO, Dolores Julia, *Aspectos fisicoquímicos de la pintura mural y su limpieza*, Universidad Politécnica de Valencia. Servicio de Publicación, 2006. ISBN 9788497059411
- ERHARDT, D.; BISCHOFF, J. J., The roles of various components of resin soaps, bile acid soaps and gels, and their effects on oil paint films, *Studies in conservation*, 1994, vol. 39, no. 1, pp. 3-27.
- ESPINOSA IPINZA, Fernanda; RIVAS POBLETE, Viviana, Fluorescencia visible inducida por radiación UV. Sus usos en conservación y diagnóstico de colecciones. Una revisión crítica. *Conserva*, 2011, no. 16.
- GARÓFANO MORENO, Isabel, Materiales orgánicos naturales presentes en pinturas y policromías. Naturaleza, usos y composición química, *Revista ph*, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, 2011, no. 80, pp. 56-71.
- GERVAIS, C.; GRISSOM, C. A.; LITTLE, N.; WACHOWIAK, M. J., Cleaning Marble with Ammonium Citrate, *Studies in Conservation*, 2010, vol. 55, no. 3, pp. 164-176.
- GIORGI, Rodorico et al. Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification, *Langmuir*, 2002, 18, pp. 8198-8203.
- GOMBRICH, Ernst Hans et al. *Sul restauro*, Torino, Einaudi, Piccola biblioteca Einaudi, 487, 1988. ISBN 8806599267
- GÓMEZ, M^o Luisa, *La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Madrid, Ediciones Cátedra, 2008. ISBN 978-84-376-1637-7.
- HANNA, S.; NORMAN, M., The cleaning and removal of surface coatings from a seventh century BC sandstone shrine from Nubia. *Studies in Conservation*, 1990, vol. 35, no.

1, pp. 23-27. ISSN 0039-3630.

HILL STONER, Joyce; RUSHFIELD, Rebecca, *Conservation of easel paintings*, Routledge Ed., 2012. ISBN 978-0-7506-8199-5.

HORIE, Velson, *Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*, Routledge Taylor & Francis Group, 2010. ISBN 978-0-75-066905-4.

INTERNATIONAL COUNCIL ON MONUMENTS AND SITES. U.S. Committee, and Getty Conservation Institute. 1990. 6th International Conference on the Conservation of Earthen Architecture Adobe 90 Preprints: Las Cruces, New Mexico, U.S.A., October 14-19, 1990. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute. Disponible en: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/adobe90.

KAMPASAKALI, E. et al. A preliminary evaluation of the surfaces of acrylic emulsion paint films and the effects of wet-cleaning treatment by atomic force microscopy (AFM), *Studies in Conservation*, 2011, vol. 56, no. 3, pp. 216-230.

KAKOULLI, I., Late Classical and Hellenistic painting techniques and materials: a review of the technical literature, *Reviews in Conservation*, 2002, no. 3, pp.57–58.

KAVDA, S., N. et al. Surface behavior of PMMA: Is gel cleaning the way to go? *Studies in Conservation*, 2016, 61, pp. 297–299. Disponible en: doi: 10.1080/00393630.2016.1200858.

KOESTLER, Robert J., and E. D. Santoro, 1988. Assessment of the Susceptibility to Biodeterioration of Selected Polymers and Resins: Final Report Submitted to the Getty Conservation Institute. GCI Scientific Program Reports. Bloomfield, NJ; Marina del Rey, CA: Bloomfield College; Getty Conservation Institute, Scientific Program. Disponible en: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/biodeterioration_resins

KOLLER, J., Cleaning of a nineteenth-century painting with deoxycholate soap: mechanism and residue studies, *Cleaning Retouching and Coatings*, Preprints of the Contributions to the Brussels Congress, 1990, pp.106-110.

KÜHN, Hermann, Detection and Identification of Waxes, Including Punic Wax, by Infra-red Spectrography, *Studies in Conservation*, 1960, vol. 5, no. 2, pp. 71 - 81.

LAROCLETTE Yadin, Wolber's World: A Review of a Textile Wet-Cleaning Workshop Held in Oaxaca, Mexico, *WAAC Newsletter*, 2012, vol. 34, no. 1, pp. 24-26.

LEWIS, M.; COLEMAN, T., Chinese export watercolours: Employing enzymes, rigid gels, and micro-emulsions for the removal of stains, adhesive and backings, *Studies in Conservation*, 2014, vol. 59, no. s1, pp. s92-s95.

LO NOSTRO, Pierandrea et al. Effect of Water Structure on the Formation of Coagels from Ascorbyl-Alkanoates, *Langmuir*, 2003, 19, pp.3222-3228.

LO NOSTRO, Pierandrea et al. Hofmeister Effect in Coagels of Ascorbic Acid Based Surfactants, *Langmuir*, 2003, 19, pp. 9583-9591.

- MACARRÓN MIGUEL, Ana M^a, *Historia de la conservación y la restauración desde la antigüedad hasta el siglo XX*, Madrid, Editorial Tecnos, 2001. ISBN: 84-309-3770-6
- MACARRÓN MIGUEL, Ana M^a; GONZÁLEZ MOZO, Ana, *La conservación y la restauración en el siglo XX*, Madrid, Editorial Tecnos, 2007. ISBN 97-84-309-4136-0.
- MAS I BARBERÀ, Xavier, *Conservación y restauración de materiales pétreos. Diagnóstico y tratamiento*. Ed. Universidad Politécnica de Valencia, 2010. ISBN 978-84-8363-583-4
- MASSCHELEIN-KLEINER, Liliane, *Le solvants*, Centro Nacional de Conservación y Restauración, DIBAN, Santiago de Chile, 2004, ISBN: 956-244-166-0
- MAYER, Ralph, *Materiales y técnicas del arte*, Herman Blume, 1985. ISBN:84-7214-328-7.
- MATTEINI, Mauro; MOLES, Arcangelo, *La chimica nel restauro. I materiali dell'arte pittorica*, Firenze, Nardini, Arte e restauro, 2002. ISBN 8840440070.
- MECKLENBURG, Marion F.; FUSTER LÓPEZ, Laura, *Estudio de las propiedades mecánicas y dimensionales de los materiales pictóricos*, [curso] Master en Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Universidad Politécnica de Valencia, del 19 al 23 de Noviembre de 2012.
- MECKLENBURG, Marion F.; CHAROLA, A. Elena; KOESTLER, Robert J., *New insights into the cleaning of paintings*. En: *Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference* Universidad Politécnica de Valencia, Smithsonian contributions to Museum Conservation, Washington d.c., 2013, no. 3. ISSN: 1949-2359
- MICHALSKI, Stefan, *A physical model of the cleaning of oil paint*, *Cleaning, retouching and coatings*, London: IIC, 1990, pp. 85-92.
- MICHEL, Françoise, *Funori and junfunori: two related consolidants with surprising properties*, *Adhesives and consolidants for conservation: research and applications*, CCI Symposium ICC, Ottawa, Canada, 2011. pp. 1-14 [consulta: 30 junio 2013]. Disponible en: <http://www.cci-icc.gc.ca/symposium/2011/Paper%2016%20-%20Michel%20-%20English.pdf>.
- Minimo intervento conservativo nel restauro dei dipinti*, Atti del Secondo Congresso Colore e Conservazione, Thiene, 2004, Cesmar7, Editrice Il Prato, Padova 2007.
- MORRISON, R., et al. *An investigation of parameters for the use of citrate solutions for surface cleaning unvarnished paintings*", *Studies in Conservation*, 2007, vol. 52, no. 4, pp. 255-270.
- MÜLLER, Bodo, *Understanding Additives*, European Coatings Tech Files, Vicentz Network, Hanover, Germany, 2010. ISBN 978-3-86630-868-8.
- MUÑOZ VIÑAS, Salvador, *Teoría contemporánea de la restauración*, Madrid, Editorial Síntesis, 2003. ISBN 84-9756-154-6.

- NICOLAUS, Knut, *Manual de restauración de cuadros*, Alemania, Editorial Ullmann-Könemann, 1999. ISBN: 9783895086496.
- ORMSBY, Bronwyn et al. An Ftir-based exploration of the effects of wet cleaning treatments on artists' acrylic emulsion paint films, *e-PS*, 2009, no. 6, pp. 186-195. ISSN: 1581-9280.
- ORMSBY, Bronwyn; PHENIX, Alan, Cleaning acrylic emulsion paintings, *The Getty Conservation Institute, Publications & Resources*. Disponible en: http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/24_2/cleaning.html.
- ORMSBY, Bronwyn et al. The effects of surface cleaning on acrylic emulsion paintings: a preliminary investigation, *Tate Papers*, Tate's Online Research Journal, 2006. ISSN 1753-9854.
- ORMSBY, Bronwyn; LEARNER, Thomas J. S., The effects of wet surface cleaning treatments on acrylic emulsion artists' paints a review of recent scientific research, *Studies in Conservation*, 2010, vol. 55, no. 1, pp. 29-41.
- OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, Informe analítico I-19-08 Instituto de Restauración del Patrimonio. [no publicado].
- OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, Informe analítico I-18-16. Instituto de Restauración del Patrimonio. [no publicado] Valencia 10/07/2018.
- PACHECO, Francisco, *El arte de la pintura*. Madrid, 1990.
- PALAZZO, Gerardo et al. Nanostructured Fluids Based on Propylene Carbonate/Water Mixtures, *Langmuir*, 2005, 21, pp. 6717-6725.
- PIVA, Gino, *L'arte del restauro. Il restauro dei dipinti nel sistema antico e moderno. Secondo l'opere di Secco-Suardo e del prof. R. Mancía*. Editore Ulrico Hoepli, Milano, 1988. ISBN 88-203-0045-1.
- PÉREZ BENITO, Paula, *Cómo retrasar ñas intervenciones de limpieza de las superficies pictóricas. Aplicación de métodos de conservación preventiva*. Trabajo Final de Máster, Máster en Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Universitat Politècnica de València, Tutores José Manuel Barros García y Rosario Llamas Pacheco, 2013.
- PRISCO, Gabriela et al. Per la storia del restauro della casa dei Vettii in Pompei: una nuova applicazione del diagramma di flusso stratigrafico, *Bollettino ICR*, nuova serie, 2004, no. 8-9.
- QUILLEN LOMAX, S.; FISHER, S. L., An investigation of the removal ability of naturally aged synthetic varnishes, *JAIC*, 1990, vol. 29, no. 2, article 6.
- RHYNE, Charles s., Clean art?, *Journal Of American Institute For Conservation*, 2006, vol 45, no. 3 pp. 165-170. ISSN 0197-1360
- ROTAECHE GONZÁLEZ DE UBIETA, Mikel, *Conservación y restauración de materiales*

contemporáneos y nuevas tecnologías, Madrid, Editorial Síntesis, 2011. ISBN 978-84-975675-9-9.

SALINAS NOLASCO, Manlio Favio; HATCHONDO ROUX, Françoise, Evaluación del proceso de limpieza del lienzo de Cuauhquechollan a través de mediciones colorimétricas, *Conserva*, 2005, no. 9.

SAN ANDRÉS MOYA, Margarita; VIÑA FERRER, Sonsoles de la, *Fundamentos de Química y Física para la Conservación y Restauración*. Síntesis, D.L. 2004, 2009.

SANTOS MADRID, José Manuel, El color en la reproducción fotográfica en proyectos de conservación, Laboratorio de medios físicos de examen, Centro de Intervención, IAPH. Disponible en: www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/3511

SECCO SUARDO, Giovanni, *Il restauratore di dipinti*, Ulrico Hoepli editore, Milano, 1927. ISBN 978-88-203-4489-4

SEDANO ESPÍ, Ubaldo, et al. *Registro de la composición de productos empleados para la restauración en el Museo Thyssen-Bornemisza. Ensayos de envejecimiento acelerado. Documentación histórica sobre la evolución y uso en la restauración de bienes culturales*. [consulta: 29 mayo 2013] Disponible en: http://www.museothyssen.org/pdf/restauracion/proyectos_de_investigacion/Products_composition_register_EN.pdf.

SELWITZ, Charles. Epoxy Resins in Stone Conservation. *Research in Conservation* 7. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute, 1992. Disponible en: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/epoxy_resing_in_stone

STAVROUDIS, Chris, Sorting out surfactants, *WAAC Newsletter*, 2009, vol. 31, no. 1 [consulta: 13 marzo 2013] Disponible en: <http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn31/wn31-1/wn31-105.pdf>

STAVROUDIS, Chris; DOHERTY, Tiarna; WOLBERS, Richard, A New Approach to Cleaning I: Using Mixtures of Concentrated Stock Solutions and a Database to Arrive at an Optimal Aqueous Cleaning System, *WAAC Newsletter*, 2005, vol. 27, no. 2 [consulta: 31 agosto 2015] Disponible en: <http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn27/wn27-2/wn27-205.pdf>

STAVROUDIS, Chris, Health and safety: The topic is estrogenic chemicals, *WAAC Newsletter*, 1995, vol.17, no.1, pp.9-10.

VIVANCOS RAMÓN, Victoria; BARROS GARCÍA, José Manuel; GÁMIZ POVEDA, María, *Seminario sobre la limpieza de pinturas de caballete*, Universidad Politécnica de Valencia, Editorial UPV, 2007. ISBN 978-84-8363-126-3.

VV. AA., *Conservación de arte contemporáneo. 10ª Jornada*, Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, Grupo Español de Conservación, 2009. ISBN 978-84-8026-430-3

VV. AA., *Conservación de arte contemporáneo. 11ª Jornada*, Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, Grupo Español de Conservación, 2010. ISBN 978-84-8026-409-9

VV. AA., *Conservación de arte contemporáneo. 13ª Jornada*, Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, Grupo Español de Conservación, 2012. Disponible en: <http://www.>

museoreinasofia.es/publicaciones/conservacion-arte-contemporaneo-13a-jornada.

WOLBERS, Richard, A Radio-Isotopic Assay for the Direct Measurement of Residual Cleaning Materials on a Paint Film, *Studies in Conservation*, 1991, vol. 35, no. 1, pp. 119-125. ISSN 0039-3630.

WOLBERS, Richard, *Cleaning painted surfaces. Aqueous Methods*, London, Archetype Publications, 2000. ISBN1-873132-36-0

WOLBERS, Richard, *Un approccio acquoso alla pulitura dei dipinti. Quaderni del Cemar7. Il Prato 2004*. ISBN-10: 8887243832

WOLBERS, Richard, *Limpieza de obras pictóricas/ Cleaning painted surfaces*, Teoría, [curso] 25 al 27 de enero de 2016, Valencia, Universidad Politécnica de Valencia.

WOLBERS, Richard, *Limpieza de obras pictóricas/ Cleaning painted surfaces, Curso Práctico*, [curso] 12 y 13 de julio de 2016, Valencia, Universidad Politécnica de Valencia.

ZALBIDEA MUÑOZ, M. Antonia; SAN MARÍN ARMIJO, Andrea, El uso de la pintura a la cal: ventajas e inconvenientes de su aplicación (con aditivos como la caseína y el aceite) sobre morteros tradicionales, *ARCHÉ*, 2011 y 2012, no. 6 y 7.

ZALBIDEA MUÑOZ, M. Antonia, *Els vernissos artístics. Revisió y evolució*, Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2014. ISBN 978-84-9048-255-1

BIBLIOGRAFÍA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE PINTURA MURAL

ACOSTA RODRÍGUEZ, Severo, *La cera en pintura mural. Análisis e incorporación de los materiales sintéticos a la pintura a la cera*, [Tesis doctoral] ,1995/96, Humanidades y ciencias sociales, Servicio de Publicaciones Universidad de la Laguna.

BAGLIONI, Piero, et al. New Autogenous Lime-Based Grouts Used in the Conservation of Lime-Based Wall Paintings, *Studies in Conservation*, 1997, vol.42, no.1, pp.43-54

BARROS GARCÍA, José Manuel; OSCA PONS, M^a Julia; REGIDOR ROS, Jose Luis, El estudio de secuencias estratigráficas en pintura mural; Study on stratigraphic sequences in wall painting, Universitat Politècnica de València. Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV, 2006.

BIÇER-ŞİMŞİR, Beril, and Leslie H. Rainer, Evaluation of Lime-Based Hydraulic Injection Grouts for the Conservation of Architectural Surfaces: A Manual of Laboratory and Field Test Methods. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2013. Disponible en: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/evaluation_grouts

BOSCH ROIG, María del Pilar, *Caracterización del biodeterioro y desarrollo de nuevos tratamientos de limpieza aplicables a los frescos restaurados de Antonio Palomino en la Iglesia de los Santos Juanes de Valencia*, [Tesis Doctoral]. Universidad Politécnica de Valencia Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales,

2011

BOTTOCELLI, Guido, *Metodologia di restauro delle pitture murali*, Centro Di, 1992. ISBN 88-7038-228-1

BRAJER, I.; KALSBECK, N., Limewater absorption and calcite crystal formation on a limewater-impregnated secco wall painting, *Studies in conservation*, 1999. vol. 44, no. 3, pp. 145-156.

CATHER, Sharon; HOWARD, Helen, The use of wax and wax-resin preservatives on english medieval Wall paintings: rationale and consequences, *Studies in Conservation*, 1986, vol. 31, no. 1, pp. 48-53.

CATHER, Sharon, ed. 1991. *The Conservation of Wall Paintings: Proceedings of a Symposium Organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute*, London, July 13-16, 1987. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute. Disponible en: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/conserv_wall_paintings

CURTEIS, T. An investigation of the use of solvent gels for the removal of wax-based coatings from wall paintings. [Tesis de postgrado]. London: Courtauld Institute of Art, 1991 [consulta: 03 agosto 2015]. Disponible en: www.tcassociates.co.uk/downloads/curteis_gels.pdf

DEI Luigi; SALVADORI Barbara, Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay, *Journal of Cultural Heritage* 7, 2006, pp. 110–115.

DEL PINO DÍAZ, César, *Pintura mural. Conservación y restauración*, Ed. Dossat 200S.L, 2004. ISBN 84-89656-88-6

DOMÉNECH CARBÓ, María Teresa; YUSÁ MARCO, Dolores Julia. *Aspectos físico-químicos de la pintura mural y su limpieza*. Valencia: Editorial Universidad Politécnica de Valencia, 2006. ISBN: 84-9705-941-7

FERER MORALES, Ascensión, *La pintura mural. Su soporte, conservación, restauración y las técnicas modernas*, Universidad de Sevilla, 1998. ISBN 84-472-0464-2

GASPAROLI, Paolo, *La conservazione dei dipinti murali affreschi, dipinti a secco, graffiti*, Alinea Editrice, 1999. ISBN 88-8125-306-2.

GIORGI, R.; DEI, L.; BAGLIONI, P., A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol, *Studies in Conservation*, 2000, vol. 45, no. 3, pp. 154-161.

GIOVANNONI, S; MATTEINI, M; MOLES, A. Studies and developments concerning the problem of altered lead pigments in wall painting, *Studies in Conservation*, 1990, vol. 35, no. 1, pp.21-23.

GOLDEN, Mark. *Mural Paints: Current and Future Formulations*. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute, 2004. Disponible en: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/mural_paints_current_future

- MORA, Paolo; MORA, Laura; PHILIPPOT, Paul, *La Conservazione delle Pitture Murali*, Editrice Compositori, Bologna, 2001. ISBN 88-7794-279-7
- POUNDS, Jon, *The Gift of Absence: Mural Restoration in a Policy Void*. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute, 2004. Disponible en: http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/gift_of_absence
- RATTAZZI, Andrea, *Conosci il grassello di calce? Origine, produzione e impiego del grassello in architettura, nell'arte e nel restauro*, EdicomEdizioni, 2007. ISBN 978-88-86729-70-3
- REINA DE LA TORRE, Abraham, *Eliminación de pinturas en aerosol sobre soportes porosos. Revisión de metodologías y nuevas propuestas*, [Tesis de Máster] Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales Universidad Politécnica de Valencia.
- REGIDOR ROS José Luis, et al. Puesta en práctica de soluciones propuestas para las pinturas arracadas de Palomino en la Iglesia de Los Santos Juanes de Valencia. En: *Libro de Actas del XVIII Congreso Internacional Conservación y Restauración de Bienes Culturales. 2011. Universidad de Granada*. pp. 524-527. ISBN: 978-84-338-5339-4
- ROIG PICAZO, Pilar; NEBOT DÍAZ, Esther, et al. *Restauración de pintura mural: iglesia de los Santos Juanes de Valencia*. Master oficial en conservación y restauración de bienes culturales posgrado ciencia y restauración del patrimonio histórico-artístico. Universidad Politécnica de Valencia, 2007. ISBN: 978-84-8363-115-7
- ROIG PICAZO, Pilar; BOSH REIG, Ignacio, *Restauración de pintura mural aplicada a la Basílica de la Virgen de los Desamparados de Valencia: 1999-2000*. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, Servicio de Publicaciones, D.L. 1999. ISBN: 84-7721-830-7.
- ROIG PICAZO, Pilar; REGIDOR, José Luis; BOSCH ROIG, Lucía, Breve recorrido por algunas de las grandes decoraciones murales del barroco en Valencia, *FIDES ET RATIO* 1, 2016, pp. 51-60. ISSN: 2444-961X
- SORIANO SANCHO, M^a Pilar, *Los frescos de Palomino en la bóveda de la iglesia de los Santos Juanes de Valencia: estudio y aplicación de un nuevo soporte* [Tesis doctoral no publicada] Universitat Politècnica de València, 2005. Disponible en: doi:10.4995/Thesis/10251/1825.
- VV. AA., *Tratamientos y metodologías de conservación de pinturas murales*, Actas del Seminario sobre restauración de pinturas murales, Aguilar del Campoo, Palencia, 2005. ISBN: 84-89483-97-3
- ZORZI, Renzo, et al. *La Cappella Brancacci. La scienza per Masaccio, Masolino e Filippino Lippi*, Quaderni del restauro 10, Olivetti, Milano, 1992

BIBLIOGRAFÍA GELES

- AHEDO PINO, Carmen; Cantos Martínez, Olga, Nuevos emulsionantes poliacrílicos en la formulación de sistemas acuosos de limpieza: Pemulen™ TR-2, en *Informes y Trabajos 10/2014* SECRETARÍA GENERAL TÉCNICA, Subdirección General de Documentación y Publicaciones, MINISTERIO DE EDUCACIÓN, CULTURA Y DEPORTE, 2014, pp.166-186.
- ANGELOVA, Lora V. et al. Cosolvent Gel-like Materials from Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate)s and Borax, *Langmuir*, 2011, vol. 27, pp. 11671-11682. ISSN 0743-7463.
- ANGELOVA, Lora V.; BERRIE, B.H.; WEISS, R.G. Extended Abstract—Partially Hydrolyzed Polyvinyl Acetate and Borax Gels for Cleaning Painted Surfaces. En: *New Insights into the Cleaning of Paintings - Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference*. Washintong D.C.: Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013, pp 201-204.
- ANGELOVA, Lora V. et al. *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017. ISBN: 978-1-909492-50-9
- BOTTI, Guglielmo *Sulla conservazione delle pitture del Camposanto di Pisa. Memorie e lettere*, Pisa, 1864.
- BAGLIONI, Piero, et al. Gels for the Conservation of Cultural Heritage, *Langmuir*, 2009, vol. 25, no. 15. pp. 8373-8374, ISSN 0743-7463.
- BARBERÀ GINÉ, Aleix; MARÍN ORTEGA, Silvia, The removal of Paraloid B-72 coatings with aqueous gelled systems: Roman frescoes from Empúries, Catalonia. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 363-365
- BONINI, Massimo, Acrylamide-Based Magnetic Nanosponges: A New Smart Nanocomposite Material, *Langmuir*, 2008, vol. 24, no. 21, pp. 12644-12650, ISSN 0743-7463.
- BORGIOLO, L. Espesantes para disolventes [en línea] GEIIC.com. [consulta: 03 agosto 2015] Disponible en: www.ge-iic.com/files/Cursos/Espesantes.pdf.
- BORGIOLO, L. Vanzan NF-C [en línea] GEIIC.com. [consulta: 03 agosto 2015] Disponible en: www.ge-iic.com/files/Cursos/Borgioli_Vanzan.pdf
- BOSH-ROIG, Pilar, et al. Biocleaning of wall paintings on uneven surfaces with warm agar gels. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 119-121.
- CARRETTI, Emiliano et al. Poly (Vinyl Alcohol)–Borate hydro/cosolvent Gels: Viscoelastic Properties, Solubilizing Power, and Application to Art Conservation, *Langmuir*, 2009, vol. 25, no. 15, pp. 8656-8662. ISSN 0743-7463.
- CREMONESI, Paolo; CASOLI, Antonella, Thermo-reversible rigid agar hydrogels: their properties and action cleaning. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. An-

- gelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 19-28
- CREMONESI, Paolo, Rigid Gels and Enzyme Cleaning. En: *New Insights into the Cleaning of Paintings - Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference*. Washington DC: Smithsonian Institution Scholarly Press, 2013, pp. 179-183.
- DOMINGUES, Joana, et al. Chemical Semi-IPN Hydrogels for the Removal of Adhesives from Canvas Paintings, *Applied Physics A*, 2014, vol. 114, no. 3, pp. 705-710. ISSN 1432-0630
- DOMINGUES, Joana, et al. Innovative Hydrogels Based on Semi-Interpenetrating p(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of Water-Sensitive Cultural Heritage Artifacts, *Langmuir*, 2013, **29** (8), pp 2746–2755
- DOMINGUES, Joana, [et al.] Innovative Method for the Cleaning of Watersensitive Artifacts: Synthesis and Application of Highly Retentive Chemical Hydrogels, *International Journal of Conservation Science*, 2013, vol. 4, pp. 715-722. ISSN 2067-8223
- ERIKSSON, Hanna, et al. The use of Nanorestore gels in the conservation of lime based wall paintings. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 270-273.
- FILE, Gwendoline et al. Tissue Gel Composite Cleaning, *Smithsonian Contributions to Museum Conservation*, 2013, no. 3, pp.197-199
- FERRARI, Pamela et al. Alkyl carbonate solvents confined in poly (ethyl methacrylate) organogels for the removal of pressure sensitive tapes (PSTs) from contemporary drawings, *Journal of Cultural Heritage*, 2018. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.05.009>
- HAWKES, Richard, Review of “Gel media in aqueous cleaning methods on paper: A lecture” by Professor Richard Wolbers, University of Delaware, presented at the Wellcome Institute, London, June 19th, 2013. The Book & Paper Gathering. Disponible en: <https://thebookandpapergathering.org/2013/11/08/gel-media-in-aqueous-cleaning-methods-on-paper-a-lecture-by-professor-richard-wolbers-university-of-delaware-presented-at-the-wellcome-institute-london-june-19th-2013/>.
- LAGALANTE, Anthony; WOLBERS, Richard, Particle-based silicone cleaning emulsions: studies in model paint systems for the cleaning of water-sensitive artworks. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 193-199
- MIGUIRDITCHIAN, Méliné, et al. Cleaning the Adolphe Roger murals at the church of Notre Dame de Lorette, Paris. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 73-76
- MINGYUAN SUN, et al. Measurement of reversible rate of conservation materials based on gel cleaning approach, *Journal of Cultural Heritage*, 2014. Disponible en: <http://>

dx.doi.org/10.1016/j.culher.2014.11.006

PIZZORUSSO, Giacomo et al. Physicochemical Characterization of Acrylamide/Bisacrylamide Hydrogels and Their Application for the Conservation of Easel Paintings, *Langmuir*, 2012, **28** (8), pp 3952–3961.

RICHIEDO, Chiara, et al. Poly(vinylalcohol)-borate hydrogels with improved features for the cleaning of cultural heritage surfaces, *Heritage Science, ChemistryCentral*, 2015, 3:23, pp. 1-11. Disponible en: DOI 10.1186/s40494-015-0053-2.

SENSERRICH-ESPUÑES, Rosa, et al. Micro-fragmented agar gels in wall painting conservation: the chapel of Saint Michel in the Royal Monestery of Pedralbes, Barcelona. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 148-151

SORANO-STEDMAN, Véronique; WOLBERS, Richard; GERMOND, Sophie, The treatment of Barnett Newman's *Shining Forth* in the MNAM Pompidou Collection. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 29-35

SOTGIU, Silvia, et al. Coupling gellan gels and electrochemical biosensors: real-time monitoring of cleaning and enzymatic treatments of Diana Scultori's The Wedding of Cupid and Phycyche. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 36-41

STAVROUDIS, Chris, et al. Gels: evolution in practise. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 209-217

STAVROUDIS, Chris, Pemulen Revised: pHuck the pH Meter, *WAAC Newsletter*, 2012, vol. 34, no. 2, p. 19.

STULIK, Dusan, et al. *Solvent Gels for the Cleaning of works of art: the residue cuestión*, The Getty Conservation Institute, Edited by Valerie Dorge, 2004. ISBN:0-89236-759-8.

STULIK, Dusan, et al. Surface Cleaning: Quantitative Study of Gel Residue on Cleaned Paint Surfaces. *Studies in Conservation*, 2000, vol. 45, no. 1, pp. 188-194. ISSN 0039-3630.

TRAVERS, Kirsten; WOLBERS, Richard; TOMKIEWICZ, Carolyn, Pemulen Case Study: Holy Innocents Mural Project, *WAAC Newsletter*, Volume 32 Number 3, 2010.

TERECH, Pierre; G.WEISS, Richard, Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels, *Chemical Reviews*, 1997, vol. 97, no. 8, pp. 3133–3159.

VOLPI, Francesca, et al. From biomass to restoration: a new green tool for the cleaning of artworks. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 262-266

WARDA, Jeffrey, et al. Analysis of agarose, carbopol, and laponite gel poultices in paper conservation. *Journal of the American Institute for Conservation* 46 (3) 2007, pp 263-279.

WOLBERS, Richard, Gels, green chemistry, gurus and guides. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 3-8

WOLBERS, Richard, Terminology and properties of selected gels. En: *GELS in the Conservation of Arts*, Ed. Lora V. Angelova, Bronwyn Ormsby, Joyce H. Townsend, and Richard Wolbers. Archetype Publications Ltd, 2017, pp. 381-394

BIBLIOGRAFÍA MICROEMULSIONES

ACHARYA, Durga P. ; HARTLEY, Patrick G., Progress in microemulsion characterization, Current Opinion, *Colloid & Interface Science*, 2012, **17**(5), pp.274-280 peer reviewed. ISSN: 1359-0294

AMBROSI, Moira, et al. Colloidal Particles of Ca(OH)₂: Properties and Applications to Restoration of Frescoes, *Langmuir*, 2001, **17**, pp.4251–4255.

ANGELOVA, L.; TERECH, T.; NATALI, I, et al., Cosolvent gel-like materials from partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)s and borax. *Langmuir*, 2011, **27**, pp. 11671–11682.

AYALA CANALES, Mercedes, *Evaluación en laboratorio del uso de microemulsiones en reciclados en frío*, V jornada nacional, asefma 2010.

BAGLIONI, Michele, et al. A Triton X-100-Based Microemulsion for the Removal of Hydrophobic Materials from Works of Art: SAXS Characterization and Application, *Materials*, 2018, **11**, 1144. Disponible en: doi:10.3390/ma11071144

BAGLIONI, Michele, et al. An amine-oxide surfactant-based microemulsion for the cleaning of works of art, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 440, pp. 204-210. ISSN 0021-9797.

BAGLIONI, Michele, et al. Amphiphile-Based Nanofluids for the Removal of styrene/acrylate Coatings: Cleaning of Stucco Decoration in the Uaxactun Archeological Site (Guatemala), *Journal of Cultural Heritage*, 2015. ISSN 1296-2074.

BAGLIONI, Michele et al. Nanostructured Surfactant-Based Systems for the Removal of Polymers from Wall Paintings: A Small-Angle Neutron Scattering Study, *Langmuir*, 2012, **28** (43), pp. 15193–15202.

BAGLIONI, Michele et al. Nanostructured fluids from degradable nonionic surfactants for the cleaning of works of art from polymer contaminants, *Soft Matter*, 2014, vol. 10, no. 35, pp. 6798-6809. ISSN 1744-6848.

BAGLIONI, Michele et al. Removal of Acrylic Coatings from Works of Art by Means of Nanofluids: Understanding the Mechanism at the Nanoscale, *Nanoscale*, 2010, vol. 2,

no. 9, pp. 1723-1732. ISSN 2040-3372.

BAGLIONI, Michele et al. Smart cleaning of cultural heritage: a new challenge for soft nanoscience, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 1, pp. 42-53. ISSN 2040-3372.

BAGLIONI, Michele et al. Dewetting acrylic polymer films with water/propylene carbonate/surfactant mixtures - Implications for cultural heritage conservation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017. Disponible en: DOI: 10.1039/C7CP02608K.

BAGLIONI, Piero, *La nanotecnología aplicada a la conservación de pintura mural y monumentos*. Departamento de química, CSGI, Universidad de Florencia, Italia

BAGLIONI, Piero; GIORGI, Rodorico, Metodologie chimico-fisiche innovative per la conservazione dei dipinti murali / Innovative physicochemical methodologies for the preventive conservation of wall paintings. *OPD Restauro*, 1999, n. 11, pp. 76-84.

BAGLIONI, Piero; CHELAZZI, David, Nanoscience for the conservation of works of art, *Nanoscience & Nanotechnology*, no. 28, *The Royal Society of Chemistry*, 2013. ISBN 978-1-84973-566-7

BAGLIONI, Piero; CHELAZZI, David; GIORGI, Rodorico, Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage. A compendium of materials and techniques, *Springer Science + Business Media*, 2015. ISBN 978-94-017-9303-2

BAGLIONI, Piero et al. Colloid and Materials Science for the Conservation of Cultural Heritage: Cleaning, Consolidation and Deacidification, *Langmuir*, 2013, vol. 29, no. 17, pp. 5110-5122. ISSN 0743-7463.

BAGLIONI, Piero et al. Commercial Ca(OH)₂ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2013.

BAGLIONI, Piero et al. Micelles, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 205, pp. 361-371. ISSN 0001-8686.

BAGLIONI, Piero; GIORGI, Rodorico; Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage, *Soft Matter*, 2006, 2, pp. 293-303

BLANCO, M.C.; LOPEZ-QUINTELA, M. A.; RIVAS, J. Preparación de nanomateriales mediante microemulsiones, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 1997, **36** (2-3), pp.116-118

BRAJER, Isabelle, et al. The removal of aged acrylic coatings from wall paintings using microemulsions, 2014, *In ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints*, Melbourne, 15–19 September 2014, ed. J. Bridgland, art. 1103, 8 pp. Paris: International Council of Museums.

BONINI, Massimo; LENZ, Sebastian; GIORGI, Rodorico; BAGLIONI, Piero, Nanomagnetic Sponges for the cleaning of works of art, *Langmuir*, 2007, vol. 23, no. 17, pp. 8681-8685. ISSN 0743-7463.

CANO SARABIA, Antonia María, *Preparación de materiales moleculares nanoparticula-*

- dos y dispersos–vesículas y microemulsiones- empleando fluidos comprimidos*. [Tesis doctoral] Programa de doctorado de Ciencia de Materiales Departamento de Química, Facultad de Ciencias, 2009.
- CARRETTI, Emiliano, et al. A new family of high viscosity polymeric dispersions for cleaning easel paintings, *Journal of Cultural Heritage*, 2010, vol. 11, no. 4, pp. 373–380.
- CARRETTI, Emiliano, et al. Microemulsions and Micellar Solutions for Cleaning Wall Painting Surfaces, *Studies in Conservation*, 2005, vol. 50, pp.128-136.
- CARRETTI, Emiliano, et al. Interactions between Nanostructured Calcium Hydroxide and Acrylate Copolymers: Implications in Cultural Heritage Conservation, *Langmuir*, 2013, 29, pp. 9881–9890.
- CARRETTI, Emiliano, et al. Oil-in-Water Nanocontainers as Low Environmental Impact Cleaning Tools for Works of Art: Two Case Studies, *Langmuir*, 2007, **23** (11), pp 6396–6403.
- CARRETTI, E., et al. Nanoscience for Art Conservation: Oil in water Microemulsions Embedded in a Polymeric Network for the Cleaning of Works of Art, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, vol. 48, no. 47, pp. 8966-8969. ISSN 1521-3773.
- CARRETTI, Emiliano; DEI, Luigi; BAGLIONI, Piero, Solubilization of Acrylic and Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions. Application of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage Conservation, *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 19, pp. 7867-7872. ISSN 0743-7463.
- CARRETTI, Emiliano, et al. Poly(vinyl alcohol)-borate hydro/cosolvent gels: viscoelastic properties, solubilizing power, and application to art conservation. *Langmuir*, 2009, vol. 25, no. 15, pp. 8656–8662.
- CHELAZZI, David, et al. Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, vol. 392, no.15, pp. 42–49.
- DANIELSSON, Ingvar; LINDMAN, Björn, The definition of microemulsion, *Colloids and Surfaces*, 1981, vol. 3, no. 4, pp. 391-392.
- FERNÁNDEZ ARTEAGA, Alejandro, *Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W* [Tesis Doctoral]. Universidad de Granada, Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química, Granada. 2006.
- FERNÁNDEZ-BARBERO, Antonio, et al. Gels and microgels for nanotechnological applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, vol. 147, pp.88-108.
- GARZA RAMOS MARTÍNEZ, Georgina, Proteínas atrapadas en micelas, *Revista digital universitaria*, 1 de enero de 2015 vol.16, No.1 Disponible en: <http://www.revista.unam.mx/vol.16/num1/art04/> [consulta: 23 mayo 2017]
- GIORGI, Rodorico, et al. New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles, *Accounts Of Chemi-*

cal Research, 2010, vol. 43, no. 6, pp. 695-704.

GIORGI, Rodorico, et al. Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation, *Chemistry-A European Journal*, 2010, **16**(31), pp. 9374-9382.

GIORGI, Rodorico; CHELAZZI, David; BAGLIONI, Piero, Nanoparticles of Calcium Hydroxide for Wood Conservation. The Deacidification of the Vasa Warship, *Langmuir*, 2005, 21, pp.10743-10748.

GIORGI, Rodorico, et al. Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification, *Langmuir*, 2002, 18, pp. 8198-8203.

GOREL, Florence, Assessment of agar gel loaded with micro-emulsion for the cleaning of porous surfaces, *CeROArt* [en línea], 1 | 2010, Disponible en: <http://ceroart.revues.org/1827>. ISSN électronique 1784-5092

GRASSI, Scilla, et al. The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents, *Journal of Cultural Heritage*, 2007, vol. 8, no. 2, pp. 119–125.

KUNIEDA, Hironobu, et al. Nonequilibrium Structure of Water in Oil Gel Emulsions, *Langmuir*, 1994,10, pp. 2570-2577.

LEHNINGER, L. Albert, *Biochemistry*, Worth Publishers INC,1981. ISBN 84-282-0211-7

MEEHAN, P., et al. Old interventions and potential new treatments for Maya mural paintings in Tulum (Mexico), 2014. In ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints, Melbourne, 15–19 September 2014, ed. J. Bridgland, art. 1106, pp. 7. Paris: International Council of Museums.

MENDIZÁBAL MIJARES, Eduardo, *Emulsiones y microemulsiones obtenidas mediante polimerización de monómeros y su interes en la vida diaria*, Universidad de Guadalajara, Guadalajara (Jalisco). México

MASTRANGELO, Rosangela et al. Surface Cleaning of Artworks: Structure and Dynamics of Nanostructured Fluids Confined in a Polymeric Hydrogel Networks, *Phys. Chem.*, 2017. Disponible en: DOI: 10.1039/C7CP02662E

MITCHELL, D. John; NINHAM, Barry W., Micelles, vesicles and microemulsions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1981, 77, pp. 601-629.

MUÑOZ HERNANDEZ, Marta; OCHOA GÓMEZ, José Ramón; FERNANDEZ SÁNCHEZ, Concepción, Formación de microemulsiones inversas de acrilamida, *TECNOLOGÍ@ y DESARROLLO, Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente*, SEPARATA, UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO Escuela Politécnica Superior Villanueva de la Cañada, Madrid, 2005, vol. 3.

MYERS, Drew, *Surfaces, interfaces and colloids Principles and applications*, Second Edition by D. Myers, Wiley- VCH, New York, 1999. ISBN 0-471- 33060-4

- NANNI, Alessio; DEI, Luigi, Ca(OH)₂ Nanoparticles from W/O Microemulsions, *Langmuir*, 2003, 19, pp. 933-938.
- NATALI, Irene, et al. Structural and Mechanical Properties of “Peelable” Organoaqueous Dispersions with Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate)-Borate Networks: Applications to Cleaning Painted Surfaces, *Langmuir*, 2011, **27** (21), pp 13226–13235.
- News@Nature, *Nanotechnology restores flaking frescos – An off- the-wall application of tiny particles re-unites paint and plaster*, Philip Ball, 11 July 2001 [consulta: 31 agosto 2015]. Disponible en: <http://www.nature.com/news/2001/010711/full/news010712-8.html>.
- PALAZOO, Gerardo, et al. Nanostructured Fluids Based on Propylene Carbonate/Water Mixtures, *Langmuir*, 2005, 21, pp. 6717-6725.
- POGGI, G. et. al Calcium hydroxide nanoparticles for the conservation of cultural heritage: new formulations for the deacidification of cellulose-based artifacts, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2013, 114, pp. 685–693.
- RAVENEL, Nancie, Pemulen® TR-2: An Emulsifying Agent with Promise, *WAAC Newsletter*, 2010, vol. 32, no. 3. ISSN 1052-0066.
- RAUDINO, Martina, et al. Polymer Films Removed from Solid Surfaces by Nanostructured Fluids: Microscopic Mechanism and Implications for the Conservation of Cultural Heritage, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, pp. 6244–6253. Disponible en: DOI: 10.1021/acsami.5b00534
- RAUDINO, Martina, et al. Probing the cleaning of polymeric coatings by nanostructured fluids: a QCM-D study, *Langmuir*, 2017, vol 13, no. 33(23), pp. 5675-5684. Disponible en: doi: 10.1021/acs.langmuir.7b00968.
- SALAGER, Jean-Louis Formulación de Microemulsiones por el Método del HLD, Traducido de: *Techniques de l'Ingénieur*, Vol. Génie des Procédés, artículo J2 157, 1-20, 2001.
- SHEU, Eric Y., et al. Micelle and Microemulsion Properties of Cesium Di-Dodecyl-Dimethylsulfosuccinate, Cs-AOT, *Langmuir*, 1999, 15, pp. 6671-6676.
- STAVROUDIS, C. More from CAPS 3: Surfactants, Silicone-Based Solvents, and Microemulsions, *WAAC Newsletter*, 2012, vol. 34, no. 3, pp. 24-27. ISSN 1052-0066.
- WENNERSTROM, H., et al. Macroemulsions versus microemulsions, *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, 1997, vol. 123, pp. 13-26. ISSN: 0927-7757

PATENTES

- Constantinides, Panayiotis Pericleous, *Microemulsiones del tipo agua en aceite*, Smithkline Beecham Corporation P.O. Box 7929, One Franklin Plaza Philadelphia, Pennsylvania 19101, US. 1996.

Myriam Loth, Saint Nicolas; Claude Blanvalet, Angle; Valange, Gembloux, *Stable microemulsion cleaning composition*. Patent Number: 5,108,643, Date of Patent: Apr. 28, 1992

NORMATIVA

Cales para la construcción. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad. UNE- EN 459-1. AENOR.

Pinturas y barnices. Determinación del índice de brillo especular a 20°, 60° y 85° (ISO 2813:2014) UNE-EN ISO 2813. AENOR.

Pinturas y barnices. Probetas normalizadas para ensayos (ISO 1514:2016) UNE-EN ISO 1514

UNE-EN 15886:2010, Medición del color en superficies. Conservación del Patrimonio Cultural.

UNI 11432:2011, Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Misura della capacità di assorbimento di acqua mediante spugna di contatto [consulta: el 30 mayo 2018]. Disponible en: http://store.uni.com/catalogo/index.php/uni-11432-2011.html?josso_back_to=http://store.uni.com/josso-security-check.php&josso_cmd=login_optional&josso_partnerapp_host=store.uni.com

Información y documentación. Directrices para la redacción de referencias bibliográficas y de citas de recursos de información. UNE-ISO 690. AENOR 2013.

SITIOS WEB

Agarose. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com> [consulta: 28 junio 2018]

ATR-FT-IR spectrum of Beeswax. Disponible en: http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/beeswax/ [consulta: 18 agosto 2018]

CENTRO NACIONAL DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN. LABORATORIO DE ANÁLISIS. 2017. Base de datos de espectros FT-IR ATR [Recurso en línea]. Santiago, Chile: CNCR [consulta: 03 agosto 2018] Disponible en: http://www.cncr.cl/611/articles-75793_archivo_01.pdf

El futuro de la limpieza se llama Nevek®. Disponible en: <http://www.ctseurope.com/es/dettaglio-news.php?id=359> [consulta: 10 febrero 2017]

Entendiendo El Espacio de Color CIE L*A*B*. Disponible en: <http://sensing.konicaminolta.com.mx/2014/09/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/>[consulta: 14 mayo 2018]

Esponja de contacto. Disponible en : <http://www.ctseurope.com/es/dettaglio-news.php?id=265> [consulta: 23 junio 2016]

KLUCEL G. Disponible en: <https://www.ge-iic.com/fichas-tecnicas/adhesivos/klucel-g/> [consulta: 27 junio 2018]

La Villa Dei Misteri. Disponible en: <http://www.beniculturali.it/mibac/multimedia/MiBAC/documents/feed/pdf/Cartella%20Stampa:%20Villa%20dei%20Misteri-imported-49636.pdf> [consulta: 20 abril 2016]

LAPONITE® RD. Disponible en: <https://www.ctseurope.com/es/scheda-prodotto.php?id=2668> [consulta: 18 agosto 2018] y disponible en: <https://www.byk.com/es/aditivos/aditivos-por-nombre/laponite-rd.php> [consulta: 18 agosto 2018]

Medieval Wall Painting News 4/2014 <https://camera.hypotheses.org/tag/wall-painting> [consulta: 22 marzo 2016]

Nanorestore Gel®. Disponible en: <http://www.csgi.unifi.it/products/gel.html>. [consulta: 27 julio 2018]

Nasier gel. Disponible en: <http://www.nasiertech.com> [consulta: 6 julio 2018]

Nevek®. Disponible en: <https://www.ctseurope.com/es/scheda-prodotto.php?id=4002> [consulta: 26 julio 2018]

Palomino y Velasco, Acisclo Antonio. Disponible en: <https://www.museodelprado.es/aprende/enciclopedia/voz/palomino-y-velasco-acisclo-antonio/1cdc6108-2bfb-42c3-b455-8c714e6fbed1>. [consulta: 23 noviembre 2016]

Protección del Patrimonio Mundial Cultural y Natural. Disponible en: <https://es.unesco.org/themes/patrimonio-mundial> [consulta: 4 noviembre 2018]

Técnicas y Motivos de la Pintura Mural. Disponible en: <http://www.iaph.es/sys/productos/PinturaMural/Presentacion/tecnicas.html> [consulta: 6 octubre 2016]

Vanzan NF-C. Disponible en: https://www.ge-iic.com/wp-content/uploads/2008/01/Borgioli_Vanzan.pdf [consulta: 27 junio 2018]

<https://www.museodelprado.es/aprende/enciclopedia/voz/palomino-y-velasco-acisclo-antonio/1cdc6108-2bfb-42c3-b455-8c714e6fbed1> [consulta: el 23 noviembre 2016]

<http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectrometra-ftir> [consulta: 04 julio 2018]

<https://www.thermofisher.com/es/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>. [consulta: 04 julio 2018]

Fuente de imágenes:

<http://folk.ntnu.no/fossumj/eit/Nanoparticles.html> [consulta: 31 julio 2018]

https://www.nationalgeographic.com.es/historia/grandes-reportajes/la-fascinante-villa-de-la-emperatrizlivia-en-primera-porta_6941/2 [consulta: 02 septiembre 2018]

<https://burlingtonindex.wordpress.com/2015/07/11/the-burlington-magazine-and-the-national-gallery-cleaning-controversy-1947-1963/> [consulta: 20 septiembre 2016]

<http://ley.exam-10.com/himiya/5891/index.html>. [consulta: 05 mayo 2016]

J. Raiger lustman, Laura; I López, Nancy, Los biosurfactantes y la industria petrolera, *Revista Química Viva*, 2009, No. 3. Disponible en: <http://www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/v8n3/biorremediacion.htm>

La Capilla Brancacci. Disponible en: http://sesgo.org/index.php?option=com_content&view=article&id=435:la-capilla-brancacci&catid=54:articulos&Itemid=105

Los polímeros conductores de la electricidad y sus aplicaciones en la nanotecnología. Disponible en: <http://www.eumed.net/rev/tlatemoani/03/mrlch.htm> [consulta: 06 mayo 2016]

Química orgánica industrial. Disponible en: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-10.php>



ANEXO

ÍNDICE ANEXOS

ANEXO 1: Datos colorimétricos de la probeta al fresco, estancia predoctoral.....	296
ANEXO 2: Pruebas depósito de gota de disolventes en los portaobjetos de vidrio.....	297
ANEXO 3: Efectos de cristalización en las muestras D2c, A8ñ, C8ñ, D8ñ, D9p y D9q.....	298
ANEXO 4: Muestras A4h, B4h, A6k, B6k, A7m, B8ñ, A9p y B9p se han formado gotas con apariencia transparente...299	
ANEXO 5: Portaobjetos de vidrio.....	301
ANEXO 6: TABLA RESULTADOS Test de capacidad de disolución de los disolventes seleccionados. Probetas de soporte no poroso.....	302
ANEXO 7: Ensayo del brillo de las superficies. Medición del brillo sobre las gotas de disolvente aplicadas en la prueba de la gota. Portaobjetos de vidrio.....	349
ANEXO 8: Pruebas realizadas a las probetas de soporte poroso 20 x 30 cm. Ensayo brillo de las superficies antes de realizar las pruebas de limpieza.....	350
ANEXO 9: Datos relativos al uso del colorímetro en las probetas porosas 20 x 30 cm primera fase antes de las pruebas de limpieza.....	351
ANEXO 10: Datos absorción de la superficie de las probetas porosas 20 x 30 cm. Primera fase antes de las pruebas de limpieza.....	357
ANEXO 11: Pruebas de limpieza realizadas a las probetas de la primera generación.....	360
ANEXO 12: Mediciones realizadas a las pruebas 20 x 30 cm después de las pruebas de limpieza.....	374
ANEXO 13: Datos relativos a las pruebas en la pintura al fresco analizada durante la Estancia en el Museo Winterthur en Delaware.....	381
ANEXO 14: Ensayo de absorción realizados a la segunda generación de probetas antes de aplicar las capas de cera y parafina y tras la aplicación de los estratos hidrofóbicos.....	385
ANEXO 15: Ensayo bróllómetro a las probetas de la segunda generación después de la aplicación de los estratos hidrofóbicos.....	390
ANEXO 16: Mediciones colorimétricas antes de realizar las pruebas de limpieza en las probetas azules. Y resultados de los test de limpieza.....	392
ANEXO 17: Pruebas de limpieza de la segunda generación de probetas.....	401
ANEXO 18: Datos absorción de la superficie de las probetas porosas azules después de las pruebas de limpieza.....	409
ANEXO 19: Datos colorimétricos después de las pruebas de limpieza en las probetas de la 2º generación.....	415
ANEXO 20: Caracterización química probetas 2º generación.....	420

Anexo 1

Datos colorimétricos de la probeta al fresco, estancia predoctoral en el Museo Winterthur de Delaware

La tabla 1 recoge las mediciones colorimétricas realizadas a la probeta al fresco durante la estancia predoctoral en el museo Winterthur. Mediciones tomadas antes de aplicar el estrato de cera de abejas y parafina.

Muestra	L*	Muestra	a*	b*
1	59,75333333	1	-1,953333333	11,73666667
2	56,79	2	-2,33	13,22
3	51,66666667	3	-2,09	13,07666667
4	71,52	4	0,846666667	33,30333333
5	69,11	5	9,24	26,75
6	73,49	6	4,64	36,21666667
7	70,61333333	7	-4,146666667	12,71
8	70,50666667	8	7,91	30,67
9	70,61333333	9	-3,726666667	13,8
10	78,94666667	10	-0,873333333	22,54
11	67,11	11	1,883333333	19,58333333
12	56,94666667	12	-1,716666667	11,24
13	60,67666667	13	0,943333333	6,246666667
14	71,76333333	14	-0,736666667	27,22666667
15	68,02333333	15	9,343333333	26,55333333
16	76,91	16	7,863333333	13,55666667
17	80,16	17	2,13	11,37666667
18	77,84	18	-1,23	18,35
19	73,45666667	19	2,16	19,59
20	67,90333333	20	6,936666667	13,16
21	42,30666667	21	1,72	7,543333333
22	73,04	22	0,063333333	15,93333333
23	81,07666667	23	-1,15	14,62333333
24	58,06666667	24	2,56	16,39666667

Tabla 1: Mediciones colorimétricas de la superficie antes de colocar los estratos de cera y parafina. Se realizaron tres mediciones por cada punto seleccionado.

Anexo 2.

Pruebas depósito de gota de disolventes en los portaobjetos de vidrio.

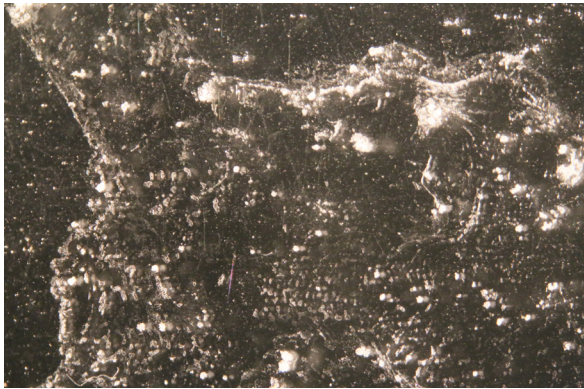
La tabla 2 recopila los resultados obtenidos en cuanto al primer testado correspondiente al depósito de una gota de disolvente y su consecuente formación o no, de aureola.

Disolvente		Formación de aureola (Probetas)			
		A	B	C	D
a	Xileno	X	X	X	X
b	Tolueno	X	X	X	X
c	White Spirt	X	X	X	X
d	Ligroina	X	X	X	X
e	Acetona	X	X	-	-
f	Etanol	X	X	-	-
g	Dodecano	X	X	X	X
h	Esencia de Trementina	X	-	X	-
i	Disolvente nitro	X	X	X	-
j	Butil acetato	X	X	X	-
k	Alcohol bencílico	X	-	-	-
l	1-pentanol	X	X	-	-
m	Carbonato de propileno	-	X	-	-
n	Carbonato de amonio	-	X	-	-
ñ	Nanorestore Wax®	X	X	-	-
o	Agua destilada	X	-	-	-
p	Alcohol bencílico/ Acetona 1:1	-	X	X	X
q	Ligroina/ Alcohol bencílico 70:30	X	X	X	X

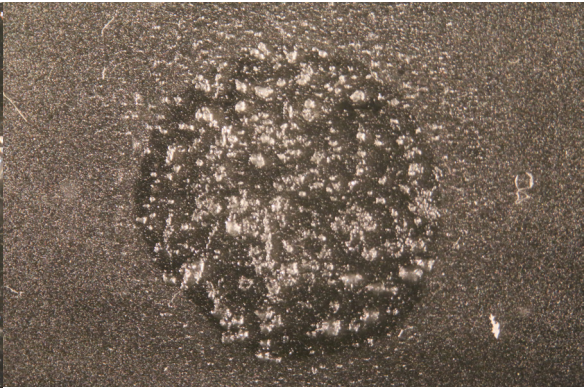
Tabla 2: Formación (X) o no formación (-) de aureolas por los distintos disolventes en cada uno de los grupos de probetas. A (cera sin envejecimiento), B (cera con envejecimiento artificial), C (parafina sin envejecimiento) y D (parafina con envejecimiento artificial).

Anexo 3

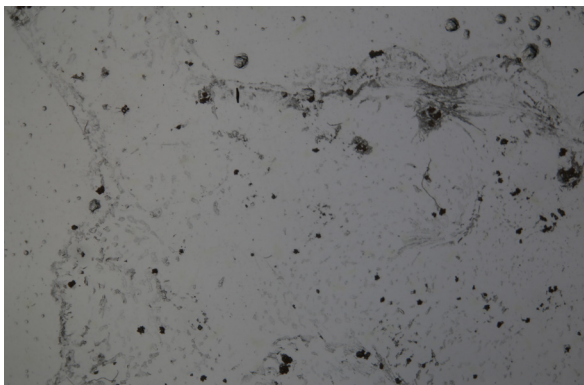
Efectos de cristalización en las muestras D2c, A8ñ, C8ñ, D8ñ, D9p y D9q



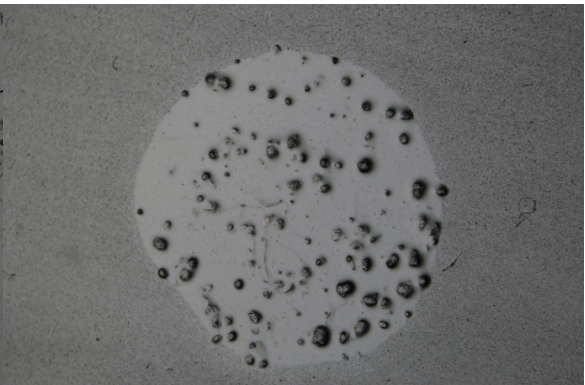
D2c. gota 10x



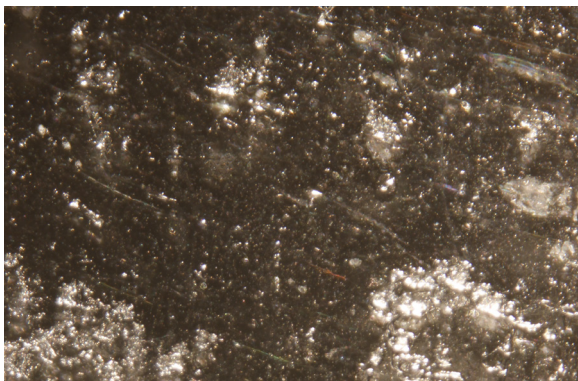
A8ñ. Gota 10x



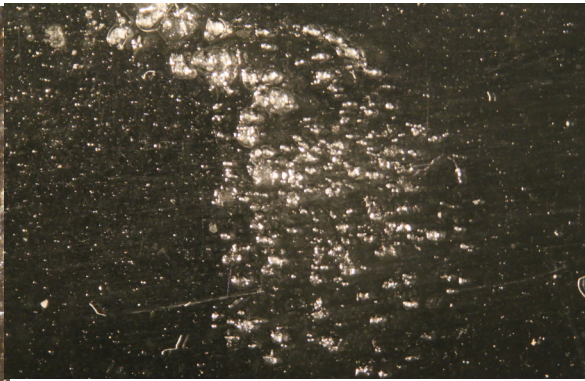
D2c. Gota, luz transmitida. 10x



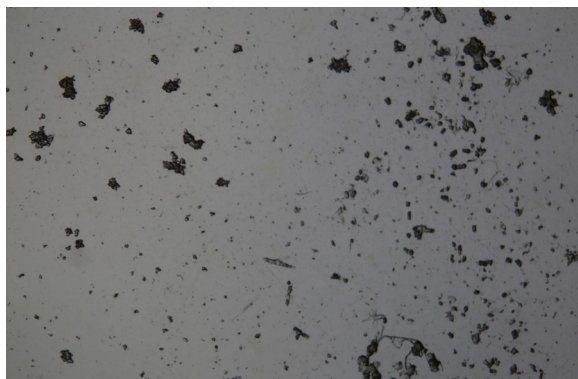
A8ñ. Gota, luz transmitida. 10x



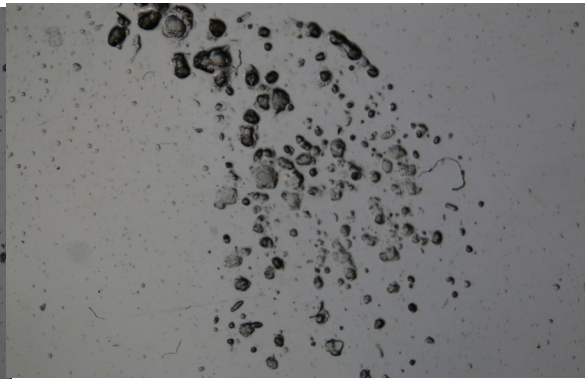
C8ñ. Gota 10x



D8ñ. Gota 10x

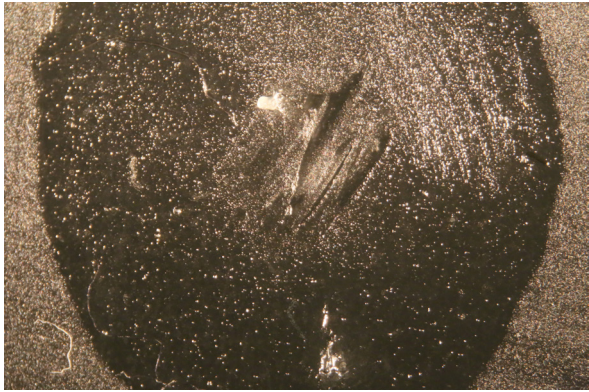


C8ñ. Gota, luz transmitida. 10x

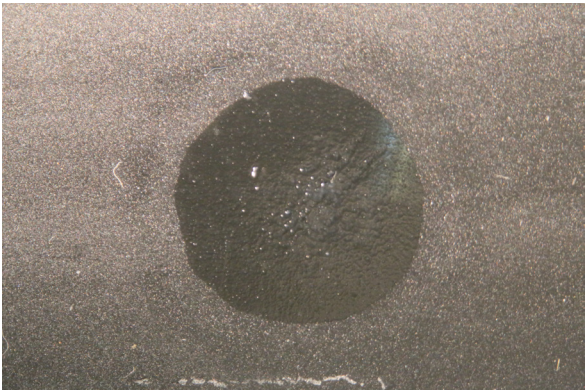


D8ñ. Gota, luz transmitida. 10x

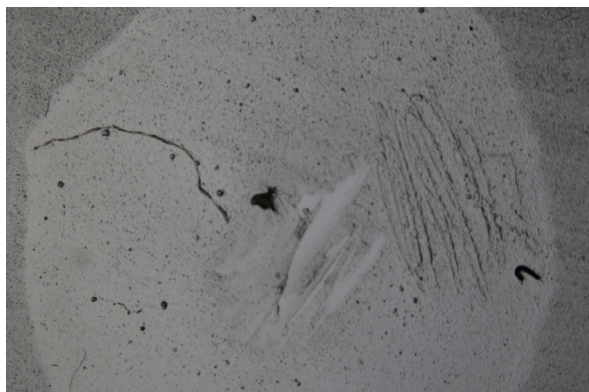
Anexo 4. Muestras A4h, B4h, A6k, B6k, A7m, B8ñ, A9p y B9p, formación de gotas con apariencia transparente en los portaobjetos de vidrio



A4h. Gota 10x



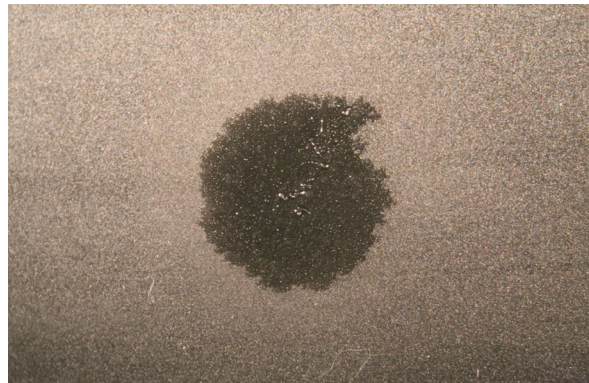
A6k. Gota 10x



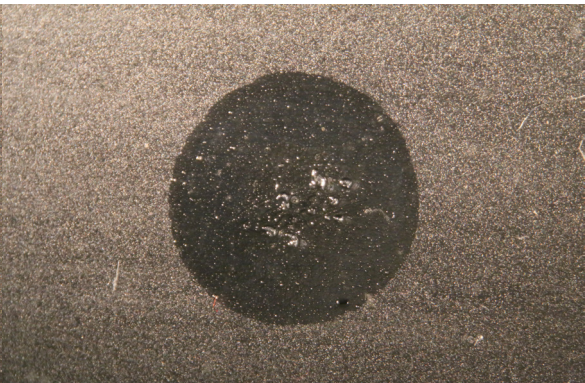
A4h. Gota, luz transmitida. 10x



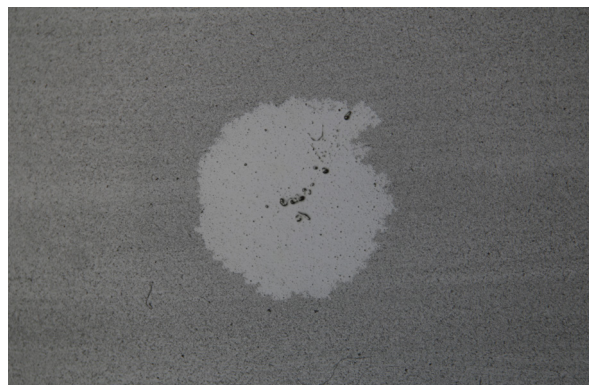
A6k. Gota, luz transmitida. 10x



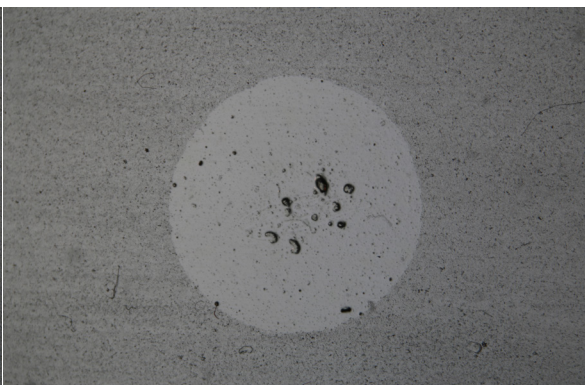
A7m. Gota 10x



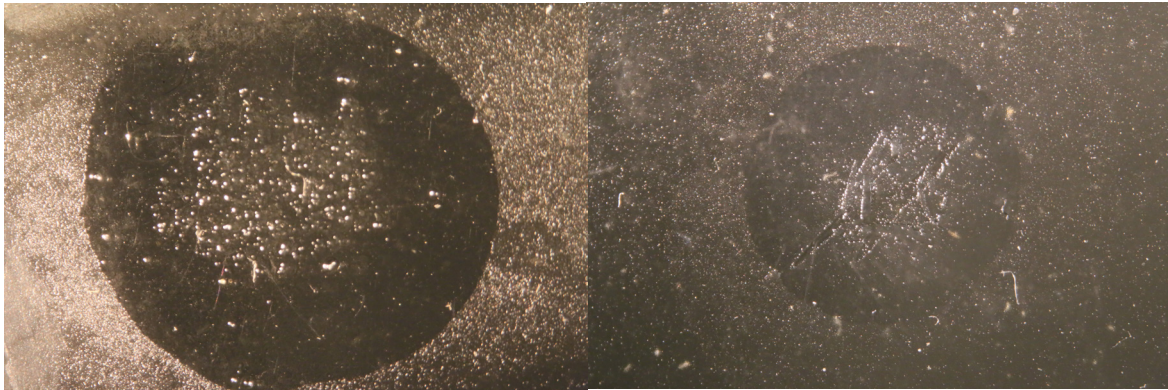
A9p. Gota 10x



A7m. Gota, luz transmitida. 10x

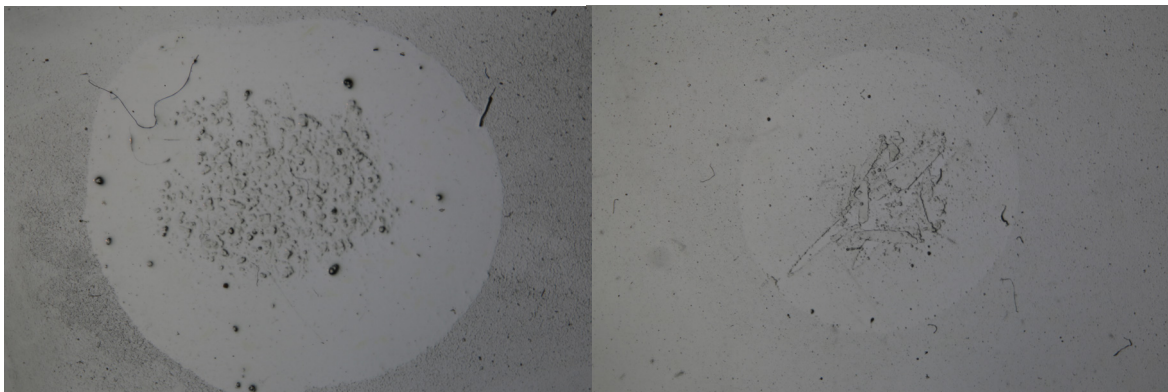


A9p. Gota, luz transmitida. 10x



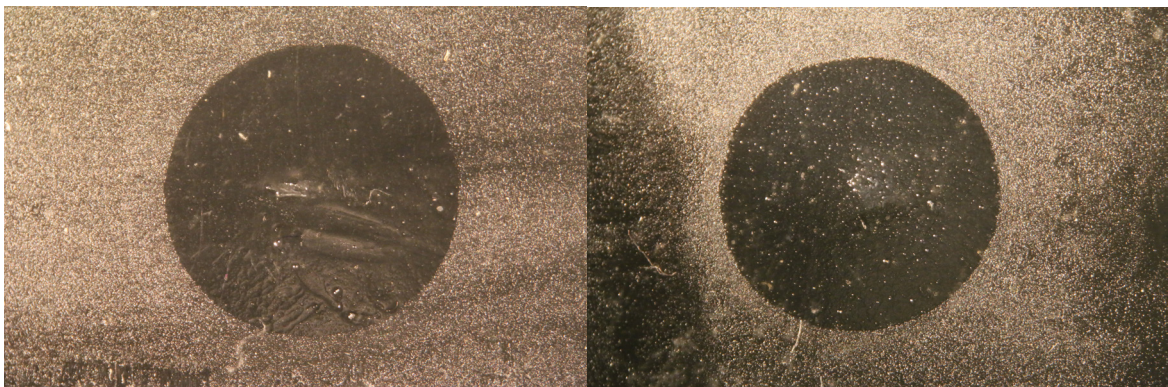
B4h. Gota 10x

B6k. Gota 10x



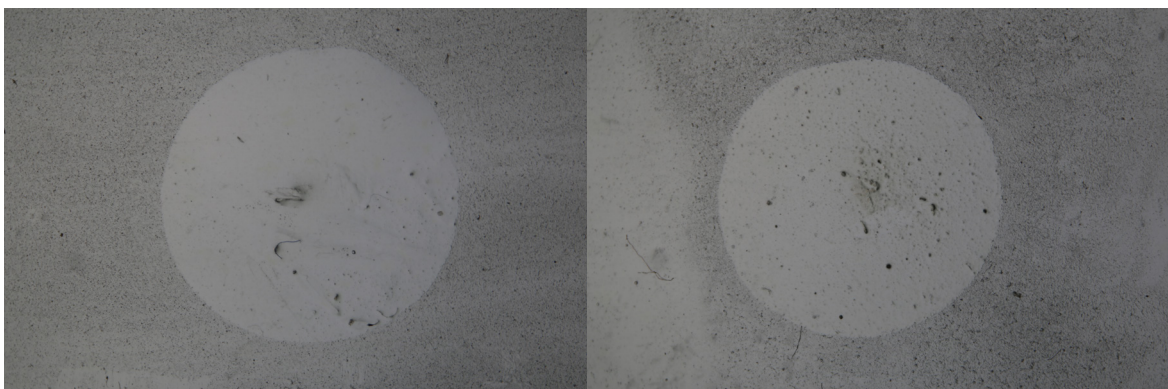
B4h. Gota, luz transmitida. 10x

B6k. Gota, luz transmitida. 10x



B8ñ. Gota 10x

B9p. Gota 10x



B8ñ. Gota, luz transmitida. 10x

B9p. Gota, luz transmitida. 10x

Anexo 5

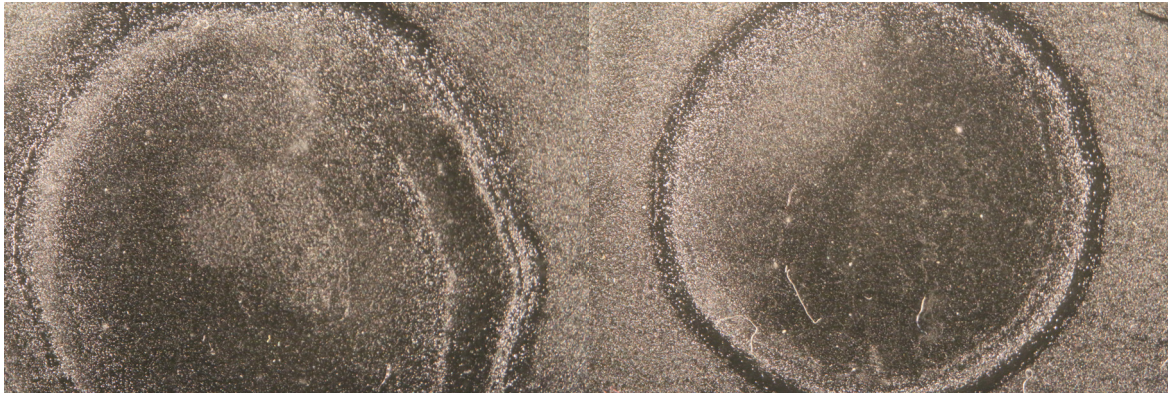
Portaobjetos de vidrio. Resultados pruebas disolución.

DISOLUCIÓN DE LA CAPA HIDROFÓBICA					
Disolvente		Probetas			
		A	B	C	D
a	Xileno	X	Menos que A	X	Menos que A
b	Tolueno	X	Menos que A	X	Menos que A
c	White Spirt	X	X	X	X
d	Ligroina	X	X	X	X
e	Acetona	-	X	-	-
f	Etanol	-	X	-	-
g	Dodecano	X	X	X	X
h	Esencia de Trementina	-	-	-	-
i	Disolvente nitro	-	-	-	-
j	Butil acetato	X	-	-	-
k	Alcohol bencílico	X	X	-	-
l	1-pentanol	X	X	-	-
m	Carbonato de propileno	X	-	-	-
n	Carbonato de amonio	-	X	-	-
ñ	Nanorestore Wax®	X	X	X	X
o	Agua destilada	-	-	-	-
p	Alcohol bencílico/ Acetona 1:1	X	X	X	X
q	Ligroina/ Alcohol bencílico 70:30	X	X	X	X

Tabla 3: Disolución (X) o no (-) de las diferentes capas de cera y parafina según los disolventes testados. A (cera sin envejecimiento), B (cera con envejecimiento artificial), C (parafina sin envejecimiento) y D (parafina con envejecimiento artificial).

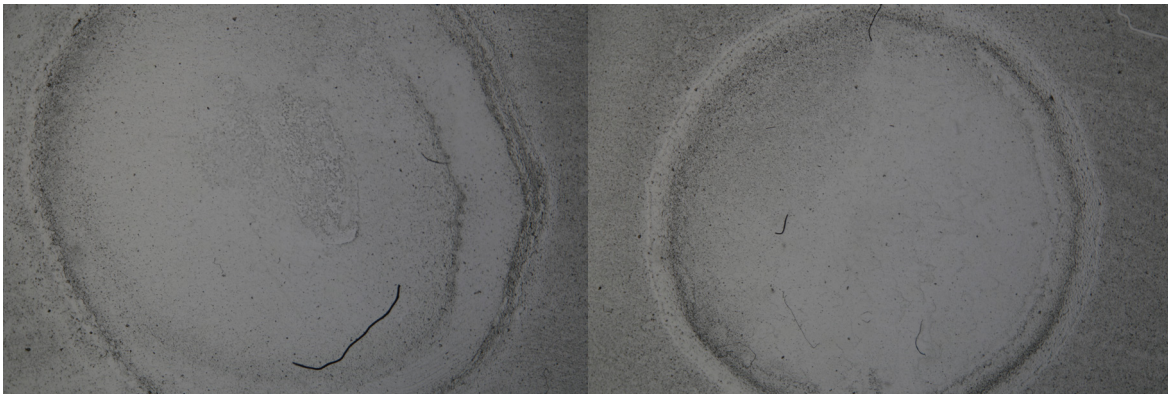
ANEXO 6. Resultados del test de capacidad de disolución de los disolventes seleccionados. Probetas de soporte no poroso.

Muestra	Disolvente	Aureola	Aguja	Observaciones
A1	a (Xileno)	Sí	Duro	-Aureola marcada y definida de 1mm transparente, rodeada por dos anillos, uno externo y otro interno de varios milímetros, difusos y blanquecinos por arrastre de material. -Disuelve parcialmente la cera porque el interior se ha quedado algo más transparente, se ha visto reducida la cantidad de material en el centro de la gota, aumentando este en su borde. -La prueba con hisopo ha disuelto el material retirándolo por completo de la superficie de vidrio. Funciona mejor que la mezcla A1b.
B1		Sí	Duro	-Aureola muy sutil, línea muy delgada. -Blanqueamiento sutil de la superficie. -Es el que presenta, de los 8, menor tensión superficial, la gota se ha extendido mucho en la superficie. -La prueba con hisopo, no ha resultado satisfactoria para la retirada del material, solo es eliminado de manera parcial.
C1		Sí	Duro	-Aureola marcada y blanquecina. -El interior de la gota se ha quedado más transparente. -El primero de los 8 en evaporar a los 10 min. - Con hisopo se disuelve menos que A1
D1		Sí	Duro	-Aureola definida pero delgada. Acumulación de material disuelto en el borde. Interior más transparente. -Disuelve mejor que D1b.
A1	b (Tolueno)	Sí	Duro	-Aureola marcada y definida. Forma un círculo perfecto, transparente y rodeado por dos círculos, externo e interno, difusos y blanquecinos. -Interior de la gota menos opaco indicando que se ha producido reducción de material. Más transparente que A1a.
B1		Sí	Duro	-Aureola sutil y delgada. -Después de C1a el segundo en evaporar a los 12 min. -No disuelve bien, la superficie resbala al pasar el hisopo, aunque menos que B1a.
C1		Sí	Duro	-Aureola blanquecina. Material depositado en el borde. -El interior de la gota ha quedado más transparente, aunque menos que C1a
D1		Sí	Duro	-Aureola definida y marcada. -Disuelve peor que D1a
Comparación	-En las probetas de cera de abeja, se observa un cambio notable entre la que ha sufrido envejecimiento artificial y la que no. La muestra A1 que no estaba envejecida ha mostrado una buena disolución tanto con el xileno como con el tolueno, siendo el xileno el que mejor resultado ofrece con la prueba con hisopo. La muestra B1 envejecida, no se ha disuelto con ninguno de los disolventes. El cambio óptico es muy sutil, no presenta a penas variación alguna. -La prueba de la aguja ha resultado similar en todas las muestras, presentan cierta resistencia al rayado, pero no se disgrega ni se separan en film.			



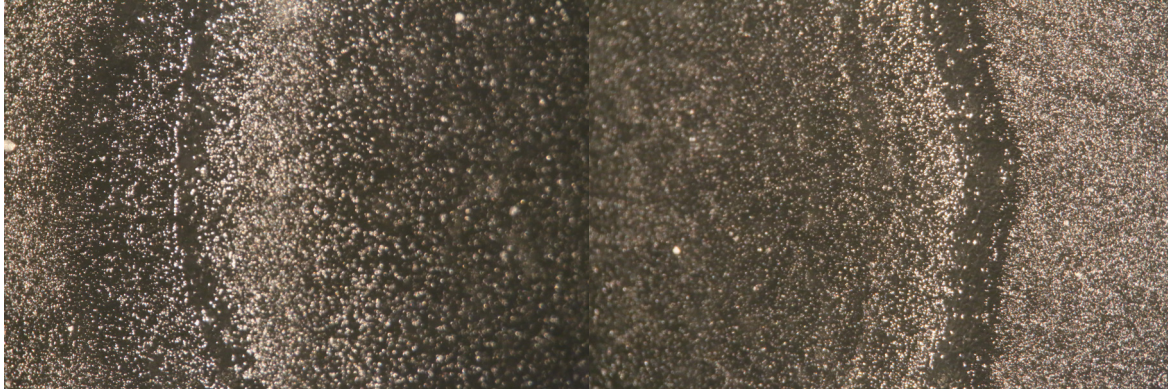
A1a. Gota 10x

A1b. Gota 10x



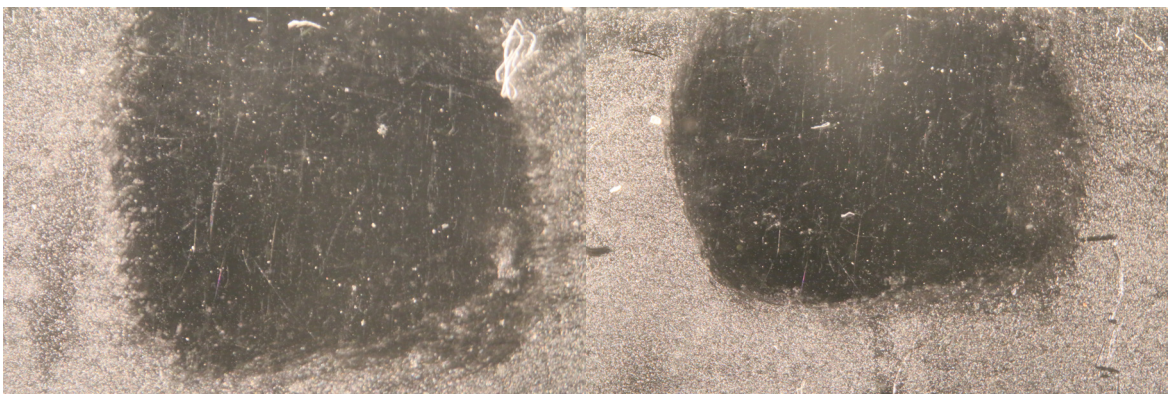
A1a. Gota, luz transmitida. 10x

A1b. Gota, luz transmitida. 10x



A1a. Aureola 25x

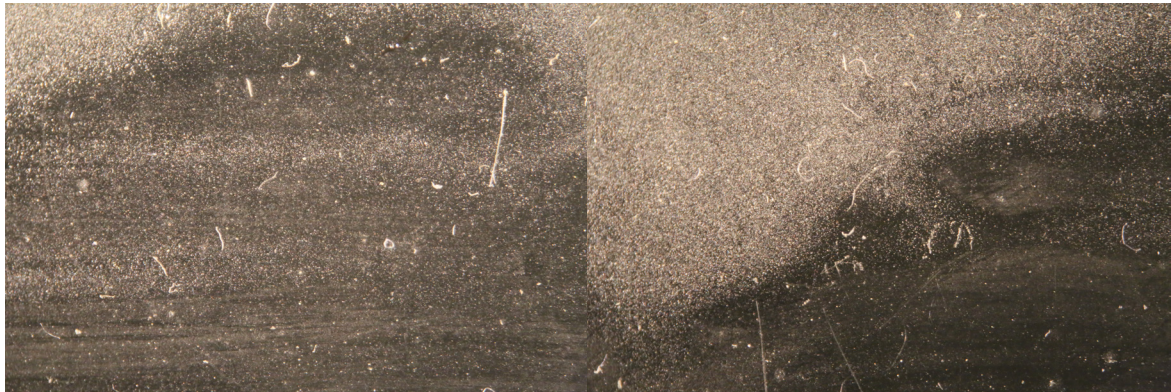
A1b. Aureola 25x



A1a. Prueba hisopo 10x

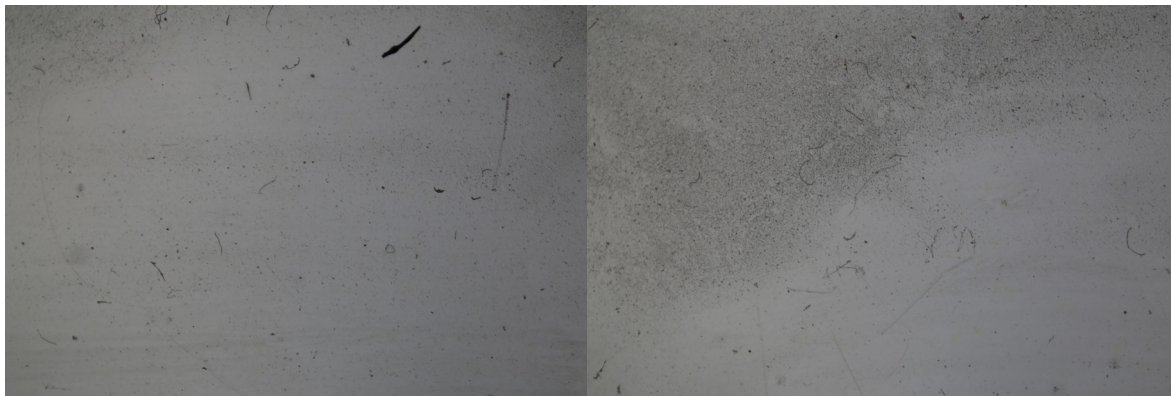
A1b. Prueba hisopo 10x

B1



B1a. Gota 10x

B1b. Gota 10x



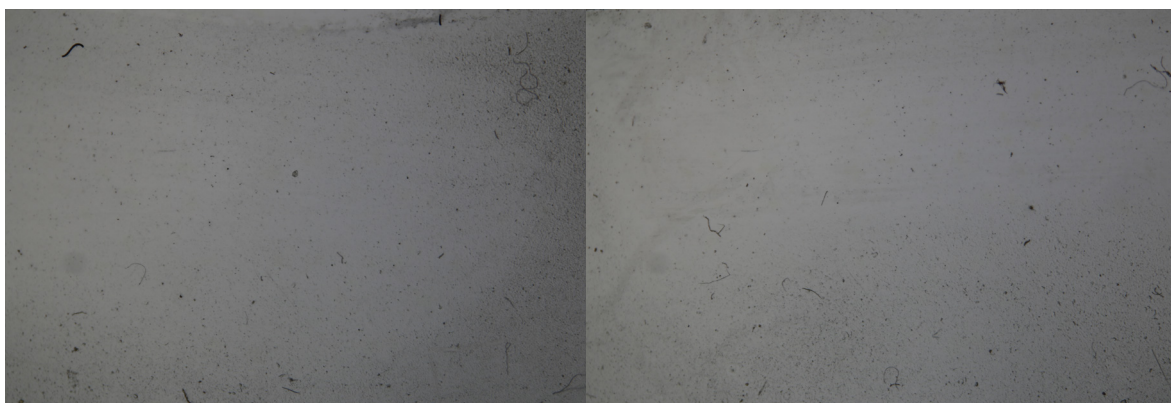
B1a. Gota, luz transmitida. 10x

B1b. Gota, luz transmitida. 10x



B1a. Prueba hisopo 10x

B1b. Prueba hisopo. 10x



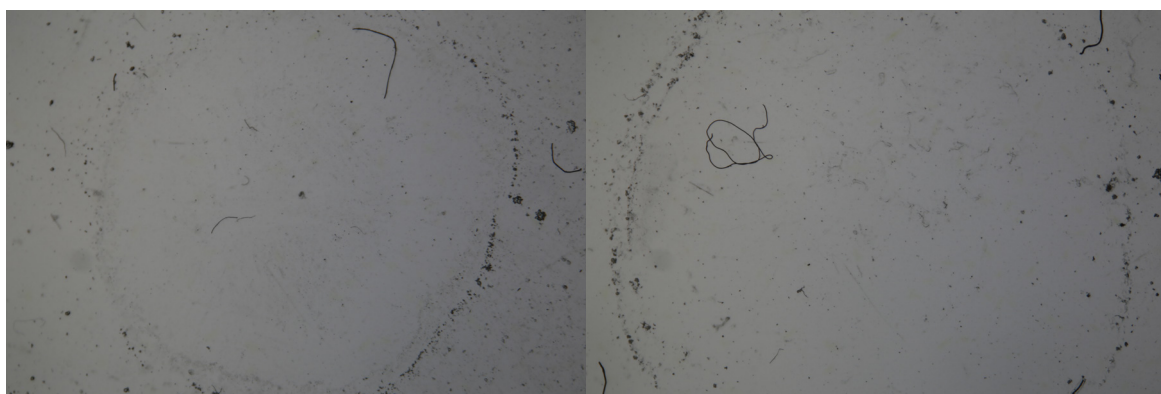
B1a. Prueba hisopo luz transmitida. 10x

B1b. Prueba hisopo. 10x



C1a. Gota 10x

C1b. Gota 10x



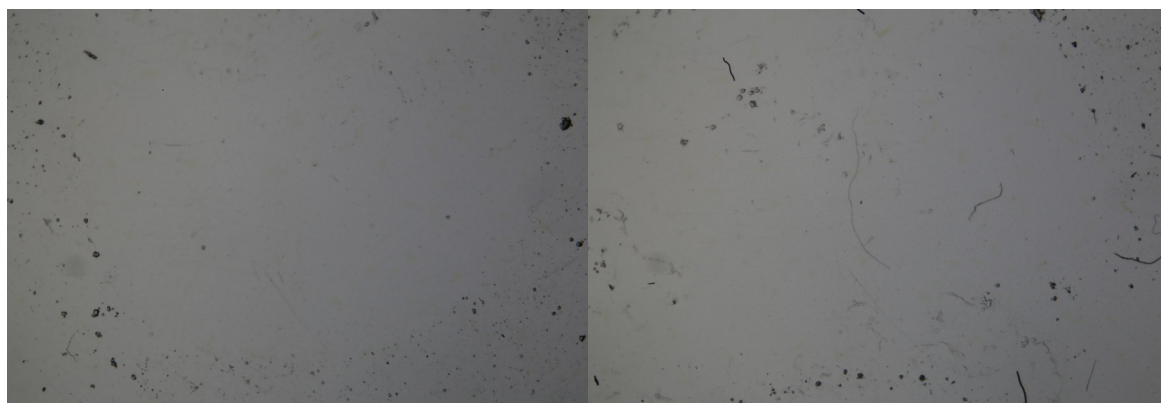
C1a. Gota, luz transmitida. 10x

C1b. Gota, luz transmitida. 10x



C1a. Prueba hisopo 10x

C1b. Prueba hisopo 10x



C1a. Prueba hisopo luz transmitida. 10x

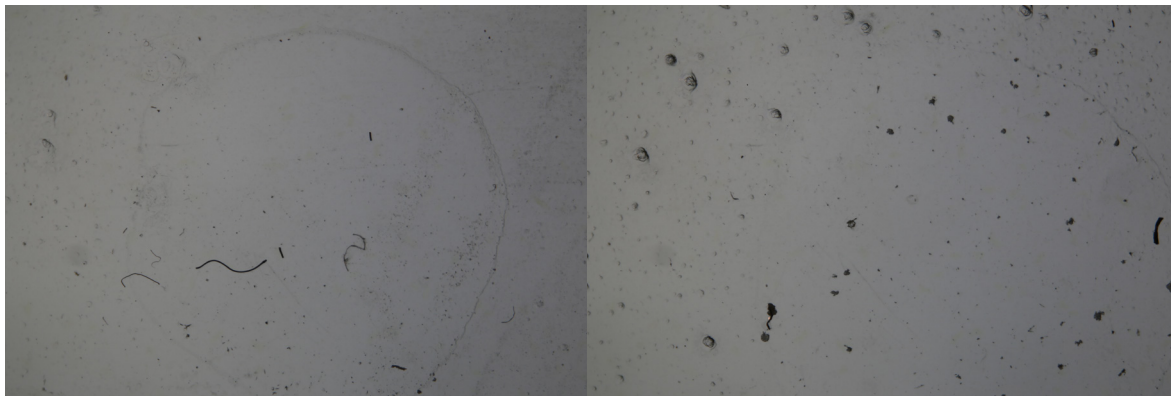
C1b. Prueba hisopo. 10x

D1



D1a. Gota 10x

D1b. Gota 10x



D1a. Gota, luz transmitida. 10x

D1b. Gota, luz transmitida. 10x



D1a. Prueba hisopo 10x

D1b. Prueba hisopo. 10x

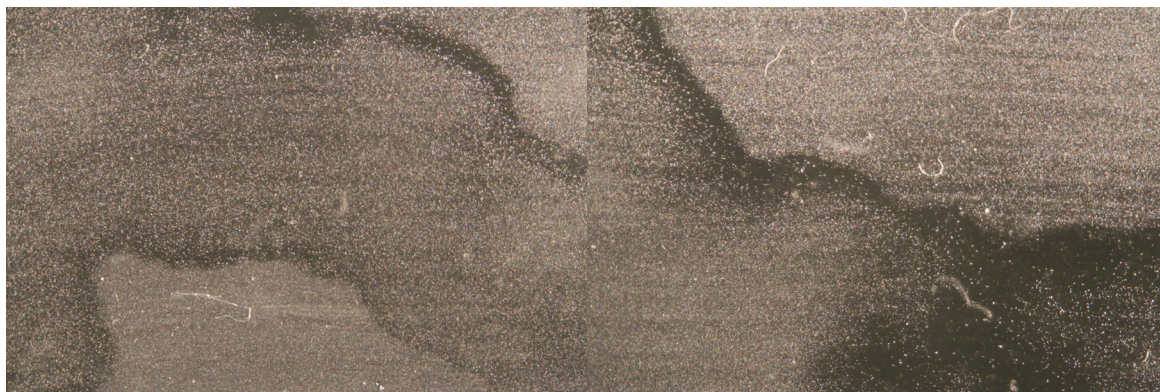


D1a. Prueba hisopo luz transmitida. 10x

D1b. Prueba hisopo. 10x

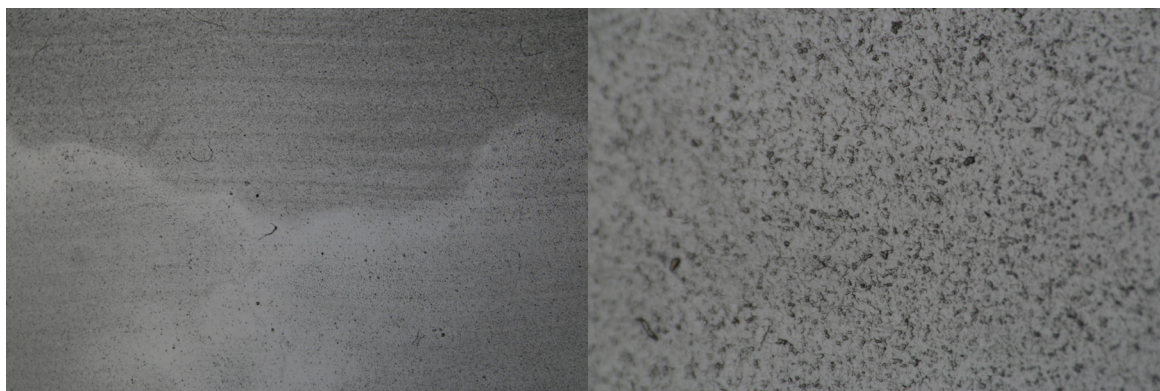
Muestra	Disolvente	Aureola	Aguja	Observaciones
A2	c (<i>White spirit</i>)	Sí	Duro	-Aureola muy definida, de un par de milímetros, más fina que A2d. - Forma de secado de la gota muy irregular. Borde brillante y con acumulación de materia. -La prueba con aguja ha formado surcos de arrastre del material.
B2		Sí	Duro	-Aureola muy delgada y sutil. -Gota irregular -Disgregación del material con la prueba de la aguja.
C2		Sí	Duro	-Aureola sutil y brillante, más delgada que C2d. -Aspecto particulado, rugoso.
D2		Sí	Duro	-Aureola marcada de varios milímetros. -Blanqueamiento de la superficie. -Aspecto particulado, rugoso.
A2	d (Ligroina)	Sí	Duro	-Aureola marcada de varios milímetros muy irregular y brillante. -La prueba con aguja ha formado surcos de arrastre del material, retirando el mismo por donde esta pasaba.
B2		Sí	Duro	-Aureola sutil, irregular y se pierde en algunas partes. -No se ha producido cambio sustancial en el aspecto de la superficie. Gota más extensa que B2c.
C2		Sí	Duro	-Aureola marcada, brillante y con depósito de material. -Borde muy irregular. -Aspecto particulado, rugoso.
D2		Sí	Duro	-Aureola marcada de varios milímetros. -Blanqueamiento de la superficie. -Aspecto particulado, rugoso.
Comparación	<p>- La ligroina se ha evaporado bastante más rápido que el <i>white spirit</i>. Ambos disolventes presentaban baja tensión superficial por lo que las gota se han expandido, creciendo de dimensiones pero generando bordes irregulares en todas las muestras.</p> <p>-La muestra A2 ha evaporado mucho antes que el resto de muestras.</p> <p>-Ambos disolventes generan aureolas más o menos marcadas e irregulares.</p> <p>-La evaporación completa de todas las muestras se ha producido en una hora y media.</p> <p>-No ha reblandecido el film. Todas las muestras han respondido muy similar a la prueba de la aguja, Generando surcos con retirada del material, disgregándolo en el caso de B2c.</p> <p>-La que menos cambios ha sufrido es la muestra C2.</p> <p>-Se aprecian diferencias notables de comportamiento entre la muestra A2 sin envejecer, y la muestra B2 envejecida. Ante la prueba de la aguja B2 se muestra más rígida y los disolventes disuelven peor la cera.</p>			

A2



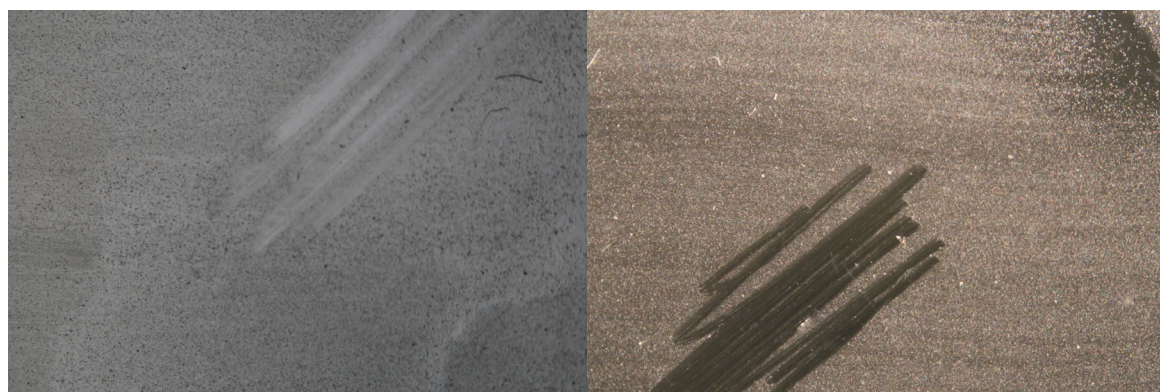
A2c. Gota/aureola 10x

A2d. Gota/aureola 10x



A2c. Gota/aureola, luz transmitida. 10x

A2c. Luz transmitida. 80x



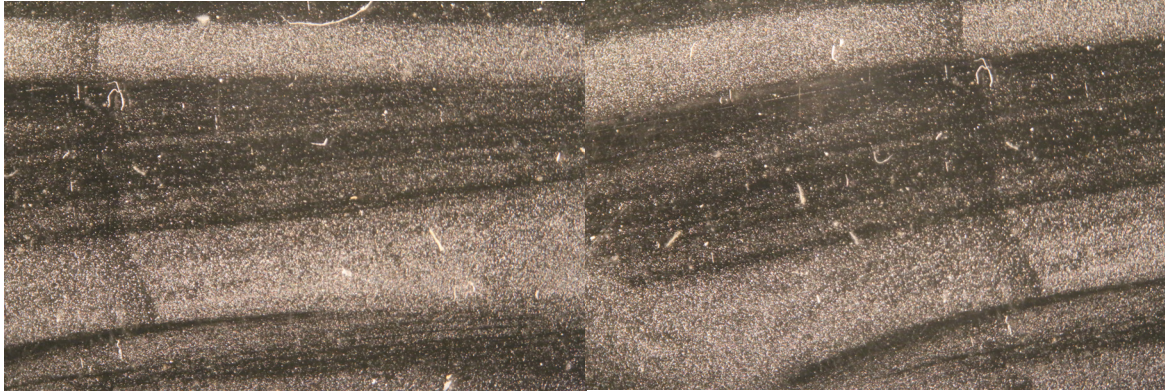
A2c. Aguja, luz transmitida. 10x

A2d. Aguja. 10x



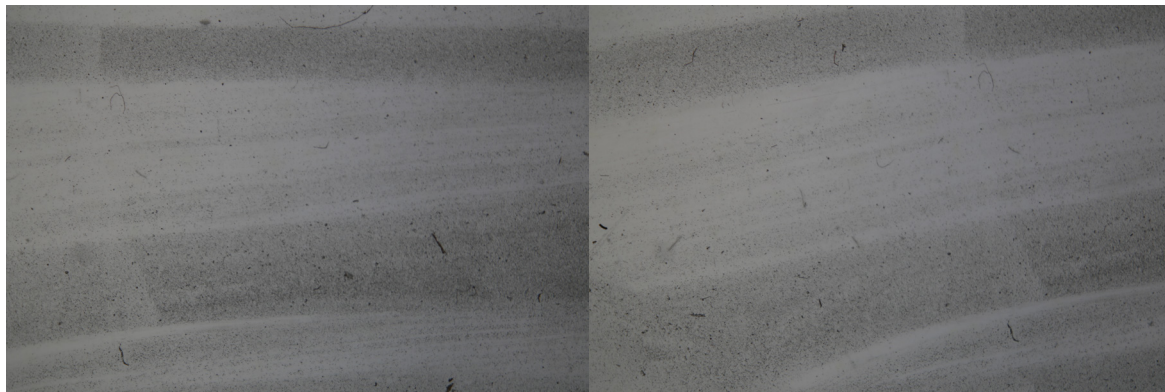
A2c. Aguja, luz transmitida. 50x

A2d. Aguja, luz transmitida. 80x



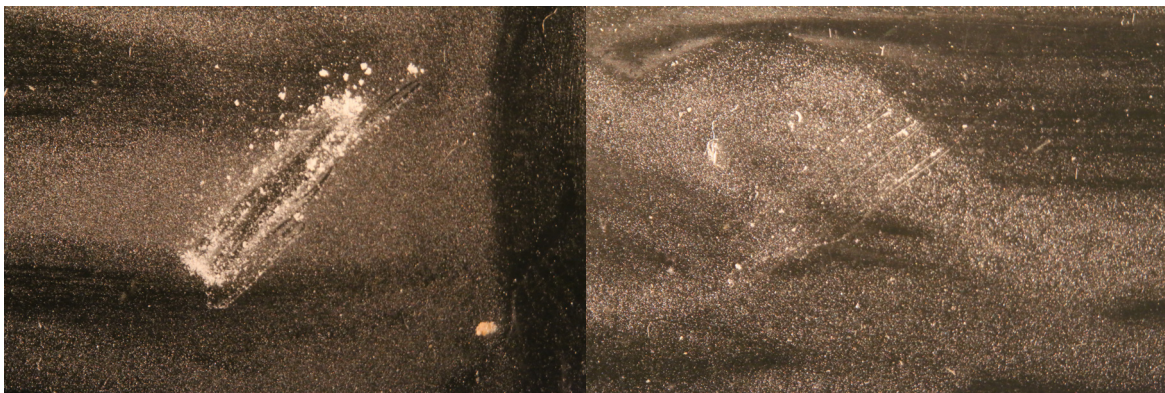
B2c. Gota 10x

B2d. Gota 10x



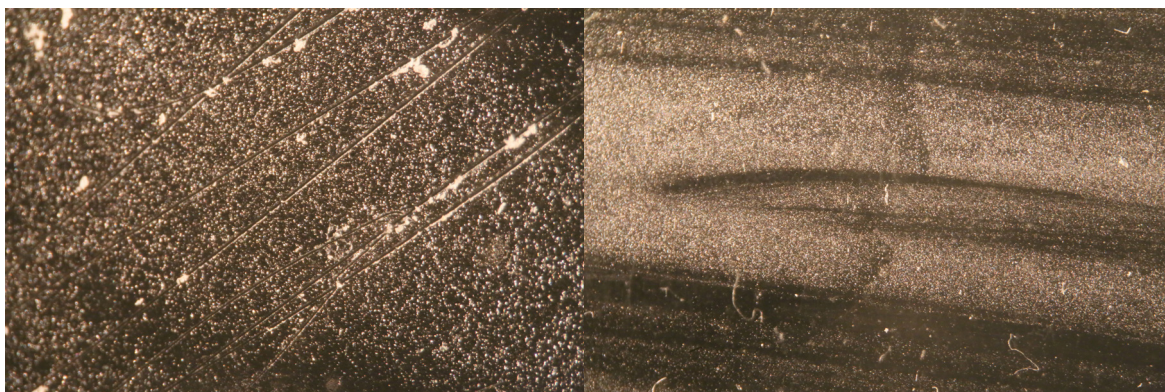
B2c. Gota, luz transmitida. 10x

B2d. Gota, luz transmitida. 10x



B2c. Aguja 10x

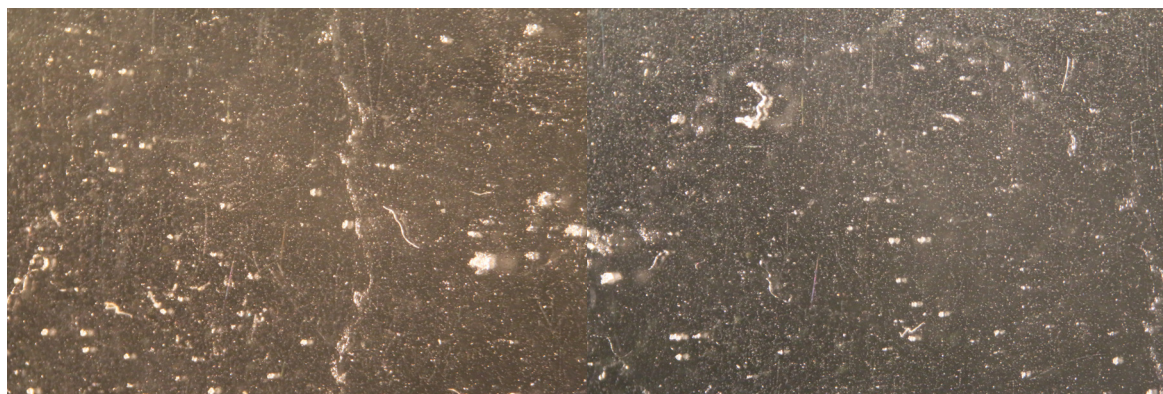
B2d. Aguja 10x



B2d. Aguja. 25x

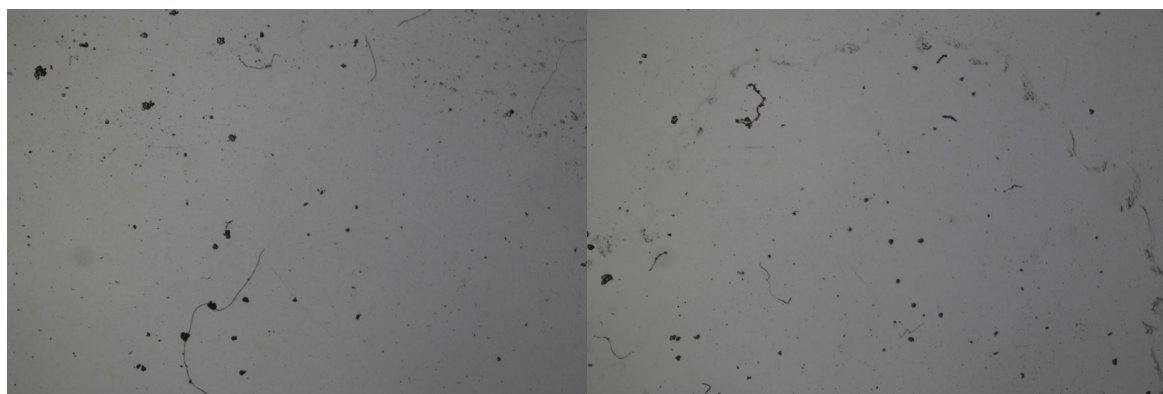
B2d. Aureola. 10x

C2



C2c. Gota 10x

C2d. Gota 10x



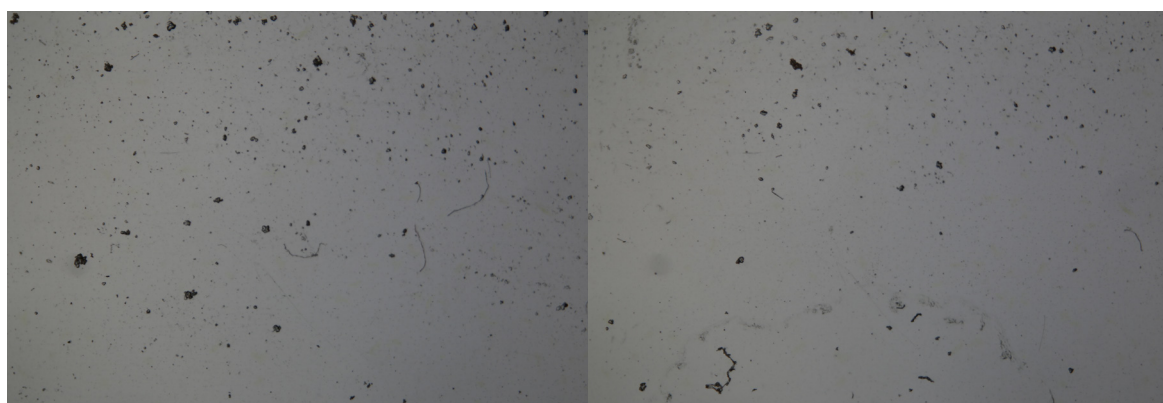
C2c.. Gota, luz transmitida. 10x

C2d. Gota, luz transmitida. 10x



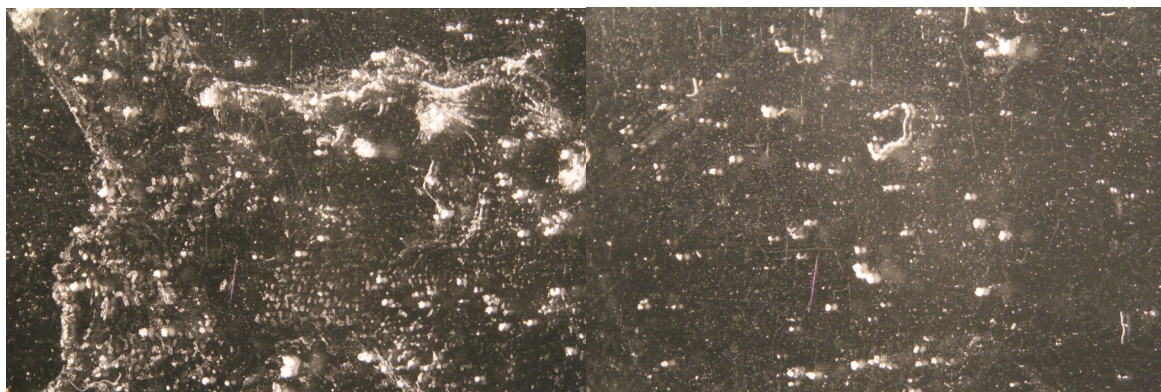
C2c.. Prueba hisopo 10x

C2d. Prueba hisopo. 10x



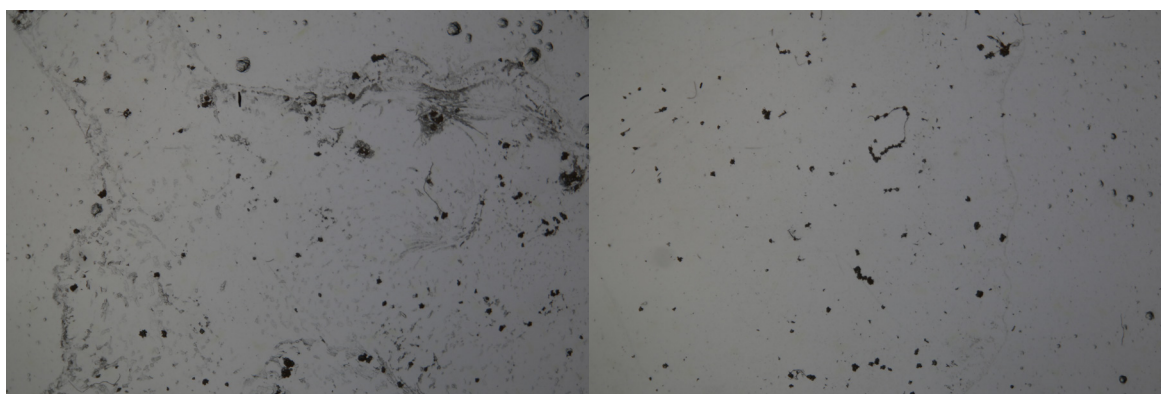
C2c.. Prueba hisopo luz transmitida. 10x

C2d. Prueba hisopo. 10x



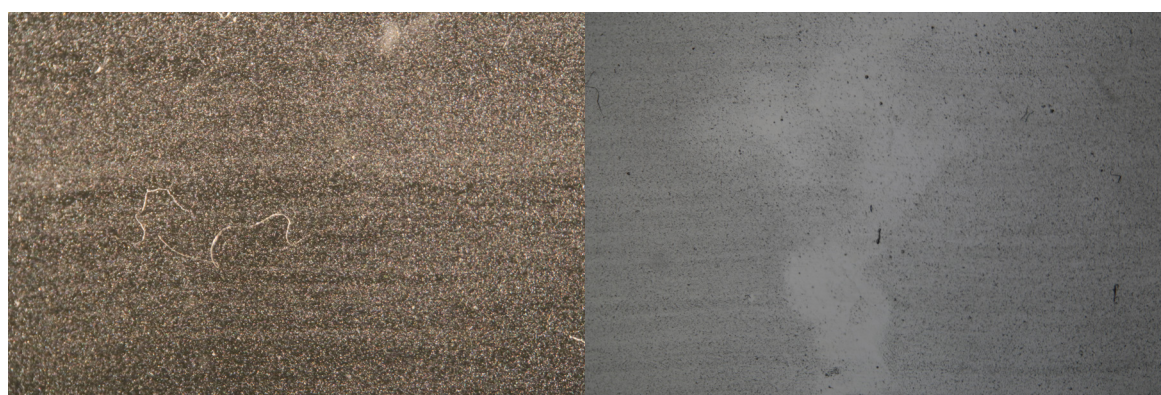
D2c. Gota 10x

D2d. Gota 10x



D2c. Gota, luz transmitida. 10x

D2d. Gota, luz transmitida. 10x



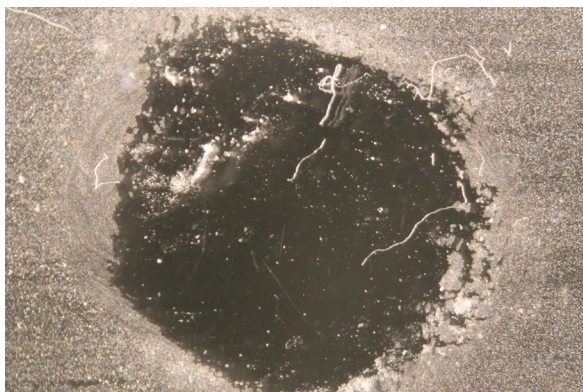
A2 Sin tratar 10x

A2 Unión entre aureolas, luz transmitida 10x

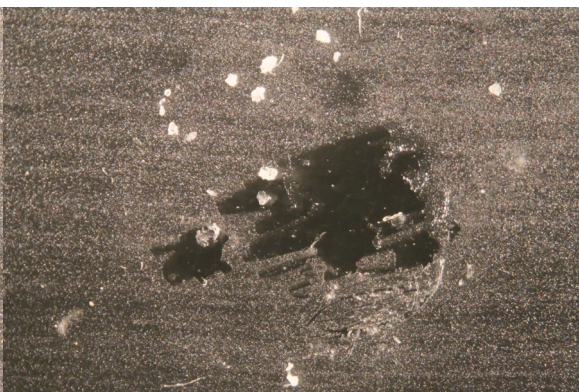


A3 Sin tratar .

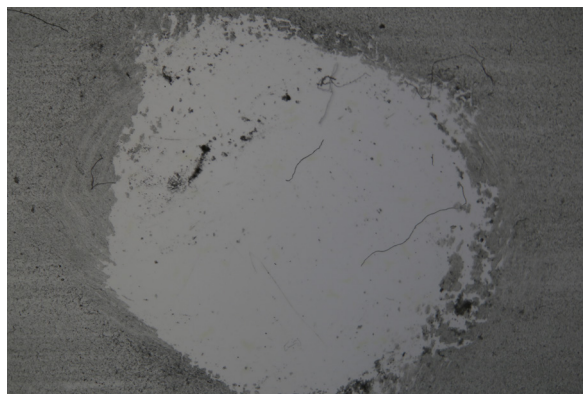
Muestra	Disolvente	Aureola	Aguja	Observaciones
A3	e (acetona)	Sí	Duro	-Aureola sutil. -Blanqueamiento, se ha pasmado la superficie volviéndose más opaca. -Blando, se separa como un film con la prueba de la aguja.
B3		Sí	Duro	-Aureola marcada y definida -Blanqueamiento, se ha pasmado más que la B3f. -Mayor tensión superficial que B3f. -Reblandece menos que la A3e. -La aguja ha roto el film
C3		No	Duro	-Blanqueamiento, se ha pasmado más que C3f. Pero menos que en A3e y B3e. -Se disgrega al realizar la prueba de la aguja.
D3		No	Duro	-Blanqueamiento, pasmado de la superficie similar a C3e aunque algo más intenso. Se ha quedado como una gota pasmada, blanquecina. De reducido tamaño y forma perfectamente redondeada.
A3	f (etanol)	Sí	Duro	-Aureola muy sutil, solo se aprecia bajo 10x aumentos en la lupa binocular. -Se pasma más que la A3e -Reblandece la superficie pero menos que la A3e. -La aguja rompe el film
B3		Sí	Duro.	-Aureola marcada y definida -Menor tensión superficial que B3e. -Blanqueamiento, se ha pasmado menos que B3e. -La aguja rompe el film. Se disgrega. -El más duro con la prueba de la aguja.
C3		No	Duro	-Blanqueamiento, se ha pasmado menos que C3e. -Menor reblandecimiento que en C3e.
D3		No	Duro	-Blanqueamiento, pasmado similar a D3e
Compa- ración	<p>-La acetona se evapora mucho más rápido que el etanol en las muestras A3 y B3. En las muestras de parafina C3 y B3 tanto la acetona como el etanol tardan mucho más en evaporar. Siendo el etanol más rápido en estas últimas. El tiempo de evaporación ha variado entre tres y diez minutos.</p> <p>-Disuelve mejor la cera la acetona que el etanol. La probeta B3 ofrece más resistencia que la A3 a la eliminación de la cera. De hecho, con etanol a pesar de insistir no se ha eliminado completamente.</p> <p>-La acetona genera en las probetas de cera aureolas más o menos marcadas, mientras que el etanol no.</p> <p>-Las tratadas con etanol ofrecen mayor resistencia al rayado, pero una vez evaporado, la cera se ha hinchado, está más blanda y se rompe como un film.</p> <p>-Se produce un mayor blanqueamiento en las probetas de cera con etanol que las de cera con acetona.</p> <p>-En la prueba con hisopo rodado, ambos disolventes mueven la cera pero funciona mejor la acetona. Con alcohol parece que se remueve. El etanol reblandece y elimina peor con hisopo que la acetona en C3 y D3, pero esto es aún más acusado para la muestra D3.</p> <p>-Al rayar con la aguja la superficie de C3 y D3 está más dura que A3 y B3.</p>			



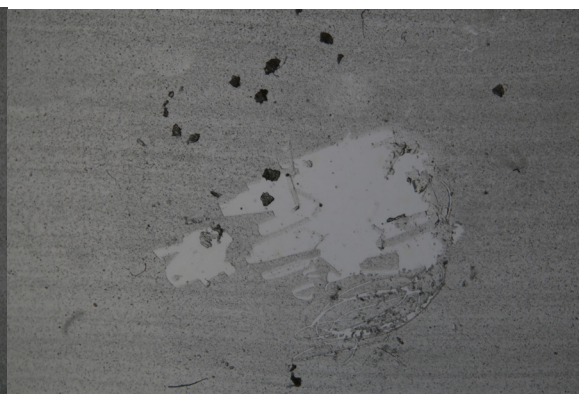
A3e. Gota 10x



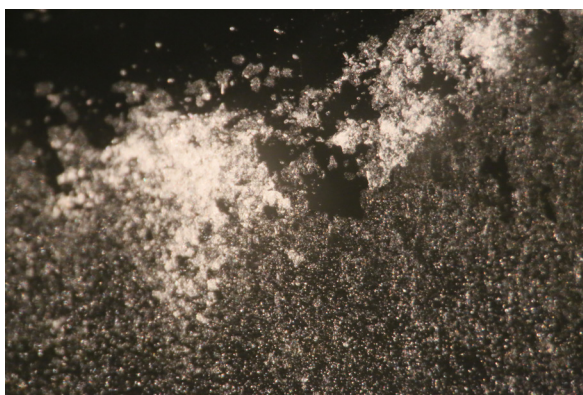
Aef. Gota 10x



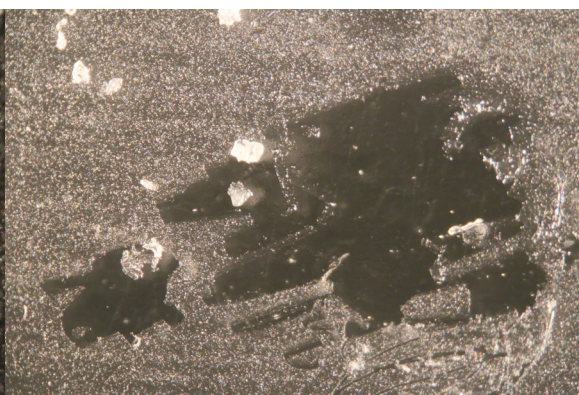
A3e. Gota, luz trasmitidal. 10x



A3f. Gota, luz trasmitida. 10x



A3e. Aureola 50x



A3f. Aguja. 16x

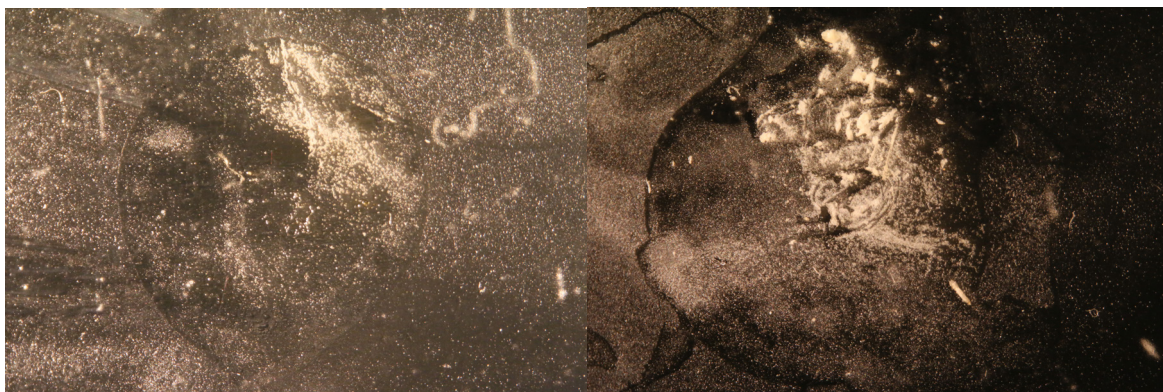


A3e. Prueba hisopo 10x



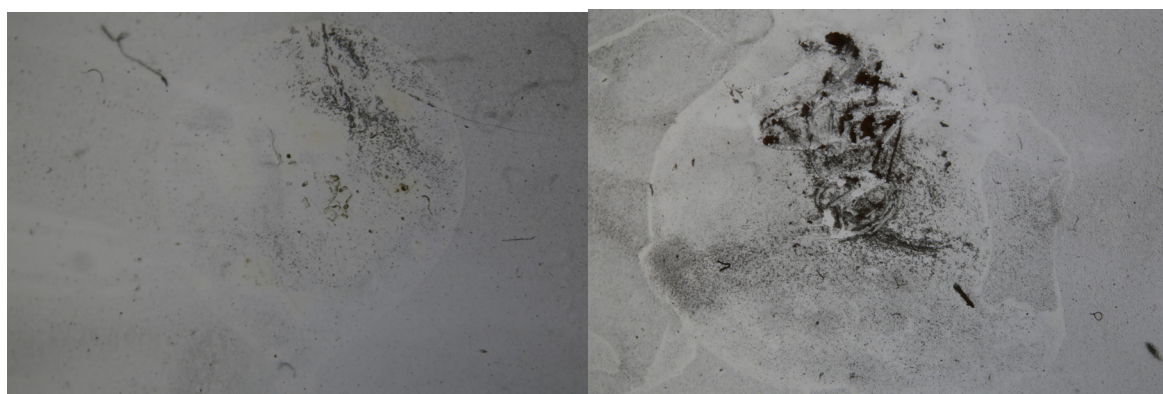
A3f. Prueba hisopo 10x

B3



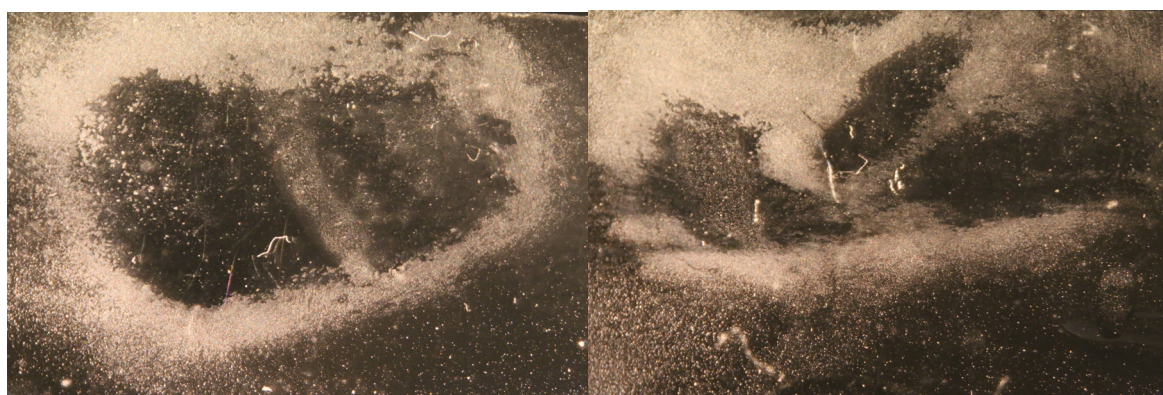
B3e. Gota 10x

B3f. Gota 10x



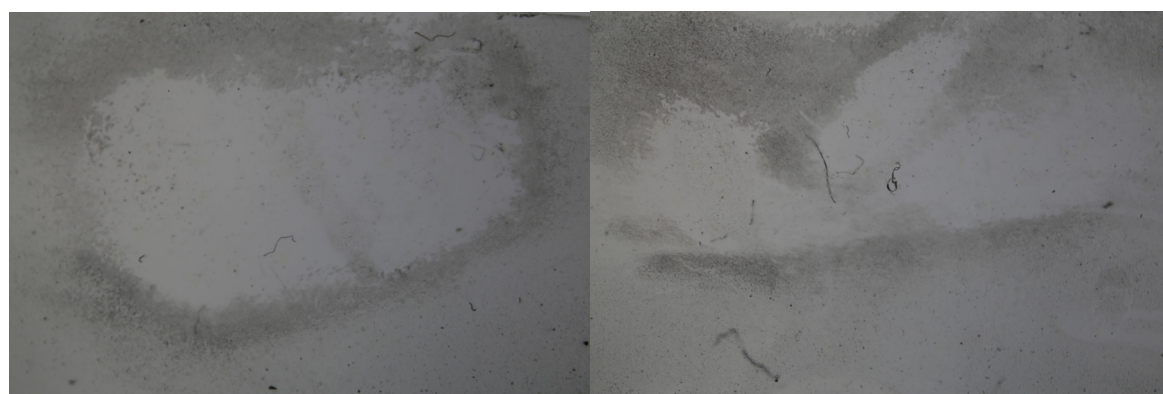
B3e. Gota, luz transmitida. 10x

B3f. Gota, luz transmitida. 10x



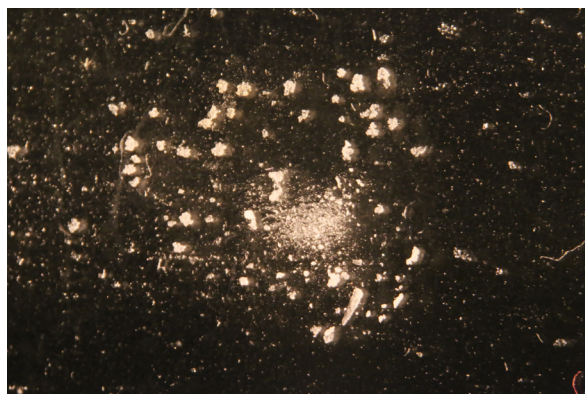
B3e. Prueba hisopo 10x

B3f. Prueba hisopo 10x

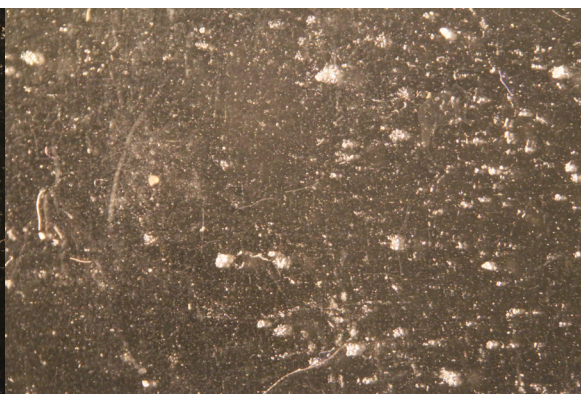


B3e. Prueba hisopo luz transmitida.10x

B3f. Prueba hisopo 10x



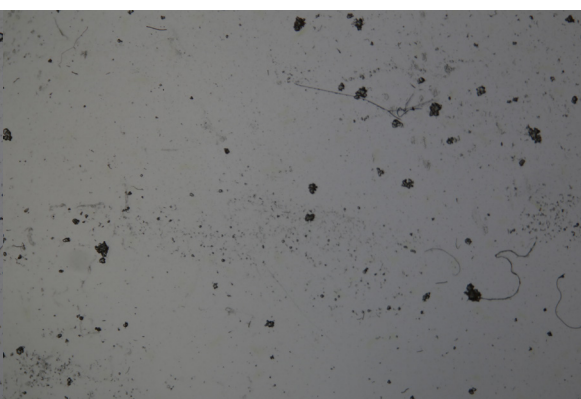
C3e. Gota 10x



C3f. Gota 10x



C3e. Gota, luz transmitida. 10x



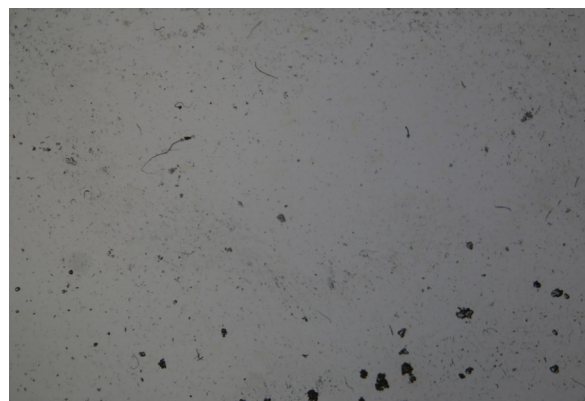
C3f. Gota, luz transmitida. 10x



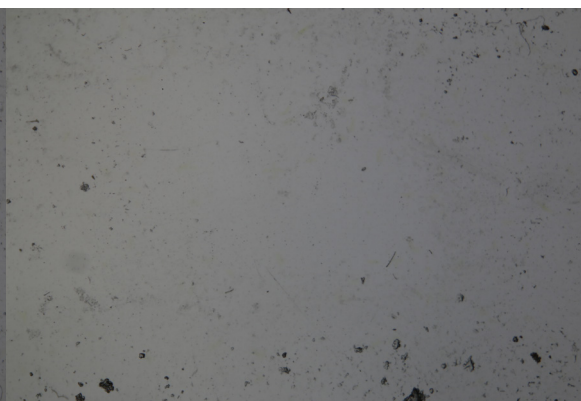
C3e. Prueba hisopo 10x



C3f. Prueba hisopo 10x



C3e. Prueba hisopo luz transmitida. 10x



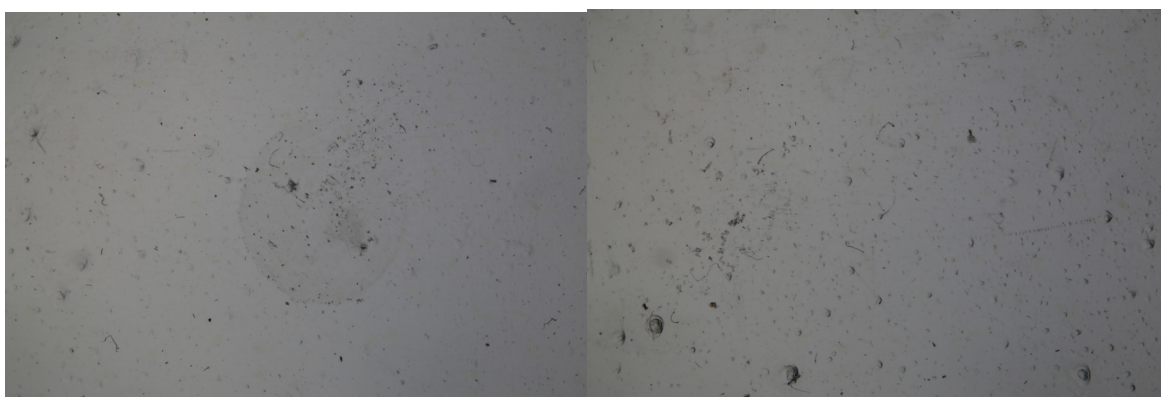
C3f. Prueba hisopo luz transmitida. 10x

D3



D3e. Gota 10x

D3f. Gota 10x



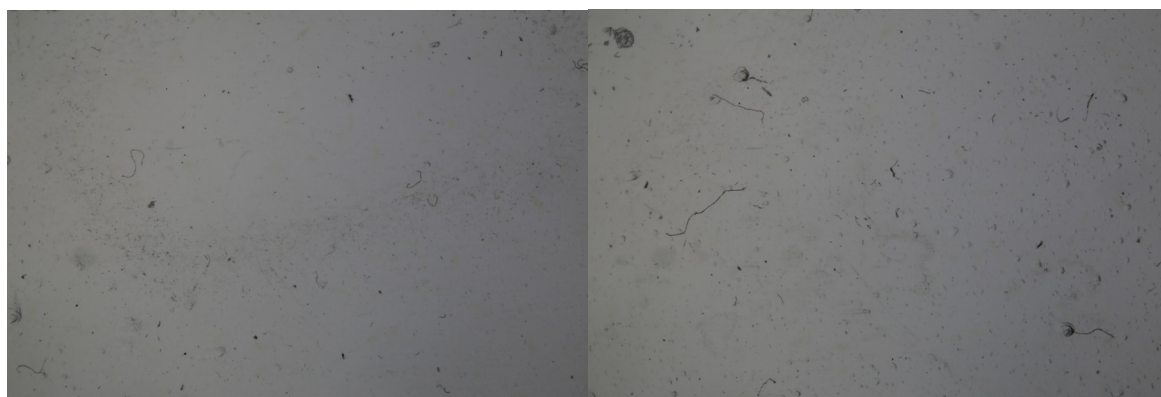
D3e. Gota, luz transmitida. 10x

D3f. Gota, luz transmitida. 10x



D3e. Prueba hisopo 10x

D3f. Prueba hisopo 10x



D3e. Prueba hisopo luz transmitida.10x

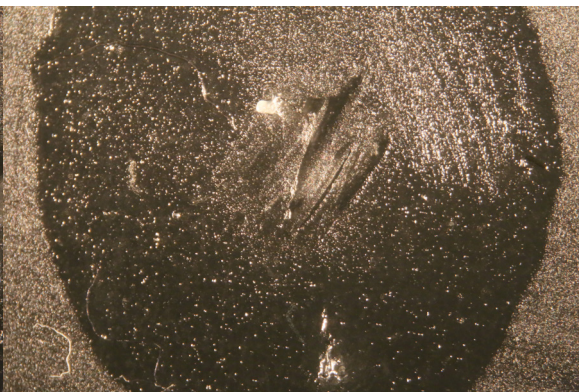
D3f. Prueba hisopo 10x

Muestra	Disolvente	Aureola	Aguja	Observaciones
A4	g (dodecano)	Sí	--Duro	-La aureola más ancha de las 8 muestras. -La aureola se ha quedado más transparente que el resto, generando como un anillo. Marcada, con un grosor de varios milímetros. -El interior queda más opaco pero se aprecia que el dodecano ha disuelto la cera y al evaporar se han formado círculos concéntricos en degradado.
B4		Sí	+ Duro	-Aureola sutil, forma una línea marcada pero muy delgada. -Blanqueamiento de la aureola, como una delgada línea blanca regular. -A simple vista no se aprecia que el interior de la gota muestre modificaciones.
C4		Sí	---Duro	-Aureola muy sutil. -La gota ha generado un arrastre de materia hacia el borde, el aspecto del interior presenta menos materia. Se ha generado un perímetro irregular.
D4		Sí	+ Duro	-Aureola sutil e irregular -Arrastre de material y acumulación en el borde. -Blanqueamiento sutil de la superficie.
A4	h (esencia de trementina)	Sí	++ Duro	-Aureola sutil. -El interior de la gota está transparente, brillante pero en lugar de una superficie lisa, el aspecto es rugoso, de apariencia particulada.
B4		No	+ Duro	-Gota esférica perfectamente definida y delimitada. -El interior de la gota se muestra transparente y brillante. Excepto en la zona de acción de la aguja donde el film está disgregado y opaco. La gota se ha mantenido en su forma inicial, no se ha producido difusión lateral.
C4		Sí	+++ Duro	-Aureola sutil pero más ancha y visible que la C4g. -Superficie brillante, transparente pero particulada. -La gota presenta forma irregular y ha extendido superficie lateralmente.
D4		No	---Duro	-Cambio en el aspecto de la superficie. -Superficie brillante, transparente pero granulada.
Compa- ración	<p>-El dodecano presenta mayor tensión superficial que la esencia de trementina. De menor a mayor tensión superficial mostrada: A4g<A4h<C4g<C4h<D4g<D4h<B4h<B4g</p> <p>-La muestra C4h es la que ofrece mayor resistencia al rayado.</p> <p>-En las muestras no envejecidas tanto el dodecano como la esencia de trementina evaporan más rápido. La primera gota en evaporar fue la A4g transcurrido un periodo de 4 horas y 15 minutos. Evapora antes en A4 y C4 que en las envejecidas B4 y D4. Al día siguiente habían evaporado por completo.</p> <p>-La esencia de trementina deja una superficie transparente, brillante pero granulada como aislando partículas.</p> <p>-En la prueba del hisopo con las muestras de dodecano, el aspecto de las cuatro es similar, no hay que insistir para que se produzca la disolución. El tacto oleoso ayuda a mover mejor el hisopo.</p> <p>- En la prueba del hisopo con la esencia de trementina, en las cuatro muestras sucede lo mismo, remueve la materia sin llegar a disolverla por completo, se necesita insistir mucho más con acción mecánica.</p>			

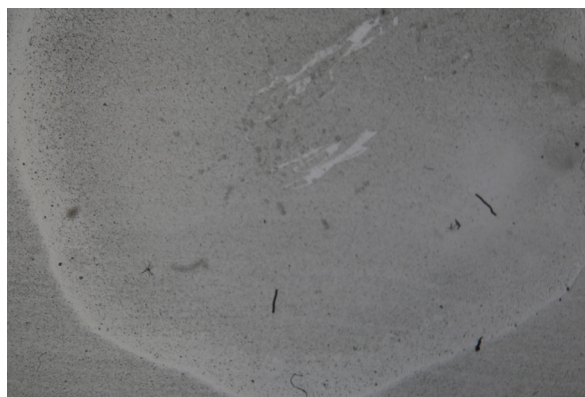
A4



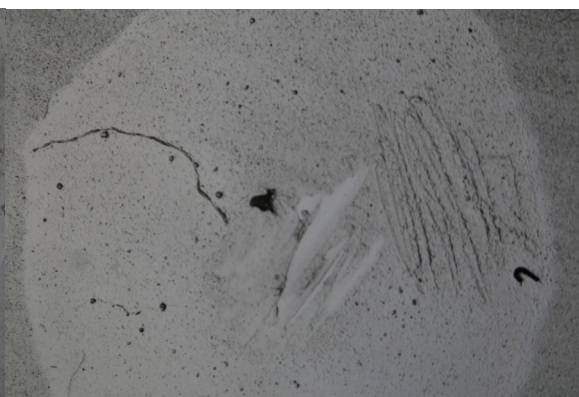
A4g. Gota 10x



A4h. Gota 10x



A4g. Gota, luz transmitida. 10x



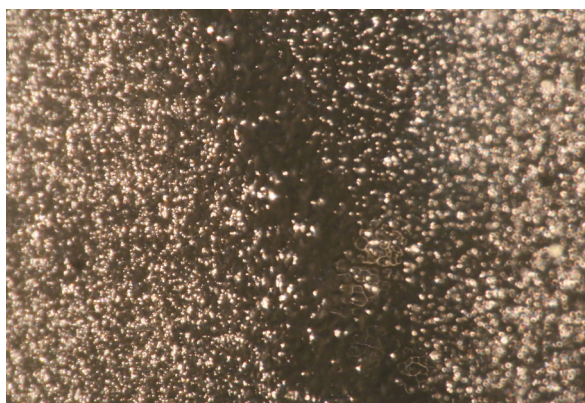
A4h. Gota, luz transmitida. 10x



A4g. Prueba hisopo 10x



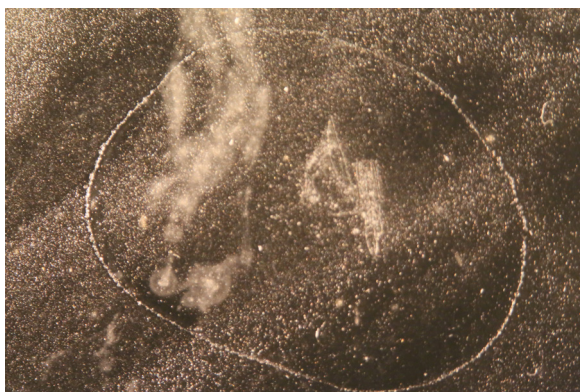
A4h. Prueba hisopo 10x



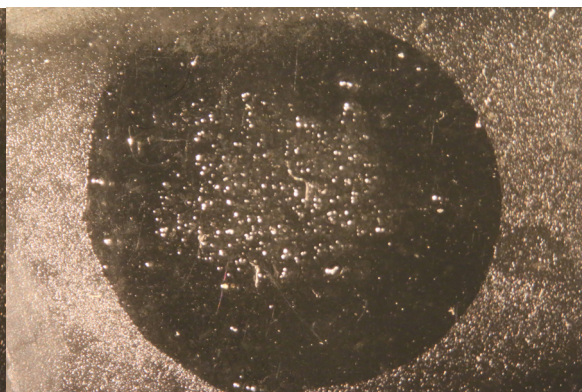
A4g. Aureola. 80x



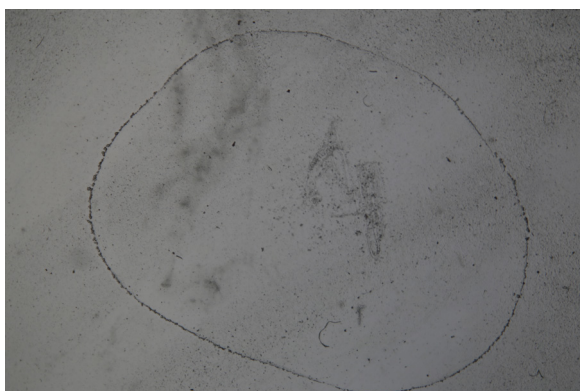
A4h. Aguja luz transmitida. 40x



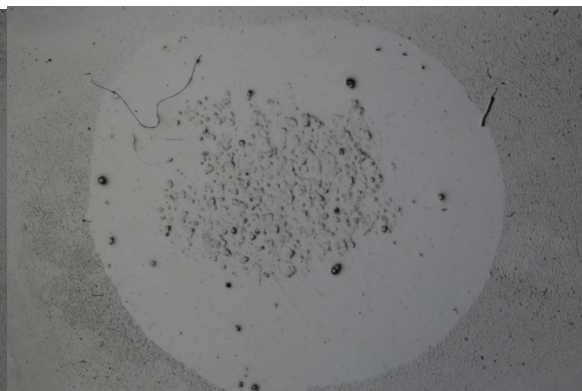
B4g. Gota 10x



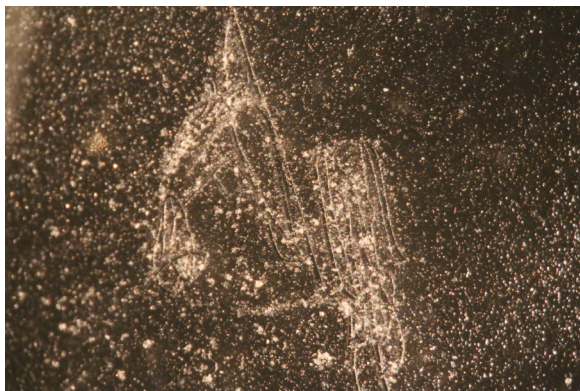
B4h. Gota 10x



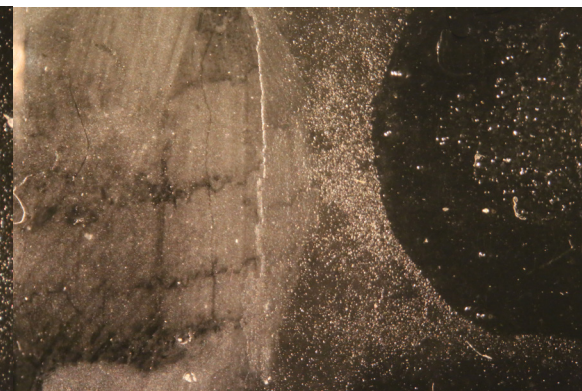
B4g. Gota, luz transmitida. 10x



B4h. Gota, luz transmitida. 10x



B4g. Aguja 25x



B4h. Prueba hisopo 10x

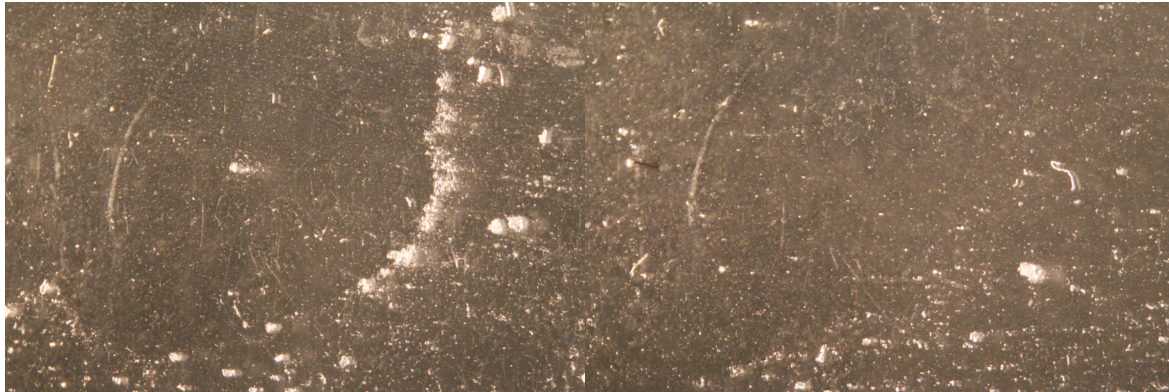


B4h. Aguja luz transmitida. 20x



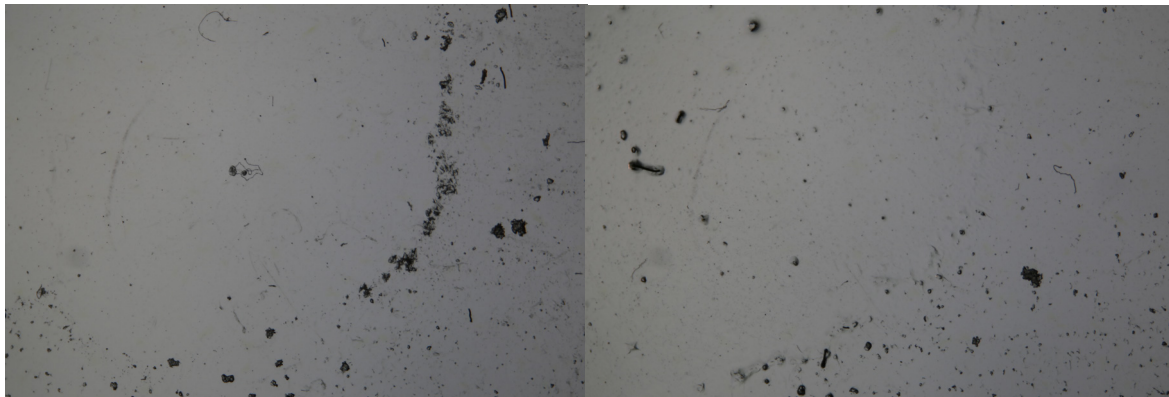
B4h. Prueba hisopo 10x

C4



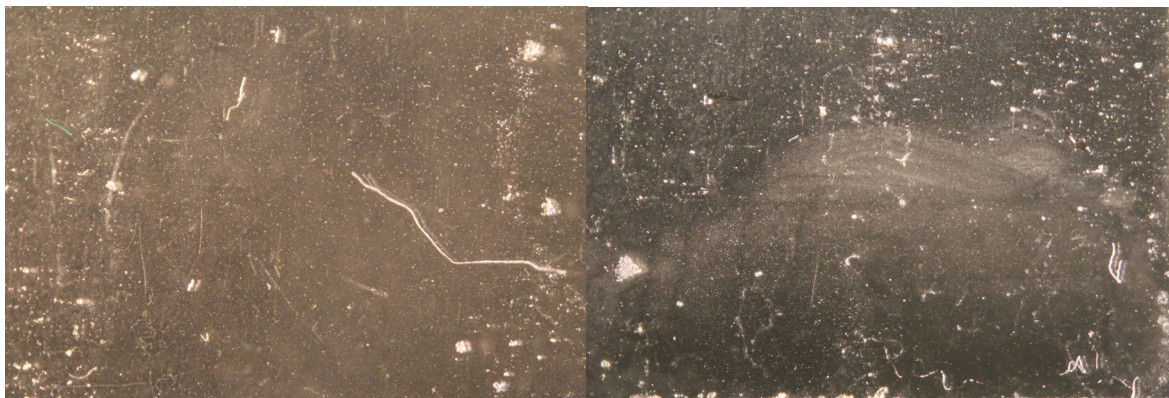
C4g. Gota 10x

C4h. Gota 10x



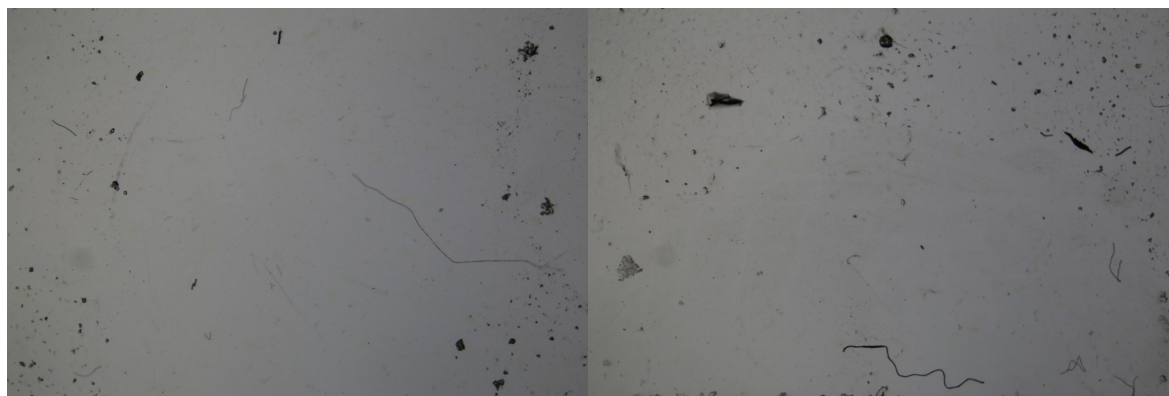
C4g. Gota, luz transmitida. 10x

C4h. Gota, luz transmitida. 10x



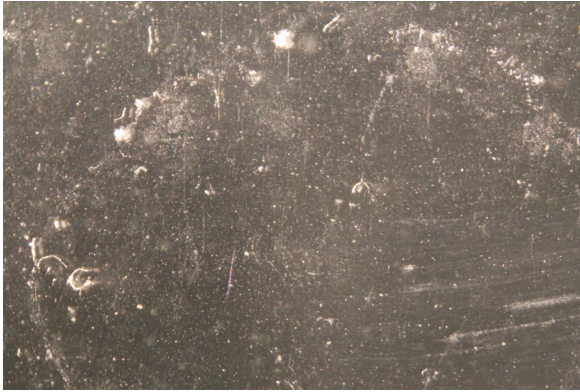
C4g. Prueba hisopo 10x

C4h. Prueba hisopo 10x

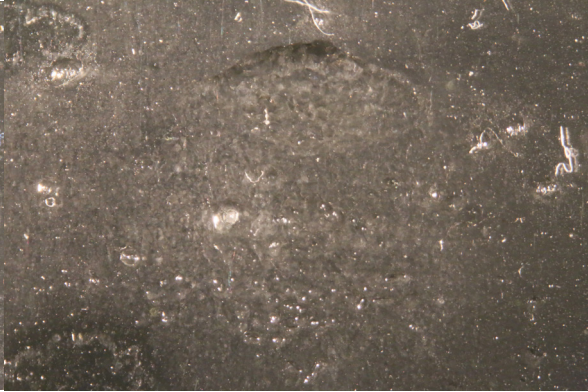


C4g. Prueba hisopo luz transmitida.10x

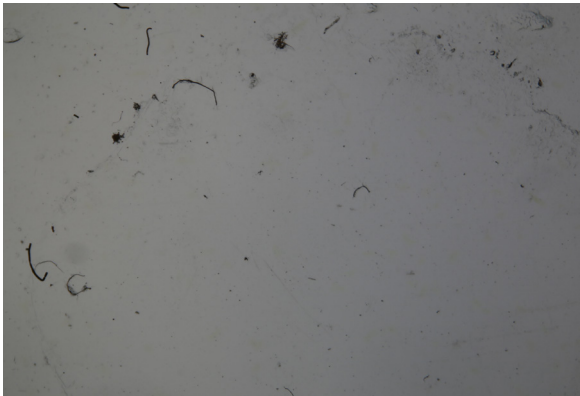
C4h. Prueba hisopo 10x



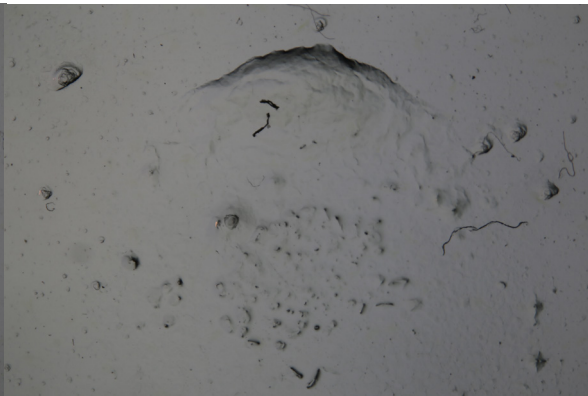
D4g. Gota 10x



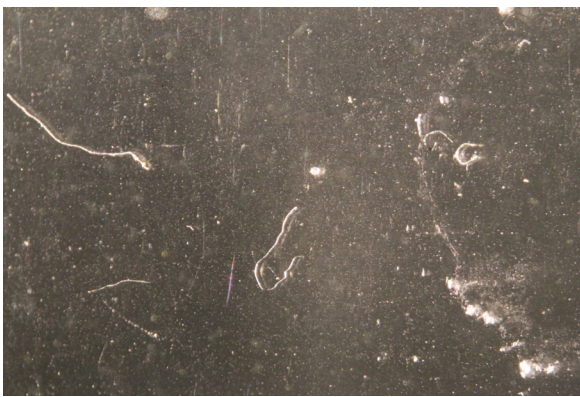
D4h. Gota 10x



D4g. Gota, luz transmitida. 10x



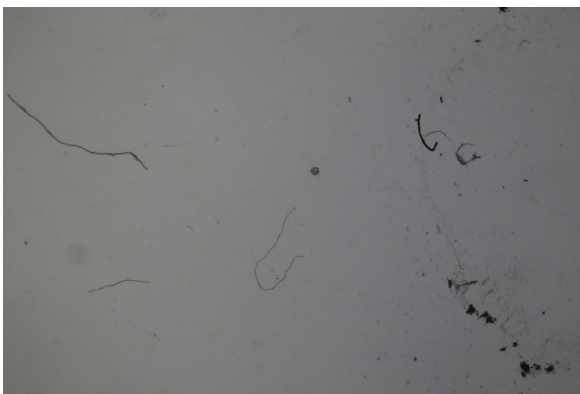
D4h. Gota, luz transmitida. 10x



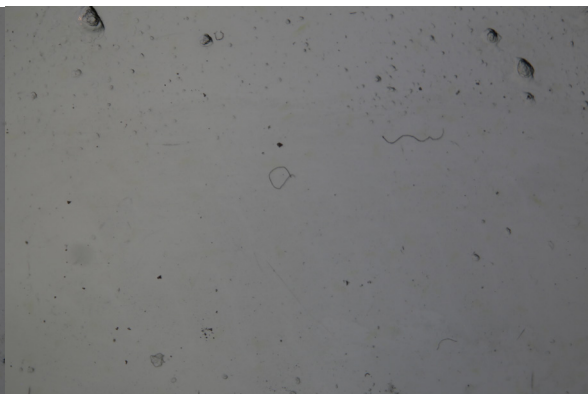
D4g. Prueba hisopo 10x



D4h. Prueba hisopo 10x

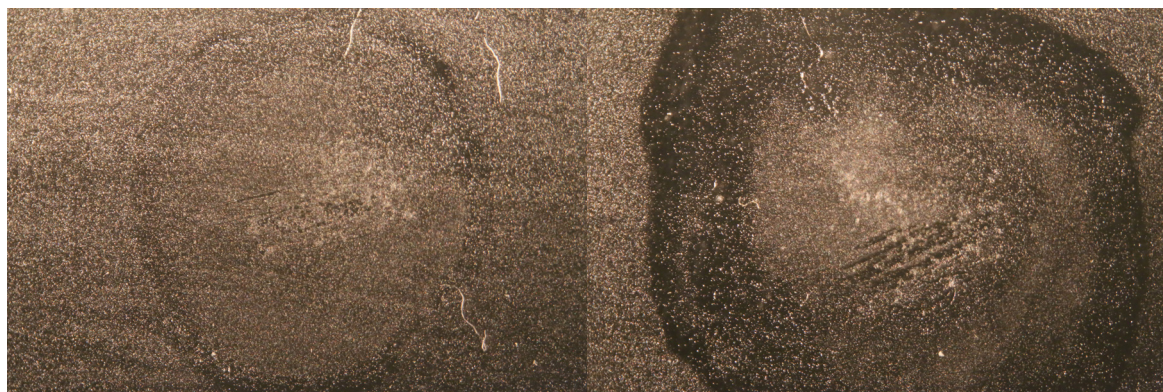


D4g. Prueba hisopo luz transmitida. 10x



D4h. Prueba hisopo luz transmitida. 10x

Muestra	Disolvente	Aureola	Aguja	Observaciones
A5	i (Disolvente nitro)	Sí	Duro	-Aureola delgada, más transparente que el resto. -Gota pequeña y redonda, no se ha expandido. -La prueba de la aguja muestra que el film se reblandece pero permanece algo disgregado. -Blanqueamiento del interior de la gota.
B5		Sí	Duro	-Aureola marcada, muy delgada y transparente. -Blanqueamiento del interior de la gota.
C5		Sí	Duro	-Aureola delgada y particulada, con acumulación de material. -Interior de la gota brillante, particulado y rugoso. -Da la sensación de reblandecimiento del film con la prueba de la aguja. -La gota ha aumentado de tamaño.
D5		No	Duro	-Gota muy pequeña. -Aspecto brillante.
A5	j (Butil acetato)	Sí	Duro	-Aureola marcada, definida, irregular y transparente. -Gota expandida. Interior blanquecino. -Se observa un anillo concéntrico transparente, en el interior a un par de milímetros del borde de la aureola. Entre ambos bordes la superficie aparece algo más translúcida que el interior.
B5		Sí	Duro	-Aureola marcada, delgada de 1mm y transparente. Más ancha que B5i. -No se observa un cambio apreciable.
C5		Sí	Duro	-Aureola difusa de 1mm blanquecina. Acumulación de materia en el borde. - Interior de la gota brillante, particulado y rugoso. Da la sensación de reblandecimiento del film.
D5		No	Duro	-Gota muy pequeña más que D5i -Aspecto brillante.
Comparación	<p>-Ambos disolventes en A5 han sido los primeros en evaporar tras 10 minutos, luego B5 en 15 minutos. Mientras que C5 y D5 han tardado dos horas en evaporar.</p> <p>-La prueba de la aguja ha resultado similar en las ocho muestras.</p> <p>-La prueba con hisopo es similar en las ocho muestras. Ambos disolventes retiran la cera y la parafina pero hay que realizar bastante acción mecánica.</p>			



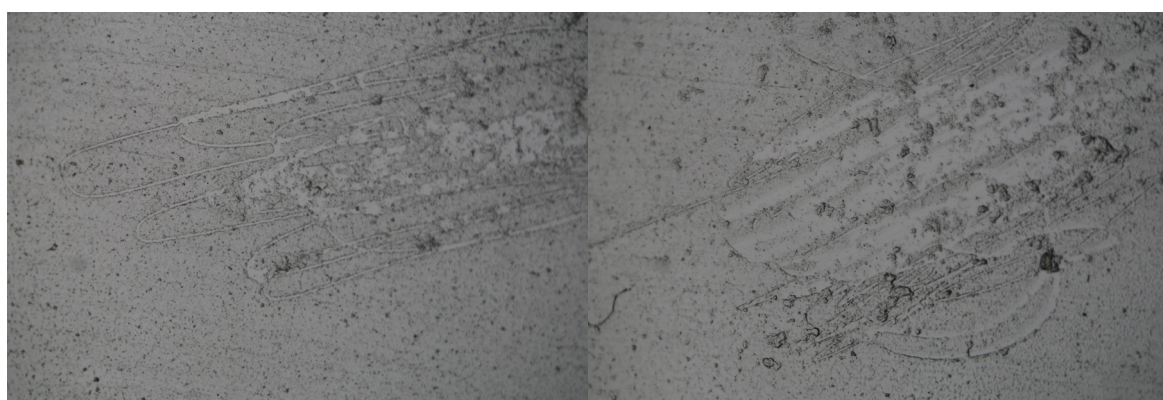
A5i. Gota 10x

A5j. Gota 10x



A5i. Aguja. 25x

A5j. Aguja. 25x



A5i. Aguja, luz transmitida. 25x

A5j. Aguja, luz transmitida. 25x



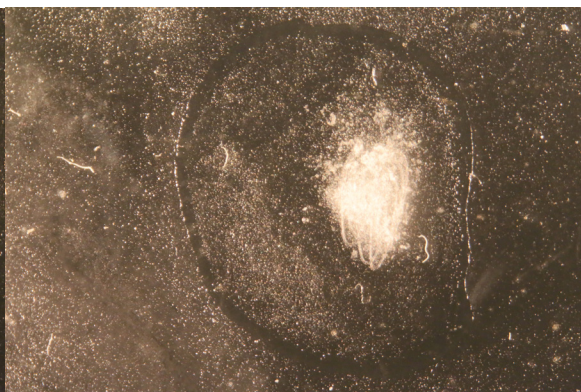
A5i. Prueba hisopo 10x

A5j. Prueba hisopo 10x

B5



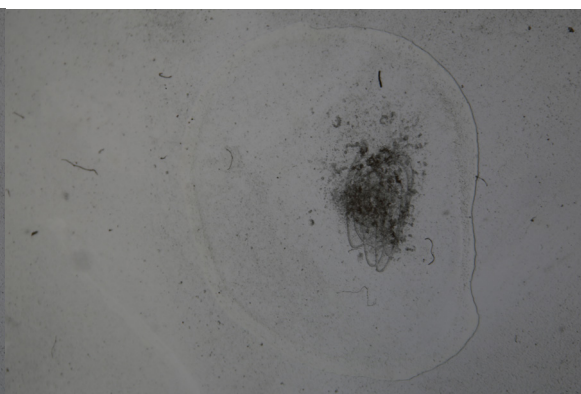
B5i. Gota 10x



B5j. Gota 10x



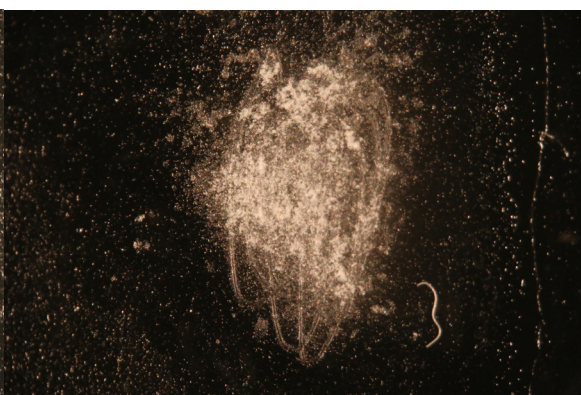
B5i. Gota, luz transmitida. 10x



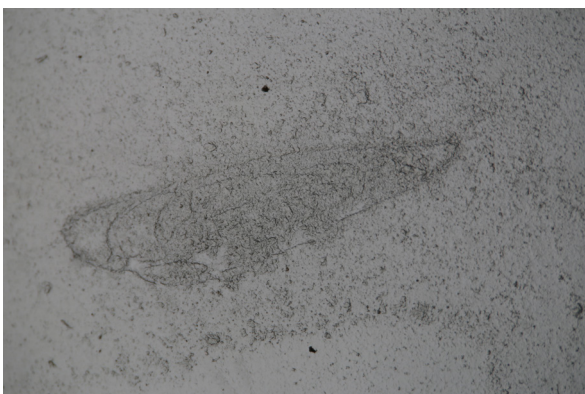
B5j. Gota, luz transmitida. 10x



D3e. Aguja 20x



D3f. Aguja 20x



D3e. Aguja, luz transmitida. 20x



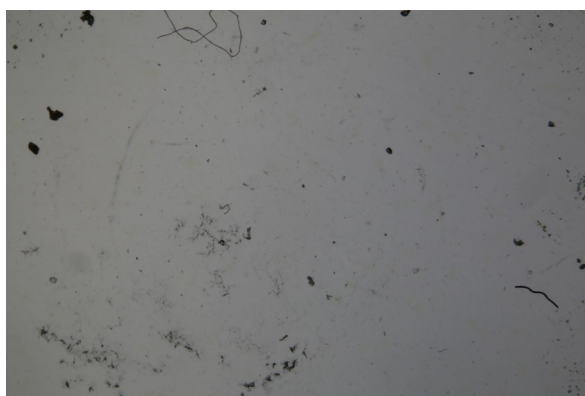
D3f. Aguja, luz transmitida. 20x



C5i. Gota 10x



C5j. Gota 10x



C5i. Gota, luz transmitida. 10x



C5j. Gota, luz transmitida. 10x



C5i. Prueba hisopo 10x



C5j. Prueba hisopo 10x

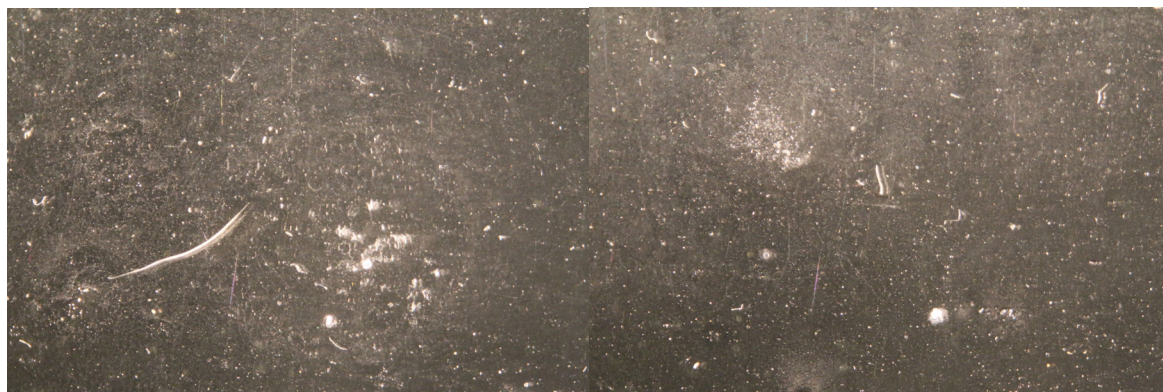


C5i. Prueba hisopo luz transmitida. 10x



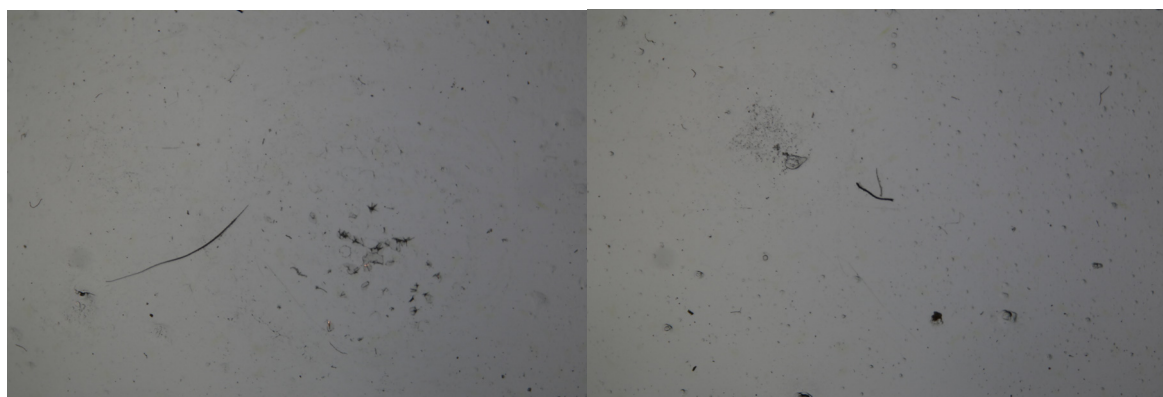
C5j. Prueba hisopo luz transmitida. 10x

D5



D5i. Gota 10x

D5j. Gota 10x



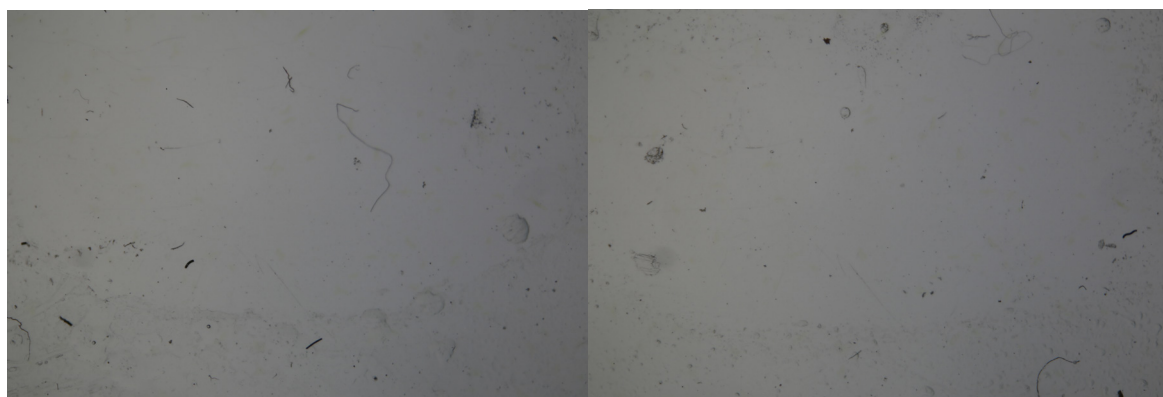
D5i. Gota, luz transmitida. 10x

D5j. Gota, luz transmitida. 10x



D5i. Prueba hisopo 10x

D5j. Prueba hisopo 10x

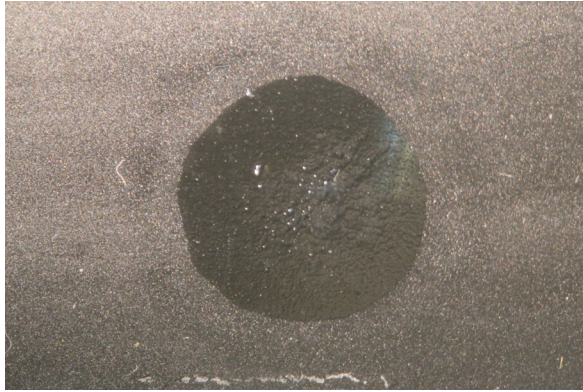


D5i. Prueba hisopo luz transmitida.10x

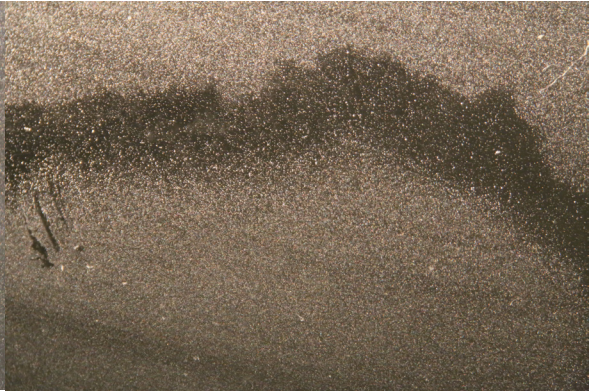
D5j. Prueba hisopo 10x

Muestra	Disolvente	Aureola	Aguja	Observaciones
A6	k (Alcohol bencílico)	Sí	Dureza media	-Aureola sutil un par de milímetros alrededor de la gota transparente formada. Se aprecia mejor con luz transmitida. -La prueba con aguja genera surcos y disgregación del material, pero parece que el film vuelve a unirse. -La prueba con hisopo funciona aunque no retira todo el material.
B6		No	Dureza media	-Gota redonda perfecta, sin aumento de tamaño. Aspecto brillante en el interior de la gota. No presenta aureola como tal, se genera un borde que diferencia el interior del exterior de la gota. -La prueba con aguja genera surcos y disgrega el material. -La prueba con hisopo funciona aunque no retira todo el material.
C6		No	Dureza media	-Donde se ha depositado la gota se genera como un film plástico algo brillante y que modifica el aspecto particulado del resto. -La prueba con hisopo no retira por completo el material.
D6		No	Dureza media	-Concentración irregular de materia que puede observarse claramente con luz transmitida en la lupa binocular. -Ha tardado en evaporar ocho días.
A6	l (1-pentanol)	Sí	Dureza media	-Gota expandida y con forma irregular. -Aureola marcada y definida, de varios milímetros. -La prueba con hisopo disuelve material pero lo remueve demasiado sin retirarlo.
B6		Sí	Dureza media	-Aureola blanquecina, marcada y definida, pero solo en la parte derecha de la gota. El otro borde se pierde. -El interior de la gota muestra un aspecto blanquecino de pasmado. -La prueba con aguja genera surcos y disgrega el material. -La prueba con hisopo funciona aunque no retira todo el material, enturbia la superficie.
C6		No	Dureza media	-Donde se ha depositado la gota se genera como un film plástico algo brillante y que modifica el aspecto particulado del resto. -La prueba con hisopo no retira por completo el material.
D6		No	Dureza media	-Concentración irregular de materia que puede observarse claramente con luz transmitida en la lupa binocular.
Comparación	-El alcohol bencílico genera una gota pequeña que no expande y al evaporarse, la superficie adquiere un aspecto brillante como de film plástico. -En C6 y D6, la prueba con aguja no disgrega ni genera surcos. La superficie tras la prueba parece no verse afectada. Mientras que A6 y B6, forman surcos y se disgrega el material ceroso. -La prueba con hisopo en todas las muestras retira algo de material pero remueve mucho la superficie generando un aspecto turbio.			

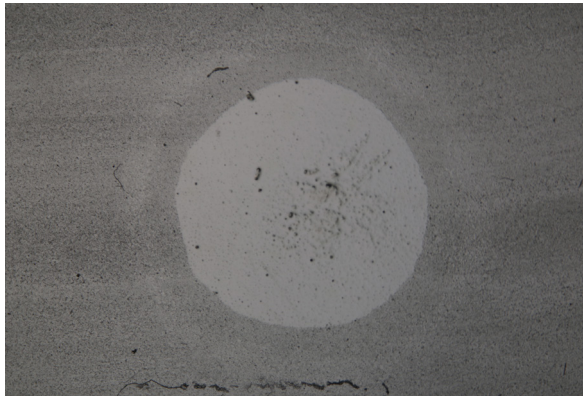
A6



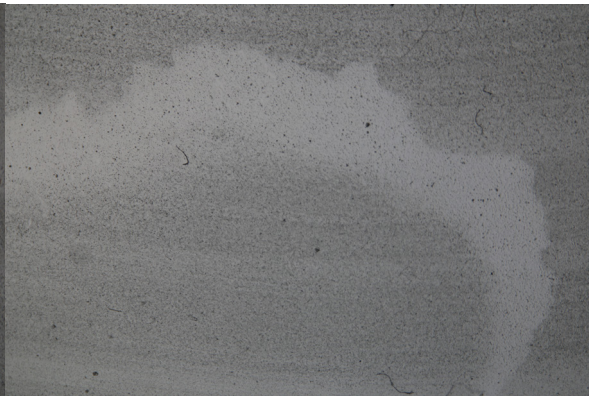
A6k. Gota 10x



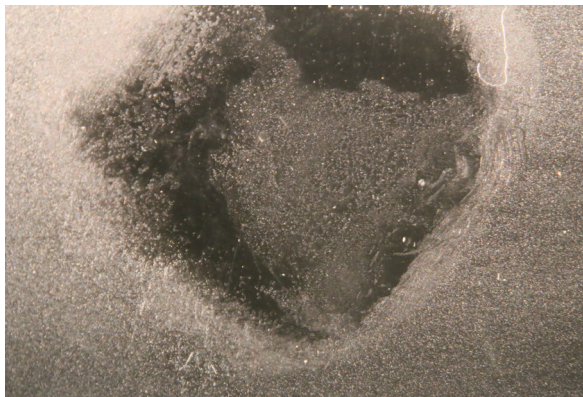
A6l. Gota 10x



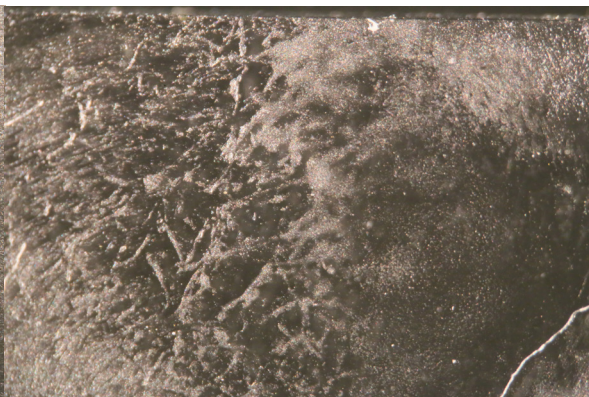
A6k. Gota, luz transmitida. 10x



A6l. Gota, luz transmitida. 10x



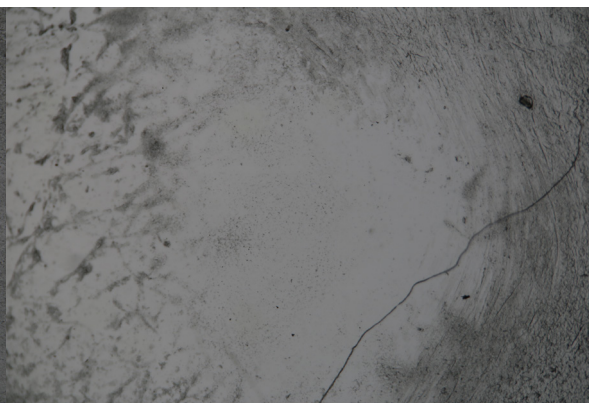
A6k. Prueba hisopo 10x



A6l. Prueba hisopo 20x



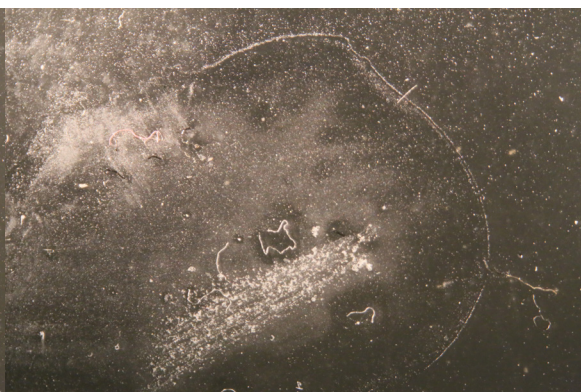
A6k. Prueba hisopo, luz transmitida. 10x



A6l. Prueba hisopo 20x



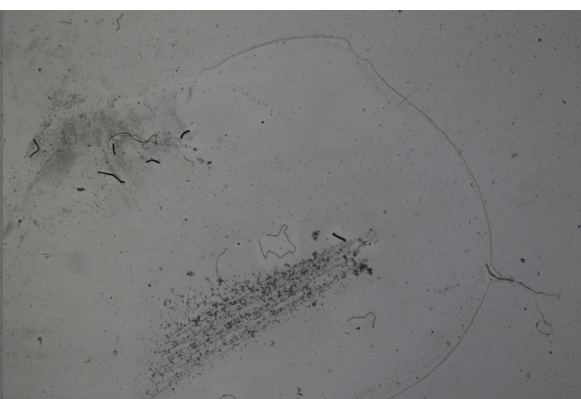
B6k. Gota 10x



B6l. Gota 10x



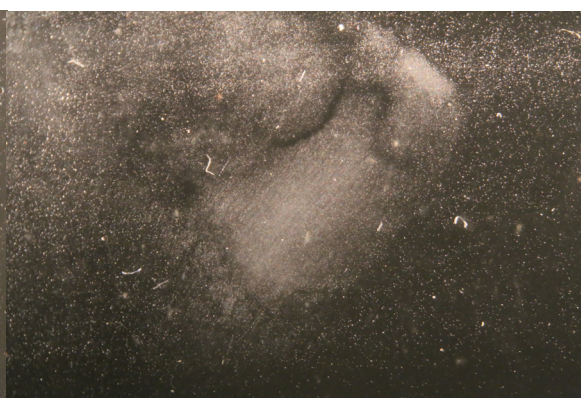
B6k. Gota, luz transmitida. 10x



B6l. Gota, luz transmitida. 10x



B6k. Prueba hisopo 10x



B6l. Prueba hisopo 20x

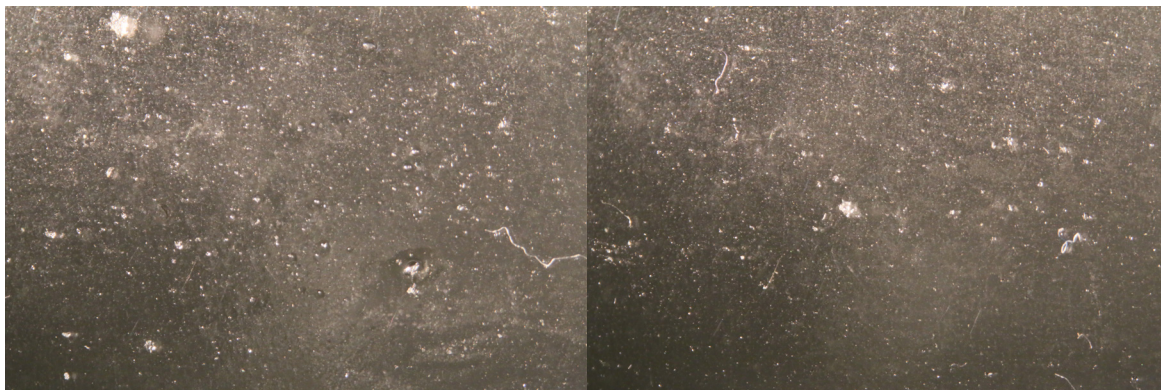


B6k. Prueba hisopo, luz transmitida 10x



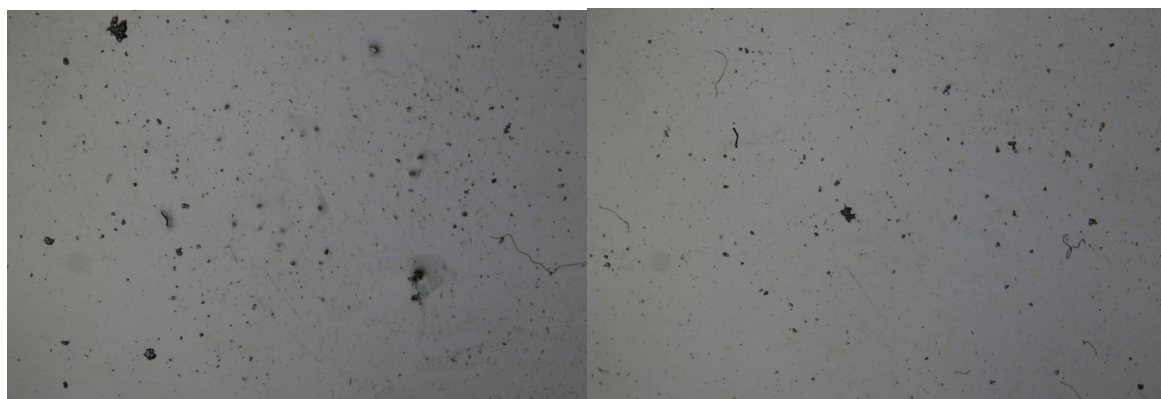
B6l. Prueba hisopo, luz transmitida 20x

C6



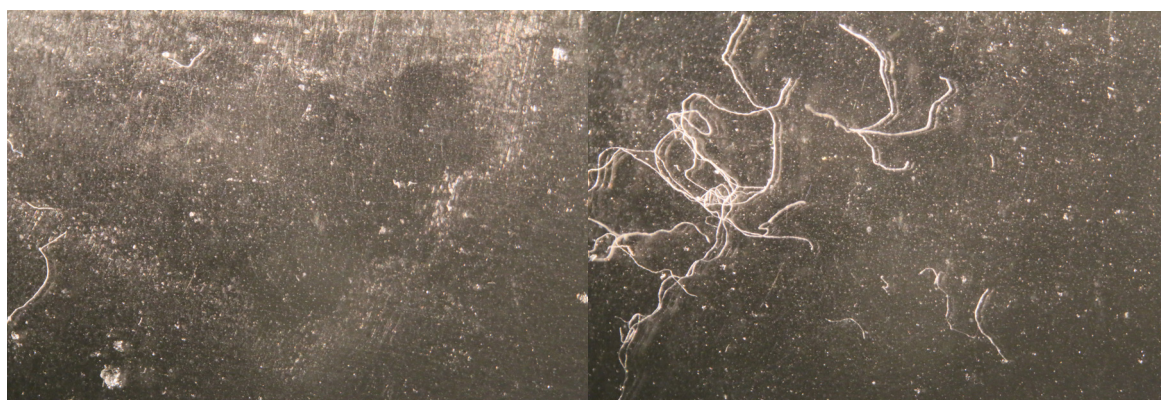
C6k. Gota 10x

C6l. Gota 10x



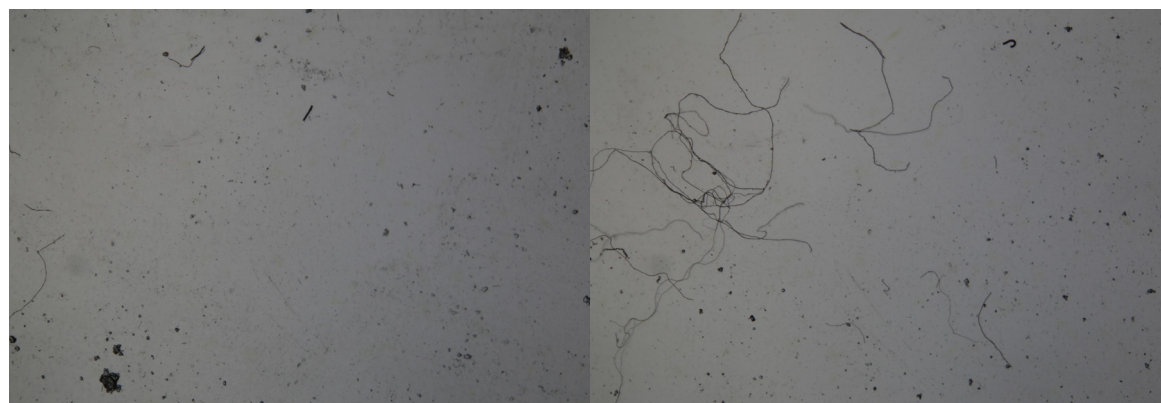
C6k. Gota, luz transmitida. 10x

C6l. Gota, luz transmitida. 10x



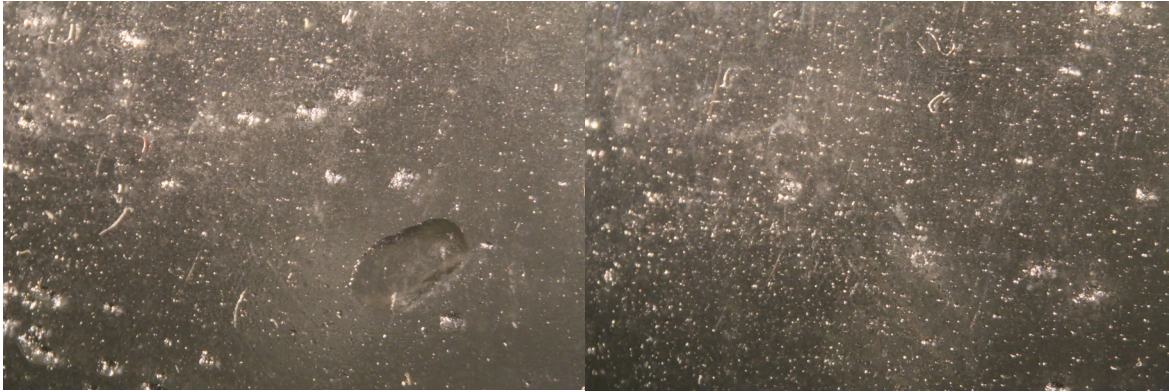
C6k. Prueba hisopo 10x

C6l. Prueba hisopo 20x



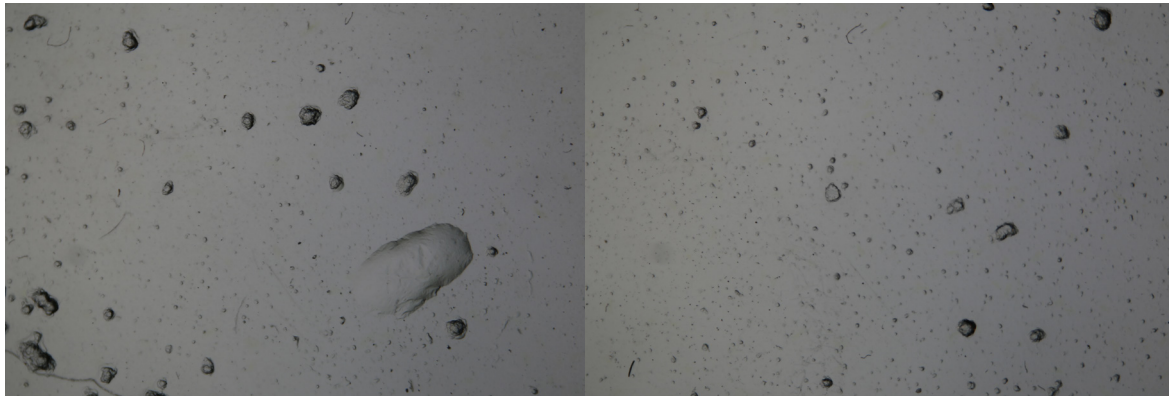
C6k. Prueba hisopo, luz transmitida. 10x

C6l. Prueba hisopo 20x



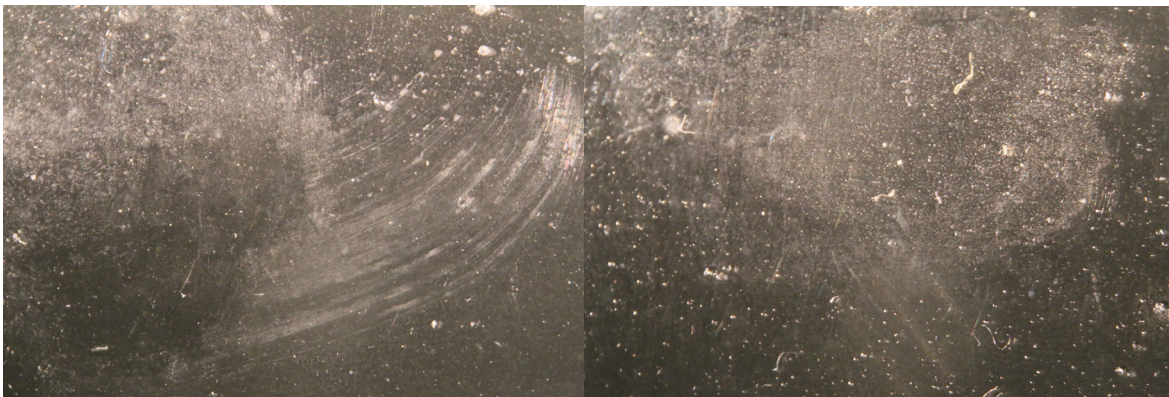
D6k. Gota 10x

D6l. Gota 10x



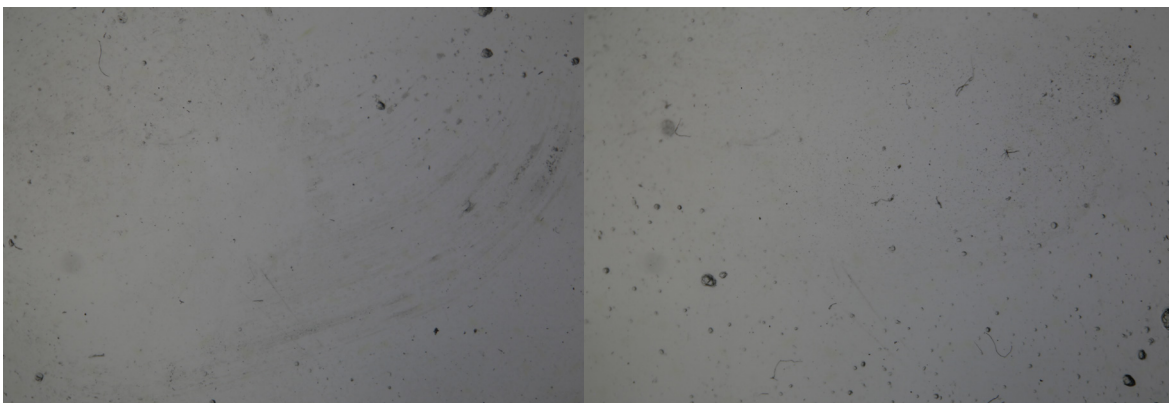
D6k. Gota, luz transmitida. 10x

D6l. Gota, luz transmitida. 10x



D6k. Prueba hisopo 10x

D6l. Prueba hisopo 20x



D6k. Prueba hisopo, luz transmitida. 10x

D6l. Prueba hisopo 20x

AGUJA



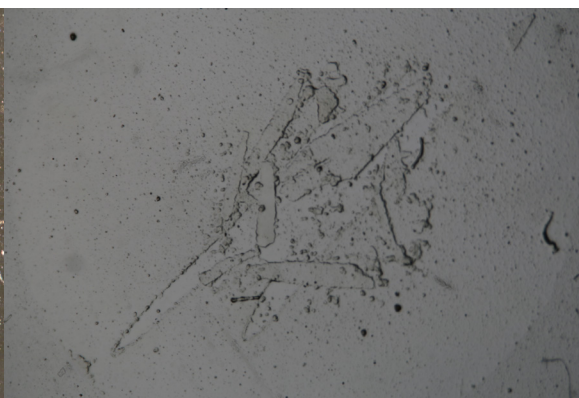
A6k. Aguja 25x



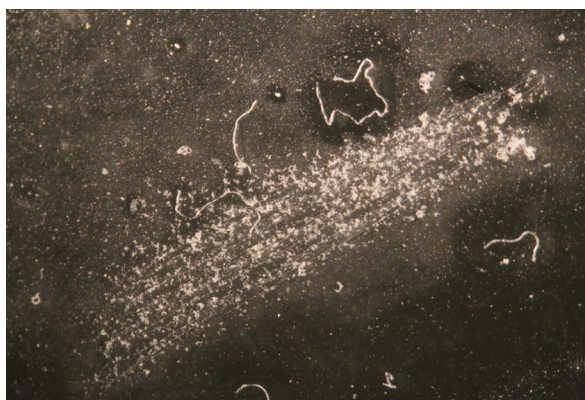
A6k. Aguja, luz transmitida. 25x



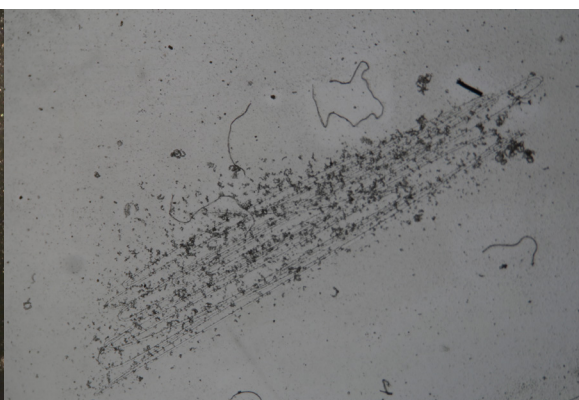
B6k. Aguja 20x



B6k. Aguja, luz transmitida. 20x



B6l. Aguja 16x



B6l. Aguja, luz transmitida. 16x

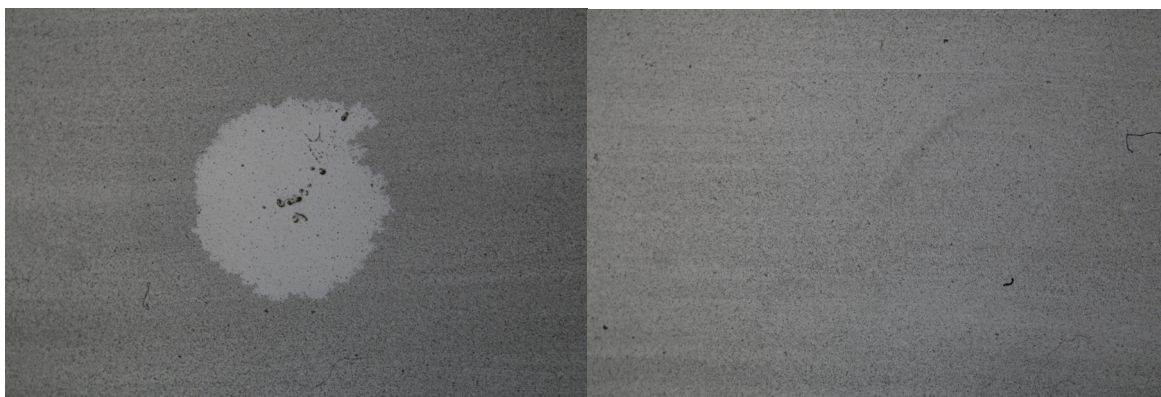
Muestra	Disolvente	Aureola	Aguja	Observaciones
A7	m (carbonato de propileno)	No	Dureza media	-Gota pequeña con bordes irregulares. Disolución del material en el interior de la misma que ha quedado más transparente y brillante, aunque con aspecto granuloso. -La prueba con aguja disgrega el material. -La prueba con hisopo remueve material pero enturbia la superficie.
B7		Sí	Dureza media	-Gota pequeña aunque algo más grande que A7m, definida y redonda. -Interior de la gota transparente y brillante. En la parte superior hay blanqueamiento del borde en un par de milímetros. -La prueba de la aguja genera surcos y disgregación del material. -La prueba con hisopo remueve material pero enturbia la superficie.
C7		Sí	Dureza media	-Aureola apreciable solo con lupa binocular a 10x aumentos. -La prueba con hisopo remueve material pero enturbia la superficie.
D7		No	Dureza media	-La prueba de la aguja genera surcos y disgregación del material. -La prueba con hisopo remueve material pero enturbia la superficie. -Concentración irregular de materia que puede observarse con luz transmitida en la lupa binocular.
A7	n (carbonato de amonio)	No	Dureza media	-Gota irregular, solo se aprecia un trozo de la aureola. -La superficie no parece alterada después de realizar las pruebas.
B7		Sí	Dureza media	-Gota pequeña pero de tamaño superior a A7m y B7m. -Interior de la gota blanquecino, con el borde inferior de la aureola más transparente y de forma irregular. -La prueba con hisopo remueve material pero enturbia la superficie.
C7		No	Dureza media	-La prueba con hisopo remueve material pero enturbia la superficie.
D7		No	Dureza media	-No afecta substancialmente a la parafina. -Concentración irregular de materia que puede observarse con luz transmitida en la lupa binocular.
Comparación	-Respuesta diferente de los materiales frente al mismo disolvente. Además de afectarles el hecho de estar o no envejecidos. -El carbonato de amonio ha evaporado con mayor rapidez que el carbonato de propileno. Las muestras A7m y C7m tardaron 13 días en evaporar por completo.			

A7



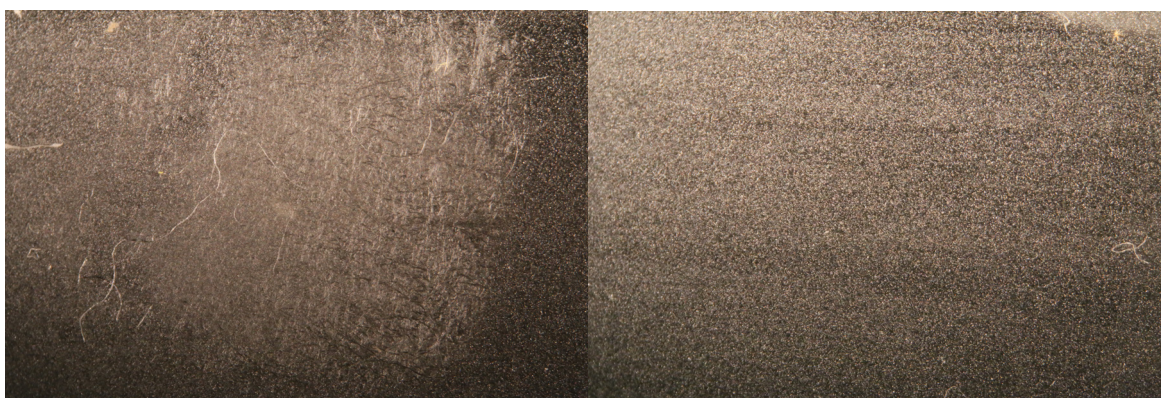
A7m. Gota 10x

A7n. Gota 10x



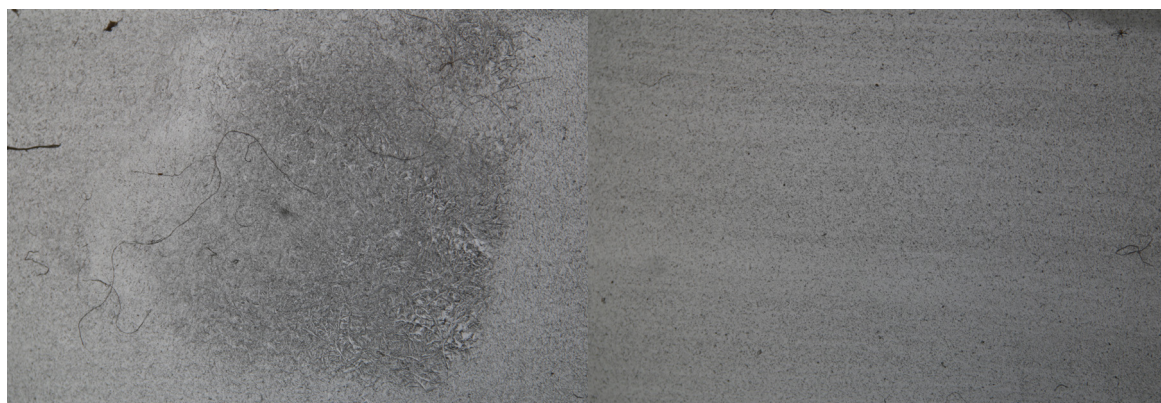
A7m. Gota, luz transmitida. 10x

A7n. Gota, luz transmitida. 10x



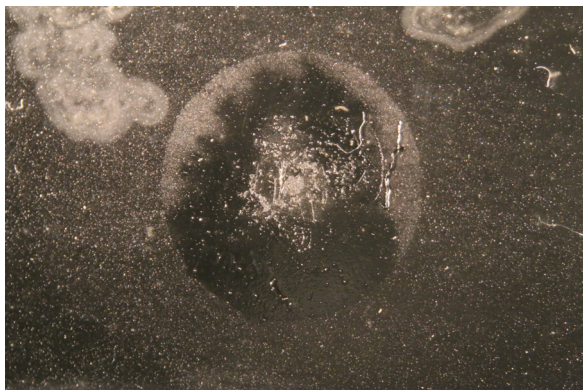
A7m. Prueba hisopo 10x

A7n. Prueba hisopo 20x

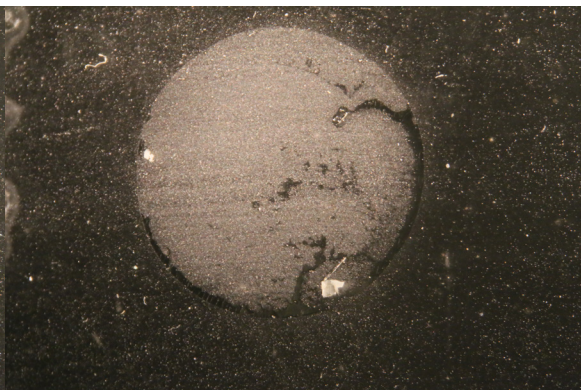


A7m. Prueba hisopo, luz transmitida. 10x

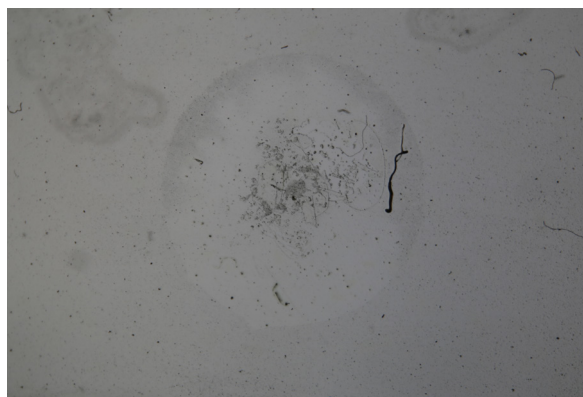
A7n. Prueba hisopo 20x



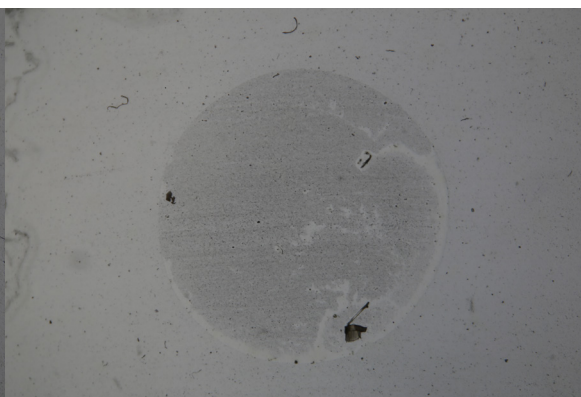
B7m. Gota 10x



B7n. Gota 10x



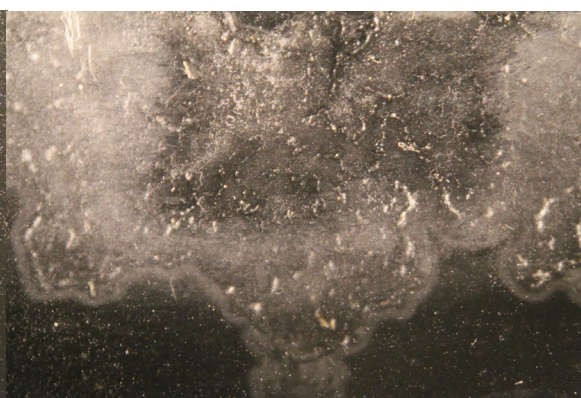
B7m. Gota, luz transmitida. 10x



B7n. Gota, luz transmitida. 10x



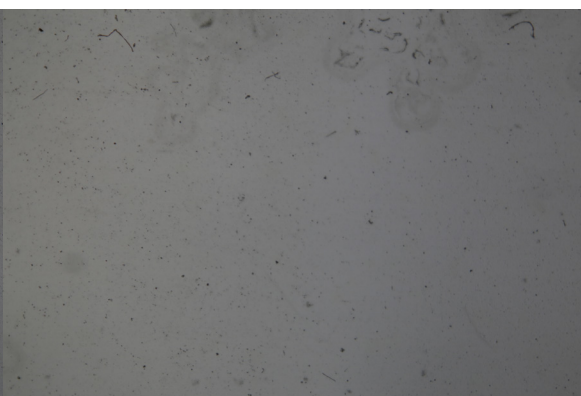
B7m. Prueba hisopo 10x



B7n. Prueba hisopo 20x

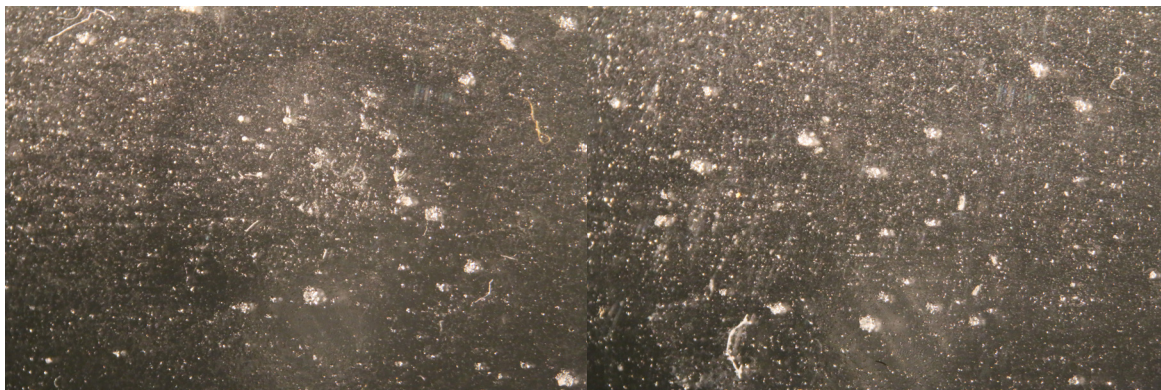


B7m. Prueba hisopo, luz transmitida 10x



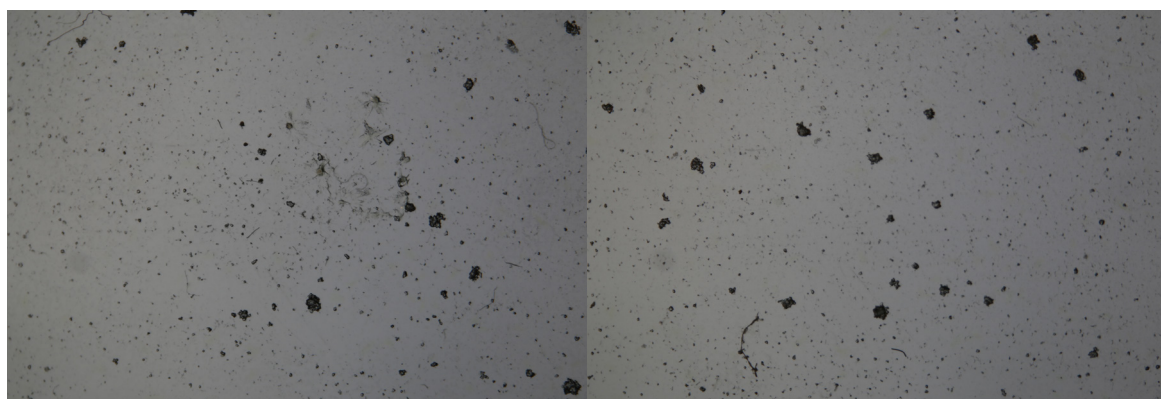
B7n. Prueba hisopo, luz transmitida 20x

C7



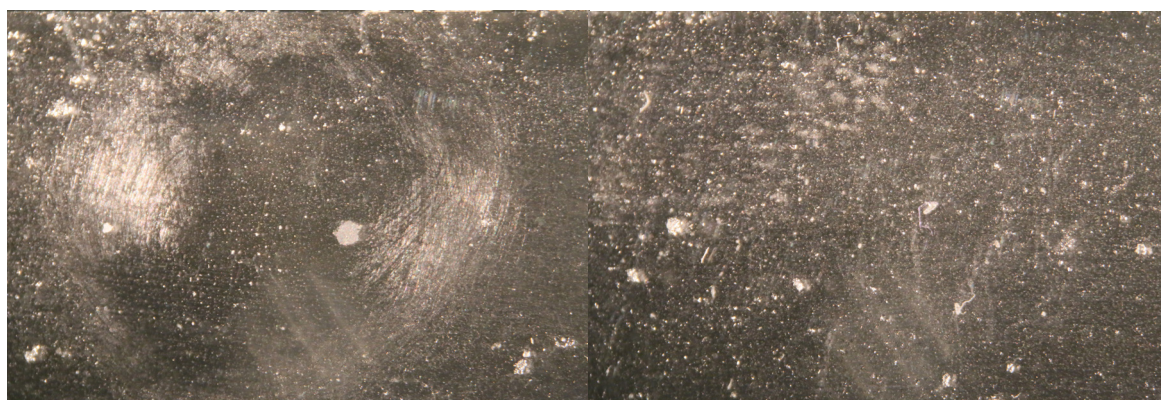
C7m. Gota 10x

C7n. Gota 10x



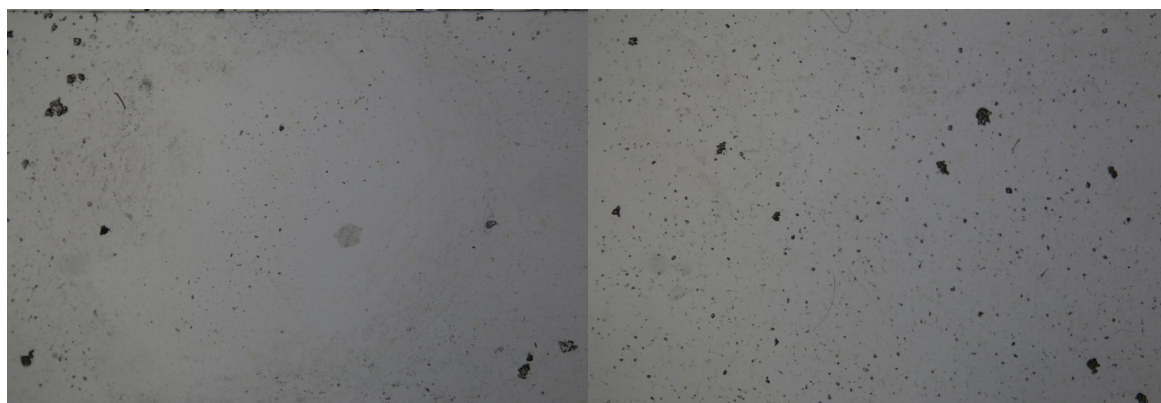
C7m. Gota, luz transmitida. 10x

C7n. Gota, luz transmitida. 10x



C7m. Prueba hisopo 10x

C7n. Prueba hisopo 20x



C7m. Prueba hisopo, luz transmitida. 10x

C7n. Prueba hisopo 20x



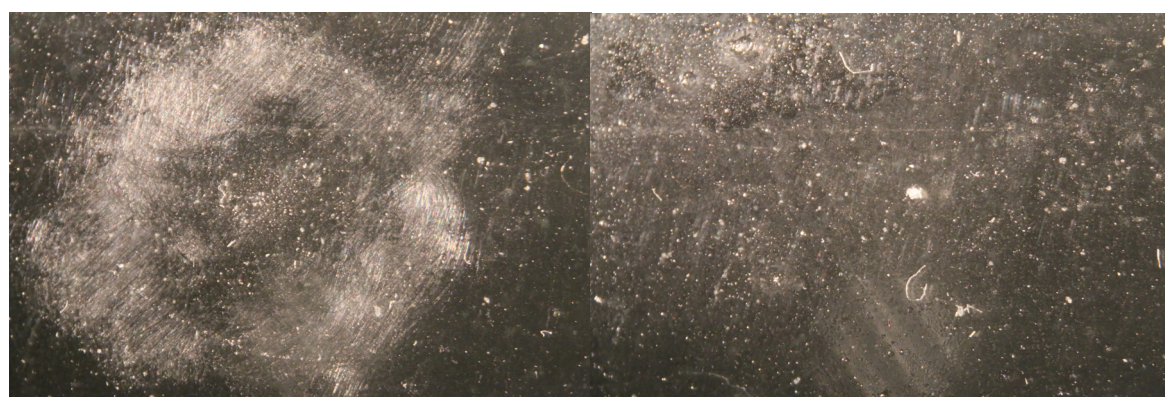
D7m. Gota 10x

D7n. Gota 10x



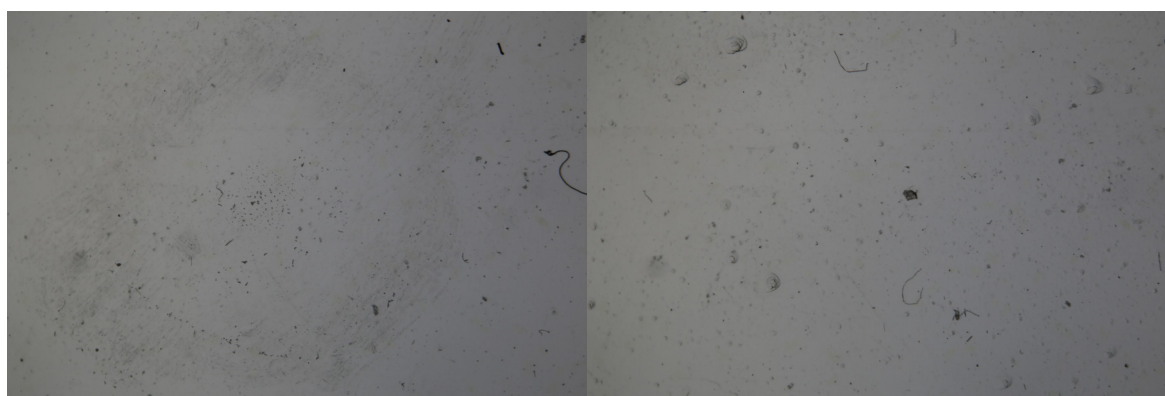
D7m. Gota, luz transmitida. 10x

D7n. Gota, luz transmitida. 10x



D7m. Prueba hisopo 10x

D7n. Prueba hisopo 20x



D7m. Prueba hisopo, luz transmitida 10x

D7n. Prueba hisopo, luz transmitida 20x

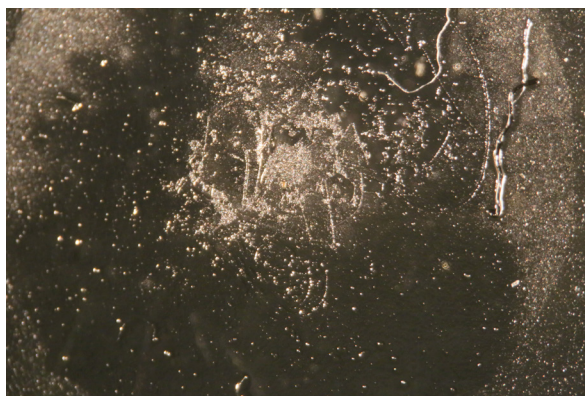
AGUJA



A7m. Aguja. 40x



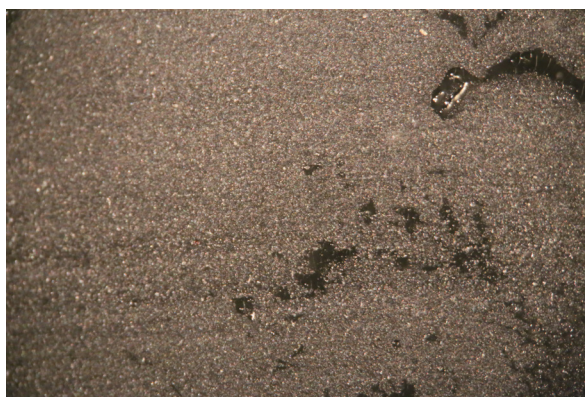
A7m. Aguja, luz transversal. 40x



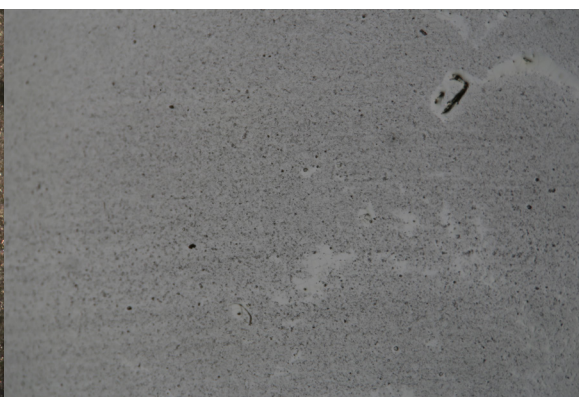
B7m. Aguja. 20x



B7m. Aguja, luz transmitida. 20x



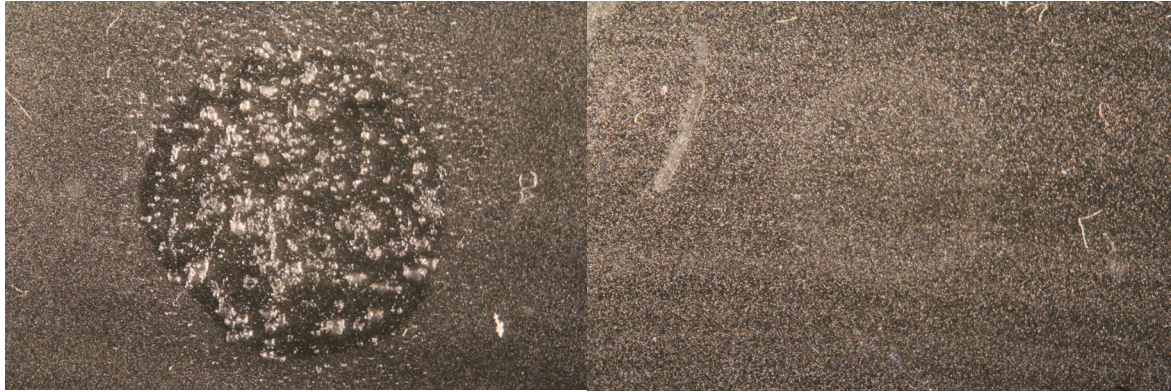
B7n. Aguja. 20x



B7n. Aguja, luz transmitida. 20x

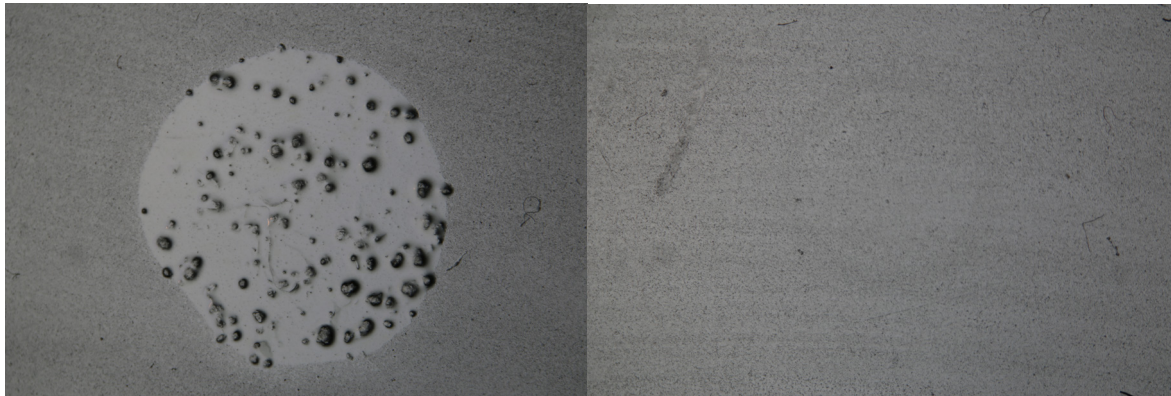
Muestra	Disolvente	Aureola	Aguja	Observaciones
A8	ñ (Nano- restore Wax)	Sí	Duro	-Gota pequeña aunque se ha expandido un poco. El interior de la gota más transparente que el exterior, pero con concentración de material organizado de manera irregular. La zona que no presenta concentración de material muestra una superficie algo más transparente y brillante.
B8		sí	Duro	-Aureola sutil, círculo concéntrico mayor que la gota transparente. -Gota de forma perfectamente redonda. Interior transparente y brillante similar a un film plástico. -La prueba de la aguja rompe el film pero sin generar surco ni arrastre de material.
C8		No	Duro	-Concentración de material en la zona de acción de la gota, pero esta no está definida.
D8		No	Duro	-Gota irregular, tipo lágrima. Concentración de material en el interior de la misma.
A8	o (agua destilada)	Sí	Duro	-Se aprecia solo bajo la lupa binocular una aureola muy sutil. -Gota de tamaño muy reducido. Bordes difuminados.
B8		No	Duro	-Gota esférica de tamaño muy reducido y límite definido por el blanqueamiento interno de la misma. El interior se muestra pasmado. -La prueba de la aguja ha roto la superficie de cera pero sin disgregación de la superficie.
C8		No	Duro	-No se observa cambio alguno de la superficie.
D8		No	Duro	-Gota irregular con blanqueamiento y pasmado.
Comparación	<p>-Las muestras con el disolvente agua (o), presentan la formación de una gota casi esférica debido a la alta tensión superficial que presentan las probetas frente a este disolvente. De mayor a menor tensión superficial observada: A8>B8>C8>D8.</p> <p>-El agua destilada sin ningún aditivo se muestra claramente ineficaz para la disolución de estos productos hidrofóbicos.</p> <p>-Las muestras A8ñ y D8ñ muestran una topografía de superficie muy compleja con agrupaciones de material de diferentes tamaños. La muestra A8ñ se volvió a examinar bajo la lupa binocular un mes después y presentaba un aspecto completamente alterado. Este hecho puede significar la alteración del tensoactivo que se quedó en la superficie en la probeta (Figura A8ñ).</p>			

A8



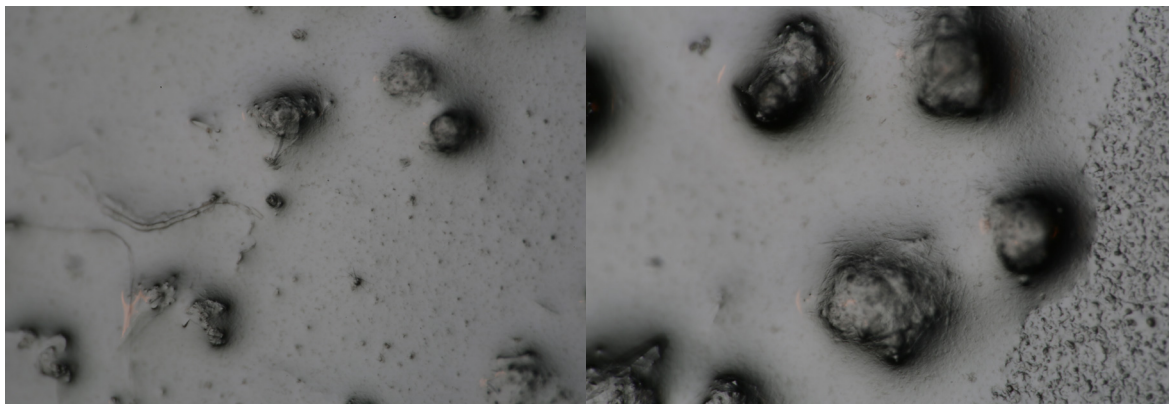
A8ñ. Gota 10x

A8o. Gota 10x



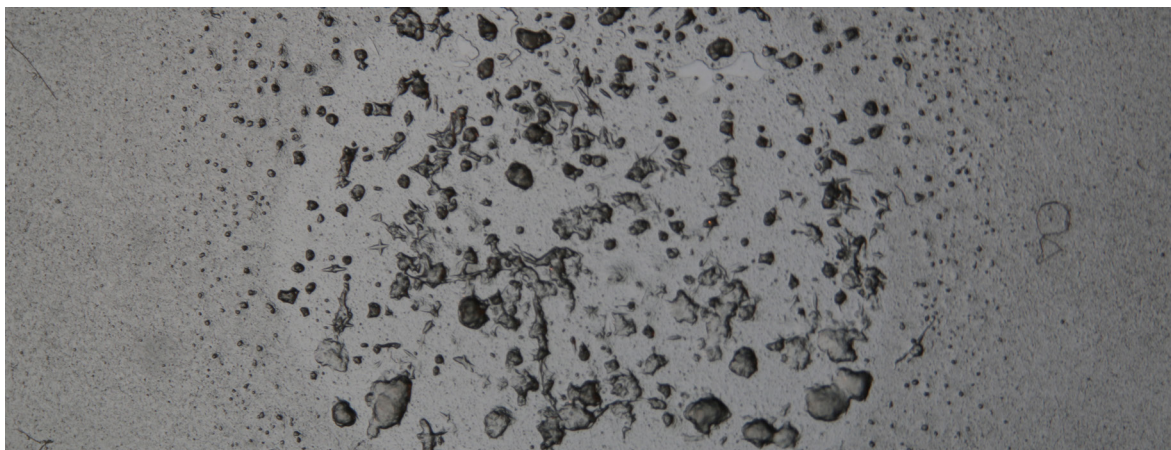
A8ñ. Gota, luz transmitida. 10x

A8o. Gota, luz transmitida. 10x

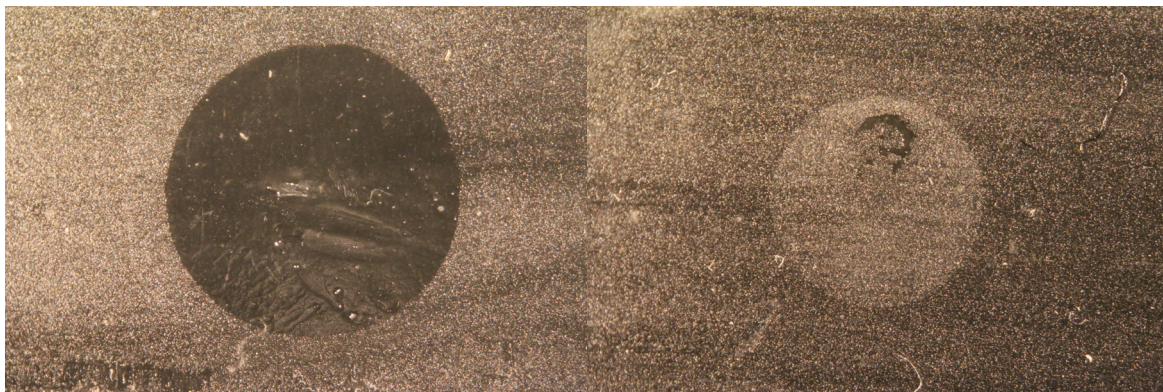


A8ñ. Gota, luz transmitida. 50x

A8ñ. Gota, luz transmitida. 80x

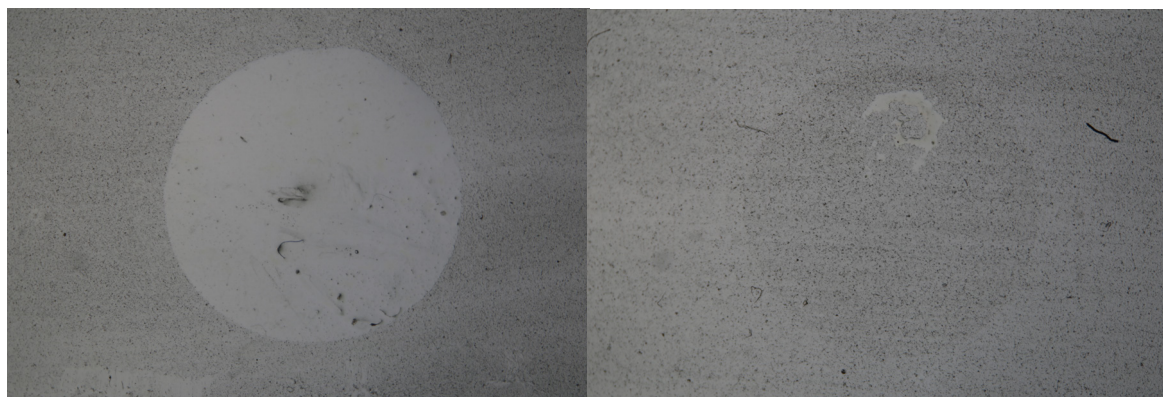


A8ñ. Gota, luz transmitida. 10x un mes después de la 1º foto.



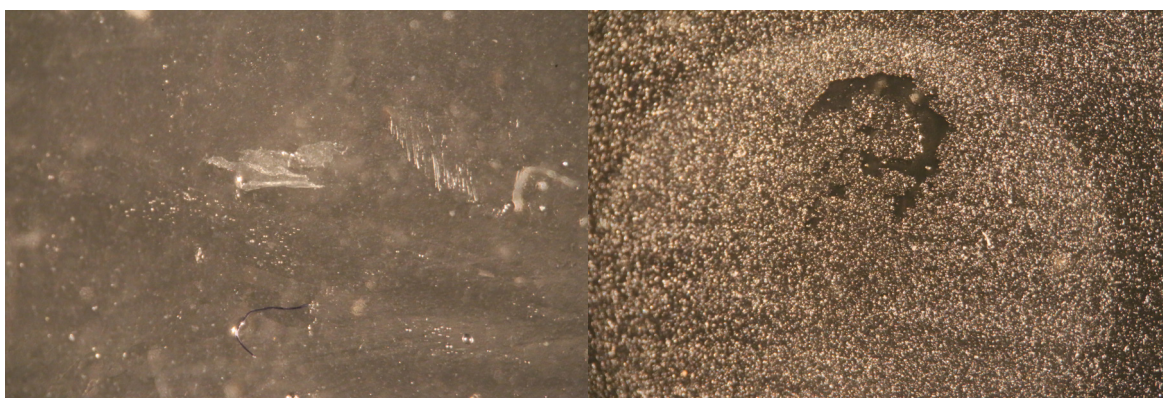
B8f. Gota 10x

B8o. Gota 10x



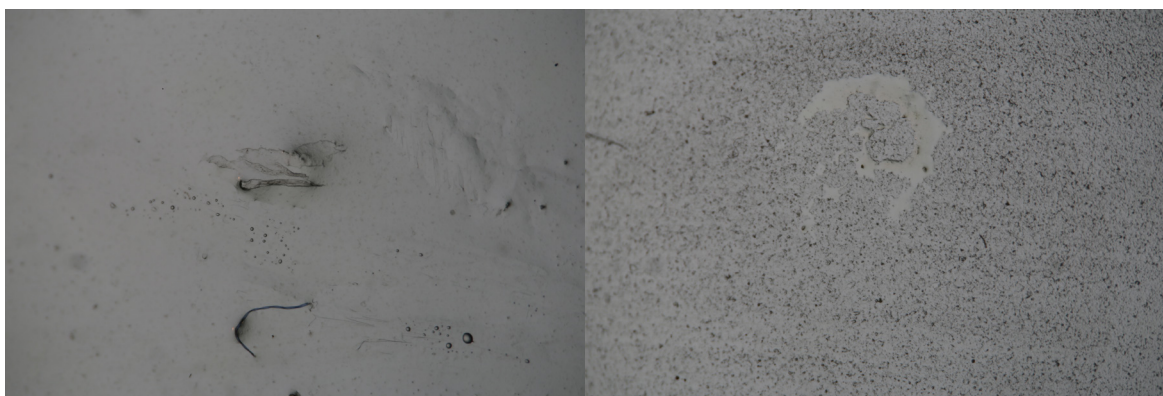
B8f. Gota, luz transmitida. 10x

B8o. Gota, luz transmitida. 10x



B8f. Aguja 20x

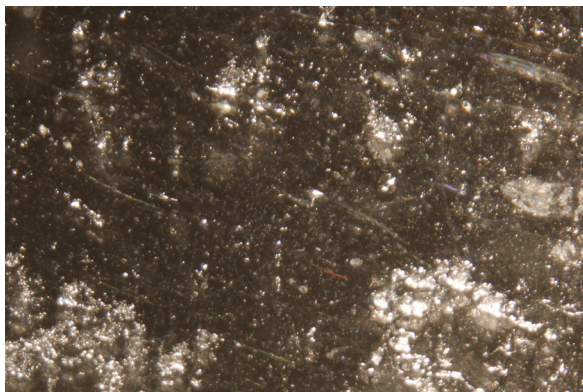
B8o. Aguja 20x



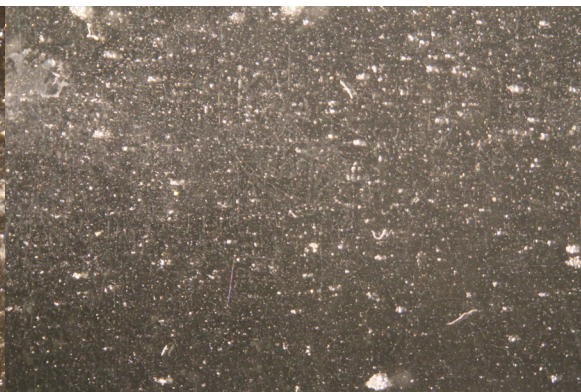
B8f. Aguja, luz transmitida 20x

B8o. Aguja, luz transmitida 20x

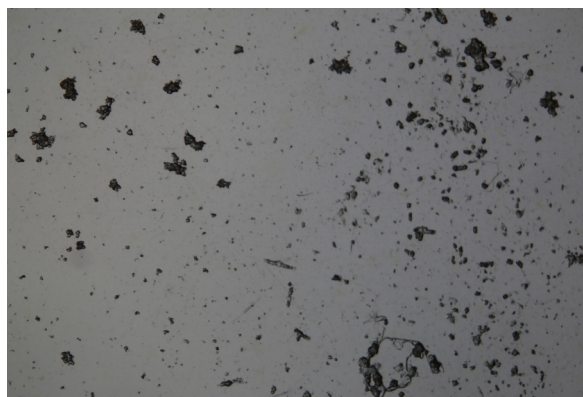
C8



C8ñ. Gota 10x



C8o. Gota 10x

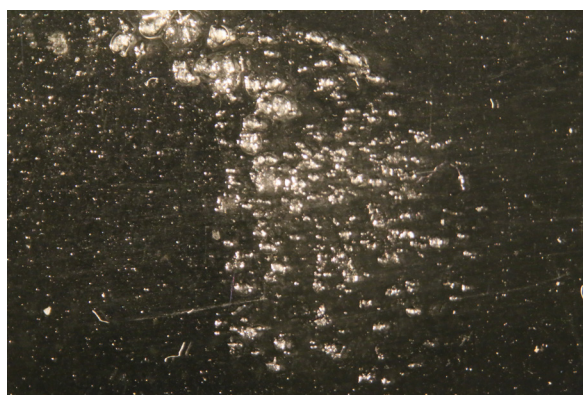


C8ñ. Gota, luz transmitida. 10x

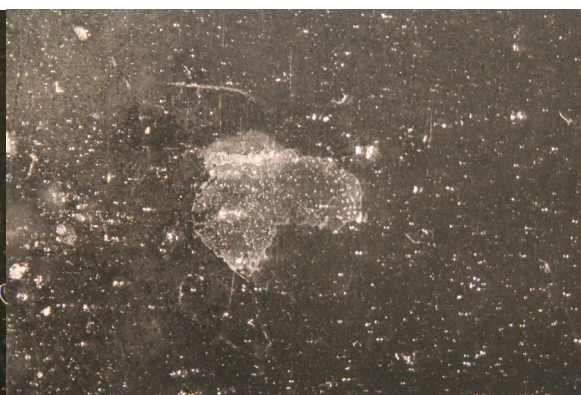


C8o. Gota, luz transmitida. 10x

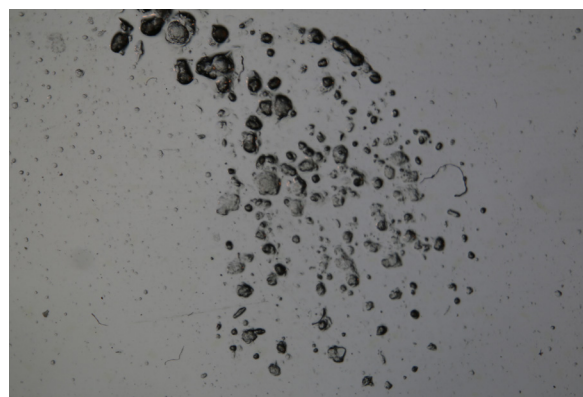
D8



D8ñ. Gota 10x



D8o. Gota 10x



D8ñ. Gota, luz transmitida. 10x

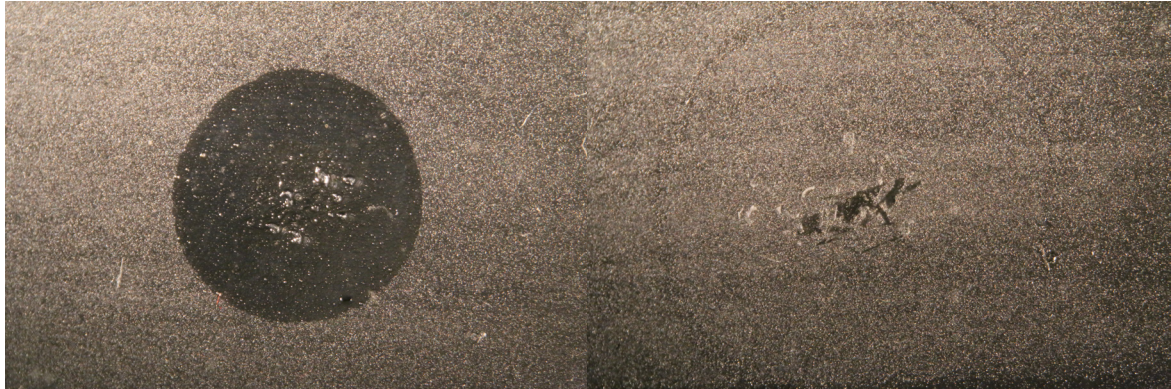


D8o. Gota, luz transmitida. 10x

Muestra	Disolvente	Aureola	Aguja	Observaciones
A9	p (Acetona/ Alcohol bencílico 1:1)	No	Dureza media	-Gota esférica de pequeño tamaño. Borde lineal muy definido porque el interior de la gota es transparente y brillante. -La prueba de la aguja ha generado surco y depósito de material alrededor con la formación de agrupaciones esféricas de materia. -La prueba con hisopo retira el material de forma parcial.
B9		Sí	Dureza media	-Gota esférica de pequeño tamaño. Algo mayor que A9p. Borde lineal muy definido porque el interior de la gota es transparente y brillante. Aspecto similar a A9p. -La prueba con la aguja rompe el film pero sin arrastre de material hacia los bordes. -La prueba con hisopo remueve muy poco material pero enturbia la superficie. Quedando esta blanquecina.
C9		Sí	Dureza media	-Aureola sutil. -Gota expandida. -Concentración de material disuelto en los bordes.
D9		Sí	Dureza media	-Gota expandida con forma irregular. -Concentración de material disuelto en los bordes con la formación de agrupaciones esféricas de materia. -La prueba con hisopo retira material, se aprecia una reducción del film de parafina.
A9	q (Ligroina/ Alcohol bencílico 70:30)	Sí	Dureza media	-Aureola sutil. -Gota expandida. -La prueba con hisopo ha roto el film disgregando material y rompiendo la continuidad de la superficie. -La prueba con hisopo retira el material de forma parcial.
B9		Sí	Dureza media	-Aureola sutil. -Gota ovalada expandida. Aspecto irregular de la superficie, presenta zonas blanquecinas y zonas más transparentes. -La prueba con hisopo ha roto el film disgregando material. -La prueba con hisopo remueve muy poco material pero enturbia la superficie. Quedando esta blanquecina. Retira algo más que B9p.
C9		Sí	Dureza media	-Aureola sutil. -Gota expandida. -Concentración de material disuelto en los bordes.
D9		Sí	Dureza media	-Aureola sutil. -Gota esférica. Interior blanquecino de aspecto particulado y rugoso. -La prueba con hisopo retira material, se aprecia una reducción del film de parafina.
Compa- ración	-Las muestras de cera tanto sin envejecer como envejecidas con el disolvente p presentan un aspecto de film transparente y brillante similar a un film plástico. -La mezcla de disolventes p presenta mayor tensión superficial que la mezcla q.			

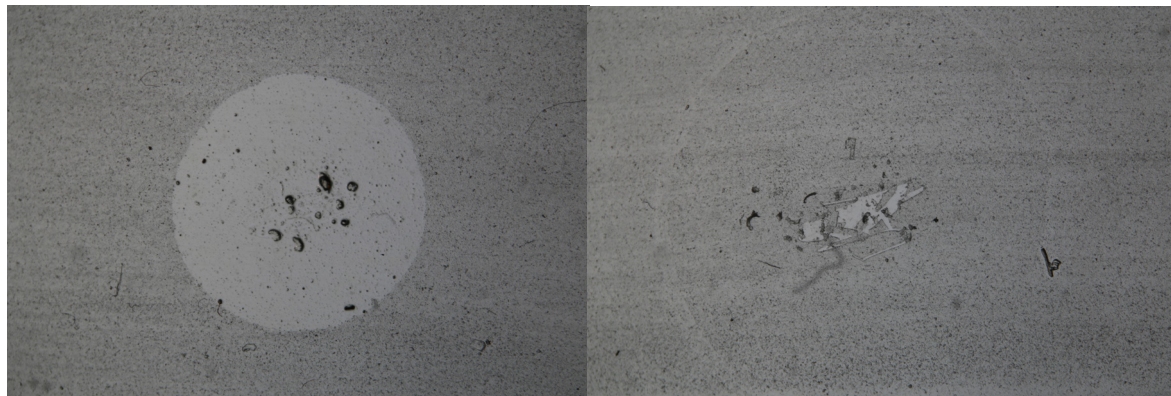
Tabla 4: Resultados de las pruebas de disolución en las probetas no porosas.

A9



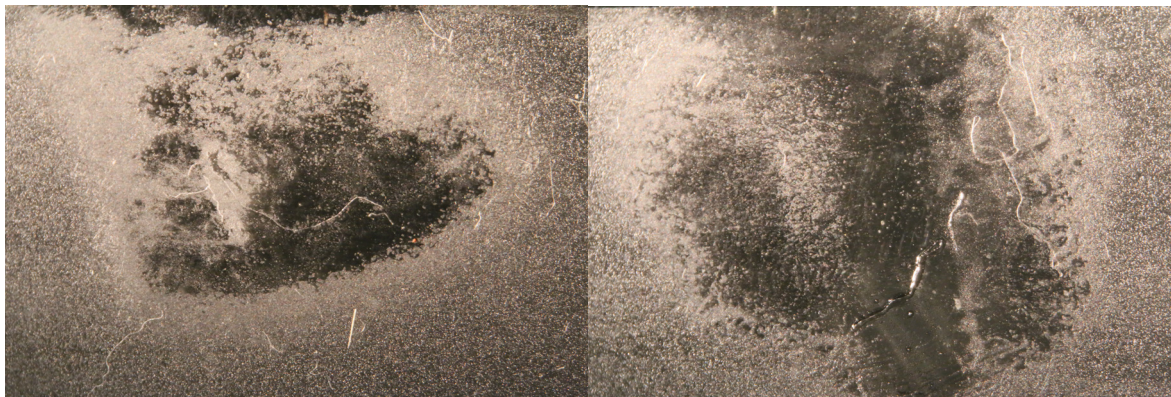
A9p. Gota 10x

A9q. Gota 10x



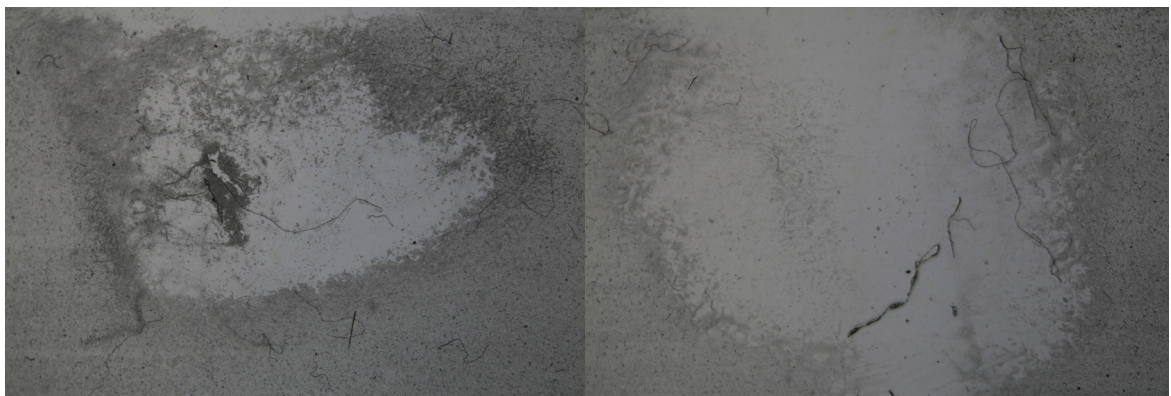
A9p. Gota, luz transmitida. 10x

A9q. Gota, luz transmitida. 10x



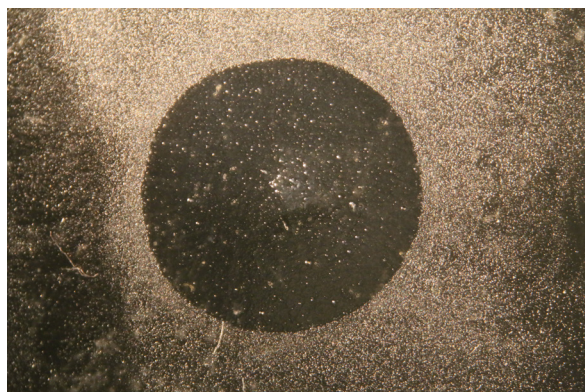
A9p. Prueba hisopo 10x

A9q. Prueba hisopo 10x

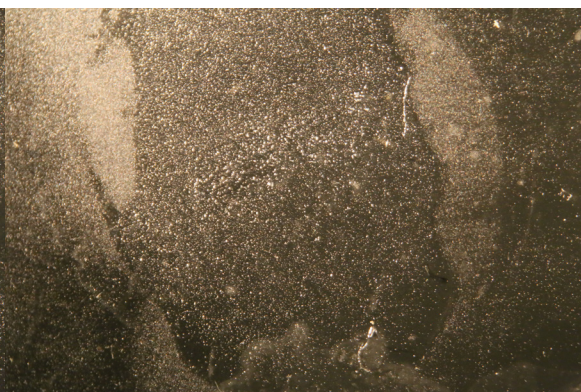


A9p. Prueba hisopo, luz transmitida. 10x

A9q. Prueba hisopo, luz transmitida. 10x



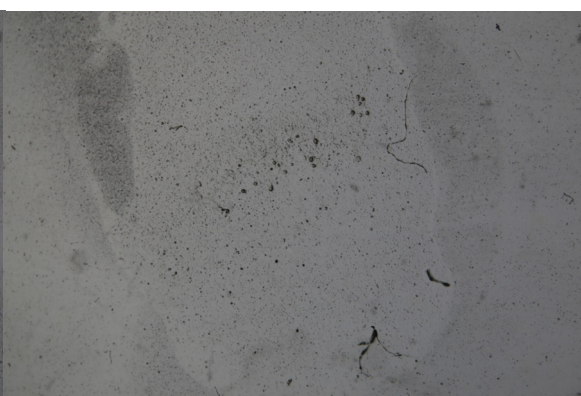
B9p. Gota 10x



B9q. Gota 10x



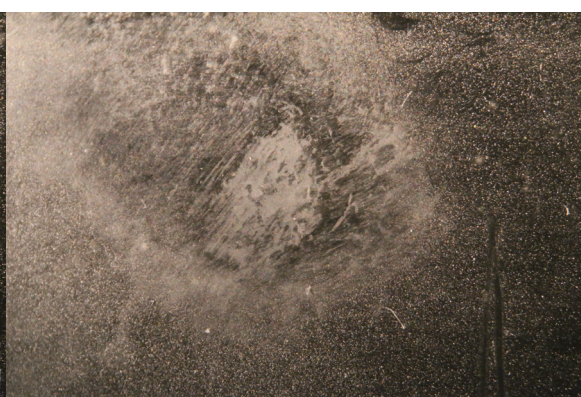
B9p. Gota, luz transmitida. 10x



B9q. Gota, luz transmitida. 10x



B9p. Prueba hisopo 10x



B9q. Prueba hisopo 20x

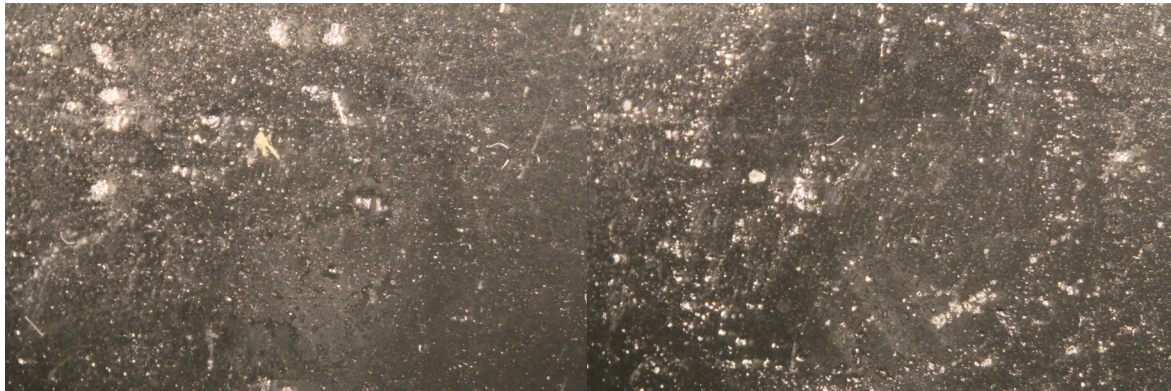


B9p. Prueba hisopo, luz transmitida 10x



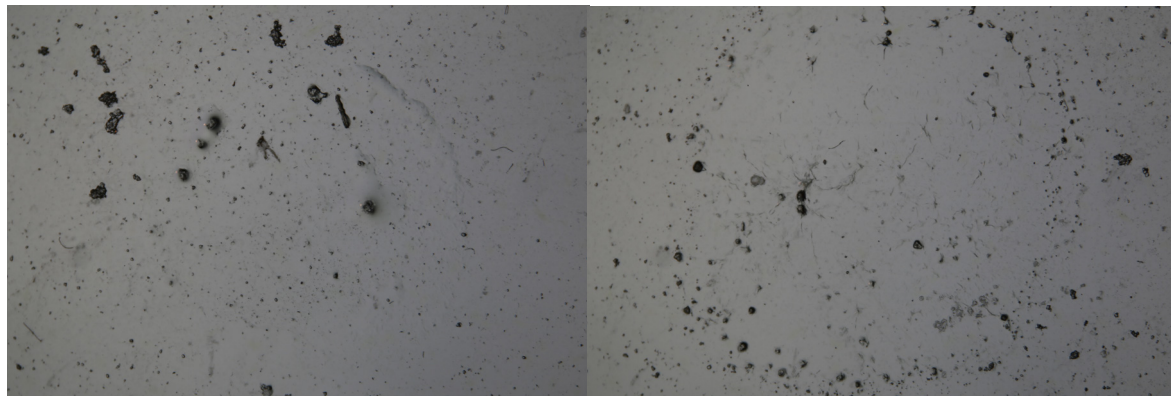
B9q. Prueba hisopo, luz transmitida 20x

C9



C9p. Gota 10x

C9q. Gota 10x



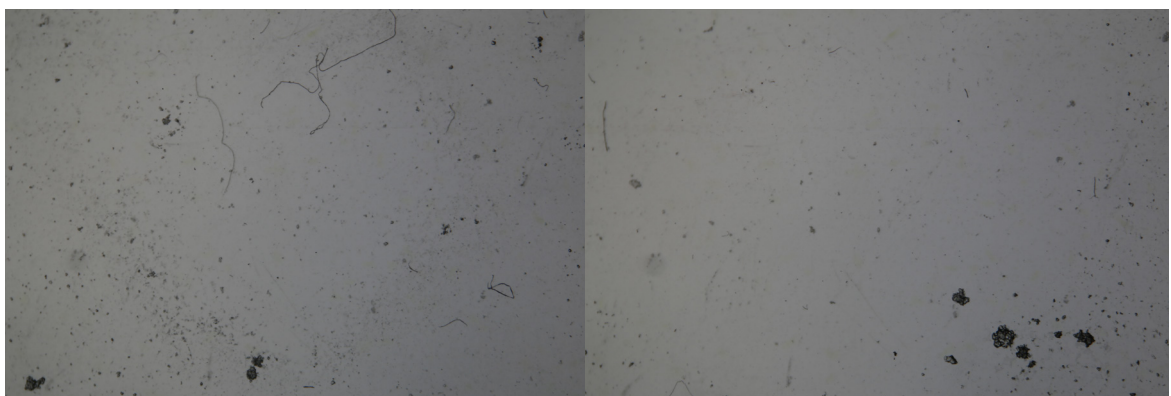
C9p. Gota, luz transmitida. 10x

C9q. Gota, luz transmitida. 10x



C9p. Prueba hisopo 10x

C9q. Prueba hisopo 20x



B9p. Prueba hisopo, luz transmitida 10x

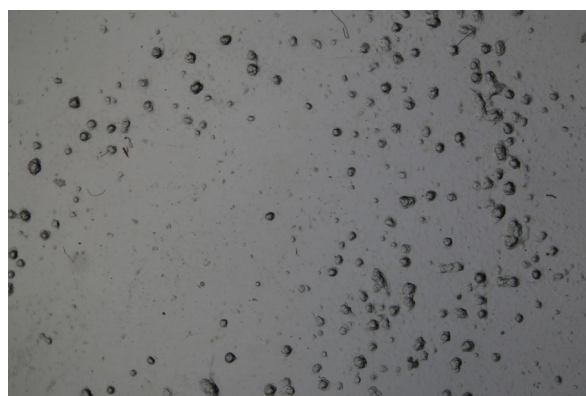
C9q. Prueba hisopo, luz transmitida 20x



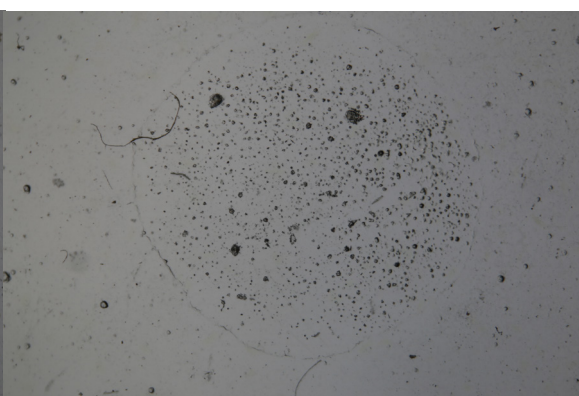
D9p. Gota 10x



D9q. Gota 10x



D9p. Gota, luz transmitida. 10x



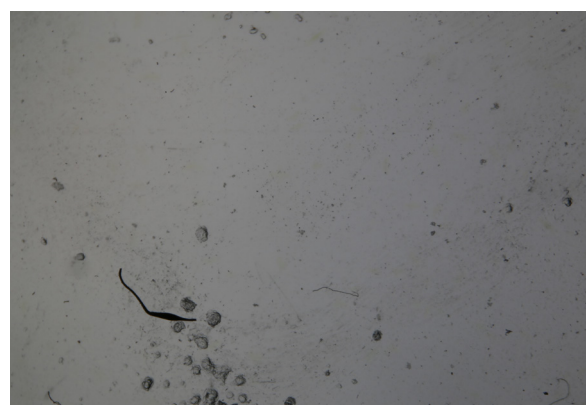
D9q. Gota, luz transmitida. 10x



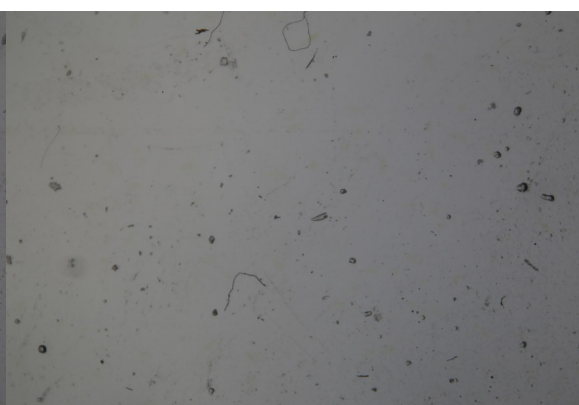
D9p. Prueba hisopo 10x



D9q. Prueba hisopo 20x

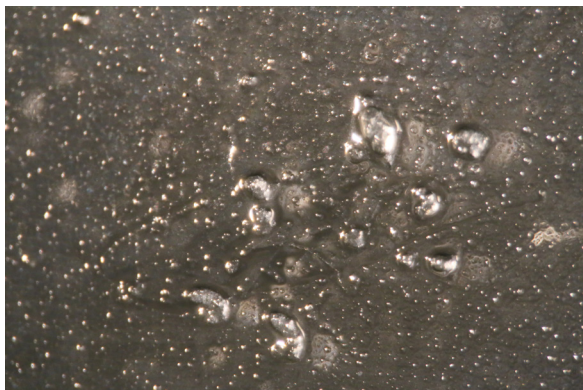


D9p. Prueba hisopo, luz transmitida 10x

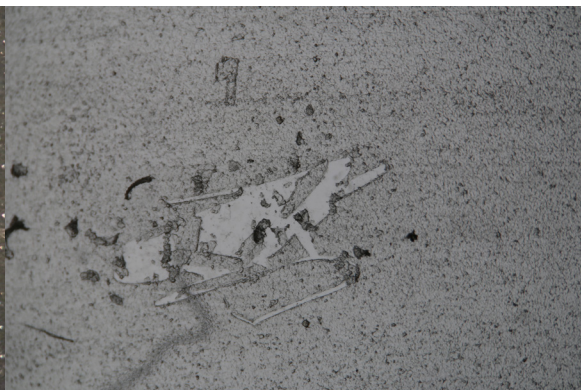


D9q. Prueba hisopo, luz transmitida 20x

Aguja



A9p. Aguja 25x.



A9p. Aguja, luz transmitida 25x.



A9q. Aguja 16x.



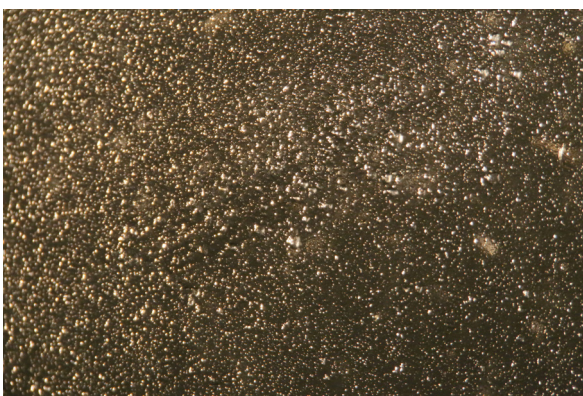
A9q. Aguja, luz transmitida 16x.



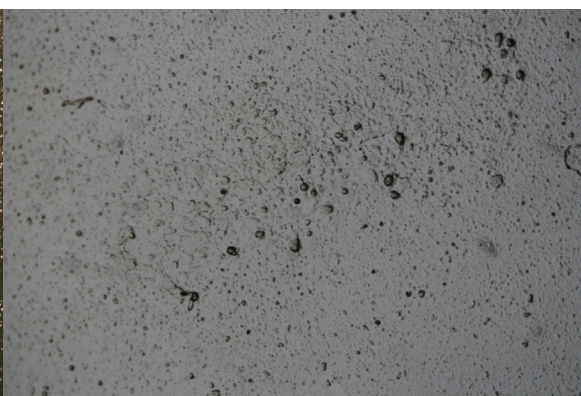
B9p. Aguja 20x.



B9p. Aguja, luz transmitida 20x.



B9q. Aguja 16x.



B9q. Aguja, luz transmitida 16x.

Anexo 7

Ensayo del brillo de las superficies. Medición del brillo sobre las gotas de disolvente aplicadas en la prueba de la gota. Portaobjetos de vidrio

Muestra	Medición						Media	
	60°	85°	60°	85°	60°	85°	60°	85°
Negro cartulina	1.4	3.9	1.2	3.6	1.2	3.6	1.27	3.7
A12	11.1	11.3	11.6	6.5	11.8	7.2	11.5	8.3
B12	14.0	17.9	13.9	16.6	14.6	18.1	14.2	17,5
C12	97.0	51.4	98.0	48.2	101	63.4	98,7	54,3
D12	108	72.3	123	84.7	120	80.5	117	79.2

Tabla 5 : Mediciones de las muestras de referencia.

Muestra	Medición			
	Disolvente izquierda		Disolvente derecha	
	60°	85°	60°	85°
A1	10.7	18.5	12.3	7.9
A2	5.5	3.8	12.2	8.3
A3	5.1	5.5	9.0	9.0
A4	11.9	20.8	12.0	8.8
A5	9.5	16.2	24.1	31.6
A6	1.7	1.4	8.0	4.7
A7	2.2	1.6	7.8	5.0
A8	11.1	7.1	12.4	8.5
A9	6.4	20.9	9.0	10.6
B1	87.6	91.1	93.7	90.9
B2	15.9	31.1	22.8	40.8
B3	24.4	50.1	17.4	24.8
B4	20.2	28.4	38.3	34.0
B5	19.6	36.2	19.5	29.5
B6	17.3	33.0	25.8	49.9
B7	32.7	56.3	19.8	40.2
B8	10.2	16.0	15.5	11.5
B9	10.4	19.0	20.7	34.7
C1	83.7	67.5	107	74.8
C2	114	82.9	113	83.5
C3	113	67.9	105	78.9
C4	116	66.0	94.2	69.5
C5	110	75.1	100	61.7
C6	26.1	9.6	96.3	73.6
C7	82.5	69.9	93.6	76.1
C8	50.7	50.6	105	68.1
C9	17.2	2.1	45.5	36.5
D1	12.4	1.5	101	73.3
D2	107	71.0	94.0	71.7
D3	114	78.0	103	79.0

Muestra	Medición			
	Disolvente izquierda		Disolvente derecha	
	60°	85°	60°	85°
D4	112	83.4	106	74.4
D5	60.0	53.4	83.3	71.6
D6	57.3	53.8	77.1	63.4
D7	76.1	67.9	101	65.2
D8	103	75.3	108	61.5
D9	100	64.2	99.0	71.9

Tabla 6: Mediciones realizadas sobre cada una de las gotas de los disolventes testados.

Anexo 8

Pruebas realizadas a la primera generación de probetas de soporte poroso. Ensayo brillo de las superficies antes de realizar las pruebas de limpieza.

Muestra	Medición											
	Referencia zona sin tratar						Zona con protector					
	60°			85°			60°			85°		
D1 Cera	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.4	0.9	0.8	1.0	0.8	1.2	0.7
D2 Parafina	0.8	0.8	0.8	0.7	1.1	1.0	0.8	0.8	0.7	1.3	1.5	0.9
D3 Cera	0.8	0.7	0.6	0.5	1.6	1.1	0.9	0.8	0.8	0.7	0.9	1.1
D3 Parafina							1.1	0.8	0.7	0.9	0.5	0.5
D4 Cera	0.8	0.8	0.8	0.4	0.5	0.6	1.1	1.7	0.9	0.7	1.2	0.7
D4 Parafina							0.9	0.8	0.8	0.7	0.6	0.4
D5 Parafina	0.8	0.8	0.8	0.5	0.6	0.5	0.8	0.8	0.7	0.6	0.7	1.4
A1 Cera	2.5	2.6	2.9	1.4	7.0	8.4	3.8	3.7	3.7	4.1	3.4	5.9
A1 Parafina							4.1	4.4	4.8	8.6	8.3	8.2
A2 Cera	2.3	4.5	3.9	1.6	6.7	5.5	5.5	4.6	4.0	7.2	6.0	5.8
A2 Parafina							5.6	4.7	4.0	12.2	12.4	13.2
B1 Cera	1.1	0.9	0.8	1.2	1.9	1.6	0.9	1.4	1.1	0.9	1.2	1.6
B2 Cera	1.1	1.2	1.3	2.7	2.6	2.1	1.4	1.0	1.2	1.9	1.2	1.6
B3 Parafina	1.3	1.2	1.4	2.3	1.9	1.9	1.1	0.9	1.4	2.1	1.2	1.9
B4 Parafina	1.4	1.3	1.0	1.2	1.2	1.1	1.1	1.4	1.2	0.9	2.1	1.4
C1 Cera	1.4	1.7	1.3	1.3	1.9	1.3	1.6	1.5	1.4	1.4	1.2	1.6
C1 Parafina							1.7	1.5	1.8	1.6	1.4	1.9

Tabla 7: Mediciones probetas porosas de primera generación. Las probetas D son de color sombra tostada, A sin pigmento, mientras que B y C son de color ocre. Destacados en verde los valores de brillo más elevados.

Anexo 9.

Mediciones colorimétricas en la primera generación de probetas de soporte poroso primera fase antes de las pruebas de limpieza.

PROBETA	SECCIÓN	XYZ_X	XYZ_Y	XYZ_Z	Lab_L	Lab_a	Lab_b	PRODUCTO	
A1 BLANCO	A1.1	82.28	85.09	65.65	93.92	0.46	4.18	REFERENCIA	
	A1.1	81.19	83.97	64.57	93.44	0.43	4.36		
	A1.1	82.79	85.57	65.43	94.13	0.55	4.74		
	A1.2	A1.2	83.17	85.96	66.35	94.30	0.55	4.17	REFERENCIA
		A1.2	80.22	83.03	63.66	93.03	0.32	4.52	
		A1.2	80.22	82.85	62.64	92.95	0.66	5.37	
	A1.3	A1.3	82.63	85.46	66.62	94.08	0.44	3.54	CERA
		A1.3	78.53	81.06	60.74	92.16	0.74	5.88	
		A1.3	80.09	82.70	62.35	92.88	0.69	5.54	
	A1.4	A1.4	80.33	82.97	63.23	93.00	0.64	4.90	PARAFINA
		A1.4	81.60	84.35	64.42	93.60	0.52	4.80	
		A1.4	80.61	83.23	63.07	93.12	0.69	5.25	
	A1.5	A1.5	79.50	82.20	62.33	92.67	0.46	5.19	CERA
		A1.5	80.37	83.06	63.79	93.04	0.55	4.43	
		A1.5	80.89	83.60	63.95	93.27	0.55	4.68	
	A1.6	A1.6	79.58	82.21	62.54	92.67	0.62	4.99	PARAFINA
		A1.6	82.07	84.83	65.52	93.81	0.53	4.11	
		A1.6	81.10	83.82	64.20	93.37	0.54	4.61	
A2 BLANCO	A2.1	82.43	85.05	64.94	93.91	0.82	4.82	REFERENCIA	
	A2.1	81.02	83.56	63.04	93.26	0.87	5.53		
	A2.1	78.96	81.55	61.59	92.38	0.65	5.41		
	A2.2	A2.2	83.41	86.11	65.77	94.36	0.73	4.82	REFERENCIA
		A2.2	82.18	84.82	64.38	93.80	0.77	5.18	
		A2.2	78.92	81.36	60.95	92.29	0.93	5.91	
	A2.3	A2.3	81.85	84.41	64.63	93.63	0.90	4.64	CERA
		A2.3	81.09	83.57	62.21	93.26	1.00	6.34	
		A2.3	79.20	81.73	61.45	92.46	0.78	5.69	
	A2.4	A2.4	81.17	83.72	63.90	93.33	0.87	4.81	PARAFINA
		A2.4	83.34	86.06	66.37	94.34	0.69	4.22	
		A2.4	82.61	85.28	65.46	94.01	0.73	4.50	
	A2.5	A2.5	83.91	86.62	66.64	94.58	0.73	4.38	CERA
		A2.5	81.85	84.49	64.81	93.66	0.74	4.53	
		A2.5	84.66	87.41	67.49	94.91	0.71	4.17	
	A2.6	A2.6	79.29	81.73	62.00	92.46	0.96	5.15	PARAFINA
		A2.6	82.55	85.20	65.32	93.97	0.76	4.58	
		A2.6	84.59	87.29	67.32	94.86	0.81	4.24	

PROBETA	SECCIÓN	XYZ_X	XYZ_Y	XYZ_Z	Lab_L	Lab_a	Lab_b	PRODUCTO
B1 OCRE	B1.1	34.35	30.29	6.68	61.90	18.66	47.79	REFERENCIA
	B1.1	32.64	28.86	6.69	60.66	18.05	45.59	
	B1.1	28.81	25.16	5.54	57.23	18.61	44.95	
	B1.2	30.89	27.07	5.95	59.04	18.67	46.11	CERA
	B1.2	31.73	27.86	6.38	59.76	18.65	45.39	
	B1.2	33.59	29.80	7.00	61.48	17.84	45.72	
	B1.3	31.97	28.09	6.27	59.97	18.59	46.26	
	B1.3	32.28	28.52	6.85	60.35	18.06	44.41	
	B1.3	36.95	32.64	7.87	63.87	18.91	46.32	
	B1.4	33.30	29.40	6.85	61.13	18.36	45.74	
	B1.4	32.61	28.78	7.02	60.59	18.26	44.09	
	B1.4	32.79	28.99	6.84	60.77	18.08	45.14	
	B1.5	28.99	25.25	5.64	57.32	18.90	44.63	
	B1.5	32.04	28.11	6.54	59.98	18.82	45.11	
	B1.5	33.83	29.98	7.37	61.64	17.99	44.43	
	B1.6	29.60	25.82	5.77	57.87	18.88	44.95	
	B1.6	30.44	26.77	6.38	58.76	18.19	43.67	
	B1.6	33.61	29.84	7.27	61.52	17.78	44.64	
B2 OCRE	B2.1	36.50	31.87	6.57	63.23	20.18	50.55	REFERENCIA
	B2.1	30.22	26.47	6.11	58.48	18.60	44.42	
	B2.1	33.78	29.88	6.80	61.55	18.22	46.65	
	B2.2	35.81	31.34	6.59	62.79	19.79	49.69	CERA
	B2.2	32.88	28.81	6.56	60.61	19.10	46.09	
	B2.2	32.21	28.34	6.24	60.19	18.52	46.79	
	B2.3	33.90	29.85	6.64	61.52	18.77	47.32	
	B2.3	32.02	28.21	6.52	60.08	18.32	45.32	
	B2.3	30.42	26.66	5.96	58.66	18.59	45.43	
	B2.4	34.07	30.16	7.18	61.79	18.19	45.48	
	B2.4	31.28	27.46	6.23	59.40	18.56	45.46	
	B2.4	29.96	26.22	5.87	58.25	18.64	45.13	
	B2.5	33.97	30.09	7.15	61.73	18.09	45.49	
	B2.5	29.32	25.61	5.78	57.67	18.69	44.59	
	B2.5	32.55	28.74	6.66	60.55	18.17	45.55	
	B2.6	34.85	30.83	7.22	62.36	18.38	46.30	
	B2.6	32.99	29.03	6.72	60.81	18.64	45.73	
	B2.6	30.08	26.32	6.00	58.34	18.69	44.71	

PROBETA	SECCIÓN	XYZ_X	XYZ_Y	XYZ_Z	Lab_L	Lab_a	Lab_b	PRODUCTO
B3 OCRE	B3.1	43.97	38.51	8.12	68.39	21.10	53.17	REFERENCIA
	B3.1	36.36	31.95	7.13	63.30	19.40	48.30	
	B3.1	34.93	30.50	6.60	62.09	19.86	48.47	
	B3.2	41.12	36.51	7.98	66.91	19.00	51.14	PARAFINA
	B3.2	36.67	32.24	7.05	63.54	19.39	49.05	
	B3.2	41.91	36.95	7.96	67.24	19.95	51.78	
	B3.3	36.01	31.54	6.83	62.96	19.74	48.97	
	B3.3	36.97	32.42	6.83	63.69	19.77	50.22	
	B3.3	33.70	29.33	6.29	61.07	20.00	48.08	
	B3.4	40.73	35.86	7.77	66.41	19.94	51.09	
	B3.4	40.76	36.11	8.21	66.60	19.21	49.73	
	B3.4	34.29	30.07	6.73	61.71	19.29	47.25	
	B3.5	40.30	35.50	7.73	66.14	19.80	50.77	
	B3.5	34.85	30.51	6.73	62.09	19.55	47.89	
	B3.5	34.87	30.34	6.44	61.94	20.27	48.93	
	B3.6	39.46	34.78	7.62	65.58	19.59	50.23	
	B3.6	36.50	31.90	6.81	63.26	20.05	49.58	
	B3.6	39.24	34.66	7.74	65.48	19.31	49.62	
B4 OCRE	B4.1	43.75	38.74	9.32	68.57	19.69	49.10	REFERENCIA
	B4.1	43.06	37.89	8.39	67.94	20.38	51.36	
	B4.1	40.12	35.36	8.32	66.03	19.71	48.33	
	B4.2	40.21	35.37	7.88	66.03	19.98	50.02	PARAFINA
	B4.2	40.20	35.19	7.59	65.90	20.54	50.89	
	B4.2	41.27	36.50	8.60	66.90	19.49	48.78	
	B4.3	40.86	35.94	7.99	66.47	20.09	50.34	
	B4.3	42.61	37.49	8.27	67.64	20.32	51.29	
	B4.3	44.35	39.27	9.32	68.95	19.83	49.77	
	B4.4	40.46	35.44	7.76	66.09	20.50	50.57	
	B4.4	39.08	34.11	7.41	65.05	20.65	50.19	
	B4.4	39.24	34.47	8.15	65.33	19.97	47.78	
	B4.5	41.52	36.59	8.38	66.97	19.93	49.72	
	B4.5	41.50	36.51	8.06	66.90	20.17	50.83	
	B4.5	45.69	40.55	9.45	69.86	19.74	50.89	
	B4.6	38.85	34.04	7.85	65.00	20.19	48.34	
	B4.6	41.70	36.67	8.15	67.03	20.23	50.69	
	B4.6	44.19	39.23	9.33	68.92	19.45	49.69	

PROBETA	SECCIÓN	XYZ_X	XYZ_Y	XYZ_Z	Lab_L	Lab_a	Lab_b	PRODUCTO
C1 OCRE	C1.1	42.76	37.90	8.57	67.95	19.44	50.72	REFERENCIA
	C1.1	41.09	36.54	9.24	66.93	18.78	46.59	
	C1.1	41.35	36.74	8.72	67.08	18.97	48.68	
	C1.2	42.95	37.98	8.47	68.00	19.78	51.16	REFERENCIA
	C1.2	39.10	34.57	8.57	65.41	19.18	46.36	
	C1.2	43.02	38.43	9.40	68.34	18.55	48.43	
	C1.3	41.41	36.43	7.98	66.85	20.13	51.02	CERA
	C1.3	39.24	34.59	8.37	65.43	19.57	47.10	
	C1.3	42.24	37.64	8.81	67.76	18.72	49.52	
	C1.4	43.65	38.72	8.60	68.55	19.50	51.64	PARAFINA
	C1.4	41.70	37.03	8.60	67.30	19.06	49.48	
	C1.4	41.36	36.58	8.56	66.96	19.49	49.05	
	C1.5	40.83	36.05	8.17	66.55	19.63	49.80	CERA
	C1.5	41.15	36.54	8.86	66.93	18.97	47.92	
	C1.5	43.54	38.80	9.48	68.60	18.93	48.64	
	C1.6	40.95	36.12	8.15	66.61	19.76	49.97	PARAFINA
	C1.6	41.90	37.00	8.30	67.27	19.77	50.56	
	C1.6	44.41	39.69	9.94	69.25	18.71	48.19	
D1 MARRÓN	D1.1	24.56	23.17	15.72	55.25	9.83	7.74	REFERENCIA
	D1.1	19.44	18.30	12.05	49.86	9.29	8.23	
	D1.1	18.70	17.40	11.03	48.76	10.26	9.39	
	D1.2	18.84	17.64	11.83	49.06	9.72	7.49	CERA
	D1.2	17.27	16.08	10.43	47.08	9.94	8.39	
	D1.2	20.20	18.90	12.16	50.58	9.99	9.14	
	D1.3	18.66	17.40	11.51	48.76	10.04	7.91	
	D1.3	21.04	19.88	13.51	51.70	9.25	7.30	
	D1.3	19.26	17.85	11.24	49.31	10.76	9.67	
	D1.4	16.38	15.31	9.95	46.06	9.43	8.18	
	D1.4	18.35	17.17	11.26	48.47	9.71	8.19	
	D1.4	21.22	19.82	12.76	51.63	10.37	9.26	
	D1.5	16.43	15.13	9.23	45.81	10.76	10.20	
	D1.5	20.41	19.17	12.71	50.88	9.68	8.09	
	D1.5	23.86	22.28	14.07	54.33	10.77	10.32	
	D1.6	16.93	15.73	9.96	46.62	10.11	9.12	
	D1.6	19.35	18.17	11.99	49.70	9.55	8.12	
	D1.6	19.94	18.61	11.88	50.23	10.18	9.34	

PROBETA	SECCIÓN	XYZ_X	XYZ_Y	XYZ_Z	Lab_L	Lab_a	Lab_b	PRODUCTO
D2 MARRÓN	D2.1	28.02	26.16	16.73	58.19	11.42	10.40	REFERENCIA
	D2.1	19.24	17.64	10.89	49.06	11.76	10.33	
	D2.1	20.14	18.66	11.80	50.29	10.95	9.70	
	D2.2	22.16	20.52	12.97	52.42	11.38	10.02	PARAFINA
	D2.2	18.58	17.14	10.86	48.44	11.05	9.36	
	D2.2	26.29	24.80	16.56	56.88	10.08	8.55	
	D2.3	18.96	17.54	11.33	48.94	10.87	8.77	
	D2.3	18.98	17.56	11.13	48.95	10.90	9.42	
	D2.3	25.37	23.75	15.25	55.84	10.74	9.92	
	D2.4	23.57	21.85	13.64	53.86	11.52	10.68	
	D2.4	18.14	16.79	10.82	48.00	10.67	8.73	
	D2.4	19.98	18.49	11.64	50.09	11.05	9.82	
	D2.5	18.64	17.17	10.63	48.47	11.22	10.13	
	D2.5	21.13	19.69	12.78	51.49	10.57	8.94	
	D2.5	25.29	23.37	14.82	55.45	12.08	10.35	
	D2.6	20.22	18.85	12.26	50.51	10.37	8.73	
	D2.6	27.27	25.92	18.24	57.96	9.43	6.56	
	D2.6	21.43	19.46	11.35	51.22	13.10	12.65	
D3 MARRÓN	D3.1	23.96	23.09	16.58	55.17	7.58	5.55	REFERENCIA
	D3.1	14.58	13.60	8.83	43.65	9.25	7.90	
	D3.1	18.01	16.69	10.42	47.87	10.50	9.78	
	D3.2	16.98	15.92	11.11	46.87	9.30	5.88	CERA
	D3.2	16.35	14.99	9.05	45.61	11.17	10.49	
	D3.2	12.44	11.47	7.12	40.36	9.76	8.78	
	D3.3	19.73	18.73	13.64	50.37	8.55	4.64	
	D3.3	15.02	14.04	9.09	44.29	9.17	8.07	
	D3.3	15.43	14.23	8.72	44.56	10.40	9.86	
	D3.4	19.04	17.85	11.74	49.32	9.59	8.20	
	D3.4	12.94	11.98	7.41	41.18	9.50	9.02	
	D3.4	13.59	12.50	7.56	42.00	10.23	9.83	
	D3.5	14.45	13.46	8.56	43.46	9.31	8.52	
	D3.5	13.76	12.76	8.06	42.39	9.61	8.56	
	D3.5	12.49	11.57	7.32	40.53	9.29	8.25	
	D3.6	16.40	15.12	9.61	45.80	10.64	8.87	
	D3.6	11.79	10.90	6.87	39.42	9.27	8.20	
	D3.6	17.27	16.39	11.06	47.48	8.23	7.07	

PROBETA	SECCIÓN	XYZ_X	XYZ_Y	XYZ_Z	Lab_L	Lab_a	Lab_b	PRODUCTO	
D4 MARRÓN	D4.1	19.44	18.49	13.02	50.09	8.32	5.87	REFERENCIA	
	D4.1	18.24	17.17	11.54	48.47	9.13	7.33		
	D4.1	18.06	16.95	11.28	48.19	9.35	7.65		
	D4.2	D4.2	20.17	18.91	12.36	50.59	9.79	8.58	REFERENCIA
		D4.2	18.23	17.32	12.01	48.65	8.27	6.25	
		D4.2	16.99	16.15	10.80	47.17	8.01	7.37	
	D4.3	D4.3	18.32	17.30	12.11	48.63	8.85	5.92	CERA
		D4.3	16.62	15.77	10.54	46.67	8.17	7.30	
		D4.3	22.56	21.73	14.81	53.74	7.52	7.40	
	D4.4	D4.4	22.43	21.27	14.25	53.24	9.03	7.99	PARAFINA
		D4.4	22.19	21.01	14.13	52.96	9.17	7.83	
		D4.4	20.49	19.58	13.61	51.36	8.01	6.45	
	D4.5	D4.5	23.02	21.86	14.73	53.88	8.97	7.86	CERA
		D4.5	24.31	23.27	16.03	55.35	8.33	7.17	
		D4.5	23.68	22.59	15.21	54.65	8.59	7.97	
	D4.6	D4.6	20.62	19.56	13.46	51.34	8.76	6.81	PARAFINA
		D4.6	18.57	17.67	12.32	49.10	8.18	6.12	
		D4.6	25.62	24.65	16.98	56.73	7.94	7.32	
D5 MARRÓN	D5.1	19.82	18.61	12.19	50.23	9.65	8.43	REFERENCIA	
	D5.1	17.27	15.89	9.64	46.83	10.98	10.56		
	D5.1	13.44	12.37	7.66	41.79	10.12	9.06		
	D5.2	D5.2	19.48	18.66	13.11	50.28	7.67	5.96	PARAFINA
		D5.2	17.00	15.90	10.24	46.84	9.53	8.58	
		D5.2	13.32	12.22	7.42	41.56	10.39	9.63	
	D5.3	D5.3	21.19	20.02	13.32	51.86	9.23	8.11	
		D5.3	19.15	18.17	12.14	49.71	8.52	7.70	
	D5.3	D5.3	16.75	15.79	10.43	46.70	8.72	7.72	
		D5.4	20.27	19.11	12.72	50.82	9.27	7.97	
	D5.4	D5.4	16.38	15.20	9.40	45.90	10.12	9.78	
		D5.4	14.95	13.94	8.88	44.14	9.37	8.55	
	D5.5	D5.5	15.04	13.89	8.43	44.08	10.21	10.06	
		D5.5	16.11	15.04	9.77	45.69	9.49	8.13	
	D5.5	D5.5	17.44	16.52	11.11	47.65	8.41	7.22	
		D5.6	17.87	16.96	11.49	48.21	8.31	7.03	
	D5.6	D5.6	15.91	14.84	9.54	45.41	9.52	8.44	
		D5.6	17.44	16.21	10.44	47.24	10.18	8.64	

Tabla 8: Recopilación de los datos obtenidos con el colorímetro EYEONE en las probetas porosas de la primera generación.

Anexo 10

Datos absorción de la primera generación de probetas de soporte poroso antes de las pruebas de limpieza.

Probeta	Sección	B(Peso antes)	C(Peso después)	(B-C)	Wa
A1 Cera/ Parafina	1	17,392	17,326	0,066	0,005555556
	2	17,48	17,357	0,123	0,010353535
	3	17,307	17,258	0,049	0,004124579
	4	17,051	17,008	0,043	0,003619529
	5	16,931	16,884	0,047	0,003956229
	6	16	15,98	0,02	0,001683502
A2 Cera/ Parafina	1	15,851	14,875	0,976	0,082154882
	2	15,957	15,32	0,637	0,053619529
	3	16,048	16,021	0,027	0,002272727
	4	15,882	15,855	0,027	0,002272727
	5	16,383	16,346	0,037	0,003114478
	6	15,992	15,964	0,028	0,002356902
B1 Cera	1	17,106	13,828	3,278	0,275925926
	2	16,906	16,86	0,046	0,003872054
	3	16,669	16,632	0,037	0,003114478
	4	16,85	16,797	0,053	0,004461279
	5	16,875	16,816	0,059	0,00496633
	6	17,101	17,018	0,083	0,006986532
B2 Cera	1	16,675	13,875	2,8	0,235690236
	2	16,041	16,011	0,03	0,002525253
	3	16,629	16,589	0,04	0,003367003
	4	15,818	15,784	0,034	0,002861953
	5	16,593	16,547	0,046	0,003872054
	6	16,03	15,997	0,033	0,002777778
B3 Parafina	1	16,089	15,727	0,362	0,03047138
	2	16,013	15,959	0,054	0,004545455
	3	17,195	17,12	0,075	0,006313131
	4	17,261	17,175	0,086	0,007239057
	5	17,149	17,011	0,138	0,011616162
	6	17,356	17,222	0,134	0,011279461
B4 Parafina	1	17,038	16,6	0,438	0,036868687
	2	17,543	17,477	0,066	0,005555556
	3	17,31	17,208	0,102	0,008585859
	4	16,039	15,978	0,061	0,00513468
	5	16,052	15,944	0,108	0,009090909
	6	15,855	15,753	0,102	0,008585859

Probeta	Sección	B(Peso antes)	C(Peso después)	(B-C)	Wa
C1 Cera/ Parafina	1	16,179	15,996	0,183	0,01540404
	2	15,975	15,79	0,185	0,015572391
	3	16,144	16,104	0,04	0,003367003
	4	16,144	16,082	0,062	0,005218855
	5	18,183	18,115	0,068	0,005723906
	6	18,033	17,954	0,079	0,006649832
D1 Cera	1	15,871	15,309	0,562	0,047306397
	2	16,012	15,993	0,019	0,001599327
	3	15,949	15,912	0,037	0,003114478
	4	15,858	15,83	0,028	0,002356902
	5	16,034	16,005	0,029	0,002441077
	6	15,973	15,944	0,029	0,002441077
D2 Parafina	1	16,13	15,815	0,315	0,026515152
	2	16,597	16,515	0,082	0,006902357
	3	16,056	15,971	0,085	0,007154882
	4	16,34	15,53	0,81	0,068181818
	5	16,108	15,476	0,632	0,053198653
	6	16,547	15,084	1,463	0,123148148
D3 Cera	1	16,308	15,864	0,444	0,037373737
	2	16,46	16,429	0,031	0,002609428
	3	16,81	16,774	0,036	0,003030303
	4	16,8	16,756	0,044	0,003703704
	5	16,738	16,683	0,055	0,00462963
	6	17,106	17,066	0,04	0,003367003
D4 Cera/ parafina	1	17,095	16,851	0,244	0,020538721
	2	16,961	16,65	0,311	0,026178451
	3	17,261	17,2	0,061	0,00513468
	4	15,95	15,91	0,04	0,003367003
	5	15,848	15,816	0,032	0,002693603
	6	15,787	15,729	0,058	0,004882155
D5 Parafina	1	16,044	15,551	0,493	0,041498316
	2	15,987	15,8	0,187	0,015740741
	3	16,36	16,314	0,046	0,003872054
	4	16,048	15,993	0,055	0,00462963
	5	17,791	17,62	0,171	0,014393939


Tabla 9: Recopilación de datos de la prueba de absorción de las probetas porosas A, B, C y D antes de realizar las pruebas de limpieza. Los datos resaltados en gris corresponden a las mediciones realizadas en las zonas de referencia.

Probeta	Wa de referencia sin protectivo	Wa media con protectivo (A)	Porcentaje que representa A	Porcentaje de reducción de la absorción
A1 Cera	0,005555556	0,0040404	72,72%	27,28%
A1 Parafina	0,010353535	0,0026517	26,61%	74,39%
A2 Cera	0,082154882	0,00269324	0,33%	99,67%
A2 Parafina	0,053619529	0,00231481	4,32%	95,68%
B1 Cera	0,275925926	0,015404041	5,58%	94,42%
B2 Cera	0,235690236	0,003080808	1,31%	98,69%
B3 Parafina	0,03047138	0,008198653	26,91%	73,09%
B4 Parafina	0,036868687	0,007390572	20,05%	79,95%
C1 Cera	0,01540404	0,00454545	29,51%	70,49%
C1 Parafina	0,015572391	0,00593434	38,10%	61,90%
D1 Cera	0,047306397	0,002390572	5,05%	94,95%
D2 Parafina*	0,026515152	0,051717172	195,05%	-95,05%
D3 Cera	0,037373737	0,003468013	9,28%	90,72%
D4 Cera	0,020538721	0,00391414	19,06%	80,94%
D4 parafina	0,026178451	0,00412458	15,76%	84,24%
D5 Parafina	0,041498316	0,009659091	23,28%	76,72%

Tabla 10: Cálculo del porcentaje de reducción de la porosidad que se ha producido en las probetas tras aplicar los estratos de cera y parafina. *La probeta D2 da un resultado que podría ser erróneo.

Anexo 11

Pruebas de limpieza realizadas a la primera generación de probetas de soporte poroso.

Probeta A1	
	<p>Características físicas: Color blanco del mortero de cal. No presenta pigmento en su composición. En la mitad derecha se colocó una capa de cera de abejas al 10% en esencia de trementina (Secciones 3 y 5) y en la mitad izquierda, parafina al 10% en <i>white spirit</i> (Secciones 4 y 6).</p>
<p>Figura 1: Fotografía de la probeta A1 después de aplicar los estratos hidrofóbicos y antes de realizar las pruebas de limpieza.</p>	

Probeta Sección	Producto limpieza	Tiempo	Resultados
A1.5	Nevek® + 40% solución acuosa a pH 9	2 min.	Los hisopos salen limpios, no parece que se altere la superficie.
		5 min.	Los hisopos salen limpios, no parece que se altere la superficie. Elimina algo de suciedad.
		30 min.	No parece que retire nada ni afecte a la superficie.
		1 h.	
A1.5	Vanzan® NF-C al 6%+ 50% solución acuosa a pH 9	2 min.	No parece que el sistema sea efectivo, los hisopos resultan limpios.
		5 min.	
		15 min.	El hisopo no resbala igual que en el resto de la superficie, por lo que parece que algo elimina, pero no puede verse a simple vista.
		30 min.	Los hisopos salen limpios.
		1 h.	Los hisopos salen limpios.
A1.6	Nevek® + 40% solución acuosa a pH 9	2 min.	Los hisopos salen limpios, no parece que se altere la superficie.
		5 min.	
		30 min.	No parece que retire nada ni afecte a la superficie.
		1 h.	Ha humectado la superficie, al retirar el gel esta se ha quedado más saturada, por lo que la solución ha penetrado. Los hisopos aparentemente salen limpios.
A1.6	Vanzan® NF-C al 6%+ 50% solución acuosa a pH 9	2 min.	No parece que el sistema sea efectivo, los hisopos resultan limpios.
		5 min.	
		15 min.	El hisopo no resbala igual que en el resto de la superficie, por lo que parece que algo elimina, pero no puede verse a simple vista.
		30 min.	Humecta la superficie, los hisopos salen limpios.
		1 h.	Humecta la superficie, los hisopos salen limpios.

Tabla 11: Recopilación de datos de los test de limpieza realizados.

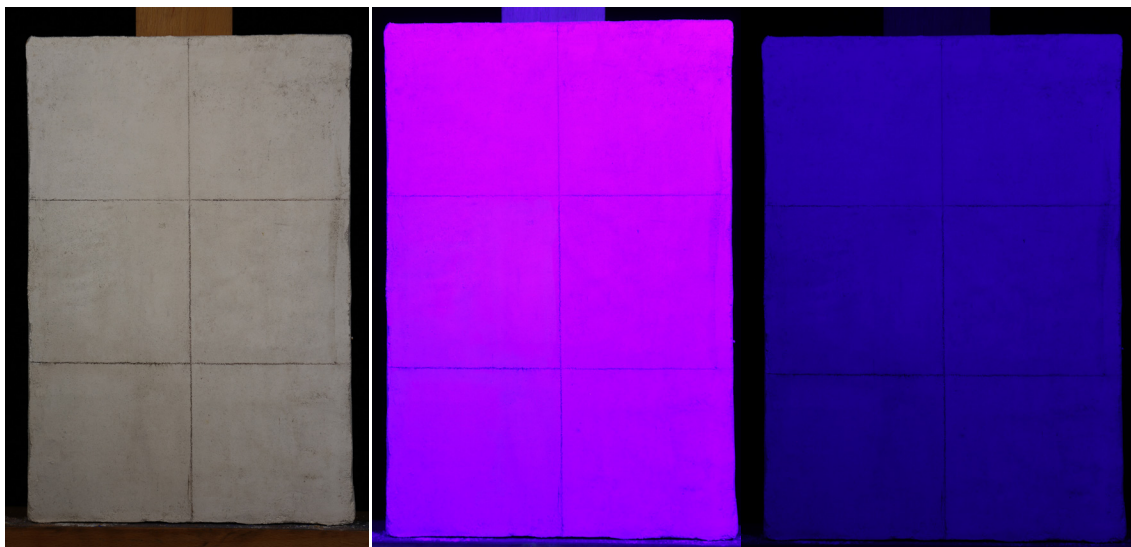


Figura 2: Fotografías de la probeta A1 con luz normal (izquierda), ultravioleta (centro y derecha).

Con radiación ultravioleta se observa la capa de cera de abejas y las pinceladas que se practicaron para distribuirla por la superficie.


No se aprecia a través de la radiación ultravioleta ninguna indicación que permita insinuar que los sistemas de limpieza utilizados en esta probeta han funcionado retirando el material hidrofóbico de su superficie. Pero dependiendo de la fuente de iluminación ultravioleta se obtienen distintos resultados. Las capas de cera y parafina no se perciben con ningún resultado de fluorescencia que permita saber con certeza la eficacia de las sustancias de limpieza empleadas en el testado.

Probeta	Datos colorimetría						Datos absorción		Datos brillómetro					
	L_1	a_1	b_1	L_2	a_2	b_2	Wa_1	Wa_2	65°_1	85°_1	65°_2	85°_2	65°_3	85°_3
A1.1	93.92	0.46	4.18	92,7	0,58	4,78	0,006	0,004	2,67	5,6	3,7	4,47	2,5	1
A1.2	94.30	0.55	4.17	91,42	0,39	4,99	0,01	0,003	2,67	5,6	4,4	8,37	2,5	2,3
A1.3	94.08	0.44	3.54	91,58	0,32	5,80							3,3	1,3
A1.4	93.00	0.64	4.90	90,98	0,55	5,40							3,8	2,5
A1.5	92.67	0.46	5.19	92,07	0,51	5,52							6,6	8,6
A1.6	92.67	0.62	4.99	92,47	0,36	4,77							5	4,2

Tabla 12: Recopilación de los datos colorimétricos, de absorción y del brillómetro del antes de la aplicación de las capas hidrofóbicas, del después de la aplicación de estas y por último después de los test de limpieza.

Resultados y conclusiones

No puede afirmarse, tras el análisis de los datos obtenidos, que los sistemas de limpieza aquí testados presenten buenos resultados de limpieza. Si que se aprecia una ligera aproximación a los resultados anteriores a la aplicación de las capas de cera y parafina. Los datos del brillómetro del A1.5 y A1.6 dan como resultado un incremento del brillo muy acusado, sin que esto se refleje en los datos colorimétricos con un cambio tan notable.

Probeta A2	
	<p>Características físicas: Color blanco del mortero de cal. No presenta pigmento en su composición. En la mitad derecha se colocó una capa de cera de abejas al 10% en esencia de trementina (Secciones 3 y 5) y en la mitad izquierda, parafina al 10% en <i>white spirit</i> (Secciones 4 y 6).</p>
<p>Figura 3: Fotografía de la probeta A2 después de aplicar los estratos hidrofóbicos</p>	

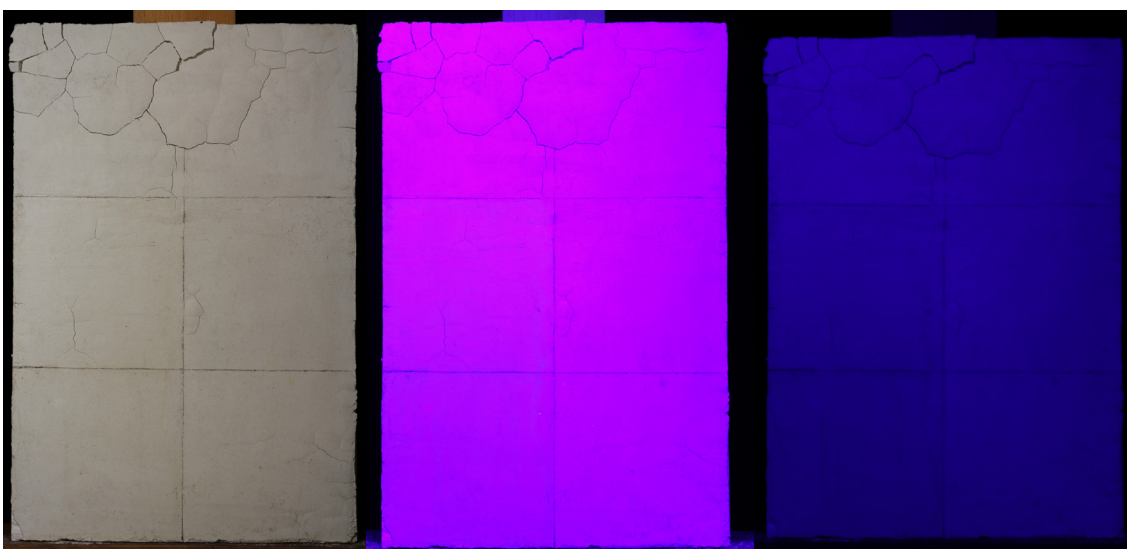
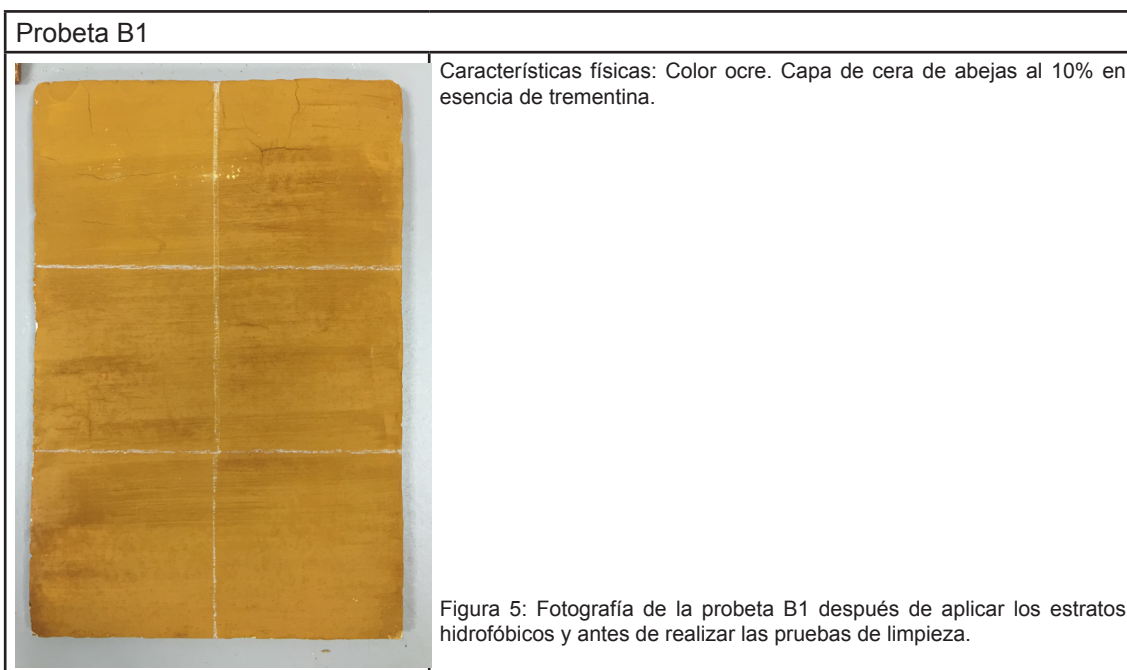


Figura 4: Fotografías de la probeta A2 con luz normal (izquierda), ultravioleta (centro y derecha).

Probeta	Datos colorimetría						Datos absorción		Datos brillómetro					
	L ₁	a ₁	b ₁	L ₂	a ₂	b ₂	Wa ₁	Wa ₂	65° ₁	85° ₁	65° ₂	85° ₂	65° ₃	85° ₃
A2.1	93.91	0.82	4.82	92,89	0,61	4,44	0,082	0,003	3,57	4,6	4,7	6,3	3,9	3
A2.2	94.36	0.73	4.82	92,29	0,78	4,80	0,054	0,002	3,57	4,6	4,7	12,6	3,3	1,5
A2.3	93.63	0.90	4.64	91,57	0,69	5,15							4,9	2,2
A2.4	93.33	0.87	4.81	90,81	0,61	6,41							4,5	3,7
A2.5	94.58	0.73	4.38	92,26	0,77	5,21							4,1	1,4
A2.6	92.46	0.96	5.15	57,16	17,77	47,56							2,7	1,8

Tabla 13: Recopilación de los datos colorimétricos, de absorción y del brillómetro del antes de la aplicación de las capas hidrofóbicas, del después de la aplicación de estas, y por último, después de los test de limpieza.



Probeta Sección	Producto de limpieza	Tiempo	Resultados
B1.2	Empaco Solución micelar 1	30 min.	Elimina gran cantidad de color, la superficie resulta dañada. Al pasar el hisopo húmedo la superficie resbalaba.
		1 h.	Elimina gran cantidad de color, la superficie resulta dañada. Al pasar el hisopo húmedo la superficie resbalaba.
		5 min.	Humecta de manera irregular la superficie, se elimina algo de color.
		15 min.	Humecta mejor la superficie pero elimina color.
B1.3	Nevek® + 40% Solución micelar 1	30 min.	Se elimina algo de color
		1 h.	Se elimina poco color
		5 min.	Se elimina algo de color
		2 min..	Elimina ligeramente el color.
B1.3	Vanzan® NF-C + 40% Solución micelar 1	30 min.	Se elimina algo de color
		1 h.	Daña mucho la superficie y se elimina gran cantidad de color.
		5 min.	Se elimina un poco de color.
		2 min..	El hisopo aparece ligeramente manchado de color. A simple vista no se aprecia si la capa de cera se ha eliminado.
B1.4	Empaco Solución micelar 2	30 min.	No daña tanto la superficie como la solución micelar 1, pero se elimina bastante color.
		1 h.	Humecta mucho la superficie.
		5 min.	Elimina algo de color.
		15 min.	Elimina más color que B3.4 15 min.
B1.5	Nevek® 40% Solución micelar 2	30 min.	Se altera la superficie, eliminándose gran cantidad de color.
		1 h.	Se altera la superficie, eliminándose gran cantidad de color. El paso del hisopo húmedo genera abrasión superficial.
		5 min.	Es demasiado tiempo de contacto, se daña la superficie eliminando bastante color.
		2 min..	Puede que elimine la cera, se elimina algo de color pero no daña la superficie ni la reblandece.

B1.5	Vanzan® NF-C + 40% Solución micelar 2	30 min.	No se ha trabajado el gel, se ha dejado actuar durante los 30 minutos. Es demasiado tiempo de contacto, elimina color.
		1 h.	No se ha estado trabajando el gel, se ha dejado actuar. Es demasiado tiempo de contacto, se elimina bastante color.
		5 min.	El gel se mueve continuamente durante el tiempo escogido. Parece que sí que retira la cera aunque elimina algo de color.
		2 min.	El gel se mueve continuamente durante el tiempo escogido. Visualmente no se aprecia cambio pero los hisopos salen ligeramente amarillentos

Tabla 14: Recopilación de datos de los test de limpieza realizados.

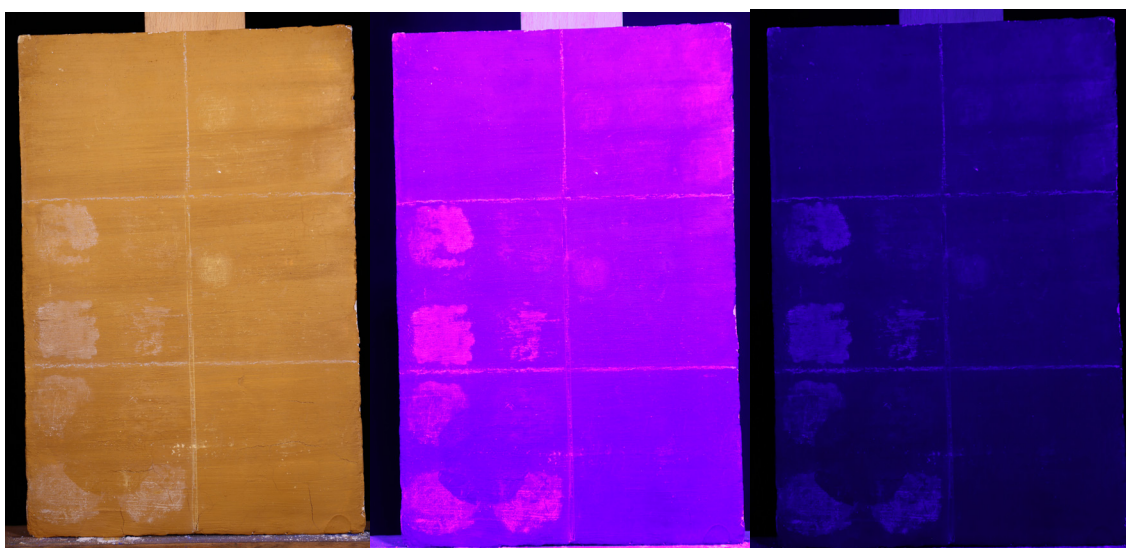


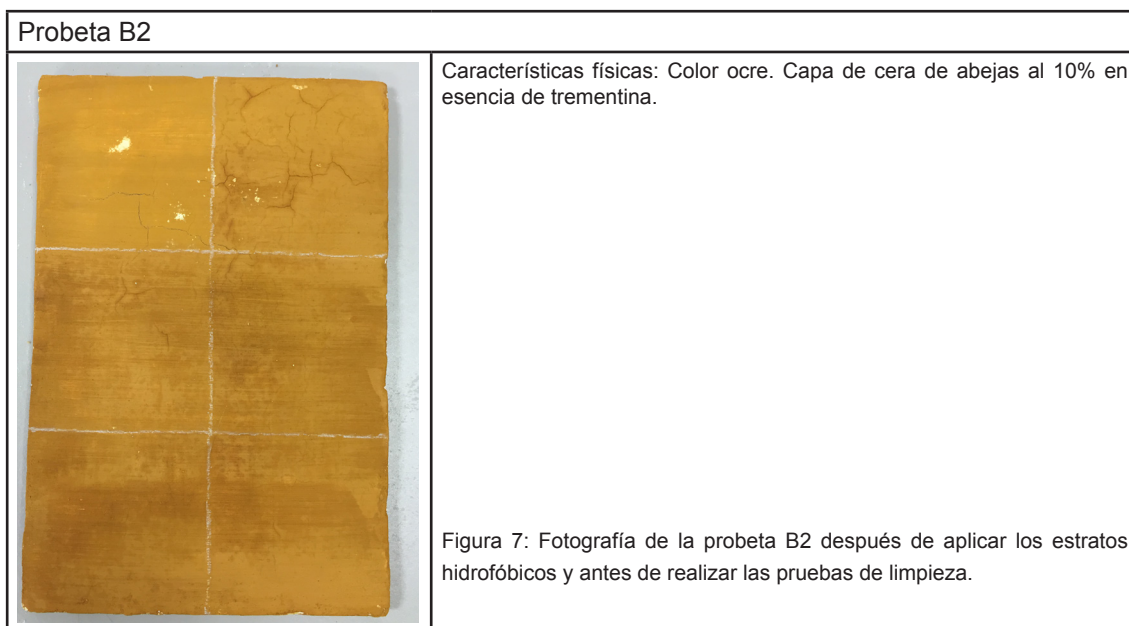
Figura 6: Fotografías de la probeta B1 con luz normal (izquierda), ultravioleta (centro y derecha).

Probeta	Datos colorimetría						Datos absorción		Datos brillómetro					
	L ₁	a ₁	b ₁	L ₂	a ₂	b ₂	Wa ₁	Wa ₂	65° ₁	85° ₁	65° ₂	85° ₂	65° ₃	85° ₃
B1.1	61.90	18.66	47.79	53,77	19,27	49,02	0,276	0,015	0,93	1,57	1.4	1,23	1,1	0,7
B1.2	59.04	18.67	46.11	55,36	19,06	49,51							1,2	0,5
B1.3	59.97	18.59	46.26	54,39	19,82	52,12							2	1,4
B1.4	61.13	18.36	45.74	58,61	18,73	48,67							1,1	0,7
B1.5	57.32	18.90	44.63	57,44	19,20	50,82							1,4	1,5
B1.6	57.87	18.88	44.95	62,02	14,78	29,73							1,2	0,8

Tabla 15: Recopilación de los datos colorimétricos, de absorción y del brillómetro del antes de la aplicación de las capas hidrofóbicas, del después de la aplicación de estas y por último después de los test de limpieza.

Resultados y conclusiones

En esta probeta pueden observarse a simple vista la marca de varios de los testados realizados. La superficie muestra abrasiones en algunos casos, retirándose parte del pigmento ocre en los cuadrantes 3 y 5. Por otro lado, en el cuadrante 2 parece que los sistemas retiran algo de la capa de cera. Los cuadrantes 1, 3 y 5 muestran una fluorescencia al exponerse al ultravioleta, pero quizás es en el cuadrante 2 donde puede observarse algo más que a simple vista.



Probeta Sección	Producto limpieza	Tiempo	Resultados
B2.2	Empaco microemulsión Shellsol D40	30 min.	Elimina algo de color, al pasar el hisopo húmedo la superficie parece algo pegajosa.
		1 h.	Elimina color
		1h y 30 min.	Demasiado tiempo de contacto, elimina color y se daña la superficie.
		2 h.	Demasiado tiempo de contacto, elimina color y se daña la superficie.
B2.3	Nevek® + 40% Shellsol D40	30 min.	Elimina algo de color
		1 h.	Elimina algo de color, pero no parece que se dañe la superficie.
		1h y 30 min.	Demasiado tiempo de contacto, elimina bastante color.
		2 h.	Demasiado tiempo de contacto, elimina bastante color.
B2.3	Vanzan® NF-C + 40% Shellsol D40	2 min.	El gel se trabaja continuamente durante el tiempo de contacto. Al retirar el gel en seco y con hisopo húmedo es cuando se elimina algo de color.
		5 min.	Se elimina algo de color, pero menos que el que ha estado dos minutos.
B2.6	Nevek® 40% microemulsión Shellsol D40	2 min.	El hisopo resulta ligeramente amarillento, resulta difícil distinguir si es color o cera.
		5 min.	Con este tiempo de contacto elimina bastante color.

Tabla 16: Recopilación de datos de los test de limpieza realizados.

Probeta	Datos colorimetría						Datos absorción		Datos brillómetro					
	L ₁	a ₁	b ₁	L ₂	a ₂	b ₂	Wa ₁	Wa ₂	65° ₁	85° ₁	65° ₂	85° ₂	65° ₃	85° ₃
B2.1	63,23	20,18	50,55	57,37	21,66	57,94	0,236	0,003	1,2	2,47	1,3	1,57	1,3	0,9
B2.2	62,79	19,79	49,69	57,02	19,63	51,84							1,9	1,2
B2.3	61,52	18,77	47,32	55,97	20,07	52,34							3,1	2,7
B2.4	61,79	18,19	45,48	54,78	20,08	53,93							1,1	0,9
B2.5	61,73	18,09	45,49	53,63	20,26	53,74							1,1	0,7
B2.6	62,36	18,38	46,30	54,92	20,22	52,67							2,5	1,8

Tabla 17: Recopilación de los datos colorimétricos, de absorción y del brillómetro del antes de la aplicación de las capas hidrofóbicas, del después de la aplicación de estas y por último, tras las pruebas de limpieza.

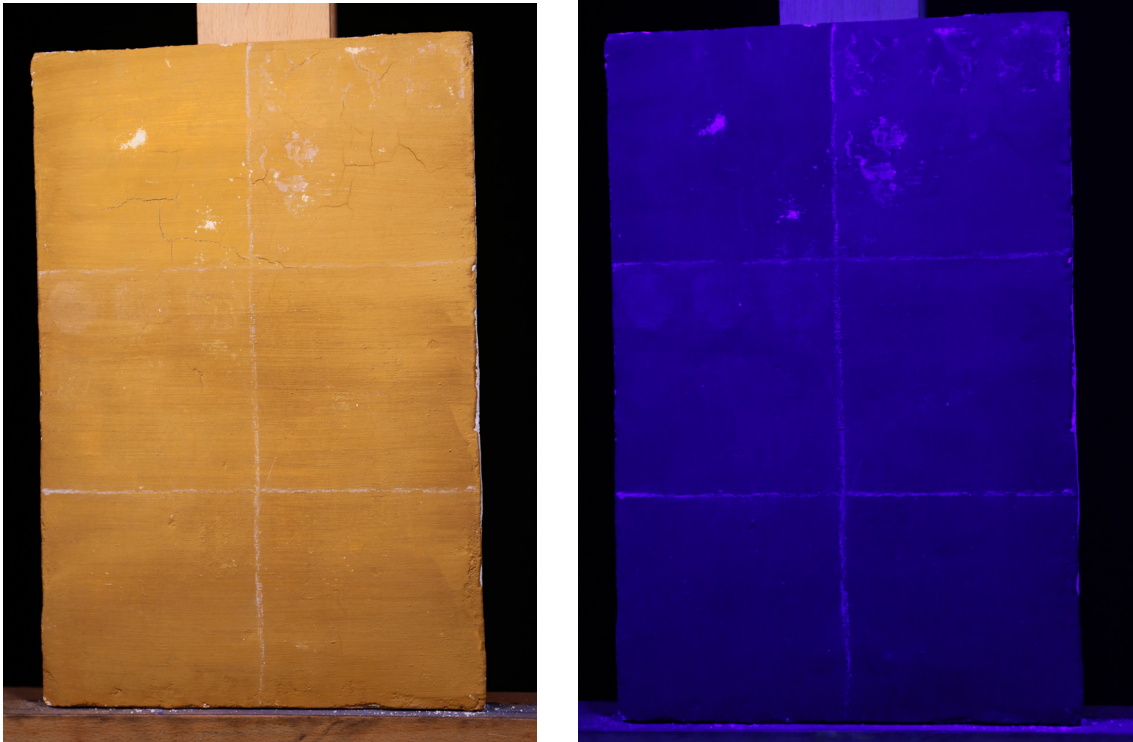



Figura 8: Fotografías de la probeta B2 con luz normal (izquierda), ultravioleta (derecha).

Probeta B3	
	<p>Características físicas: Color ocre. Capa de parafina al 10% en <i>white spirit</i>.</p>
<p>Figura 9: Fotografía de la probeta B3 después de aplicar la parafina y antes de realizar las pruebas de limpieza.</p>	

Probeta Sección	Producto limpieza	Tiempo	Resultados
B3.2	Empaco Solución micelar 1	30 min.	Elimina color aunque no tanto como B1.2
		1 h.	Elimina color.
		5 min.	Humecta más la superficie que B1.2. Se elimina algo de color.
		15 min.	Humecta mejor la superficie pero elimina color.

B3.3	Nevek® + 40% Solución micelar 1	30 min.	-
		1 h.	Elimina más color que B1.3 -1h.
		5 min.	Elimina algo de color
		2 min..	Elimina ligeramente algo de color
B3.3	Vanzan® NF-C + 40% Solución micelar 1	30 min.	Se elimina algo de color
		1 h.	Daña menos que B1.3 -1h, pero se elimina color
		5 min.	El gel se trabaja todo el rato con un pincel. Elimina algo de color.
		2 min..	Los hisopos aparecen ligeramente coloreados.
B3.4	Empaco Solución micelar 2	30 min.	No daña tanto la superficie como la solución micelar 1, pero se elimina bastante color.
		1 h.	Humecta mucho la superficie y la reblandece, resulta muy dañada por la acción mecánica del hisopo.
		5 min.	Los hisopos resultan ligeramente manchados de color.
		15 min.	Elimina color.
B3.5	Nevek® 40% Solución micelar 2	30 min.	Se altera la superficie, eliminándose gran cantidad de color.
		1 h.	Se altera la superficie, eliminándose gran cantidad de color. El paso del hisopo húmedo raya la superficie.
		5 min.	Es demasiado tiempo de contacto, daña la superficie.
		2 min..	Elimina algo de color.
B3.5	Vanzan® NF-C + 40% Solución micelar 2	30 min.	No se ha estado trabajando el gel, se ha dejado actuar durante los 30 minutos. Se ha secado, dificultando su retirada en seco. Humecta mucho. Es demasiado tiempo, se elimina mucho color y se daña la superficie.
		1 h.	No se ha estado trabajando el gel, se ha dejado actuar. Es demasiado tiempo de contacto, la superficie resulta muy dañada por la acción mecánica del hisopo al enjuagar. Se elimina mucho color.
		5 min.	El gel se mueve continuamente durante el tiempo escogido. Es demasiado tiempo de contacto, se elimina mucho color, la superficie resulta dañada, con arañazos del hisopo.
		2 min..	El gel se mueve continuamente durante el tiempo escogido. Elimina algo de color pero es el q menos daña.

Tabla 18: Recopilación de datos de los test de limpieza realizados.

Pro-beta	Datos colorimetría						Datos absorción		Datos brillómetro					
	L ₁	a ₁	b ₁	L ₂	a ₂	b ₂	Wa ₁	Wa ₂	65° ₁	85° ₁	65° ₂	85° ₂	65° ₃	85° ₃
B3.1	68.39	21.10	53.17	57,75	20,22	52,63	0,236	0,003	1,3	2,03	1,13	1,73	1,3	1,1
B3.2	66.91	19.00	51.14	57,95	20,40	53,67							1,1	0,6
B3.3	62.96	19.74	48.97	56,53	20,45	55,92							1,3	1,5
B3.4	66.41	19.94	51.09	56,27	18,91	46,42							1,4	1
B3.5	66.14	19.80	50.77	53,03	20,57	54,17							1,1	1
B3.6	65.58	19.59	50.23	60,79	17,48	41,72							1	0,7

Tabla 19: Recopilación de los datos colorimétricos, de absorción y del brillómetro del antes de la aplicación de las capas hidrofóbicas, del después de la aplicación de estas y por último después de los test de limpieza.

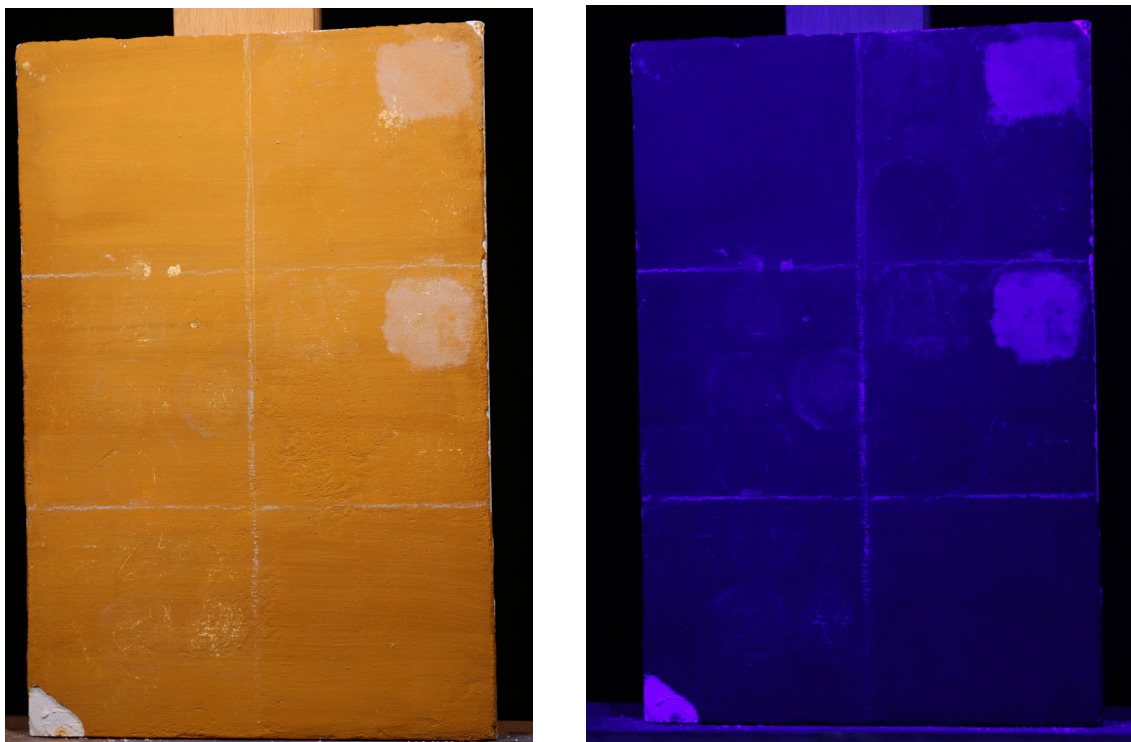


Figura 10: Fotografías de la probeta B3 con luz normal (izquierda), ultravioleta (derecha).

Probeta B4	
	<p>Características físicas: Color ocre. Capa de parafina al 10% en <i>white spirit</i>.</p>
<p>Figura 12: Fotografía de la probeta B4 después de aplicar la parafina y antes de realizar las pruebas de limpieza.</p>	

Probeta Sección	Producto limpieza	Tiempo	Resultados
B4.2	Empaco microemulsión Shellsol D40	30 min.	Elimina color
		1 h.	Demasiado tiempo de contacto, elimina bastante color.
		1h y 30 min.	Demasiado tiempo de contacto, elimina bastante color.
		2 h.	Demasiado tiempo de contacto, elimina color y se daña la superficie.

B4.3	Nevek® + 40% microemulsión Shellsol D40	30 min.	Elimina algo de color, pero más que B2.3
B4.3	Vanzan® NF- C 6% + 50% microemulsión Shellsol D40	2 min.	El gel se trabaja continuamente durante el tiempo de contacto. Al retirar el gel en seco y con hisopo húmedo es cuando se elimina algo de color.
		5 min.	Se elimina bastante color.
B4.6	Nevek® 40% microemulsión Shellsol D40	2 min.	Elimina color, humecta más que B2.6
		5 min.	Demasiado tiempo de contacto, daña la superficie y elimina color.

Tabla 20: Recopilación de datos de los test de limpieza realizados.

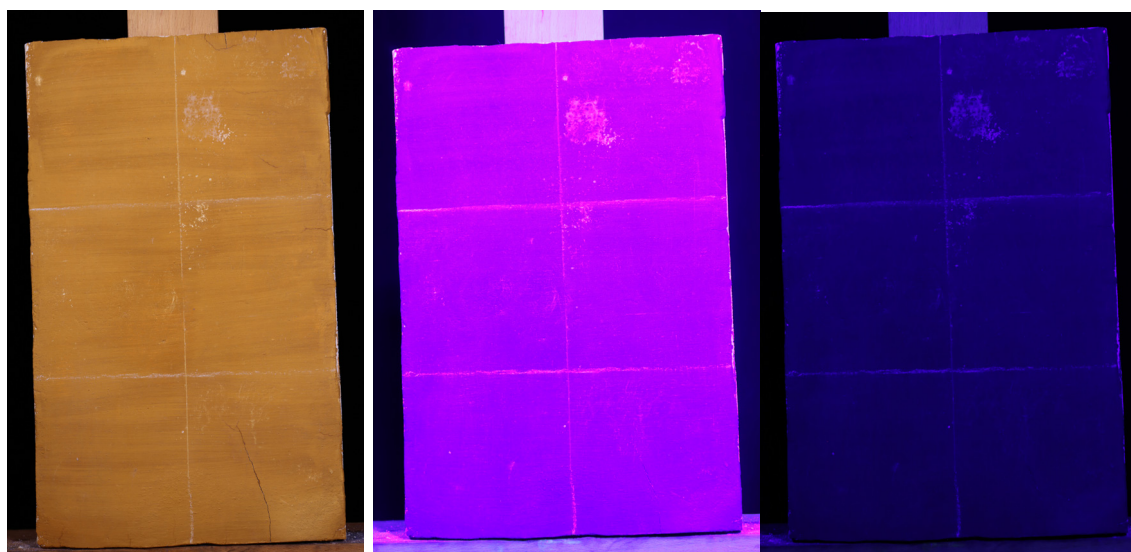



Figura 11: Fotografías de la probeta B4 con luz normal (izquierda), ultravioleta (centro y derecha).

Pro- beta	Datos colorimetría						Datos absor- ción		Datos brillómetro					
	L_1	a_1	b_1	L_2	a_2	b_2	Wa_1	Wa_2	65°_1	85°_1	65°_2	85°_2	65°_3	85°_3
B4.1	68,57	19,69	49,10	54,94	20,24	54,78	0,037	0,007	1,23	1,2	1,3	1,47	1,2	0,7
B4.2	66,03	19,98	50,02	55,17	20,16	52,71							1,3	0,6
B4.3	66,47	20,09	50,34	56,54	21,07	58,73							1,1	0,8
B4.4	66,09	20,50	50,57	56,19	20,85	55,74							1	0,7
B4.5	66,97	19,93	49,72	56,06	19,71	51,5							1,4	0,7
B4.6	65,00	20,19	48,34	55,35	19,65	51,5							0,9	0,5

Tabla 21: Recopilación de los datos colorimétricos, de absorción y del brillómetro del antes de la aplicación de las capas hidrofóbicas, del después de la aplicación de estas y por último, tras las pruebas de limpieza.

<p>Probeta D1</p> 		<p>Características físicas: Color ocre.</p>
		<p>Figura 12: Fotografía de la probeta D1 después de aplicar la parafina y antes de realizar las pruebas de limpieza.</p>

D1.2	Dodecano en estado libre	Se humecta el hisopo y se ejerce cierta acción mecánica sobre la superficie para intentar retirar la cera.		Resbala la superficie, parece que elimina algo de brillo.
	Ciclometicona D5 en estado libre			Resbala mucho la superficie, humecta mucho pero no parece que disuelva nada.
	Ligroina en estado libre			No hay tanta tensión superficial, se evapora mucho más rápido, se aprecia un ligero cambio en la superficie.
	Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30) en estado libre			En hisopo resulta manchado de pigmento, parece que elimina algo de brillo de la superficie
D1.3	Empaco Dodecano	Dodecano	30'	No parece que se retire cera, tarda mucho en evaporar.
			1 h	Humecta mucho la superficie, se expande más allá del empaco.
	Empaco Ciclometicona D5	Ciclometicona D5	30'	No parece que se retire cera, tarda mucho en evaporar.
			1 h	A simple vista no afecta a la superficie.
	Empaco Ligroina	Ligroina	30'	Parece que afecta al color
			1 h	Han quedado muchos restos de pulpa de celulosa por la irregularidad de la superficie.
	Empaco Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	30'	El hisopo se mancha de color, pero parece que elimina algo de cera. Hay variación en la apariencia
			1 h	Hay variación en la apariencia
D1.4	Solvent Gel Dodecano	Dodecano	4'	Tarda mucho en evaporar.
	Solvent Gel Ciclometicona D5	Ciclometicona D5		No ha gelificado porque la Ciclometicona D5 es demasiado apolar para los geles de Carbopol Ultrez 21.
	Solvent Gel Ligroina	Ligroina	4'	Parece que funciona eliminando la cera
	Solvent Gel Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	4'	Se elimina algo de color

D1.5	Velvesil Dodecano	Ciclometicona D5	4'	El gel se trabaja con pincel durante todo el tiempo establecido. Una vez retirado en seco con hisopo se enjuaga con la D5. Visualmente no parece que cambien la superficie.
	Velvesil Ciclometicona D5		4'	
	Velvesil Ligroina		4'	
	Velvesil Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)		4'	
D1.6	Nevek® Dodecano	Dodecano	4'	Parece que rompe de manera irregular la película de cera. Los hisopos tienen algo de color
	Nevek® Ciclometicona D5	Ciclometicona D5	4'	Humecta mucho la superficie, parece que se elimina algo de color.
	Nevek® Ligroina	Ligroina	4'	Es el que evapora más rápido al retirar el gel. El hisopo no resbala pero se elimina algo de color.
	Nevek® Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	4'	Humecta mucho la superficie, el hisopo aparece muy manchado de color.

Tabla 22: Recopilación de datos de los test de limpieza realizados.

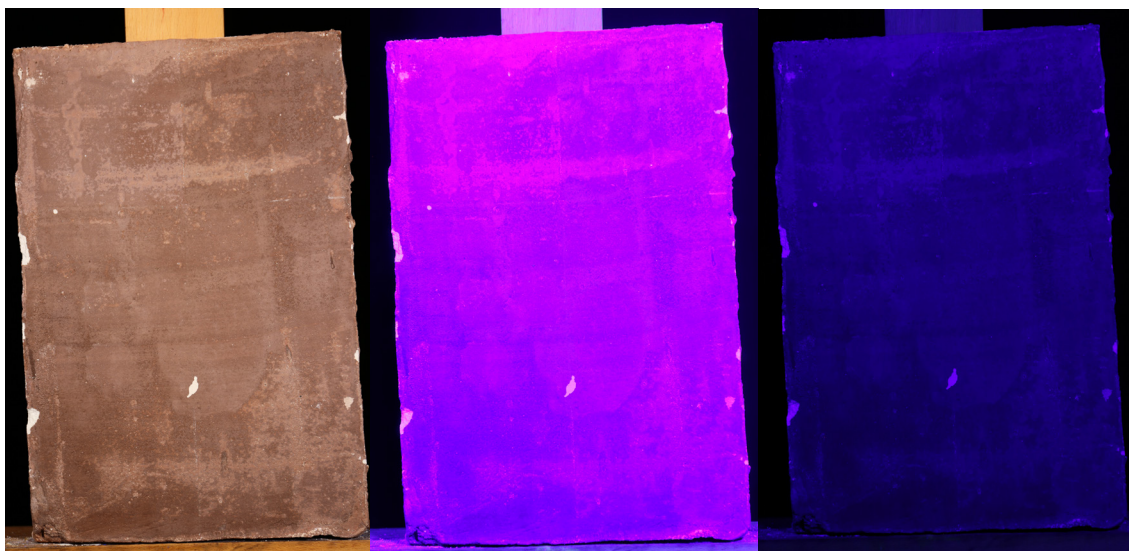



Figura 13: Fotografías de la probeta D1 con luz normal (izquierda), ultravioleta (centro y derecha).

<p>Probeta D2</p> 		<p>Características físicas: Color ocre. Capa de parafina al 10% en <i>white spirit</i>.</p>
		<p>Figura 14: Fotografía de la probeta D2 después de aplicar la parafina y antes de realizar las pruebas de limpieza.</p>

Probeta	Producto de limpieza	Tiempo	Resultados	
D2.2	Dodecano	Se humecta el hisopo y se ejerce cierta acción mecánica sobre la superficie para intentar retirar la parafina. No se produce ninguna variación visual en la superficie. Se elimina algo de color.		
	Ciclometicona D5			
	Ligroina			
	Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)			
D2.3	Empaco Dodecano	Dodecano	30'	Visualmente no se aprecia que ninguno altere la superficie.
		1 h		
	Empaco Ciclometicona D5	Ciclometicona D5	30'	
			1 h	
	Empaco Ligroina	Ligroina	30'	
			1 h	
	Empaco Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	30'	
			1 h	
D2.4	Solvent Gel Dodecano	Dodecano	4'	No se observa que afecte a la superficie.
	Solvent Gel Ciclometicona D5	Ciclometicona D5	No se forma el gel por la fuerte apolaridad del disolvente.	
	Solvent Gel Ligroina	Ligroina	4'	Parece que funciona eliminando la parafina, se genera un cerco de limpieza.
	Solvent Gel Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	4'	Se elimina algo de color.
D2.5	Velvelil Dodecano	Ciclometicona D5	4'	No se observa que afecte a la superficie. La ciclometicona D5 tarda mucho en evaporar.
	Velvelil Ciclometicona D5	Ciclometicona D5	4'	
	Velvelil Ligroina	Ciclometicona D5	4'	
	Velvelil Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	Ciclometicona D5	4'	Se elimina mucho color. La ciclometicona D5 tarda mucho en evaporar.

Probeta	Producto de limpieza		Tiempo	Resultados
D2.6	Nevek® Dodecano	Dodecano	4'	Parece que elimina la parafina de manera irregular, se ha formado un cerco.
	Nevek® Ciclometicona D5	Ciclometicona D5	4'	Humecta mucho la superficie, tarda mucho en evaporar. Se elimina color.
	Nevek® Ligroina	Ligroina	4'	Parece que funciona retirando la parafina o ha pasmado la superficie, se ha generado un cerco.
	Nevek® Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	Ligroina/ Alcohol bencílico (70:30)	4'	Parece que funciona retirando la parafina aunque de manera irregular, se ha generado un cerco.

Tabla 23: Recopilación de datos de los test de limpieza realizados.

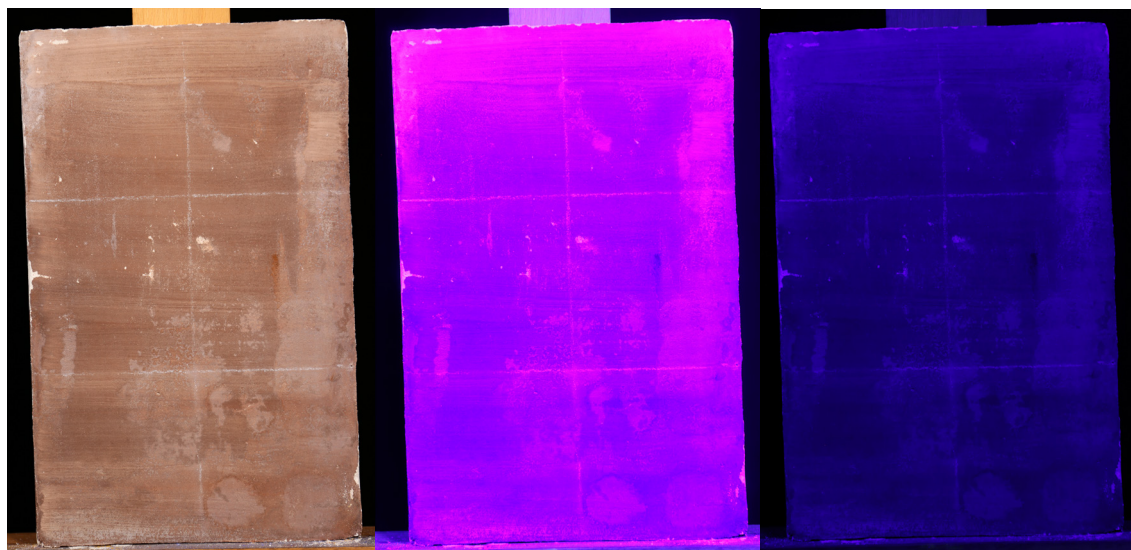


Figura 15: Fotografías de la probeta D2 con luz normal (izquierda), ultravioleta (centro y derecha).

Probeta	Datos colorimetría						Datos absorción		Datos brillómetro					
	L_1	a_1	b_1	L_2	a_2	b_2	Wa_1	Wa_2	65°_1	85°_1	65°_2	85°_2	65°_3	85°_3
D2.1	58.19	11.42	10.40	43,82	9,85	9,35	0,027	0,052	0,8	1,1	0,77	1,23	0,8	0,6
D2.2	52.42	11.38	10.02	38,07	11,02	11,2							0,8	0,5
D2.3	48.94	10.87	8.77	37,81	10,25	9,44							1	0,8
D2.4	53.86	11.52	10.68	43,57	10,81	11,25							0,7	0,9
D2.5	48.47	11.22	10.13	42,70	10,31	10,58							0,9	1
D2.6	50.51	10.37	8.73	45,44	9,98	8,85							0,7	0,5

Tabla 24: Recopilación de los datos colorimétricos, de absorción y del brillómetro del antes de la aplicación de las capas hidrofóbicas, del después de la aplicación de estas y por último después de los test de limpieza.

Anexo 12.

Mediciones realizadas a la primera generación de probetas porosas después de las pruebas de limpieza.

Medición después de las pruebas de limpieza												
Cua- drante	Primero		Segundo		Tercero		Cuarto		Quinto		Sexto	
Mues- tra	60°	85°	60°	85°	60°	85°	60°	85°	60°	85°	60°	85°
A1	2,5	1	2,5	2,3	3,3	1,3	3,8	2,5	6,6	8,6	5	4,2
A2	3,9	3	3,3	1,5	4,9	2,2	4,5	3,7	4,1	1,4	2,7	1,8
B1	1,1	0,7	1,2	0,5	2	1,4	1,1	0,7	1,4	1,5	1,2	0,8
B2	1,3	0,9	1,9	1,2	3,1	2,7	1,1	0,9	1,1	0,7	2,5	1,8
B3	1,3	1,1	1,1	0,6	1,3	1,5	1,4	1	1,1	1	1	0,7
B4	1,2	0,7	1,3	0,6	1,1	0,8	1	0,7	1,4	0,7	0,9	0,5
C1	1,5	0,5	1,6	0,5	1,4	0,4	1,5	0,7	1,1	0,2	1,6	0,9
D1	0,7	0,6	0,9	0,4	0,8	0,7	1,4	1,2	1,1	0,5	0,8	0,9
D2	0,8	0,6	0,8	0,5	1	0,8	0,7	0,9	0,9	1	0,7	0,5
D3	0,8	0,7	1,2	1	1	0,8	1,5	1,1	2,4	1,5	1,1	0,7
D4	0,8	0,5	0,8	0,3	1,9	1	0,8	0,5	1	0,7	0,8	0,5
D5	0,8	0,4	0,8	0,7	0,8	0,5	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7

Tabla 25: Medición del brillo de los diferentes cuadrantes después de las pruebas de limpieza.

Muestra	Medición				Medición después de las pruebas de limpieza											
	Referencia		Protectivo		Primero		Segundo		Tercero		Cuarto		Quinto		Sexto	
	60°	85°	60°	85°	60°	85°	60°	85°	60°	85°	60°	85°	60°	85°	60°	85°
D1 Cera	0.6	0.57	0.9	0.9	0.7	0.6	0.9	0.4	0.8	0.7	1.4	1.2	1.1	0.5	0.8	0.9
D2 Parafina	0.8	1.17	0.77	1.23	0.8	0.6	0.8	0.5	1	0.8	0.7	0.9	0.9	1	0.7	0.5
D3 Cera	0.7	1.01	0.8	0.9	0.8	0.7	1.2	1	1	0.8	1.5	1.1	2.4	1.5	1.1	0.7
D3 Parafina	0.7	1.01	0.87	0.63	0.8	0.7	1.2	1	1	0.8	1.5	1.1	2.4	1.5	1.1	0.7
D4 Cera	0.8	0.5	1.23	0.87	0.8	0.5	0.8	0.3	1.9	1	0.8	0.5	1	0.7	0.8	0.5
D4 Parafina	0.8	0.5	0.8	0.57	0.8	0.5	0.8	0.3	1.9	1	0.8	0.5	1	0.7	0.8	0.5
D5 Parafina	0.8	0.53	0.8	0.9	0.8	0.4	0.8	0.7	0.8	0.5	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7
A1 Cera	2.67	5.6	3.7	4.47	2.5	1	2.5	2.3	3.3	1.3	3.8	2.5	6.6	8.6	5	4.2
A1 Parafina	2.67	5.6	4.4	8.37	2.5	1	2.5	2.3	3.3	1.3	3.8	2.5	6.6	8.6	5	4.2
A2 Cera	3.57	4.6	4.7	6.3	3.9	3	3.3	1.5	4.9	2.2	4.5	3.7	4.1	1.4	2.7	1.8
A2 Parafina	3.57	4.6	4.7	12.6	3.9	3	3.3	1.5	4.9	2.2	4.5	3.7	4.1	1.4	2.7	1.8
B1 Cera	0.93	1.57	1.4	1.23	1.1	0.7	1.2	0.5	2	1.4	1.1	0.7	1.4	1.5	1.2	0.8
B2 Cera	1.2	2.47	1.3	1.57	1.3	0.9	1.9	1.2	3.1	2.7	1.1	0.9	1.1	0.7	2.5	1.8
B3 Parafina	1.3	2.03	1.13	1.73	1.3	1.1	1.1	0.6	1.3	1.5	1.4	1	1.1	1	1	0.7
B4 Parafina	1.23	1.2	1.3	1.47	1.2	0.7	1.3	0.6	1.1	0.8	1	0.7	1.4	0.7	0.9	0.5
C1 Cera	1.47	1.5	1.5	1.4	1.5	0.5	1.6	0.5	1.4	0.4	1.5	0.7	1.1	0.2	1.6	0.9
C1 Parafina	1.47	1.5	1.67	1.63	1.5	0.5	1.6	0.5	1.4	0.4	1.5	0.7	1.1	0.2	1.6	0.9

Tabla 26: Comparativa de las mediciones del brillo después de las pruebas de limpieza. En color azul verdoso valores iniciales de brillo. En color ocre valores que superan drásticamente los datos de brillo anteriores a la limpieza.

Mediciones con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza de las probetas A, B, C y D.											
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)	
A1 1º Cuadrante	92,7	0	0,583333333	0,005773503	4,776666667	0,011547005	4,81	0,01	83,04	0,07	
A1 2º Cuadrante	91,42	0	0,393333333	0,005773503	4,99	0,01	5,003333333	0,005773503	85,48333333	0,086216781	
A1 3º Cuadrante	91,57666667	0,040414519	0,316666667	0,005773503	5,803333333	0,015275252	5,813333333	0,015275252	86,88333333	0,051316014	
A1 4º Cuadrante	90,98	0	0,553333333	0,005773503	5,403333333	0,005773503	5,43	0	84,17666667	0,066583281	
A1 5º Cuadrante	92,07333333	0,32624122	0,506666667	0,005773503	5,516666667	0,023094011	5,54	0,017320508	84,75	0,045825757	
A1 6º Cuadrante	92,48666667	0,02081666	0,363333333	0,02081666	4,77	0,02	4,78	0,02	85,61666667	0,292631737	
A2 1º Cuadrante	92,89333333	0,005773503	0,613333333	0,005773503	4,436666667	0,005773503	4,48	0	82,14333333	0,056862407	
A2 2º Cuadrante	92,29	0,01	0,78	0,01	4,796666667	0,005773503	4,856666667	0,005773503	80,73333333	0,105987421	
A2 3º Cuadrante	91,57	0,02	0,686666667	0,011547005	5,153333333	0,011547005	5,2	0,017320508	82,40333333	0,119303534	
A2 4º Cuadrante	90,81	0,01	0,61	0,01	6,413333333	0,005773503	6,443333333	0,005773503	84,54333333	0,085049005	
A2 5º Cuadrante	92,26	0,01	0,773333333	0,015275252	5,206666667	0,02081666	5,263333333	0,015275252	81,58	0,209523268	
A2 6º Cuadrante	57,15666667	0,005773503	17,76666667	0,011547005	47,56	0,017320508	50,76666667	0,015275252	69,51666667	0,005773503	
B1 1º Cuadrante	53,76666667	0,011547005	19,26666667	0,02081666	49,02	0,051961524	52,67	0,043588989	68,54333333	0,030550505	
B1 2º Cuadrante	55,36	0,017320508	19,06	0,01	49,51333333	0,011547005	53,06	0,01	68,94666667	0,011547005	
B1 3º Cuadrante	54,39333333	0,18036999	19,82333333	0,011547005	52,12333333	0,065064071	55,76666667	0,055075705	69,18	0,036055513	
B1 4º Cuadrante	58,61	0,01	18,72666667	0,015275252	48,67333333	0,025166115	52,15333333	0,015275252	68,95666667	0,02081666	
B1 5º Cuadrante	57,44	0,017320508	19,20333333	0,023094011	50,82333333	0,005773503	54,33	0,01	69,3	0,017320508	
B1 6º Cuadrante	62,02	0	14,78333333	0,005773503	29,72666667	0,005773503	33,19666667	0,005773503	63,56333333	0,011547005	
B1 2º Cuadrante 1 prueba limpieza	61,51666667	0,005773503	14,89666667	0,015275252	30,50333333	0,015275252	33,95	0,01	63,97	0,034641016	
B1 2º Cuadrante 2 prueba limpieza	55,65666667	0,011547005	18,71666667	0,011547005	46,24333333	0,055075705	49,88666667	0,058594653	67,97	0,02	
B1 2º Cuadrante 3 prueba limpieza	57,15	0	17,87	0,017320508	38,29	0,017320508	42,25333333	0,015275252	64,98	0,026457513	
B1 2º Cuadrante 4 prueba limpieza	56,73333333	0,005773503	17,96333333	0,015275252	39,73666667	0,011547005	43,61	0,01	65,67	0,017320508	
B1 3º Cuadrante 1º prueba limpieza	51,53333333	0,015275252	19,09666667	0,005773503	48,97333333	0,005773503	52,56666667	0,005773503	68,69666667	0,005773503	
B1 3º Cuadrante 2º prueba limpieza	54,94	0,01	19,37333333	0,011547005	49,68	0,02	53,32333333	0,015275252	68,69666667	0,015275252	
B1 3º Cuadrante 3º prueba limpieza	53,62666667	0,015275252	19,35666667	0,032145503	50,27333333	0,04163332	53,87666667	0,05033223	68,94333333	0,025166115	
B1 3º Cuadrante 4º prueba limpieza	51,99666667	0,015275252	18,69333333	0,011547005	48,49666667	0,005773503	51,97333333	0,005773503	68,92	0,01	
B1 3º Cuadrante 5º prueba limpieza	55,00333333	0,005773503	19,27	0	49,43666667	0,023094011	53,05666667	0,023094011	68,70333333	0,011547005	
B1 3º Cuadrante 6º prueba limpieza	58,77666667	0,015275252	16,87	0,01	44,95666667	0,023094011	48,02	0,017320508	69,43	0,017320508	
B1 4º Cuadrante 1 prueba limpieza	59,79666667	0,015275252	14,79333333	0,011547005	27,04666667	0,005773503	30,82666667	0,005773503	61,32333333	0,023094011	

Mediciones con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza de las probetas A, B, C y D.										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
A1 1º Cuadrante	92,7	0	0,583333333	0,005773503	4,776666667	0,011547005	4,81	0,01	83,04	0,07
B1 4º Cuadrante 2 prueba limpieza	54,71333333	0,005773503	19,51666667	0,011547005	49,54	0,01	53,24666667	0,005773503	68,49666667	0,015275252
B1 4º Cuadrante 3 prueba limpieza	60,54666667	0,005773503	15,25	0,01	30,40333333	0,005773503	34,01	0,01	63,36	0,01
B1 4º Cuadrante 4 prueba limpieza	58,36333333	0,011547005	20,46666667	0,005773503	55,75	0,05	59,38666667	0,040414519	69,84	0,02
B1 5º Cuadrante 1ª prueba limpieza	55,21	0,01	19,21333333	0,005773503	47,97	0,02	51,68	0,02	68,17666667	0,011547005
B1 5º Cuadrante 2ª prueba limpieza	54,78333333	0,005773503	19,39666667	0,005773503	48,65333333	0,023094011	52,38	0,017320508	68,26333333	0,015275252
B1 5º Cuadrante 3ª prueba limpieza	55,19333333	0,015275252	19,23333333	0,011547005	48,52333333	0,015275252	52,19666667	0,005773503	68,37666667	0,02081666
B1 5º Cuadrante 4ª prueba limpieza	57,73333333	0,005773503	19,95333333	0,02081666	50,92	0,02	54,69333333	0,011547005	68,6	0,026457513
B1 5º Cuadrante 5ª prueba limpieza	57,77666667	0,092915732	18,77333333	0,015275252	49,37	0,017320508	52,81666667	0,015275252	69,18333333	0,015275252
B1 5º Cuadrante 6ª prueba limpieza	58,60333333	0,005773503	18,17666667	0,005773503	48,97	0,026457513	52,23666667	0,028867513	69,63333333	0,005773503
B2 1º Cuadrante	57,37333333	0,023094011	21,66	0	57,93666667	0,015275252	61,85333333	0,02081666	69,50333333	0,011547005
B2 2º Cuadrante	57,02	0	19,61666667	0,005773503	51,84	0	55,43	0	69,27333333	0,005773503
B2 3º Cuadrante	55,96666667	0,005773503	20,07	0,01	52,34	0,017320508	56,05666667	0,015275252	69,02	0,017320508
B2 4º Cuadrante	54,78333333	0,011547005	20,08333333	0,015275252	53,92666667	0,005773503	57,54333333	0,005773503	69,57666667	0,015275252
B2 5º Cuadrante	53,62666667	0,005773503	20,25666667	0,005773503	53,73666667	0,030550505	57,42666667	0,030550505	69,34666667	0,011547005
B2 6º Cuadrante	54,92	0,043588989	20,22	0,02	52,67333333	0,040414519	56,42	0,03	69	0,034641016
B3 1º Cuadrante	57,75333333	0,04163332	20,22333333	0,011547005	52,63	0,01	56,38	0,01	68,98	0,01
B3 2º Cuadrante	57,95333333	0,005773503	20,40333333	0,005773503	53,67333333	0,030550505	57,42	0,03	69,18666667	0,005773503
B3 3º Cuadrante	56,53	0,01	20,44666667	0,025166115	55,91666667	0,02081666	59,54	0,017320508	69,91333333	0,015275252
B3 4º Cuadrante	56,26666667	0,005773503	18,90666667	0,025166115	46,41666667	0,040414519	50,12	0,03	67,83666667	0,037859389
B3 5º Cuadrante	53,03	0,036055513	20,57333333	0,005773503	54,17333333	0,037859389	57,95	0,034641016	69,20333333	0,015275252
B3 6º Cuadrante	60,79	0	17,47666667	0,02081666	41,71666667	0,005773503	45,22666667	0,005773503	67,27	0,026457513
B3 2º Cuadrante 1 prueba limpieza	65,78666667	0,011547005	12,52666667	0,005773503	22,48666667	0,02081666	25,74	0,01	60,88	0,036055513
B3 2º Cuadrante 2 prueba limpieza	57,59666667	0,011547005	20,48333333	0,02081666	56,89333333	0,025166115	60,47	0,026457513	70,20333333	0,015275252
B3 2º Cuadrante 3 prueba limpieza	57,55666667	0,005773503	19,62333333	0,011547005	51,16333333	0,015275252	54,79333333	0,015275252	69,02	0,01
B3 2º Cuadrante 4 prueba limpieza	59,07	0,07	17,27666667	0,015275252	39,66	0,026457513	43,26	0,026457513	66,46333333	0,011547005
B3 4º Cuadrante 1 prueba limpieza	67,18666667	0,011547005	11,78333333	0,005773503	21,37666667	0,051316014	24,40666667	0,04163332	61,14	0,072111026

Mediciones con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza de las probetas A, B, C y D.										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
A1 1° Cuadrante	92,7	0	0,583333333	0,005773503	4,776666667	0,011547005	4,81	0,01	83,04	0,07
B3 4° Cuadrante 2 prueba limpieza	56,61	0,01	20,63	0,01	56,14333333	0,061101009	59,81333333	0,051316014	69,82666667	0,028867513
B3 4° Cuadrante 3 prueba limpieza	57,74666667	0,005773503	20,01333333	0,015275252	52,7	0,017320508	56,37333333	0,015275252	69,20666667	0,015275252
B4 1° Cuadrante	54,94	0,01	20,23666667	0,015275252	54,78333333	0,011547005	58,40333333	0,02081666	69,72666667	0,011547005
B4 2° Cuadrante	55,16666667	0,005773503	20,15666667	0,005773503	52,70666667	0,005773503	56,43	0,01	69,07333333	0,005773503
B4 3° Cuadrante	56,54333333	0,005773503	21,07333333	0,005773503	58,73	0,03	62,39333333	0,025166115	70,26	0,017320508
B4 4° Cuadrante	56,19	0,017320508	20,84666667	0,02081666	55,74	0,055677644	59,51	0,045825757	69,49666667	0,04163332
B4 5° Cuadrante	56,06333333	0,176729549	19,71	0,01	51,49666667	0,170391706	55,13666667	0,161658075	69,06	0,07
B4 6° Cuadrante	55,35333333	0,011547005	19,65333333	0,030550505	51,50333333	0,011547005	55,12333333	0,015275252	69,11333333	0,032145503
C1 1° Cuadrante	59,14666667	0,005773503	19,69333333	0,02081666	55,23333333	0,02081666	58,63666667	0,02081666	70,37333333	0,023094011
C1 2° Cuadrante	58,16333333	0,005773503	20,17	0	55,70333333	0,030550505	59,24	0,026457513	70,09333333	0,005773503
C1 3° Cuadrante	55,27666667	0,005773503	18,97333333	0,005773503	48,27333333	0,030550505	51,86666667	0,025166115	68,54	0,01
C1 4° Cuadrante	56,46333333	0,005773503	19,61	0,017320508	51,61	0,026457513	55,21	0,017320508	69,19333333	0,025166115
C1 5° Cuadrante	58,61333333	0,02081666	18,54666667	0,015275252	49,78	0,017320508	53,12333333	0,015275252	69,56666667	0,011547005
C1 6° Cuadrante	52,23666667	0,005773503	18,51333333	0,005773503	51,25333333	0,015275252	54,49666667	0,011547005	70,14	0,01
D1 1° Cuadrante	41,53666667	0,011547005	9,466666667	0,005773503	7,75	0	12,23666667	0,005773503	39,31666667	0,02081666
D1 2° Cuadrante	35,36	0,01	10,47333333	0,005773503	10,96333333	0,011547005	15,16	0	46,31	0,034641016
D1 3° Cuadrante	40,43	0	9,623333333	0,005773503	8,573333333	0,005773503	12,88333333	0,005773503	41,70666667	0,035118846
D1 4° Cuadrante	38,31333333	0,005773503	9,87	0,017320508	9,543333333	0,005773503	13,73	0,01	44,03666667	0,061101009
D1 5° Cuadrante	39,49333333	0,028867513	10,96666667	0,011547005	12,04333333	0,015275252	16,29	0	47,67666667	0,055075705
D1 6° Cuadrante	44,83666667	0,005773503	9,506666667	0,005773503	9,07	0	13,14	0,01	43,64333333	0,015275252
D2 1° Cuadrante	43,82	0,026457513	9,853333333	0,015275252	9,353333333	0,015275252	13,58666667	0,005773503	43,51	0,07
D2 2° Cuadrante	38,07	0	11,01666667	0,011547005	11,2	0,01	15,71	0	45,46333333	0,040414519
D2 3° Cuadrante	37,80666667	0,015275252	10,25	0,01	9,436666667	0,005773503	13,93	0	42,64666667	0,032145503
D2 4° Cuadrante	43,57333333	0,005773503	10,81333333	0,011547005	11,25333333	0,005773503	15,6	0	46,13666667	0,037859389
D2 5° Cuadrante	42,70333333	0,005773503	10,31	0,01	10,57666667	0,005773503	14,77	0	45,74	0,052915026
D2 6° Cuadrante	45,44	0	9,98	0	8,85	0,01	13,34	0,01	41,56666667	0,032145503
D2 6° Cuadrante 1° prueba limpieza	45,72333333	0,011547005	10,84	0,01	10,56	0,01	15,13333333	0,005773503	44,25666667	0,051316014
D2 6° Cuadrante 2° prueba limpieza	43,60333333	0,005773503	10,76666667	0,011547005	9,58	0	14,41333333	0,005773503	41,66	0,026457513
D2 6° Cuadrante 3° prueba limpieza	51,05666667	0,005773503	9,013333333	0,005773503	6,76	0	11,26666667	0,005773503	36,86333333	0,025166115
D2 6° Cuadrante 4° prueba limpieza	48,14666667	0,005773503	9,856666667	0,005773503	7,53	0,01	12,4	0,01	37,36666667	0,032145503
D3 1° Cuadrante	43,48666667	0,005773503	9,836666667	0,005773503	6,85	0,01	11,98666667	0,005773503	34,85	0,04

Mediciones con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza de las probetas A, B, C y D.										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
A1 1° Cuadrante	92,7	0	0,583333333	0,005773503	4,776666667	0,011547005	4,81	0,01	83,04	0,07
D3 2° Cuadrante	44,15	0	9,75	0	8,356666667	0,011547005	12,84333333	0,005773503	40,61666667	0,037859389
D3 3° Cuadrante	36,80333333	0,02081666	9,396666667	0,005773503	8,28	0	12,52333333	0,005773503	41,38666667	0,015275252
D3 4° Cuadrante	38,44666667	0,005773503	9,726666667	0,005773503	8,996666667	0,005773503	13,24666667	0,005773503	42,76333333	0,025166115
D3 5° Cuadrante	34,92666667	0,023094011	10,68	0	10,28333333	0,005773503	14,82333333	0,005773503	43,90666667	0,005773503
D3 6° Cuadrante	48,01666667	0,011547005	6,053333333	0,005773503	4,25	0	7,396666667	0,005773503	35,06	0,01
D3 4° Cuadrante 1 prueba limpieza	37,12		10,53		10,51		14,88		44,93	
D3 4° Cuadrante 2 prueba limpieza	36,2		9,85		9,06		13,38		42,6	
D3 4° Cuadrante 3 prueba limpieza	44,62		9,46		8,7		12,85		42,59	
D3 4° Cuadrante 4 prueba limpieza	38,41		10,04		9,23		13,64		42,6	
D3 4° Cuadrante 5 prueba limpieza	39,08		9,56		8,96		13,1		43,12	
D3 4° Cuadrante 7 prueba limpieza	34,96		9,92		9,66		13,85		44,24	
D3 4° Cuadrante 6 prueba limpieza	46,41		9,44		8,83		12,93		43,08	
D3 4° Cuadrante 8 prueba limpieza	39,06		8,21		6,06		10,21		36,43	
D3 6° Cuadrante 1 prueba limpieza	38,02		9,2		8,99		12,86		44,35	
D4 1° Cuadrante	45,36	0,034641016	8,666666667	0,005773503	6,803333333	0,015275252	11,01666667	0,011547005	38,13	0,051961524
D4 2° Cuadrante	48,86333333	0,011547005	8,996666667	0,011547005	8,57	0	12,42666667	0,011547005	43,60333333	0,030550505
D4 3° Cuadrante	45,73	0	9,593333333	0,011547005	9,01	0,01	13,16	0	43,20333333	0,061101009
D4 4° Cuadrante	46,64333333	1,076769861	9,123333333	0,005773503	7,57	0,251197134	11,85666667	0,167431578	39,66666667	0,89511638
D4 5° Cuadrante	47,41333333	0,280059517	6,943333333	0,202319879	6,49	0,199248588	9,506666667	0,282901632	43,09	0,08881944
D4 6° Cuadrante	55,16333333	0,141891978	6,486666667	0,025166115	5,916666667	0,032145503	8,78	0,036055513	42,36666667	0,065064071
D5 1° Cuadrante	45,4	0,01	9,106666667	0,015275252	8,15	0,017320508	12,22	0	41,84	0,098488578
D5 2° Cuadrante	39,94	0,01	10,34	0,01	10,54333333	0,015275252	14,76666667	0,005773503	45,54666667	0,066583281
D5 3° Cuadrante	44,78333333	0,015275252	9,496666667	0,005773503	8,603333333	0,011547005	12,81333333	0,005773503	42,16666667	0,040414519
D5 4° Cuadrante	39,23	0	10,93333333	0,005773503	10,7	0,01	15,29666667	0,005773503	44,38666667	0,045092498
D5 5° Cuadrante	37,66333333	0,070945989	11,94	0,01	11,43333333	0,005773503	16,53	0,01	43,76666667	0,005773503
D5 6° Cuadrante	41,68333333	0,005773503	9,776666667	0,005773503	8,343333333	0,005773503	12,85666667	0,005773503	40,47666667	0,040414519

Tabla 27: Mediciones colorimétricas realizadas con el espectrofotómetro MINOLTA MOD. CM-2600D

Para analizar los datos se ha obtenido el incremento ΔE_{ab}^* de las probetas A, B, C y D, cuyos resultados se recoge en la siguiente tabla.

Probeta	L1-L2	a1-a2	b1-b2	ΔE_{ab}^*
A1.1	1,22	-0,123333333	-0,596666667	1,36
A1.2	2,88	0,156666667	-0,82	3
A1.3	2,503333333	0,123333333	-2,263333333	3,38
A1.4	2,02	0,086666667	-0,503333333	2,08
A1.5	0,596666667	-0,046666667	-0,326666667	0,68
A1.6	0,183333333	0,256666667	0,22	0,38
A2.1	1,016666667	0,206666667	0,383333333	1,11
A2.2	2,07	-0,05	0,023333333	2,07
A2.3	2,06	0,213333333	-0,513333333	2,13
A2.4	2,52	0,26	-1,603333333	3
A2.5	2,32	-0,043333333	-0,826666667	2,46
A2.6	35,303333333	-16,806666667	-42,41	57,69
B1.1	8,133333333	-0,606666667	-1,23	8,25
B1.2	3,68	-0,39	-3,403333333	5,03
B1.3	5,576666667	-1,233333333	-5,863333333	8,19
B1.4	2,52	-0,366666667	-2,933333333	3,88
B1.5	-0,12	-0,303333333	-6,193333333	6,20
B1.6	-4,15	4,096666667	15,223333333	16,30
B2.1	5,856666667	-1,48	-7,386666667	9,54
B2.2	5,77	0,173333333	-2,15	6,16
B2.3	5,553333333	-1,3	-5,02	7,6
B2.4	7,006666667	-1,893333333	-8,446666667	11,14
B2.5	8,103333333	-2,166666667	-8,246666667	11,76
B2.6	7,44	-1,84	-6,373333333	9,97
B3.1	10,636666667	0,876666667	0,54	10,69
B3.2	8,956666667	-1,403333333	-2,533333333	9,41
B3.3	6,43	-0,706666667	-6,946666667	9,49
B3.4	10,143333333	1,033333333	4,673333333	11,22
B3.5	13,11	-0,773333333	-3,403333333	13,57
B3.6	4,79	2,113333333	8,513333333	9,99
B4.1	13,63	-0,546666667	-5,683333333	14,78
B4.2	10,863333333	-0,176666667	-2,686666667	11,19
B4.3	9,926666667	-0,983333333	-8,39	13,03
B4.4	9,9	-0,346666667	-5,17	11,17
B4.5	10,906666667	0,22	-1,776666667	11,05
B4.6	9,646666667	0,536666667	-3,163333333	10,16
C1.1	8,803333333	-0,253333333	-4,513333333	9,9
C1.2	9,836666667	-0,39	-4,543333333	10,84
C1.3	11,573333333	1,156666667	2,746666667	11,95
C1.4	12,086666667	-0,11	0,03	12,09
C1.5	7,936666667	1,083333333	0,02	8,01
C1.6	14,373333333	1,246666667	-1,283333333	14,48
D1.1	13,713333333	0,363333333	-0,01	13,72
D1.2	13,7	-0,753333333	-3,473333333	14,15
D1.3	8,33	0,416666667	-0,663333333	8,37
D1.4	7,746666667	-0,44	-1,363333333	7,88
D1.5	6,316666667	-0,206666667	-1,843333333	6,58

Probeta	L1-L2	a1-a2	b1-b2	ΔE_{ab}^*
D1.6	1,78333333	0,603333333	0,05	1,88
D2.1	14,37	1,566666667	1,046666667	14,49
D2.2	14,35	0,363333333	-1,18	14,40
D2.3	11,13333333	0,62	-0,666666667	11,17
D2.4	10,28666667	0,706666667	-0,573333333	10,33
D2.5	5,766666667	0,91	-0,446666667	5,86
D2.6	5,07	0,39	-0,12	5,09
D3.1	11,68333333	-2,256666667	-1,3	11,97
D3.2	2,72	-0,45	-2,476666667	3,71
D3.3	13,56666667	-0,846666667	-3,64	14,07
D3.4	10,87333333	-0,136666667	-0,796666667	10,90
D3.5	8,533333333	-1,37	-1,763333333	8,82
D3.6	-2,216666667	4,586666667	4,62	6,88
D4.1	4,73	-0,346666667	-0,933333333	4,83
D4.2	1,726666667	0,793333333	0,01	1,90
D4.3	2,9	-0,743333333	-3,09	4,30
D4.4	6,596666667	-0,093333333	0,42	6,61
D4.5	6,466666667	2,026666667	1,37	6,91
D4.6	-3,823333333	2,273333333	0,893333333	4,54
D5.1	4,83	0,543333333	0,28	4,877
D5.2	10,34	-2,67	-4,583333333	11,62
D5.3	7,076666667	-0,266666667	-0,493333333	7,1
D5.4	11,59	-1,663333333	-2,73	12,02
D5.5	6,416666667	-1,73	-1,373333333	6,79
D5.6	6,526666667	-1,466666667	-1,313333333	6,82

Tabla 28: Obtención del ΔE_{ab}^* a partir de los datos colorimétricos del antes y el después de los test de limpieza. Resaltado con fondo gris las que superan un valor ΔE_{ab}^* de 5.

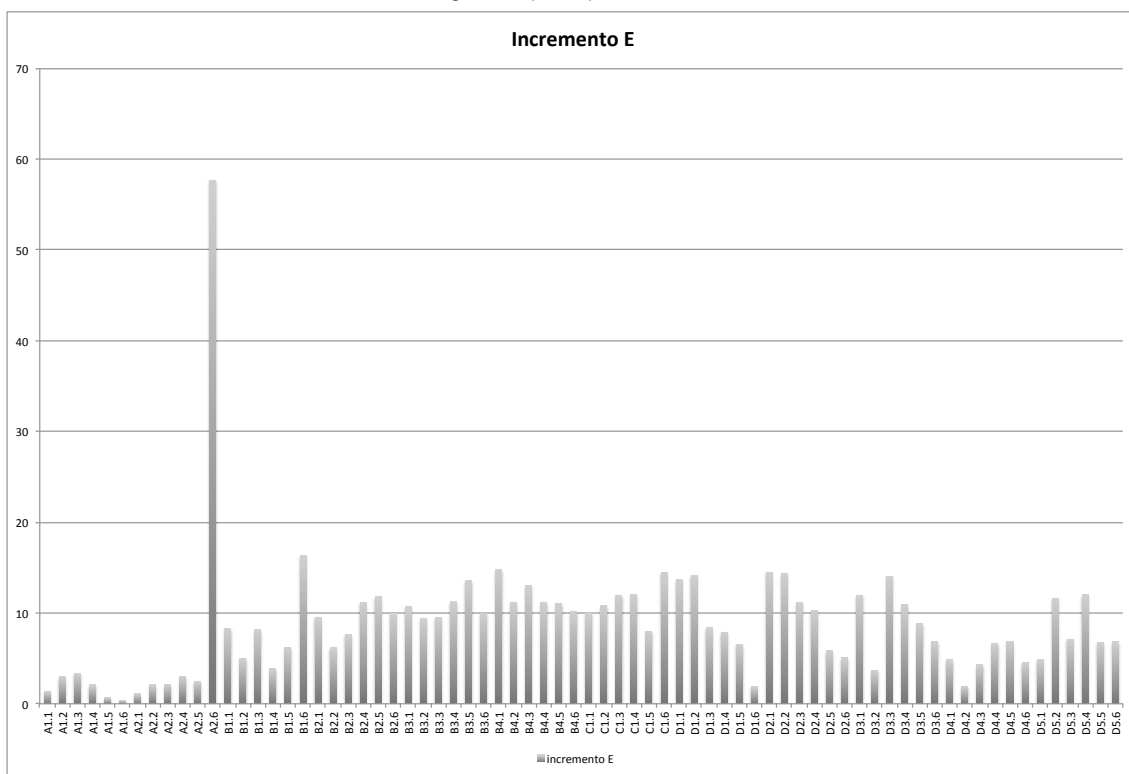


Figura 18: Representación de los valores ΔE_{ab}^* a partir de los datos colorimétricos del antes y el después de los test de limpieza.

Anexo 13.

Datos relativos a las pruebas en la probeta al fresco analizada durante la estancia en el Museo Winterthur en Delaware

Mediciones colorimétricas del antes y después de aplicar las capas de cera y parafina.

Mediciones realizadas 26/09/17											
Colorímetro Minolta Chroma meter CR-400											
Diferencia antes (valores 1) y después de aplicar la cera y la parafina (valores 2)											
	L*(1)	L*(2)	L*(1)-L*(2)		a*(1)	a*(2)	a*(1)-a*(2)	b*(1)	b*(2)	b*(1)-b*(2)	ΔE^*_{ab}
1	59,753	55,063	4,690	1	-1,953	-2,313	0,360	11,737	14,143	2,407	5,28
2	56,79	53,477	3,313	2	-2,33	-2,740	0,410	13,22	15,287	2,067	3,93
3	51,667	53,647	1,980	3	-2,09	-1,253	0,837	13,077	10,48	2,597	3,37
4	71,52	71,193	0,327	4	0,847	0,860	0,013	33,303	33,33	0,027	0,33
5	69,11	69,153	0,043	5	9,24	9,670	0,430	26,75	28,643	1,893	1,94
6	73,49	73,687	0,197	6	4,64	4,593	0,047	36,217	39,117	2,900	2,91
7	70,613	70,173	0,440	7	-4,147	-2,380	1,767	12,71	12,62	0,090	1,82
8	70,507	70	0,507	8	7,91	6,777	1,133	30,67	24,96	5,710	5,84
9	70,613	68,757	1,857	9	-3,727	-2,367	1,360	13,8	14,063	0,263	2,32
10	78,947	76,027	2,920	10	-0,873	-0,120	0,753	22,54	22,7	0,160	3,02
11	67,11	65,857	1,253	11	1,883	2,083	0,200	19,583	17,323	2,260	2,59
12	56,947	56,837	0,110	12	-1,717	-2,033	0,316	11,24	12,213	0,973	1,03
13	60,677	63,437	2,760	13	0,943	1,210	0,267	6,247	8,64	2,393	3,66
14	71,763	71,88	0,117	14	-0,737	-0,100	0,637	27,227	28,063	0,837	1,06
15	68,023	67,117	0,907	15	9,343	9,860	0,517	26,553	26,033	0,520	1,17
16	76,91	75,617	1,293	16	7,863	8,657	0,794	13,557	15,12	1,563	2,18
17	80,16	76,843	3,317	17	2,13	2,440	0,310	11,377	14,143	2,767	4,33
18	77,84	75,857	1,983	18	-1,23	-0,657	0,573	18,35	19,13	0,780	2,21
19	73,457	71,007	2,450	19	2,16	2,120	0,040	19,59	20,703	1,113	2,69
20	67,903	68,027	0,123	20	6,937	5,200	1,737	13,16	13,877	0,717	1,88
21	42,307	38,49	3,817	21	1,72	2,425	0,705	7,543	6,795	0,748	3,95
22	73,04	72,603	0,437	22	0,063	-0,513	0,576	15,933	16,193	0,260	0,77
23	81,077	79,077	2,000	23	-1,15	-0,657	0,493	14,623	15,923	1,300	2,44
24	58,067	63,337	5,270	24	2,56	2,087	0,473	16,397	14,247	2,150	5,71

Tabla 29: Mediciones colorimétricas realizadas con el colorímetro Minolta Chroma meter CR-400, antes y después de aplicar sobre la muestra al fresco, las capas de cera de abejas y parafina.

Mediciones colorimétricas del antes y después de aplicar las capas de cera y parafina y después de las pruebas de limpieza.

Con el mismo colorímetro Minolta Chroma meter CR-400 se obtuvieron los datos después de las pruebas de limpieza.

	L*(1)	L*(2)	L*(1)-L*(2)	L*(2)	L*(3)	L*(2)-L*(3)	L*(1)	L*(3)	L*(1)-L*(3)
1	59,753	55,063	4,690	55,063	58,225	-3,162	59,753	58,225	1,528
2	56,79	53,476	3,313	53,477	55,707	-2,230	56,79	55,707	1,083
3	51,667	53,647	1,980	53,647	53,460	0,187	51,667	53,460	-1,793
4	71,52	71,193	0,327	71,193	75,317	-4,123	71,52	75,317	-3,797
5	69,11	69,153	0,043	69,153	70,807	-1,653	69,11	70,807	-1,697
6	73,49	73,687	0,197	73,687	75,193	-1,507	73,49	75,193	-1,703
7	70,613	70,173	0,440	70,173	70,713	-0,540	70,613	70,713	-0,100
8	70,507	70	0,507	70	73,097	-3,097	70,507	73,097	-2,590
9	70,613	68,756	1,857	68,757	70,443	-1,687	70,613	70,443	0,170

	L*(1)	L*(2)	L*(1)-L*(2)	L*(2)	L*(3)	L*(2)-L*(3)	L*(1)	L*(3)	L*(1)-L*(3)
10	78,947	76,027	2,920	76,027	80,977	-4,950	78,947	80,977	-2,030
11	67,11	65,857	1,253	65,857	71,517	-5,660	67,11	71,517	-4,407
12	56,947	56,837	0,110	56,837	64,337	-7,500	56,947	64,337	-7,390
13	60,677	63,437	2,760	63,437	65,200	-1,763	60,677	65,200	-4,523
14	71,763	71,88	0,117	71,88	74,583	-2,703	71,763	74,583	-2,820
15	68,023	67,117	0,907	67,117	69,090	-1,973	68,023	69,090	-1,067
16	76,91	75,617	1,293	75,617	81,553	-5,937	76,91	81,553	-4,643
17	80,16	76,843	3,317	76,843	82,563	-5,720	80,16	82,563	-2,403
18	77,84	75,857	1,983	75,857	78,380	-2,523	77,84	78,380	-0,540
19	73,457	71,007	2,450	71,007	71,043	-0,037	73,457	71,043	2,413
20	67,903	68,027	0,123	68,027	67,330	0,697	67,903	67,330	0,573
21	42,307	38,49	3,817	38,49	41,803	-3,313	42,307	41,803	0,503
22	73,04	72,603	0,437	72,603	72,597	0,007	73,04	72,597	0,443
23	81,077	79,077	2,000	79,077	79,020	0,057	81,077	79,020	2,057
24	58,067	63,337	5,270	63,337	57,597	5,740	58,067	57,597	0,470

Tabla 30: Conjunto de todos los datos colorimétricos L* obtenidos de la pieza. (1) Datos antes de la aplicación de la capa hidrofóbica. (2) Datos después de la aplicación de las capas de cera y parafina. (3) Datos obtenidos después de la limpieza.

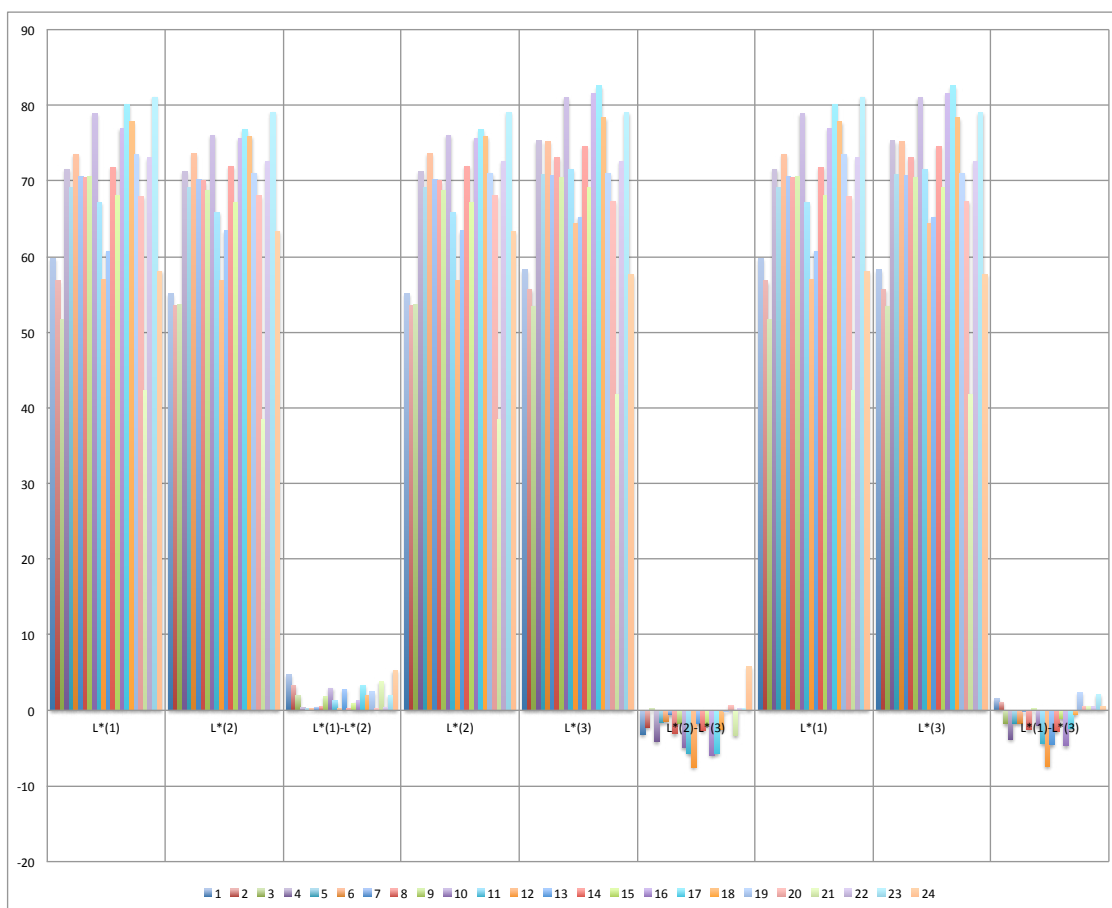


Figura 16: Representación gráfica de los valores de L e ΔL antes de la aplicación de cera y parafina, después y tras la limpieza.

	a*(1)	a*(2)	a*(1)-a*(2)	a*(2)	a*(3)	a*(2)-a*(3)	a*(1)	a*(3)	a*(1)-a*(3)
1	-1,953	-2,313	0,360	-2,313	-2,013	0,300	-1,953	-2,013	0,060

	a*(1)	a*(2)	a*(1)-a*(2)	a*(2)	a*(3)	a*(2)-a*(3)	a*(1)	a*(3)	a*(1)-a*(3)
2	-2,33	-2,740	0,410	-2,740	-2,773	0,033	-2,33	-2,773	0,443
3	-2,09	-1,253	0,837	-1,253	-1,487	0,234	-2,09	-1,487	0,603
4	0,847	0,860	0,013	0,860	0,537	0,323	0,847	0,537	0,310
5	9,24	9,670	0,430	9,670	9,077	0,593	9,24	9,077	0,163
6	4,64	4,593	0,047	4,593	4,307	0,286	4,64	4,307	0,333
7	-4,147	-2,380	1,767	-2,380	-2,593	0,213	-4,147	-2,593	1,554
8	7,91	6,777	1,133	6,777	7,303	0,526	7,91	7,303	0,607
9	-3,727	-2,367	1,360	-2,367	-2,630	0,263	-3,727	-2,630	1,097
10	-0,873	-0,120	0,753	-0,120	-0,377	0,257	-0,873	-0,377	0,496
11	1,883	2,083	0,200	2,083	1,673	0,410	1,883	1,673	0,210
12	-1,717	-2,033	0,316	-2,033	-1,863	0,170	-1,717	-1,863	0,146
13	0,943	1,210	0,267	1,210	1,520	0,310	0,943	1,520	0,577
14	-0,737	-0,100	0,637	-0,100	-0,890	0,790	-0,737	-0,890	0,153
15	9,343	9,860	0,517	9,860	8,983	0,877	9,343	8,983	0,360
16	7,863	8,657	0,794	8,657	4,353	4,304	7,863	4,353	3,510
17	2,13	2,440	0,310	2,440	1,440	1,000	2,13	1,440	0,690
18	-1,23	-0,657	0,573	-0,657	-0,777	0,120	-1,23	-0,777	0,453
19	2,16	2,120	0,040	2,120	2,640	0,520	2,16	2,640	0,480
20	6,937	5,200	1,737	5,200	6,290	1,090	6,937	6,290	0,647
21	1,72	2,425	0,705	2,425	2,367	0,058	1,72	2,367	0,647
22	0,063	-0,513	0,576	-0,513	-0,437	0,076	0,063	-0,437	0,500
23	-1,15	-0,657	0,493	-0,657	-0,550	0,107	-1,15	-0,550	0,600
24	2,56	2,087	0,473	2,087	2,360	0,273	2,56	2,360	0,200

Tabla 31: Conjunto de todos los datos colorimétricos a* obtenidos de la pieza. (1) Datos antes de la aplicación de la capa hidrofóbica. (2) Datos después de la aplicación de las capas de cera y parafina. (3) Datos obtenidos después de la limpieza.

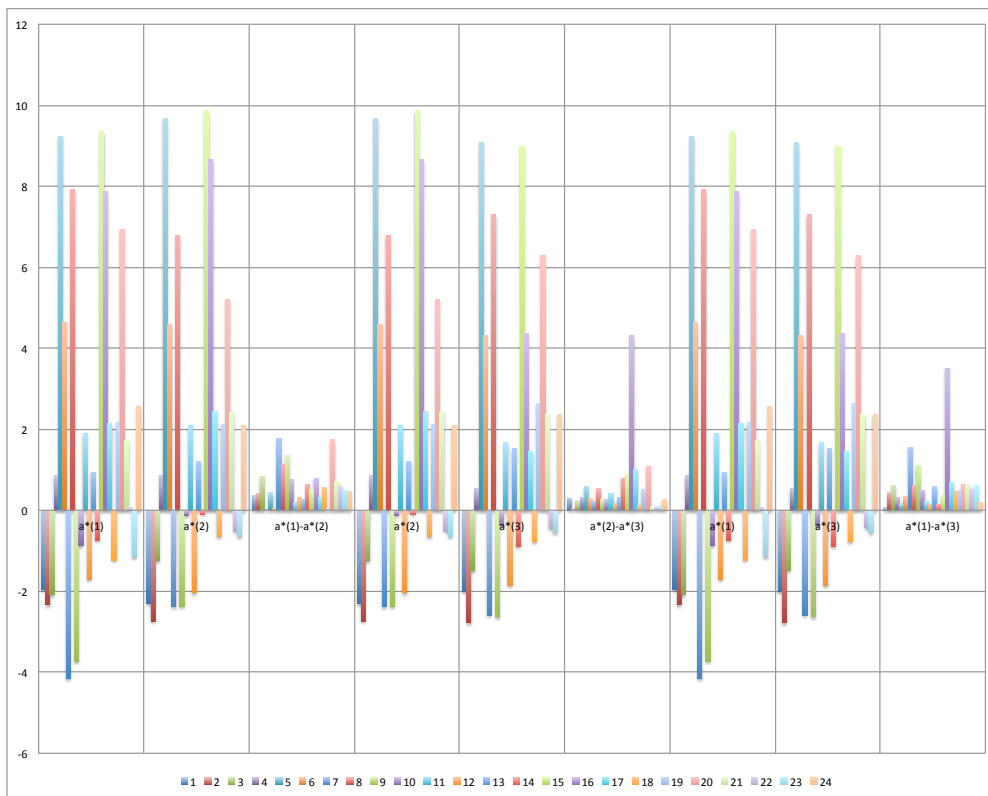


Figura 17: Representación gráfica de los valores de a y Δa antes de la aplicación de cera y parafina, después y tras la limpieza.

	b*(1)	b*(2)	b*(1)-b*(2)	b*(2)	b*(3)	b*(2)-b*(3)	b*(1)	b*(3)	b*(1)-b*(3)	ΔEab*
1	11,737	14,143	2,407	14,14	11,987	2,157	11,737	11,987	0,250	1,55
2	13,22	15,287	2,067	15,29	14,4	0,887	13,22	14,4	1,180	1,66
3	13,077	10,48	2,597	10,48	10,64	0,160	13,077	10,64	2,437	3,08
4	33,303	33,33	0,027	33,33	27,473	5,857	33,303	27,473	5,830	6,96
5	26,75	28,643	1,893	28,643	25,03	3,613	26,75	25,03	1,720	2,42
6	36,217	39,117	2,900	39,117	32,653	6,463	36,217	32,653	3,563	3,96
7	12,71	12,62	0,090	12,62	10,91	1,710	12,71	10,91	1,800	2,38
8	30,67	24,96	5,710	24,96	28,347	3,387	30,67	28,347	2,323	3,53
9	13,8	14,063	0,263	14,06	11,85	2,213	13,8	11,85	1,950	2,24
10	22,54	22,7	0,160	22,7	18,73	3,970	22,54	18,73	3,810	4,34
11	19,583	17,323	2,260	17,32	15,37	1,953	19,583	15,37	4,213	6,10
12	11,24	12,213	0,973	12,21	8,13	4,083	11,24	8,13	3,110	8,02
13	6,247	8,64	2,393	8,64	7,303	1,337	6,247	7,303	1,057	4,68
14	27,227	28,063	0,837	28,063	22,213	5,850	27,227	22,213	5,013	5,75
15	26,553	26,033	0,520	26,033	21,497	4,537	26,553	21,497	5,057	5,18
16	13,557	15,12	1,563	15,12	12,457	2,663	13,557	12,457	1,100	5,92
17	11,377	14,143	2,767	14,143	10,667	3,477	11,377	10,667	0,710	2,6
18	18,35	19,13	0,780	19,13	16,737	2,393	18,35	16,737	1,613	1,76
19	19,59	20,703	1,113	20,703	21,287	0,583	19,59	21,287	1,697	2,99
20	13,16	13,877	0,717	13,877	13,583	0,293	13,16	13,583	0,423	0,96
21	7,543	6,795	0,748	6,795	7,067	0,272	7,543	7,067	0,477	0,95
22	15,933	16,193	0,260	16,193	16,317	0,123	15,933	16,317	0,383	0,77
23	14,623	15,923	1,300	15,923	15,013	0,910	14,623	15,013	0,390	2,18
24	16,397	14,247	2,150	14,247	11,993	2,253	16,397	11,993	4,403	4,43

Tabla 32: Conjunto de todos los datos colorimétricos b* obtenidos de la pieza. (1) Datos antes de la aplicación de la capa hidrofóbica. (2) Datos después de la aplicación de las capas de cera y parafina. (3) Datos obtenidos después de la limpieza.

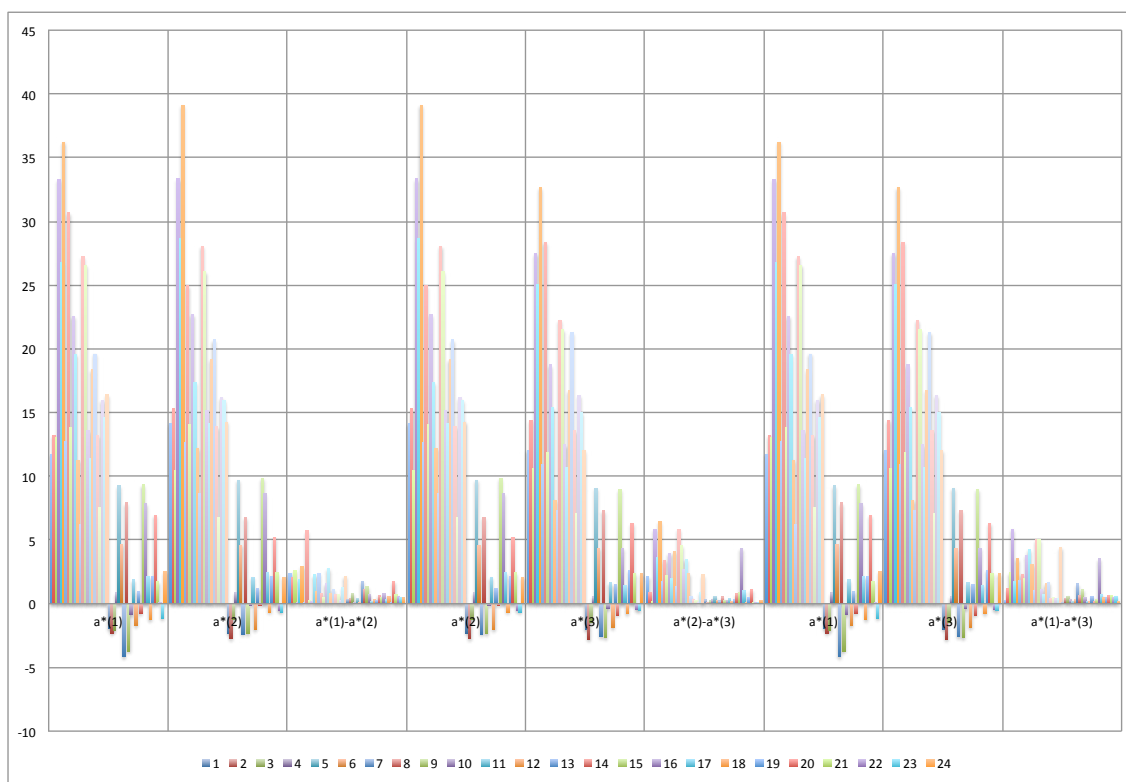


Figura 18: Representación gráfica de los valores de b y Δb antes de la aplicación de cera y parafina, después y tras la limpieza.

Anexo 14

Datos del ensayo de absorción de la superficie de la segunda generación de probetas antes de aplicar las capas de cera y parafina y tras la aplicación de los estratos hidrofóbicos.

Datos de absorción de las probetas azules antes de la capa de cera			
Probeta	Tamaño	B1-C1	Wa sin protectivo
I1	20 X 20 CM	0,185	0,015572391
I2	20 X 20 CM	0,841	0,070791246
X1	11 X 11 CM	0,069	0,005808081
X2	11 X 11 CM	0,059	0,00496633
X3	11 X 11 CM	3,841	0,323316498
X4	11 X 11 CM	0,766	0,064478114
X5	11 X 11 CM	2,532	0,213131313
X6	11 X 11 CM	1,661	0,139814815
X7	11 X 11 CM	1,916	0,161279461
W1	11 X 11 CM	2,082	0,175252525
W2	11 X 11 CM	2,619	0,220454545
W3	11 X 11 CM	3,163	0,266245791
W4	11 X 11 CM	2,15	0,180976431
W5	11 X 11 CM	1,555	0,130892256
Z1	11 X 11 CM	3,075	0,258838384
Z2	11 X 11 CM	2,6	0,218855219
Z3	11 X 11 CM	2,669	0,2246633
Z4	11 X 11 CM	2,421	0,203787879
Z5	11 X 11 CM	1,741	0,146548822
Z6	11 X 11 CM	2,97	0,25
Y1	11 X 11 CM	2,774	0,233501684
Y2	11 X 11 CM	2,359	0,198569024
Y3	11 X 11 CM	4,687	0,39452862
Y4	11 X 11 CM	3,152	0,265319865
Y5	11 X 11 CM	3,454	0,290740741
H1	12 X 24 CM	0,358	0,03013468
H2	12 X 24 CM	0,993	0,083585859
H3	12 X 24 CM	1,705	0,143518519
H4	12 X 24 CM	0,375	0,031565657
H5	12 X 24 CM	0,665	0,055976431
H6	12 X 24 CM	0,45	0,037878788
G1	12 X 24 CM	0,377	0,031734007
G2	12 X 24 CM	0,361	0,030387205
G3	12 X 24 CM	0,421	0,03543771
G4	12 X 24 CM	1,04	0,087542088
G5	12 X 24 CM	1,37	0,115319865
G6	12 X 24 CM	0,211	0,017760943
G7	12 X 24 CM	1,213	0,102104377
E8	20 X 30 CM	0,47	0,03956229
F12	20 X 30 CM	0,371	0,031228956
E1	20 X 30 CM	0,792	0,066666667
E6	20 X 30 CM	1,293	0,108838384
F9	20 X 30 CM	0,773	0,06506734
E9	20 X 30 CM	2,339	0,196885522

Datos de absorción de las probetas azules antes de la capa de cera			
Probeta	Tamaño	B1-C1	Wa sin protectivo
E11	20 X 30 CM	0,54	0,045454545
F10	20 X 30 CM	0,852	0,071717172
F14	20 X 30 CM	2,001	0,168434343

Tabla 33: Cálculo de la cantidad de absorción (Wa) de la segunda generación de probetas porosas antes de colocar la capa hidrofóbica.

Datos de absorción de las probetas azules después de la capa de cera					
Probeta	Sección	B	C	(B-C)	Wa con protectivo
E1	20 X 30 CM	16	15,98	0,02	0,001683502
E6	20 X 30 CM	18,02	17,98	0,04	0,003367003
E8	20 X 30 CM	16,34	14,94	1,4	0,117845118
F8	20 X 30 CM	15,99	14,25	1,74	0,146464646
F9	20 X 30 CM	15,34	15,32	0,02	0,001683502
F12	20 X 30 CM	17,68	17,27	0,41	0,034511785
F14	20 X 30 CM	18,14	15	3,14	0,264309764
I1.1	20 X 20 CM	18,1	18,03	0,07	0,005892256
I1.2	20 X 20 CM	17,6	17,57	0,03	0,002525253
I2.1	20 X 20 CM	17,76	17,73	0,03	0,002525253
I2.2	20 X 20 CM	20,4	20,18	0,22	0,018518519
Y1	11 X 11 CM	18,29	18,27	0,02	0,004208754
Y2	11 X 11 CM	18,01	17,98	0,03	0,002525253
Y3	11 X 11 CM	18,27	18,24	0,03	0,000841751
Y4	11 X 11 CM	18,37	18,18	0,19	0,004208754
Y5	11 X 11 CM	18,28	17,31	0,97	0
X1	11 X 11 CM	18,89	18,84	0,05	0,001683502
X2	11 X 11 CM	18,35	18,32	0,03	0
X3	11 X 11 CM	18,37	18,36	0,01	0,001683502
X4	11 X 11 CM	18,8	18,75	0,05	0,001683502
X5	11 X 11 CM	15,58	15,58	0	0,004208754
X6	11 X 11 CM	18,86	18,84	0,02	0
X7	11 X 11 CM	16,35	16,35	0	0
W1	11 X 11 CM	18,2	18,18	0,02	0,000841751
W2	11 X 11 CM	18,56	18,54	0,02	0,000841751
W3	11 X 11 CM	18,62	18,57	0,05	0,000841751
W4	11 X 11 CM	16,63	16,63	0	0,063131313
W5	11 X 11 CM	16,56	16,56	0	0,005050505
Z1	11 X 11 CM	18,47	18,46	0,01	0,013468013
Z2	11 X 11 CM	18,62	18,61	0,01	0,001683502
Z3	11 X 11 CM	18,71	18,7	0,01	0,002525253
Z4	11 X 11 CM	18,37	17,62	0,75	0,002525253
Z5	11 X 11 CM	18,4	18,34	0,06	0,015993266
Z6	11 X 11 CM	18,65	18,49	0,16	0,081649832
H1	12 X 24 CM	18,66	18,63	0,03	0,002525253
H2	12 X 24 CM	18,03	17,99	0,04	0,003367003
H3	12 X 24 CM	18,69	18,63	0,06	0,005050505
H4	12 X 24 CM	18,79	18,74	0,05	0,004208754
H5	12 X 24 CM	18,31	18,3	0,01	0,000841751
H6	12 X 24 CM	18,47	18,45	0,02	0,001683502
G1	12 X 24 CM	18,36	18,35	0,01	0,000841751

Datos de absorción de las probetas azules después de la capa de cera					
Probeta	Sección	B	C	(B-C)	Wa con protectorio
G2	12 X 24 CM	18,5	18,48	0,02	0,001683502
G3	12 X 24 CM	18,48	18,47	0,01	0,000841751
G4	12 X 24 CM	18,42	18,4	0,02	0,001683502
G5	12 X 24 CM	18,84	18,81	0,03	0,002525253
G6	12 X 24 CM	17,97	17,93	0,04	0,003367003
G7	12 X 24 CM	18,89	18,87	0,02	0,001683502

Tabla 34: Cálculo de la cantidad de absorción (Wa) de la segunda generación de probetas porosas después de colocar la capa hidrofóbica.

Diferencia Wa antes y después de aplicar la cera y parafina				
Probeta	Tamaño	Wa sin protectorio	Wa con protectorio	Wa1-Wa2
I1	20 X 20 CM	0,015572391	0,005892256	0,009680135
I1	20 X 20 CM	0,015572391	0,002525253	0,013047138
I1	20 X 20 CM	0,015572391	0,005892256	0,009680135
I1	20 X 20 CM	0,015572391	0,002525253	0,013047138
I2	20 X 20 CM	0,070791246	0,002525253	0,068265993
I2	20 X 20 CM	0,070791246	0,018518519	0,052272727
I2	20 X 20 CM	0,070791246	0,002525253	0,068265993
I2	20 X 20 CM	0,070791246	0,018518519	0,052272727
X1	11 X 11 CM	0,005808081	0,004208754	0,001599327
X2	11 X 11 CM	0,00496633	0,002525253	0,002441077
X3	11 X 11 CM	0,323316498	0,000841751	0,322474747
X4	11 X 11 CM	0,064478114	0,004208754	0,06026936
X5	11 X 11 CM	0,213131313	0	0,213131313
X6	11 X 11 CM	0,139814815	0,001683502	0,138131313
X7	11 X 11 CM	0,161279461	0	0,161279461
W1	11 X 11 CM	0,175252525	0,001683502	0,173569024
W2	11 X 11 CM	0,220454545	0,001683502	0,218771044
W3	11 X 11 CM	0,266245791	0,004208754	0,262037037
W4	11 X 11 CM	0,180976431	0	0,180976431
W5	11 X 11 CM	0,130892256	0	0,130892256
Z1	11 X 11 CM	0,258838384	0,000841751	0,257996633
Z2	11 X 11 CM	0,218855219	0,000841751	0,218013468
Z3	11 X 11 CM	0,2246633	0,000841751	0,223821549
Z4	11 X 11 CM	0,203787879	0,063131313	0,140656566
Z5	11 X 11 CM	0,146548822	0,005050505	0,141498316
Z6	11 X 11 CM	0,25	0,013468013	0,236531987
Y1	11 X 11 CM	0,233501684	0,001683502	0,231818182
Y2	11 X 11 CM	0,198569024	0,002525253	0,196043771
Y3	11 X 11 CM	0,39452862	0,002525253	0,392003367
Y4	11 X 11 CM	0,265319865	0,015993266	0,249326599
Y5	11 X 11 CM	0,290740741	0,081649832	0,209090909
H1	12 X 24 CM	0,03013468	0,002525253	0,027609428
H2	12 X 24 CM	0,083585859	0,003367003	0,080218855
H3	12 X 24 CM	0,143518519	0,005050505	0,138468013
H4	12 X 24 CM	0,031565657	0,004208754	0,027356902
H5	12 X 24 CM	0,055976431	0,000841751	0,05513468
H6	12 X 24 CM	0,037878788	0,001683502	0,036195286
G1	12 X 24 CM	0,031734007	0,000841751	0,030892256

Diferencia Wa antes y después de aplicar la cera y parafina				
Probeta	Tamaño	Wa sin protectorio	Wa con protectorio	Wa1-Wa2
G2	12 X 24 CM	0,030387205	0,001683502	0,028703704
G3	12 X 24 CM	0,03543771	0,000841751	0,03459596
G4	12 X 24 CM	0,087542088	0,001683502	0,085858586
G5	12 X 24 CM	0,115319865	0,002525253	0,112794613
G6	12 X 24 CM	0,017760943	0,003367003	0,014393939
G7	12 X 24 CM	0,102104377	0,001683502	0,100420875
E8	20 X 30 CM	0,03956229	0,117845118	-0,078282828
F8	20 X 30 CM	0,029040404	0,146464646	-0,117424242
F12	20 X 30 CM	0,031228956	0,034511785	-0,003282828
E1	20 X 30 CM	0,066666667	0,001683502	0,064983165
E6	20 X 30 CM	0,108838384	0,003367003	0,10547138
F9	20 X 30 CM	0,06506734	0,001683502	0,063383838
E9	20 X 30 CM	0,196885522	0	0,196885522
E11	20 X 30 CM	0,045454545	0	0,045454545
F10	20 X 30 CM	0,071717172	0	0,071717172
F14	20 X 30 CM	0,168434343	0,264309764	-0,095875421

Tabla 35: Diferencia de absorción de la segunda generación de probetas porosas entre el antes y el después de colocar los estratos hidrofóbicos.

Probeta	Sección	Wa sin protectorio	Wa con protectorio	Porcentaje de absorción con protectorio	Porcentaje disminución de la absorción
I1	1	0,015572391	0,005892256	37,83783784	62,16216216
I1	2	0,015572391	0,002525253	16,21621622	83,78378378
I1	3	0,015572391	0,005892256	37,83783784	62,16216216
I1	4	0,015572391	0,002525253	16,21621622	83,78378378
I2	1	0,070791246	0,002525253	3,567181926	96,43281807
I2	2	0,070791246	0,018518519	26,15933413	73,84066587
I2	3	0,070791246	0,002525253	3,567181926	96,43281807
I2	4	0,070791246	0,018518519	26,15933413	73,84066587
X1		0,005808081	0,004208754	72,46376812	27,53623188
X2		0,00496633	0,002525253	50,84745763	49,15254237
X3		0,323316498	0,000841751	0,260348867	99,73965113
X4		0,064478114	0,004208754	6,527415144	93,47258486
X5		0,213131313	0	0	100
X6		0,139814815	0,001683502	1,204093919	98,79590608
X7		0,161279461	0	0	100
W1		0,175252525	0,001683502	0,960614793	99,03938521
W2		0,220454545	0,001683502	0,763650248	99,23634975
W3		0,266245791	0,004208754	1,580777743	98,41922226
W4		0,180976431	0	0	100
W5		0,130892256	0	0	100
Z1		0,258838384	0,000841751	0,325203252	99,67479675
Z2		0,218855219	0,000841751	0,384615385	99,61538462
Z3		0,2246633	0,000841751	0,374672162	99,62532784
Z4		0,203787879	0,063131313	30,97893432	69,02106568
Z5		0,146548822	0,005050505	3,446295233	96,55370477
Z6		0,25	0,013468013	5,387205387	94,61279461
Y1		0,233501684	0,001683502	0,720980534	99,27901947
Y2		0,198569024	0,002525253	1,271725307	98,72827469

Probeta	Sección	Wa sin protectorio	Wa con protectorio	Porcentaje de absorción con protectorio	Porcentaje disminución de la absorción
Y3		0,39452862	0,002525253	0,640068274	99,35993173
Y4		0,265319865	0,015993266	6,027918782	93,97208122
Y5		0,290740741	0,081649832	28,08338159	71,91661841
H1	1	0,03013468	0,002525253	8,379888268	91,62011173
H1	2	0,03013468	0,002525253	8,379888268	91,62011173
H2	1	0,083585859	0,003367003	4,028197382	95,97180262
H2	2	0,083585859	0,003367003	4,028197382	95,97180262
H3	1	0,143518519	0,005050505	3,519061584	96,48093842
H3	2	0,143518519	0,005050505	3,519061584	96,48093842
H4	1	0,031565657	0,004208754	13,33333333	86,66666667
H4	2	0,031565657	0,004208754	13,33333333	86,66666667
H5	1	0,055976431	0,000841751	1,503759398	98,4962406
H5	2	0,055976431	0,000841751	1,503759398	98,4962406
H6	1	0,037878788	0,001683502	4,444444444	95,55555556
H6	2	0,037878788	0,001683502	4,444444444	95,55555556
G1	1	0,031734007	0,000841751	2,652519894	97,34748011
G1	2	0,031734007	0,000841751	2,652519894	97,34748011
G2	1	0,030387205	0,001683502	5,540166205	94,4598338
G2	2	0,030387205	0,001683502	5,540166205	94,4598338
G3	1	0,03543771	0,000841751	2,375296912	97,62470309
G3	2	0,03543771	0,000841751	2,375296912	97,62470309
G4	1	0,087542088	0,001683502	1,923076923	98,07692308
G4	2	0,087542088	0,001683502	1,923076923	98,07692308
G5	1	0,115319865	0,002525253	2,189781022	97,81021898
G5	2	0,115319865	0,002525253	2,189781022	97,81021898
G6	1	0,017760943	0,003367003	18,95734597	81,04265403
G6	2	0,017760943	0,003367003	18,95734597	81,04265403
G7	1	0,102104377	0,001683502	1,648804617	98,35119538
G7	2	0,102104377	0,001683502	1,648804617	98,35119538
E1	2	0,066666667	0,001683502	2,525252525	97,47474747
E6	1	0,108838384	0,003367003	3,09358082	96,90641918
F9	1	0,06506734	0,001683502	2,587322122	97,41267788

Tabla 36: Obtención del porcentaje de disminución de la absorción una vez puestas las capas de cera y parafina tomando como el 100% los datos de antes de colocar los estratos. Segunda generación de probetas porosas.

Anexo 15

Ensayo brillómetro a las probetas de la segunda generación después de la aplicación de los estratos hidrofóbicos.

Ensayo brillómetro probetas azules después de la aplicación de los estratos hidrofóbicos.		
Probeta	Ángulo	
	60°	85°
I1.1	0,7	0,5
I1.2	0,4	0,2
I2.1	0,5	0,6
I2.2	0,4	0,4
X1	2,6	0,5
X2	2,5	0,5
X3	2,1	0,6
X4	2,4	0,4
X5	2,2	1
X6	2,1	0,5
X7	2	0,3
W1	2,3	0,7
W2	2,2	1
W3	2,1	0,7
W4	2,2	0,7
W5	2,2	0,5
Z1	0,6	0,4
Z2	0,7	0,3
Z3	0,7	0,2
Z4	0,5	0,3
Z5	0,5	0,3
Z6	0,7	0,2
Y1	0,6	0,3
Y2	0,5	0,4
Y3	0,5	0,3
Y4	0,4	0,3
Y5	0,4	0,2
H1	0,6	0,2
H2	0,6	0,2
H3	0,5	0,4
H4	0,4	0,2
H5	0,5	0,2
H6	0,7	0,5
G1	0,9	0,3
G2	0,6	0,2
G3	0,8	0,6
G4	0,5	0,1
G5	0,4	0,5
G6	0,8	0,4
G7	0,5	0,2
E1	0,8/0,6/0,5	0,3/0,1/0,1
E2	0,7/0,7/0,6	0,7/0,4/0,4
E3	0,4/0,5/0,8	0,5/0,2/0,7

Ensayo brillómetro probetas azules después de la aplicación de los estratos hidrofóbicos.		
Probeta	Ángulo	
E4	0,4/0,4/0,5	0,7/0,7/0,7
E5 REFERENCIA PARAFINA	1,1/1,5/1,1	0,4/0,5/0,4
E6	0,7/0,7/0,7	0,5/0,3/0,8
E7	1/0,8/1,7	0,7/0,8/1,7
E8	0,6/0,5/0,5	0,4/0,5/0,2
E9 REFERENCIA CERA	1,2/1,6/1,1	0,6/0,7/0,5
E10 REFERENCIA PARAFINA	1,3/1,4/1	0,6/0,8/0,2
E11 REFERENCIA CERA	0,4/0,4/0,5	0,7/0,7/0,5
E12	0,8/0,8/0,8	0,5/0,7/0,3
E13	0,8/0,8/0,8	0,2/0,7/0,6
E14 REFERENCIA PARAFINA	1/1/01	1,1/0,5/0,5
E15	0,5/0,5/0,5	0,7/0,5/0,3
F1	0,8/0,8/0,8	0,2/0,2/0,2
F2	1,3/1,4/1,3	0,5/0,4/0,4
F3	2/2,2/2,1	0,5/0,7/1
F4	0,7/0,8/0,8	0,4/0,3/0,5
F5	0,9/0,8/1	0,2/0,2/0,3
F6	1,3/2,1/1,4	0,5/0,8/0,3
F7	1,3/1,3/1,2	0,2/0,2/0,5
F8	0,5/0,5/0,5	0,4/0,4/0,4
F9	0,7/0,6/0,5	0,5/0,3/0,2
F10 REFERENCIA CERA	0,5/0,5/0,5	0,2/0,2/0,3
F11	0,5/0,5/0,6	0,2/0,2/0,3
F12	0,5/0,5/0,7	0,3/0,2/0,3
F13	0,5/0,5/0,5	0,2/0,2/0,3
F14	0,8/0,7/0,8	0,5/0,5/0,5
F15	1,6/1,4/1,2	2/1/0,9
F16	0,5/0,5/0,4	0,2/0,4/0,4

Tabla 37: Recopilación de las mediciones realizadas con el brillómetro a la segunda generación de probetas porosas después de la colocación de las capas de cera y parafina.

Ensayo del brillo de las superficies tras aplicar las capas hidrofóbicas.

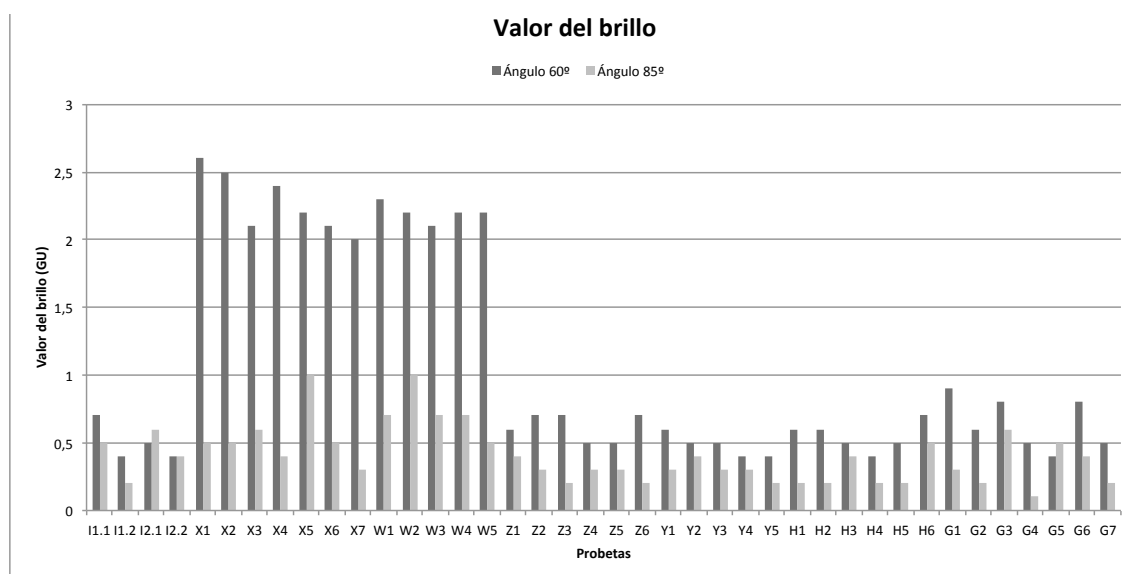


Figura 19: Representación del brillo de las superficies de algunas de las probetas antes de las pruebas de limpieza.

Anexo 16

Mediciones colorimétricas antes de realizar las pruebas de limpieza en la segunda generación de probetas porosas.

Mediciones con el espectrofotómetro antes de realizar las pruebas de limpieza										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
F1 1ºCuadrante	40,38	0,01	11,833	0,031	-50,573	0,021	51,94	0,026	283,17	0,026
F1 2ºCuadrante	45,97	0	8,11	0,01	-45,317	0,011	46,037	0,015	280,147	0,015
F1 3ºCuadrante	42,84	0,01	10,207	0,0153	-48,447	0,011	49,513	0,015	281,897	0,015
F1 4ºCuadrante	43,827	0,006	9,367	0,023	-47,437	0,015	48,35	0,017	281,173	0,021
F1 5ºCuadrante	43,427	0,012	9,613	0,021	-48,107	0,011	49,06	0,01	281,303	0,021
F1 6ºCuadrante	93,457	0,038	-0,133	0,006	2,317	0,011	2,317	0,011	93,273	0,100
F2 1ºCuadrante	50,72	0,01	5,36	0,02	-40,943	0,021	41,293	0,021	277,46	0,03
F2 2ºCuadrante	53,06	0,0173	4,593	0,021	-40,223	0,011	40,483	0,011	276,51	0,036
F2 3ºCuadrante	54,667	0,015	4,053	0,015	-38,9	0,01	39,11	0,01	275,943	0,025
F2 4ºCuadrante	51,543	0,006	5,213	0,011	-41,087	0,011	41,417	0,011	277,233	0,011
F2 5ºCuadrante	54,523	0,015	4,463	0,015	-39,877	0,006	40,123	0,006	276,383	0,025
F2 6ºCuadrante	43,693	0,006	9,427	0,030	-48,053	0,015	48,977	0,021	281,1	0,026
F3 1ºCuadrante	37,17	0,01	13,133	0,023	-51,433	0,006	53,083	0,015	284,323	0,023
F3 2ºCuadrante	40,337	0,006	11,113	0,021	-49,273	0,011	50,51	0,017	282,71	0,02
F3 3ºCuadrante	38,24	0	11,967	0,011	-49,78	0,01	51,2	0,01	283,52	0,01
F3 4ºCuadrante	37,413	0,031	13,367	0,045	-50,94	0,02	52,667	0,025	284,7	0,04
F3 5ºCuadrante	42,697	0,051	9,45	0,02	-46,903	0,011	47,843	0,015	281,393	0,021
F3 6ºCuadrante	38,907	0,006	11,857	0,025	-49,483	0,011	50,883	0,021	283,477	0,025
F4 1ºCuadrante	38,86	0	12,767	0,006	-52,087	0,006	53,63	0,01	283,773	0,006
F4 2ºCuadrante	37,123	0,006	13,837	0,023	-52,91	0,017	54,69	0,026	284,657	0,015
F4 3ºCuadrante	39,557	0,006	11,873	0,015	-50,827	0,015	52,197	0,015	283,153	0,015
F4 4ºCuadrante	40,633	0,006	11,13	0,02	-48,793	0,015	50,047	0,021	282,85	0,02
F4 5ºCuadrante	41,083	0,015	10,43	0,053	-48,767	0,025	49,867	0,032	282,07	0,053
F4 6ºCuadrante	52,97	0	4,473	0,006	-40,223	0,006	40,47	0	276,347	0,011
F5 1ºCuadrante	47,36	0,01	7,563	0,032	-44,93	0,017	45,56	0,017	279,557	0,038
F5 2ºCuadrante	40,497	0,0289	11,417	0,006	-50,523	0,011	51,8	0,01	282,733	0,011
F5 3ºCuadrante	47,093	0,021	7,197	0,023	-43,567	0,015	44,153	0,021	279,38	0,026

Mediciones con el espectrofotómetro antes de realizar las pruebas de limpieza										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
F5 4ºCuadrante	44,123	0,015	9,013	0,025	-46,8	0,01	47,657	0,021	280,903	0,025
F5 5ºCuadrante	47,557	0,006	7,157	0,015	-43,57	0,01	44,153	0,011	279,327	0,015
F5 6ºCuadrante	35,477	0,011	13,22	0,026	-49,573	0,015	51,307	0,021	284,93	0,026
F6 1ºCuadrante	42,44	0,02	9,863	0,006	-47,593	0,015	48,607	0,021	281,707	0,006
F6 2ºCuadrante	44,303	0,011	9,08	0,01	-46,483	0,006	47,363	0,006	281,05	0,01
F6 3ºCuadrante	39,093	0,006	12,103	0,015	-49,68	0,01	51,13	0,01	283,693	0,015
F6 4ºCuadrante	42,217	0,032	9,93	0,01	-46,377	0,011	47,4233	0,015	282,083	0,011
F6 5ºCuadrante	42,283	0,38	10,253	0,015	-48,743	0,153	49,807	0,150	281,877	0,045
F6 6ºCuadrante	45,14	0,026	8,387	0,029	-45,223	0,006	45,997	0,011	280,503	0,032
F7 1ºCuadrante	35,833	0,011	14,883	0,021	-54,247	0,006	56,25	0,01	285,34	0,02
F7 2ºCuadrante	30,377	0,011	18,2	0,04	-55,223	0,025	58,147	0,040	288,24	0,03
F7 5ºCuadrante	29,67	0,026	19,163	0,049	-56,24	0,03	59,417	0,040	288,813	0,040
F7 6ºCuadrante	23,547	0,006	20,123	0,015	-54,933	0,006	58,5	0,01	290,12	0,02
F8 1º Cua- drante	26,207	0,075	19,81	0,082	-54,843	0,046	58,307	0,076	289,86	0,066
F8 2º Cua- drante	24,387	0,006	19,477	0,015	-52,203	0,011	55,72	0,017	290,46	0,01
F8 3º Cua- drante	23,46	0,01	22,077	0,011	-56,84	0,01	60,97	0,01	291,227	0,006
F8 4º Cua- drante	24,567	0,023	19,67	0,017	-52,76	0,02	56,307	0,021	290,447	0,011
F8 5º Cua- drante	24,793	0,021	20,193	0,015	-54,733	0,006	58,337	0,011	290,25	0,01
F8 6º Cua- drante	23,55	0,01	20,72	0,017	-54,457	0,011	58,267	0,011	290,833	0,006
F9 1º Cua- drante	29,487	0,035	18,01	0,053	-53,797	0,021	56,733	0,032	288,51	0,043
F9 2º Cua- drante	30,517	0,011	16,503	0,021	-52,537	0,015	55,067	0,023	287,44	0,017
F9 3º Cua- drante	25,96	0,01	20,617	0,006	-55,887	0,006	59,567	0,006	290,25	0
F9 4º Cua- drante	31,04	0,026	16,307	0,035	-53,04	0,0173	55,493	0,025	287,093	0,031
F9 5º Cua- drante	26,54	0	20,063	0,021	-55,253	0,006	58,783	0,011	289,957	0,015
F9 6º Cua- drante	25,04	0,01	20,807	0,040	-54,553	0,021	58,387	0,035	290,88	0,036
F10 1ºCuadrante	30,293	0,015	17,957	0,042	-56,573	0,021	59,357	0,032	287,613	0,031
F10 2ºCuadrante	27,087	0,021	21,073	0,035	-59,49	0,026	63,117	0,035	289,503	0,025
F10 3ºCuadrante	32,21	0,017	17,65	0,056	-56,567	0,021	59,26	0,04	287,327	0,051
F10 4ºCuadrante	31,7233	0,006	18,313	0,021	-57,583	0,015	60,427	0,021	287,64	0,017

Mediciones con el espectrofotómetro antes de realizar las pruebas de limpieza										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
F10 5ºCuadrante	31,38	0,053	17,227	0,032	-56,187	0,015	58,767	0,025	287,047	0,023
F10 6ºCuadrante	40,673	0,021	10,18	0,026	-48,55	0,01	49,607	0,015	281,843	0,032
F11 1ºCuadrante	29,123	0,006	17,117	0,035	-52,313	0,025	55,043	0,035	288,113	0,031
F11 2ºCuadrante	30,58	0,01	15,397	0,011	-50,183	0,011	52,49	0,01	287,057	0,011
F11 3ºCuadrante	33,44	0,01	13,7	0,036	-47,673	0,032	49,607	0,038	286,033	0,025
F11 4ºCuadrante	30,447	0,025	16,513	0,046	-52,403	0,028	54,947	0,040	287,49	0,035
F11 5ºCuadrante	32,033	0,031	14,717	0,006	-50,54	0	52,64	0	286,237	0,006
F11 6ºCuadrante	35,527	0,006	13,543	0,021	-51,043	0,011	52,813	0,011	284,86	0,02
F12 1ºCuadrante	31,393	0,021	16,527	0,055	-54,47	0,03	56,927	0,045	286,877	0,045
F12 2ºCuadrante	30,443	0,040	17,187	0,042	-55,24	0,017	57,853	0,029	287,28	0,036
F12 3ºCuadrante	32,21	0,036	16,047	0,029	-54,503	0,015	56,817	0,021	286,403	0,023
F12 4ºCuadrante	30,837	0,032	16,987	0,029	-55,497	0,021	58,04	0,035	287,02	0,026
F12 5ºCuadrante	32,76	0,01	15,403	0,025	-53,697	0,023	55,86	0,026	286,007	0,021
F12 6ºCuadrante	32,357	0,025	16,19	0,036	-54,747	0,031	57,093	0,035	286,473	0,0251
F13 1º Cuadrante	23,357	0,006	21,827	0,011	-56,53	0	60,597	0,006	291,113	0,006
F13 2º Cuadrante	27,623	0,011	19,21	0,046	-55,973	0,025	59,177	0,040	288,943	0,0351
F13 3º Cuadrante	23,65	0	20,637	0,006	-55,063	0,006	58,807	0,011	290,547	0,006
F13 4º Cuadrante	22,47	0	22,59	0	-56,567	0,006	60,913	0,006	291,767	0,006
F13 5º Cuadrante	28,487	0,040	18,36	0,072	-55,217	0,023	58,19	0,044	288,397	0,061
F13 6º Cuadrante	25,333	0,006	20,79	0	-57,19	0,01	60,85	0,01	289,98	0
F14 1ºCuadrante	36,87	0,01	13,21	0,01	-53,58	0,017	55,183	0,015	283,85	0,01
F14 2ºCuadrante	33,62	0,017	15	0,04	-52,907	0,011	54,993	0,023	285,833	0,035
F14 3ºCuadrante	37,213	0,011	12,233	0,006	-52,127	0,015	53,543	0,011	283,21	0
F14 4ºCuadrante	35,99	0,01	14,24	0,017	-53,147	0,015	55,017	0,025	285	0,017
F14 5ºCuadrante	37,427	0,015	13,347	0,030	-52,457	0,011	54,127	0,021	284,273	0,025
F14 6ºCuadrante	36,433	0,047	13,39	0,02	-53,037	0,029	54,703	0,032	284,17	0,02
F15 1ºCuadrante	28,967	0,011	17,437	0,059	-52,86	0,036	55,66	0,053	288,253	0,046
F15 2ºCuadrante	28,497	0,025	18,417	0,081	-54,183	0,035	57,23	0,06	288,77	0,066
F15 3ºCuadrante	32,133	0,006	16,423	0,015	-53,47	0,01	55,937	0,011	287,073	0,006

Mediciones con el espectrofotómetro antes de realizar las pruebas de limpieza										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
F15 4ºCuadrante	32,257	0,015	15,713	0,045	-52,957	0,015	55,243	0,031	286,53	0,04
F15 5ºCuadrante	28,727	0,035	17,75	0,017	-54,033	0,025	56,873	0,031	288,187	0,015
F15 6ºCuadrante	24,737	0,150	23,373	0,091	-57,277	0,0379	61,86	0,062	292,2	0,06
F16 1ºCuadrante	28,32	0,061	17,603	0,025	-52,953	0,006	55,803	0,011	288,39	0,03
F16 2ºCuadrante	27,303	0,030	18,663	0,061	-53,737	0,021	56,887	0,040	289,15	0,0557
F16 3ºCuadrante	26,887	0,231	18,057	0,081	-51,413	0,049	54,49	0,078	289,353	0,067
F16 4ºCuadrante	26,027	0,023	20,333	0,049	-55,14	0,026	58,77	0,044	290,243	0,040
F16 5ºCuadrante	26,497	0,021	19,323	0,071	-54,12	0,035	57,463	0,059	289,65	0,056
F16 6ºCuadrante	25,72	0,087	20,487	0,051	-55,297	0,129	58,97	0,131	290,327	0,047
E1 1ºCuadrante	36,987	0,011	12,65	0,01	-42,627	0,015	44,463	0,015	286,53	0,01
E1 2ºCuadrante	29,023	0,006	17,4	0,01	-48,52	0,01	51,543	0,015	289,73	0,01
E1 3ºCuadrante	28,363	0,023	22,28	0,026	-56,4	0,01	60,643	0,021	291,553	0,021
E1 4ºCuadrante	22,913	0,067	21,47	0,044	-53,803	0,021	57,927	0,040	291,75	0,036
E1 5ºCuadrante	24,643	2,526	18,923	0,836	-50,977	0,479	54,373	0,735	290,36	0,659
E1 6ºCuadrante	46,58	0,01	7,937	0,015	-45,337	0,015	46,027	0,015	279,927	0,015
E2 1º Cua- drante	29,577	0,011	16,467	0,042	-49,663	0,015	52,32	0,03	288,347	0,042
E2 2º Cua- drante	21,887	0,015	26,383	0,015	-58,603	0,015	64,267	0,021	294,237	0,006
E2 3º Cua- drante	31,42	0,072	15,573	0,025	-50,717	0,011	53,053	0,015	287,07	0,02
E2 4º Cua- drante	30,54	0,017	16,28	0,026	-48,85	0,02	51,49	0,03	288,43	0,017
E2 5º Cua- drante	33,003	0,068	14,057	0,025	-48,73	0,01	50,72	0	286,087	0,025
E2 6º Cua- drante	29,89	0,02	17,657	0,047	-52,427	0,011	55,32	0,026	288,613	0,0416
E3 1ºCuadrante	23,457	0,011	23,84	0,01	-56,82	0,01	61,62	0,01	292,763	0,006
E3 2ºCuadrante	22,267	0,006	25,307	0,006	-61,457	0,006	66,463	0,006	292,38	0
E3 3ºCuadrante	20,547	0,006	26,89	0,02	-59,92	0,01	65,683	0,015	294,17	0,01
E3 4ºCuadrante	22,92	0,017	24,057	0,068	-60,607	0,049	65,207	0,068	291,65	0,036
E3 5ºCuadrante	24,12	0,035	22,187	0,023	-53,893	0,011	58,277	0,023	292,373	0,011
E3 6ºCuadrante	20,11	0,026	28,44	0,01	-61,637	0,006	67,883	0,006	294,773	0,006
E4 1ºCuadrante	20,41	0	28,947	0,015	-62,813	0,011	69,163	0,021	294,74	0,01
E4 2ºCuadrante	18,96	0,056	29,13	0,04	-61,503	0,015	68,053	0,006	295,347	0,035

Mediciones con el espectrofotómetro antes de realizar las pruebas de limpieza										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
E4 3ºCuadrante	20,32	0	28,363	0,011	-61,983	0,006	68,167	0,006	294,587	0,006
E4 4ºCuadrante	19,457	0,099	27,597	0,171	-60,507	0,075	66,5	0,139	294,52	0,104
E4 5ºCuadrante	20,833	0,012	27,257	0,015	-61,683	0,006	67,44	0,01	293,84	0,01
E4 6ºCuadrante	30,72	0,02	16,743	0,059	-53,337	0,021	55,903	0,042	287,427	0,047
E5 1ºCuadrante sin capa de protectivo	45,407	0,006	8,19	0,017	-46,867	0,015	47,58	0,017	279,913	0,021
E5 2ºCuadrante sin capa de protectivo	48,717	0,021	6,633	0,015	-43,597	0,011	44,097	0,011	278,657	0,021
E5 3ºCuadrante sin capa de protectivo	45,403	0,774	7,66	0,03	-44,85	0,209	45,497	0,206	279,697	0,055
E5 4ºCuadrante sin capa de protectivo	48,313	0,006	6,903	0,015	-44,857	0,006	45,383	0,011	278,75	0,017
E5 5ºCuadrante sin capa de protectivo	46,333	0,029	7,52	0,01	-45,183	0,049	45,81	0,053	279,45	0,017
E5 6ºCuadrante sin capa de protectivo	40,357	0,006	10,823	0,023	-50,287	0,021	51,437	0,021	282,147	0,021
E6 1º Cua- drante	31,987	0,030	14,693	0,051	-45,5	0,035	47,817	0,047	287,897	0,040
E6 2º Cua- drante	30,723	0,133	17,873	0,068	-52,817	0,040	55,757	0,060	288,69	0,053
E6 3º Cua- drante	28,743	0,006	19,033	0,006	-51,347	0,011	54,757	0,011	290,34	0
E6 4º Cua- drante	29,083	0,030	17,533	0,066	-50,123	0,032	53,103	0,049	289,277	0,055
E6 5º Cua- drante	28,75	0,02	18,603	0,065	-53,27	0,026	56,423	0,047	289,25	0,056
E6 6º Cua- drante	33,41	0,122	13,617	0,055	-44,483	0,023	46,52	0,044	287,023	0,058
E7 1ºCuadrante	26,697	0,006	18,557	0,011	-53,67	0,01	56,783	0,015	289,073	0,006
E7 2ºCuadrante	32,283	0,021	15,297	0,006	-53,377	0,0152	55,527	0,015	285,987	0,006
E7 3ºCuadrante	32,533	0,100	14,203	0,025	-51,8	0,02	53,713	0,025	285,333	0,030
E7 4ºCuadrante	35,623	0,015	12,907	0,021	-50,943	0,011	52,55	0,01	284,213	0,023
E7 5ºCuadrante	29,827	0,015	14,663	0,068	-49,81	0,036	51,92	0,053	286,403	0,059
E7 6ºCuadrante	34,903	0,011	12,867	0,059	-48,887	0,032	50,55	0,044	284,743	0,047
E8 1º Cua- drante	30,027	0,032	20,577	0,065	-59,763	0,040	63,21	0,056	288,997	0,045
E8 2º Cua- drante	33,06	0,01	17,393	0,023	-57,907	0,011	60,46	0,017	286,717	0,021
E8 3º Cua- drante	29,623	0,015	19,733	0,045	-57,66	0,026	60,947	0,040	288,893	0,035

Mediciones con el espectrofotómetro antes de realizar las pruebas de limpieza										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
E8 4º Cuadrante	29,49	0,03	20,683	0,095	-59,673	0,050	63,157	0,075	289,113	0,065
E8 5º Cuadrante	30,16	0,346	20,067	0,552	-59,34	0,771	62,647	0,906	288,68	0,251
E8 6º Cuadrante	30,983	0,006	19,027	0,015	-58,717	0,006	61,723	0,011	287,953	0,015
E9 1ºCuadrante	41,593	0,006	10,547	0,030	-49,323	0,030	50,437	0,035	282,07	0,026
E9 2ºCuadrante	40,073	0,006	10,34	0,036	-49,56	0,017	50,627	0,029	281,787	0,040
E9 3ºCuadrante	42,363	0,006	9,867	0,025	-48,453	0,025	49,45	0,03	281,51	0,02
E9 4ºCuadrante	42,367	0,049	9,5	0,01	-48,737	0,015	49,653	0,021	281,03	0,01
E9 5ºCuadrante	42,22	0,017	9,473	0,021	-48,36	0,026	49,28	0,026	281,087	0,015
E9 6ºCuadrante	27,763	0,006	19,87	0,01	-57,64	0,02	60,967	0,025	289,02	0,01
E10 1ºCuadrante sin capa de protectivo	40,207	0,147	10,687	0,038	-49,797	0,011	50,933	0,006	282,113	0,416
E10 2ºCuadrante sin capa de protectivo	41,47	0,01	9,647	0,032	-48,243	0,025	49,197	0,025	281,307	0,032
E10 3ºCuadrante sin capa de protectivo	39,333	0,011	10,853	0,015	-50,477	0,006	51,627	0,006	282,133	0,015
E10 4ºCuadrante sin capa de protectivo	23,323	0,011	24,477	0,006	-57,067	0,006	62,09	0	293,217	0,006
E11 1ºCuadrante	24,827	0,025	24,36	0,056	-60,86	0,036	65,553	0,055	291,817	0,032
E11 2ºCuadrante	23,163	0,023	26,12	0,075	-60,547	0,045	65,94	0,07	293,337	0,040
E11 3ºCuadrante	22,413	0,006	26,397	0,025	-62,65	0,01	67,983	0,021	292,843	0,015
E11 4ºCuadrante	23,213	0,011	24,783	0,015	-58,807	0,015	63,817	0,015	292,853	0,006
E11 5ºCuadrante	28,937	0,021	20,907	0,045	-59,337	0,041	62,907	0,051	289,41	0,03
E11 6ºCuadrante	29,997	0,035	19,263	0,006	-57,717	0,006	60,847	0,006	288,457	0,006
E12 1ºCuadrante	38,02	0,01	11,607	0,021	-48,437	0,011	49,81	0,017	283,477	0,021
E12 2ºCuadrante	35,43	0,01	13,243	0,042	-50,55	0,026	52,253	0,032	284,683	0,032
E12 3ºCuadrante	38,117	0,038	11,507	0,050	-48,59	0,036	49,933	0,045	283,317	0,050
E12 4ºCuadrante	36,877	0,098	12,047	0,030	-50,063	0,032	51,487	0,038	283,533	0,025
E12 5ºCuadrante	36,15	0,043	12,643	0,038	-51,033	0,059	52,577	0,066	283,913	0,035
E12 6ºCuadrante	37,373	0,015	11,83	0,036	-49,913	0,015	51,297	0,021	283,333	0,035
E13 1ºCuadrante	39,323	0,015	10,78	0,01	-49,38	0,017	50,543	0,015	282,317	0,006

Mediciones con el espectrofotómetro antes de realizar las pruebas de limpieza										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
E13 2ºCuadrante	37,483	0,006	12,62	0,02	-50,883	0,015	52,427	0,021	283,927	0,015
E13 3ºCuadrante	41,233	0,006	10,043	0,021	-47,937	0,015	48,973	0,021	281,833	0,021
E13 4ºCuadrante	35,743	0,038	13,28	0,017	-50,97	0,017	52,67	0,01	284,603	0,023
E13 5ºCuadrante	36,967	0,205	11,443	0,011	-49,087	0,040	50,403	0,035	283,123	0,021
E13 6ºCuadrante	27,36	0,01	19,36	0,043	-54,25	0,026	57,607	0,038	289,64	0,035
E14 1ºCuadrante	40,86	0,01	10,787	0,035	-51,21	0,017	52,337	0,023	281,893	0,030
E14 2ºCuadrante	42,743	0,011	9,933	0,006	-50,003	0,006	50,98	0	281,237	0,006
E14 3ºCuadrante	42,737	0,015	9,897	0,059	-49,757	0,032	50,733	0,038	281,25	0,053
E14 4ºCuadrante	42,213	0,006	9,733	0,011	-48,78	0,044	49,743	0,042	281,287	0,011
E14 5ºCuadrante	40,73	0,079	11,043	0,042	-50,767	0,029	51,953	0,032	282,273	0,042
E14 6ºCuadrante	46,193	0,049	7,843	0,025	-46,06	0,01	46,723	0,015	279,663	0,025
E15 1º Cuadrante	24,523	0,289	22,767	0,220	-57,64	0,217	61,973	0,283	291,553	0,119
E15 2º Cuadrante	24,673	0,021	20,87	0,02	-53,943	0,006	57,84	0,01	291,15	0,02
E15 3º Cuadrante	20,313	0,011	25,963	0,011	-59,11	0	64,557	0,006	293,713	0,011
E15 4º Cuadrante	19,313	0,006	26,46	0,017	-58,503	0,011	64,21	0,02	294,337	0,011
E15 5º Cuadrante	22,11	0	26,187	0,015	-59,687	0,006	65,18	0,017	293,687	0,006
E15 6º Cuadrante	19,987	0,015	30,783	0,025	-63,51	0,0178	70,577	0,030	295,86	0,02
H1 1ºCuadrante	26,333	0,006	19,283	0,006	-51,847	0,006	55,313	0,006	290,403	0,006
H1 2ºCuadrante	15,99	0,01	33,393	0,029	-60,957	0,006	69,507	0,023	298,72	0,017
H2 1ºCuadrante	22,953	0,015	27,13	0,14	-60,473	0,072	66,277	0,127	294,16	0,089
H2 2ºCuadrante	22,59	0,017	26,493	0,011	-60,003	0,006	65,593	0,006	293,823	0,011
H3 1ºCuadrante	25,857	0,015	23,443	0,091	-57,86	0,05	62,43	0,08	292,053	0,061
H3 2ºCuadrante	20,69	0,026	28,147	0,015	-59,8267	0,011	66,113	0,015	295,2	0,01
H4 1ºCuadrante	18,083	0,006	31,64	0,01	-62,45	0,01	70,01	0,01	296,867	0,006
H4 2ºCuadrante	14,417	0,015	31,62	0,01	-58	0,017	66,063	0,011	298,6	0,01
H5 1ºCuadrante	17,717	0,029	29,303	0,038	-60,063	0,006	66,827	0,006	296,007	0,032
H5 2ºCuadrante	34,567	0,015	14,647	0,058	-52,71	0,035	54,71	0,052	285,527	0,049
H6 1ºCuadrante	17,887	0,006	28,923	0,015	-60,077	0,011	66,68	0,017	295,71	0,01
H6 2ºCuadrante	29,147	0,006	20,613	0,011	-56,743	0,006	60,373	0,006	289,967	0,015

Mediciones con el espectrofotómetro antes de realizar las pruebas de limpieza										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
G1 1ºCuadrante	21,783	0,030	27,337	0,047	-62,107	0,021	67,86	0,036	293,76	0,026
G1 2ºCuadrante	13,51	0,01	34,397	0,006	-58,767	0,006	68,093	0,006	300,34	0,01
G2 1ºCuadrante	26,213	0,011	20,887	0,030	-55,65	0,01	59,443	0,015	290,573	0,025
G2 2ºCuadrante	24,87	0,01	23,88	0,085	-57,887	0,042	62,62	0,072	292,417	0,055
G3 1ºCuadrante	30,56	0,125	15,32	0,026	-46,11	0,01	48,587	0,015	288,373	0,032
G3 2ºCuadrante	25,683	0,085	22,727	0,067	-55,85	0,035	60,297	0,058	292,143	0,046
G4 1ºCuadrante	17,277	0,011	29,387	0,015	-58,893	0,015	65,82	0,02	296,517	0,011
G4 2ºCuadrante	28,83	0,036	18,13	0,02	-52,877	0,006	55,897	0,011	288,923	0,021
G5 1ºCuadrante	12,457	0,162	35,103	0,064	-57,99	0,234	67,787	0,231	301,187	0,055
G5 2ºCuadrante	16,447	0,023	33,67	0,017	-61,653	0,011	70,25	0	298,64	0,017
G6 1ºCuadrante	23,08	0	25,307	0,011	-59,363	0,006	64,537	0,011	293,09	0
G6 2ºCuadrante	24,96	0,01	21,017	0,011	-53,98	0,01	57,93	0,01	291,273	0,006
G7 1ºCuadrante	16,593	0,006	35,517	0,021	-63,297	0,015	72,58	0,02	299,297	0,011
G7 2ºCuadrante	25,86	0,02	22,287	0,081	-55,52	0,061	59,827	0,09	291,87	0,053
Y1	36,953	0,006	12,75	0,026	-46,987	0,021	48,687	0,021	285,18	0,0265
Y2	91,627	0,006	0,567	0,006	6,563	0,015	6,59	0,01	85,047	0,030
Y3	28,773	0,137	15,047	0,045	-47,887	0,025	50,193	0,040	287,443	0,040
Y4	94,92	0	-0,12	0	1,807	0,006	1,817	0,006	93,85	0,087
Y5	94,657	0,091	-0,123	0,006	2,31	0,01	2,313	0,015	93,1	0,182
Z1	38,483	0,021	10,79	0,036	-43,23	0,017	44,553	0,029	284,017	0,042
Z2	41,037	0,144	9,98	0,085	-41,617	0,114	42,803	0,129	283,483	0,070
Z3	29,507	0,021	17,093	0,09	-48,38	0,052	51,307	0,075	289,463	0,072
Z4	92,193	0,195	-0,053	0,015	2,743	0,006	2,743	0,006	91,103	0,287
Z5	24,203	0,023	23,267	0,076	-60,503	0,035	64,823	0,061	291,033	0,051
Z6	23,503	0,030	22,887	0,091	-58,227	0,129	62,56	0,151	291,457	0,038
X1	94,043	0,006	-0,11	0,01	2,833	0,006	2,833	0,006	92,223	0,123
X2	94,557	0,011	-0,177	0,015	1,927	0,015	1,933	0,011	95,207	0,520
X3	94,63	0,01	-0,163	0,011	2,193	0,006	2,197	0,011	94,327	0,31
X4	93,2	0,01	0,383	0,006	3,343	0,006	3,367	0,006	83,473	0,085
X5	24,687	0,032	22,053	0,067	-57,783	0,040	61,847	0,063	290,89	0,044
X6	40,603	0,015	12,96	0,04	-49,34	0,026	51,013	0,032	284,713	0,040
X7	37,903	0,021	12,34	0,02	-44,857	0,006	46,523	0,006	285,383	0,025
W1	93,457	0,118	-0,06	0,01	3,413	0,047	3,413	0,047	90,993	0,166
W2	95,13	0,017	-0,107	0,015	2,203	0,011	2,207	0,006	92,76	0,385
W3	25,887	0,021	19,27	0,01	-50,97	0,01	54,49	0,017	290,707	0,006
W4	94,237	0,006	-0,057	0,015	2,957	0,011	2,96	0,01	91,087	0,28
W5	26,867	0,015	22,817	0,040	-59,083	0,021	63,337	0,032	291,12	0,026
I1 1º Cuadrante	24,257	0,006	25,54	0,01	-61,697	0,015	66,777	0,015	292,49	0

Mediciones con el espectrofotómetro antes de realizar las pruebas de limpieza										
Probeta	L*(D65)	δ (L)	a*(D65)	δ (a)	b*(D65)	δ (b)	C*(D65)	δ (C)	h(D65)	δ (h)
I1 2° Cuadrante	29,66	0,02	20,347	0,045	-57,607	0,035	61,097	0,045	289,453	0,030
I1 3° Cuadrante	28,53	0,01	22,173	0,049	-60,387	0,029	64,327	0,046	290,163	0,032
I1 4° Cuadrante	92,673	0,006	-0,177	0,006	3,957	0,006	3,963	0,006	92,58	0,075
I2 1° Cuadrante	16,553	0,011	29,903	0,015	-59,22	0,01	66,34	0,017	296,79	0,01
I2 2° Cuadrante	24,903	0,011	25,683	0,025	-60,253	0,021	65,5	0,03	293,087	0,011
I2 3° Cuadrante	18,67	0,01	31,9	0	-63,053	0,006	70,663	0,006	296,837	0,006
I2 4° Cuadrante	21,887	0,006	26,287	0,015	-58,353	0,015	64	0,017	294,25	0,01

Tabla 38: Datos obtenidos con el espectrofotómetro antes de realizar las pruebas de limpieza en la segunda generación de probetas porosas.

Anexo 17

Pruebas de limpieza de la segunda generación de probetas porosas.

RESULTADOS DE LOS TEST DE LIMPIEZA					
Nombre Probeta	Sección o cuadrante	Producto limpieza	Enjuague	Tiempo	Resultados
E1	1	A	H ₂ O	2 min.	Emulsión aplicada directamente sobre la superficie. Se trabaja continuamente hasta su retirada en seco primero y luego con agua destilada. Al aplicar la mezcla sobre la superficie, esta la repele. El hisopo aparece manchado de color azul. En una segunda aplicación de otros 2 min. Se elimina mucho pigmento en el aclarado.
E1	2	B	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación de la superficie con ciclometicona D5 para saturar el poro. Dejar actuar unos minutos y aplicar la emulsión a pincel. El hisopo aparece manchado de color azul.
E1	2	C	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación de la superficie con ciclometicona D5 para saturar el poro. Dejar actuar unos minutos y aplicar la emulsión a pincel. El aclarado elimina pigmento azul. Parece que el pigmento en esta probeta no está bien cohesionado.
E3	1	A	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación de la superficie con ciclometicona D5 para saturar el poro. Dejar actuar unos minutos y aplicar la emulsión a pincel. El aclarado elimina pigmento azul. Parece que el pigmento en esta probeta no está bien cohesionado.
F2	1	A	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación de la superficie con ciclometicona D5 para saturar el poro. Dejar actuar unos minutos y aplicar la emulsión a pincel. La superficie repele la emulsión pero se puede trabajar bien. En el aclarado no se elimina pigmento. Al secar se aprecia una variación en el brillo de la superficie. Se ha realizado una segunda aplicación de otros 2 min. Parece que resulta efectiva retirando el sustrato ceroso.
F2	2	B	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación de la superficie con ciclometicona D5. Dejar actuar unos minutos y aplicar la emulsión a pincel. El hisopo al retirar el gel aparece de color grisáceo. Parece que actúa eliminando el estrato de cera.
F2	3	C	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación de la superficie con ciclometicona D5. Dejar actuar unos minutos y aplicar la emulsión a pincel. El hisopo al retirar el gel aparece de color grisáceo. Parece que actúa eliminando el estrato de cera. Resultado similar a las pruebas con A y B.
F2	4	D	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación de la superficie con ciclometicona D5. Dejar actuar unos minutos y aplicar la emulsión a pincel. El hisopo al retirar el gel aparece de color grisáceo. Parece que actúa eliminando el estrato de cera. Resultado similar a las pruebas con A, B y C.
F2	5	E	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación de la superficie con ciclometicona D5. Dejar actuar unos minutos y aplicar la emulsión a pincel. No se aprecia ninguna acción, es probable que necesite mayor tiempo de actuación.
F2	6	F	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación de la superficie con ciclometicona D5. Dejar actuar unos minutos y aplicar la emulsión a pincel. No se aprecia ninguna acción, es probable que necesite mayor tiempo de actuación. Resultado similar al de la mezcla E.
F5	1	G	H ₂ O y D5	4 min.	Tras retirar el gel se aprecia que la superficie se ha saturado, ha habido buena impregnación. Si se aclara con acetona, se elimina color, pero con agua no. El último enjuague se ha realizado con D5.
F5	2	H	H ₂ O y D5	4 min.	Impregnación con D5. El color del gel adquiere un tono amarillento debido al uso de la esencia de limón. Aclarado con agua y por último con D5. Con este tiempo de contacto se elimina algo de color.
F5	3	I	D5	4 min.	Impregnación con agua. Al ser una superficie hidrofóbica, el agua aplicada no moja la superficie, se forman gotas. El gel al aplicarlo se adhiere bastante al sustrato hay que realizar mayor acción mecánica para su retirada. Aclarado con D5. Se elimina algo de pigmento.

RESULTADOS DE LOS TEST DE LIMPIEZA					
Nombre Probeta	Sección o cuadrante	Producto limpieza	Enjuague	Tiempo	Resultados
F1	1	M	H ₂ O	4 min.	El Vanzan® se adhiere mucho a la superficie, debido a esto, puede que sea mejor impregnar la superficie antes de colocar el gel con ciclometicona D5. Al trabajar el gel con pincel se genera gran cantidad de espuma que requiere de un aclarado más intenso. En el aclarado con agua, los hisopos resultan ligeramente manchados de azul.
F1	2	N	H ₂ O	4 min.	No se elimina pigmento azul. En el aclarado con agua se forma espuma pero no tanta como con el Vanzan®. Podría ser una buena opción para usar las microemulsiones gelificadas
F1	3	Ñ	H ₂ O	4 min.	Se elimina pigmento con el aclarado de agua. Puede que sea necesario reducir el tiempo de contacto.
F1	4	O	D5	4 min.	Parece que actúa bien, aunque el gel al retirarlo presenta un color mínimamente azulado.
F1	5	P	D5	4 min.	El gel al retirarlo en seco, adquiere un tono grisáceo. No se elimina pigmento.
E12	1	M	H ₂ O	4 min.	Se genera mucha espuma, pero parece que actúa eliminando la cera.
E12	2	N	H ₂ O	4 min.	En el aclarado con agua, se elimina pigmento.
E12	3	Ñ	H ₂ O	4 min.	Humecta la superficie pero no se aprecia ningún cambio a simple vista. Los hisopos presentan un toque azulado en el aclarado
E12	4	O	D5	4 min.	El gel al retirarlo presenta un tono azulado.
E12	5	P	D5	4 min.	El gel al retirarlo en seco, adquiere un tono grisáceo. No se elimina pigmento.
E7	1	A	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación con D5. Al retirar el gel en seco, este presenta un color grisáceo. En el aclarado con agua se elimina algo de pigmento.
E7	2	B	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación con D5. Presenta mayor tensión superficial que con la mezcla A en E7.1. Al retirar el gel en seco, este presenta un color grisáceo similar a la mezcla A.
E7	3	C	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación con D5. Al remover el gel con el pincel y retirarlo de la superficie se elimina algo de pigmento.
E7	4	D	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación con D5. Resultado similar a la mezcla C en E7.3.
E7	5	F	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación con D5. En el aclarado el hisopo sale coloreado de pigmento azul. Al retirar el gel y enjuagar, la superficie presenta una mayor tensión superficial que en las zonas tratadas con el Vanzan®.
E7	6	E	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación con D5. Resultado similar a la mezcla F en E7.5.
F14	1	A	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación con D5. Al retirar el gel en seco, este presenta un color grisáceo.
F14	2	B	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación con D5. Parece que actúa eliminando la capa hidrofóbica. No hay eliminación de pigmento azul.
F14	3	C	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación con D5. Parece que actúa eliminando la capa hidrofóbica. No hay eliminación de pigmento azul. Similar a la mezcla B
F14	4	D	H ₂ O y D5	2 min.	Impregnación con D5. Parece que actúa eliminando la capa hidrofóbica. No hay eliminación de pigmento azul. Similar a las mezclas B y C
F14	5	E	H ₂ O y D5	4 min.	No elimina pigmento
F14	6	F	H ₂ O y D5	4 min.	No elimina pigmento. Resultado similar a la mezcla E.
F8	1	M	H ₂ O	4 min.	Se genera gran cantidad de espuma al trabajar la mezcla con el pincel debido al tensoactivo presente en la microemulsión. El aclarado necesario para eliminar toda la espuma es muy intenso. Sin embargo, no parece haber pérdida de pigmento, los hisopos salen limpios.
F8	2	N	H ₂ O	4 min.	Al retirar el gel y enjuagar con agua, aparece bastante espuma aunque no tanta como con la mezcla M. Hay que insistir en el aclarado para eliminar toda la espuma. Parece que no se elimina pigmento.

RESULTADOS DE LOS TEST DE LIMPIEZA					
Nombre Probeta	Sección o cuadrante	Producto limpieza	Enjuague	Tiempo	Resultados
F8	3	Ñ	H ₂ O	4 min.	Al retirar el gel y enjuagar con agua es cuando surge la espuma. Hay que insistir mucho en el aclarado, pero no se elimina pigmento.
F8	4	O	D5	4 min.	No se genera tanta espuma como con las mezclas M,N y Ñ. Se retira bastante bien, aunque hay que insistir bastante en el aclarado con D5.
F8	5	P	D5	4 min.	El gel al retirarlo en seco, adquiere un tono grisáceo. No se elimina pigmento.
E8	1	M	H ₂ O	4 min.	Se genera gran cantidad de espuma. No se elimina pigmento azul. El aclarado con agua es intenso para retirar todo el tensoactivo.
E8	2	N	H ₂ O	4 min.	Se forma bastante espuma. Durante el aclarado con agua, los hisopos aparecen manchados de pigmento azul. Puede que se deba a la acción mecánica previa para retirar los granitos de gel de la superficie.
E8	3	Ñ	H ₂ O	4 min.	Se genera bastante menos espuma que con M o N. En el enjuague casi no se forma y el hisopo sale ligeramente manchado de color.
E8	4	O	D5	4 min.	Los hisopos salen manchados de color.
E8	5	P	D5	4 min.	Al retirar el gel, este presenta aspecto grisáceo, no se elimina pigmento.
E2	1	G	H ₂ O	4 min.	Impregnación con D5. En el aclarado con agua la superficie repele mucho.
E2	2	H	H ₂ O	4 min.	En el aclarado con agua se elimina algo de color. La superficie repele al pasar el hisopo húmedo.
E2	3	I	D5	4 min.	No se elimina pigmento azul.
E2	4	J	D5	4 min.	Se elimina bastante pigmento durante todo el proceso de uso y retirada del gel.
E2	5	K	D5	4 min.	Se elimina mucho pigmento.
E2	6	L	D5	4 min.	Impregnación con D5. Se elimina mucho pigmento.
F15	1	G	H ₂ O	4 min.	No se realizó impregnación con D5. Parece que elimina algo de parafina sin retirar pigmento.
F15	2	H	H ₂ O	4 min.	A simple vista parece que es eficaz y no se elimina pigmento.
F15	3	I	D5	4 min.	Parece que elimina parte del estrato hidrofóbico sin retirar pigmento azul.
F15	4	J	D5	4 min.	No se elimina pigmento.
F15	5	K	D5	4 min.	No se elimina pigmento.
F15	6	L	D5	4 min.	No se elimina pigmento. Similares las tres mezclas J, K y L.
E4	1	G	H ₂ O	4 min.	Sin impregnación con D5. Parece que actúa eliminando la capa de parafina o por lo menos en parte.
E4	2	H	H ₂ O	4 min.	Sin impregnación con D5. El gel presenta un tono algo amarillento debido al contenido de esencia de limón. Parece que es eficaz pero en el último enjuague con agua el hisopo aparece ligeramente manchado.
E4	3	I	D5	4 min.	Sin impregnación con D5. El gel parece algo azulado al retirarlo en seco con el pincel, pero al aclarar con la D5, los hisopos salen limpios.
E4	4	J	D5	4 min.	Sin impregnación con D5. No se elimina pigmento.
E4	5	K	D5	4 min.	Sin impregnación con D5. No se elimina pigmento
E4	6	L	D5	4 min.	Sin impregnación con D5. En el aclarado el hisopo acaba ligeramente manchado de pigmento azul.
F5	2	H	H ₂ O	4 min.	Parece que retira algo de estrato pero el hisopo en el aclarado se tiñe ligeramente de azul.
F5	4	J	D5	4 min.	Se elimina algo de pigmento.
F5	5	K	D5	4 min.	Se elimina algo de pigmento pero menos que en E4.5.
F5	6	L	D5	4 min.	Impregnación con D5. Se elimina algo de pigmento.

RESULTADOS DE LOS TEST DE LIMPIEZA					
Nombre Probeta	Sección o cuadrante	Producto limpieza	Enjuague	Tiempo	Resultados
E6	1	A	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. El hisopo aparece ligeramente manchado. Parece que elimina algo de cera puesto que además cambia el brillo de la superficie.
E6	2	B	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. El hisopo aparece ligeramente manchado. Parece que elimina algo de cera y se modifica el brillo de la superficie.
E6	3	C	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. No se elimina pigmento. Parece que hay un cambio en el brillo.
E6	4	D	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. Trabajando el gel con el pincel, este se vuelve algo azulado. Pero posteriormente en el aclarado no se elimina pigmento.
E6	5	E	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. Repele el hisopo húmedo la superficie y aparece ligeramente manchado.
E6	6	F	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. Parece que actúa y repele menos que con la mezcla E, pero el hisopo sale manchado ligeramente de color azul.
F4	1	A	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. A simple vista parece que es eficaz, no se elimina pigmento.
F4	2	B	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. Los hisopos salen ligeramente manchados de color azul.
F4	3	C	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. A simple vista parece que es eficaz, no se elimina pigmento.
F4	4	D	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. No se produce pérdida de pigmento. El gel presenta un color grisáceo al retirarlo con el pincel en seco.
F4	5	E	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. No hay pérdida de color y se produce una variación en el brillo de la superficie.
F4	6	F	H ₂ O	2 min.	Impregnación con D5. Hay una ligera pérdida de color.
F11	1	Q	H ₂ O	4 min.	Se genera algo de espuma pero nada que ver con la de Nanorestore Wax, solo se forma al mover con el pincel. En el aclarado no se forma espuma. No se elimina pigmento.
F11	2	R	H ₂ O	4 min.	La espuma se forma en el aclarado con agua. Hay que insistir bastante para retirarla pero no elimina pigmento.
F11	3	S	H ₂ O	4 min.	Se forma algo de espuma, más que en las de parafina. Parece que funciona retirando material hidrofóbico.
F11	4	T	D5	4 min.	No se elimina pigmento. La mezcla es una emulsión blanquecina, menos densa que solo el gel.
F11	5	U	D5	4 min.	No se elimina pigmento. La mezcla es una emulsión blanquecina, menos densa que solo el gel.
E15	1	Q	H ₂ O	4 min.	El hisopo sale ligeramente azulado pero puede deberse a la acción mecánica ejercida sobre la superficie.
E15	2	R	H ₂ O	4 min.	Similar reacción que F11.2, parece que funciona retirando parte o la totalidad de la capa.
E15	3	S	H ₂ O	4 min.	Se forma algo de espuma, más que en las de parafina. Parece que funciona.
E15	4	T	D5	4 min.	No se elimina pigmento.
E15	5	U	D5	4 min.	No se elimina pigmento.
F16	1	Q	H ₂ O	4 min.	Ha resultado más costoso el aclarado que en la F11.1 y E15.1, pero no se elimina pigmento.
F16	2	R	H ₂ O	4 min.	Similar reacción que F11.2, parece que funciona retirando parte o la totalidad de la capa.
F16	3	S	H ₂ O	4 min.	No se genera espuma ni se elimina pigmento.
F16	4	T	D5	4 min.	No se elimina pigmento.
F16	5	U	D5	4 min.	
F13	1	Q	H ₂ O	4 min.	Similar a F16, tampoco se elimina pigmento.
F13	2	R	H ₂ O	4 min.	Similar reacción que F11.2, parece que funciona retirando parte o la totalidad de la capa.
F13	3	S	H ₂ O	4 min.	No se genera espuma ni se elimina pigmento.
F13	4	T	D5	4 min.	No se elimina pigmento.

RESULTADOS DE LOS TEST DE LIMPIEZA					
Nombre Probeta	Sección o cuadrante	Producto limpieza	Enjuague	Tiempo	Resultados
F13	5	U	D5	4 min.	No se elimina pigmento. Respuesta similar al Velvesil Plus.
E13	1	V	H ₂ O	4 min.	Al moverlo con el pincel se genera mucha cantidad de espuma. Hay que insistir bastante en el aclarado para eliminarla.
E13	2	W	H ₂ O	4 min.	El gel al añadirle la microemulsión se vuelve blanquecino, pierde transparencia. Se genera menos espuma que con el Vanzan® NF-C, pero hay que insistir bastante en el aclarado.
E13	3	X	H ₂ O	4 min.	Impregna la superficie y parece que actúa. Durante el aclarado con agua la superficie resbala y no se genera espuma.
E13	4	Y	D5	4 min.	No se aprecia a simple vista que haga algo.
E13	5	Z	D5	4 min.	El gel al retirarlo tiene un tono grisáceo. No se elimina pigmento.
F9	1	V	H ₂ O	4 min.	Se genera mucha espuma con el pincel al trabajar el gel pero también en el aclarado. Más que en E13.1 V. Hay que insistir bastante en el aclarado.
F9	2	W	H ₂ O	4 min.	Se genera menos espuma que con el Vanzan® NF-C, pero hay que insistir bastante en el aclarado.
F9	3	X	H ₂ O	4 min.	Con el hisopo seco al retirar el exceso de microemulsión se genera espuma. Hay que insistir en el aclarado para eliminar los restos hasta que la superficie comienza a repeler el agua.
F9	4	Y	D5	4 min.	No se aprecia a simple vista que funcione.
F9	5	Z	D5	4 min.	El gel al retirarlo tiene un tono grisáceo. No se elimina pigmento.
F12	1	V	H ₂ O	4 min.	Se genera mucha espuma con el pincel al trabajar el gel pero también en el aclarado. Más que en E13.1 y F9.1. Hay que insistir bastante en el aclarado. Parece que funciona.
F12	2	W	H ₂ O	4 min.	Se genera menos espuma que con el Vanzan® NF-C, pero hay que insistir bastante en el aclarado.
F12	3	X	H ₂ O	4 min.	Con el hisopo seco al retirar el exceso de microemulsión se genera espuma. Hay que insistir en el aclarado para eliminar los restos hasta que la superficie comienza a repeler el agua.
F12	4	Y	D5	4 min.	No se aprecia a simple vista que funcione.
F12	5	Z	D5	4 min.	El gel al retirarlo tiene un tono grisáceo. No se elimina pigmento.
F3	1	V	H ₂ O	4 min.	Se genera mucha espuma, pero el aclarado ha sido más sencillo que en E13.1; F9.1 y F12.1 porque la superficie pictórica es menos rugosa y además repele a los hisopos con agua.
F3	2	W	H ₂ O	4 min.	El aclarado ha sido más sencillo que en E13.2; F9.2 y F12.2 porque la superficie pictórica es menos rugosa y además repele a los hisopos con agua.
F3	3	X	H ₂ O	4 min.	Con el hisopo seco al retirar el exceso de microemulsión se genera espuma. Hay que insistir en el aclarado para eliminar los restos hasta que la superficie comienza a repeler el agua.
F3	4	Y	D5	4 min.	No se aprecia a simple vista que funcione.
F3	5	Z	D5	4 min.	El gel al retirarlo tiene un tono grisáceo. No se elimina pigmento.
F7	1	1A	H ₂ O	5 min.	No elimina pigmento y hay un cambio de brillo.
F7	2	C	H ₂ O	5 min.	Elimina algo de pigmento.
F7	3	1Q	H ₂ O	5 min.	Genera bastante espuma al trabajar el gel sobre la superficie.
F7	4	K	D5	5 min.	Elimina algo de pigmento, el gel sale azulado aunque en el aclarado no se elimina pigmento.
F7	5	L	D5	5 min.	No se elimina pigmento.
F7	6	Z	D5	5 min.	No se elimina pigmento.

Tabla 39: Apreciaciones observadas durante la realización de las distintas pruebas de limpieza en la segunda generación de probetas porosas.

RESULTADOS DE LOS TEST DE LIMPIEZA EN LAS PROBETAS 12 X 24 CM					
Nombre Probeta	Sección o cuadrante	Producto limpieza	Enjuague	Tiempo	Resultados
H5	1	G	H ₂ O	5 min.	Se produce un cambio en la superficie. Parece que el agente de limpieza funciona eliminando parcialmente la parafina. En el aclarado se elimina pigmento. El problema que presenta esta probeta es que solo el agua ya elimina pigmento, parece que no está bien cohesionado.
H5	2	H	H ₂ O	5 min.	Misma situación que en H5.1, se elimina pigmento. Pero sí que da la sensación que el producto reblandece la parafina y elimina aunque sea parte de la misma. Al pasar el hisopo durante el aclarado, este se adhiere a la superficie mostrando una apariencia adhesiva.
G1	1	I	D5	5 min.	En este caso, se elimina mucho pigmento tanto durante el trabajo del gel con pincel sobre la superficie, como en el aclarado con D5.
G1	2	J	D5	5 min.	Se elimina mucho pigmento tanto durante el trabajo del gel con pincel sobre la superficie, como en el aclarado con D5. Similar a G1.1
H6	1	K	D5	5 min.	Se limpio con agua la superficie previamente para eliminar el posible pigmento pulverulento, pero aún así se sigue eliminando.
H6	2	L	D5	5 min.	Se elimina algo de pigmento al retirar el gel en seco, pero sobre todo, se retira pigmento con el aclarado de D5.
G5	1	N	H ₂ O	5 min.	Se genera espuma durante el aclarado con agua. Hay que insistir bastante para eliminar por completo dicha espuma. Se elimina algo de pigmento.
G5	2	O	D5	5 min.	Se retira mucha cantidad de pigmento.
H4	1	R	H ₂ O	5 min.	Se forma algo de espuma durante el aclarado, pero se elimina pigmento. Al pasar un hisopo con agua destilada sobre la superficie se elimina pigmento también.
H4	2	T	D5	5 min.	Se elimina mucho pigmento durante todo el proceso.
G7	1	W	H ₂ O	5 min.	Se forma algo de espuma durante el aclarado, pero se elimina pigmento. Al pasar un hisopo con agua destilada sobre la superficie se elimina pigmento.
G7	2	Y	D5	5 min.	Se elimina mucho pigmento durante todo el proceso.
H2	1	B	H ₂ O	5 min.	Al trabajar el gel con el pincel sobre la superficie, se observa que retira parcialmente la capa de cera. No se elimina pigmento.
H2	2	C	H ₂ O	5 min.	Al trabajar el gel con el pincel sobre la superficie, se observa que retira parcialmente la capa de cera. No se elimina pigmento.
G6	1	G	H ₂ O	5 min.	Se observa que elimina parte de la cera sin eliminar pigmento.
G6	2	H	H ₂ O	5 min.	Se observa que elimina parte de la cera sin eliminar pigmento.
G3	1	I	D5	5 min.	No elimina pigmento, pero no se observa eficacia del sistema.
G3	2	J	D5	5 min.	Al retirar el gel con el pincel en seco, este aparece un poco azulado, pero en el aclarado no se elimina pigmento.
H1	1	N	H ₂ O	5 min.	No se elimina pigmento, pero tampoco se aprecia ninguna acción sobre la cera, salvo que al aclarar el gel, las fibras de algodón del hisopo se adhieren a la superficie que se muestra adherente.
H1	2	O	D5	5 min.	No elimina pigmento, ni se aprecia que se elimine la cera.
H3	1	R	H ₂ O	5 min.	Parece que retira la cera de manera parcial, no elimina pigmento.
H3	2	T	D5	5 min.	Parece que retira la cera de manera parcial, no elimina pigmento.
G2	1	W	H ₂ O	5 min.	Se elimina pigmento. Puede que la probeta no esté bien cohesionada.
G2	2	Y	D5	5 min.	Se elimina pigmento.
G4	1	K	D5	5 min.	No se elimina pigmento.
G4	2	L	D5	5 min.	No se elimina pigmento.
I2	1	1A	H ₂ O	5 min.	Elimina pigmento.
I2	2	1Q	H ₂ O	5 min.	Elimina mucho pigmento y genera algo de espuma

RESULTADOS DE LOS TEST DE LIMPIEZA EN LAS PROBETAS 12 X 24 CM					
Nombre Probeta	Sección o cuadrante	Producto limpieza	Enjuague	Tiempo	Resultados
I2	3	4D	H ₂ O	5 min.	Elimina pigmento.
I2	4	D	H ₂ O	5 min.	Elimina mucho pigmento.
I1	1	D	H ₂ O	5 min.	Elimina algo de pigmento
I1	2	H	H ₂ O	5 min.	La mezcla penetra, pero no elimina pigmento.
I1	3	F	H ₂ O	5 min.	No elimina pigmento, pero parece que cambia el brillo
I1	4	W	H ₂ O	5 min.	Genera espuma y no se elimina pigmento.

Tabla 40: Apreciaciones observadas durante la realización de las distintas pruebas de limpieza en la segunda generación de probetas de tamaño 12 x 24 cm y las probetas I1 e I2.

Pruebas de limpieza de las probetas 10 x 10 cm

Nombre Probeta	Producto limpieza	Enjuague	Tiempo	Resultados
W2	C	H ₂ O	5 min.	Se aplicó el gel retirándolo cada vez que se saturaba, para favorecer la mayor retirada posible de material. Se observa un cambio en el brillo.
Z1	C'	H ₂ O	5 min.	No se elimina nada de pigmento. Parece que actúa de manera parcial retirando la cera.
Z2	C''	H ₂ O	5 min.	La mezcla elimina pigmento azul.
Z3	C'''	H ₂ O	5 min.	Se retira pigmento azul.
Y3	D	H ₂ O	5 min.	Elimina mucho pigmento.
Y1	3D	H ₂ O	5 min.	Se elimina algo de pigmento. Pero sí que parece que se retire la capa de cera de manera parcial. El hisopo en el aclarado se queda adherido.
Y2	F	H ₂ O	10 min.	Parece que funciona, elimina poco pigmento, pero en el aclarado los hisopos resultan con un tono azulado.
X4	H	H ₂ O	10 min.	Parece que sí que afecta a la capa hidrofóbica, por lo menos el sistema de limpieza ha penetrado la capa porque se ha humectado la zona alrededor de unas grietas circundantes.
X2	J	H ₂ O	5 min.	Al ser la probeta de color blanco, no se aprecia bien visualmente si se retira cera, pero el gel ha ido cogiendo un tono algo amarillento mientras se trabajaba sobre la superficie. Lo que podría indicar que sí que retira de manera parcial el estrato.
W3	K	D5	5 min.	El gel en inicio ya presenta un tono amarillento, pero parece que al trabajarlo y retirarlo de la superficie adquiere una tonalidad amarillenta más oscura. Lo que podría indicar que resulta efectiva su acción de limpieza.
X1	N	H ₂ O	10 min.	No se ha formado prácticamente nada de espuma. Pero no se aprecia a simple vista el efecto de limpieza.
W1	R	H ₂ O	10 min.	Resultado similar a X1.
X3	W	H ₂ O	10 min.	Este sistema sí que genera espuma y esto ha provocado que el aclarado necesario fuera intenso.
Z4	L	D5	5 min.	Elimina bastante pigmento.
Z6	E	H ₂ O	10 min.	Elimina algo de pigmento.
Z5	M	H ₂ O	5 min.	Genera mucha espuma, por lo que el aclarado necesario es muy intenso. Elimina gran cantidad de pigmento.
Y5	1Q	H ₂ O	5 min.	Forma mucha espuma y elimina gran cantidad de pigmento.
Y4	1A	H ₂ O	5 min.	Elimina mucho pigmento.
X6	1A	H ₂ O	5 min.	Parece que la superficie se impregna en algunas zonas lo que podría indicar que el sistema penetra la capa de parafina. A simple vista no se observa la retirada de la misma.

Nombre Probeta	Producto limpieza	Enjuague	Tiempo	Resultados
W5	D	H ₂ O	5 min.	Resultado muy similar a X6 a simple vista.
X7	1Q	H ₂ O	5 min.	Genera un poco de espuma, pero no se observa claramente si elimina parafina.
W4	A'	H ₂ O	5 min.	El gel al retirarse presenta un tono algo más amarillento que el que tiene en origen. Pero a simple vista no puede decirse que genere efecto alguno sobre la parafina.
X5	A''	H ₂ O	5 min.	No se aprecia el resultado claramente.

Tabla 41: Apreciaciones observadas durante la realización de las distintas pruebas de limpieza en la segunda generación de probetas de tamaño 11 x 11 cm.

ANEXO 18

Datos absorción de la superficie de la segunda generación de probetas porosas después de las pruebas de limpieza

Datos ensayo de absorción de las superficies después de las pruebas de limpieza.						
Probeta	Sección	Tamaño	B	C	(B-C)	Wa
I1	1	20 X 20 CM	18,03	17,97	0,06	0,005050505
I1	2	20 X 20 CM	18,33	18,26	0,07	0,005892256
I1	3	20 X 20 CM	17,87	17,81	0,06	0,005050505
I1	4	20 X 20 CM	18,02	17,92	0,1	0,008417508
I2	1	20 X 20 CM	18,05	18	0,05	0,004208754
I2	2	20 X 20 CM	18,23	18,01	0,22	0,018518519
I2	3	20 X 20 CM	17,87	17,81	0,06	0,005050505
I2	4	20 X 20 CM	17,75	17,57	0,18	0,015151515
X1		11 X 11 CM	17,81	16,92	0,89	0,074915825
X2		11 X 11 CM	17,73	17,2	0,53	0,044612795
X3		11 X 11 CM	17,69	17,53	0,16	0,013468013
X4		11 X 11 CM	18,33	17,71	0,62	0,052188552
X5		11 X 11 CM	18,46	18,28	0,18	0,015151515
X6		11 X 11 CM	16,02	15,92	0,1	0,008417508
X7		11 X 11 CM	18,92	18,54	0,38	0,031986532
W1		11 X 11 CM	17,75	17,69	0,06	0,005050505
W2		11 X 11 CM	17,55	17,49	0,06	0,005050505
W3		11 X 11 CM	17,79	17,74	0,05	0,004208754
W4		11 X 11 CM	15,77	15,74	0,03	0,002525253
W5		11 X 11 CM	18,03	17,91	0,12	0,01010101
Z1		11 X 11 CM	17,32	17,28	0,04	0,003367003
Z2		11 X 11 CM	18,26	18,22	0,04	0,003367003
Z3		11 X 11 CM	18,02	17,95	0,07	0,005892256
Z4		11 X 11 CM	16,02	15,75	0,27	0,022727273
Z5		11 X 11 CM	19,18	18,4	0,78	0,065656566
Z6		11 X 11 CM	18,43	18,31	0,12	0,01010101
Y1		11 X 11 CM	17,15	17,09	0,06	0,005050505
Y2		11 X 11 CM	17,53	17,49	0,04	0,003367003
Y3		11 X 11 CM	17,9	17,84	0,06	0,005050505
Y4		11 X 11 CM	18,5	17,49	1,01	0,085016835
Y5		11 X 11 CM	16,15	14,7	1,45	0,122053872
H1	1	12 X 24 CM	17,87	17,82	0,05	0,004208754
H1	2	12 X 24 CM	17,87	17,82	0,05	0,004208754
H2	1	12 X 24 CM	17,5	17,45	0,05	0,004208754
H2	2	12 X 24 CM	17,96	17,9	0,06	0,005050505
H3	1	12 X 24 CM	17,75	17,65	0,1	0,008417508
H3	2	12 X 24 CM	17,54	17,47	0,07	0,005892256
H4	1	12 X 24 CM	18,33	18,17	0,16	0,013468013
H4	2	12 X 24 CM	18,76	18,69	0,07	0,005892256
H5	1	12 X 24 CM	18,42	18,36	0,06	0,005050505
H5	2	12 X 24 CM	18,13	18,06	0,07	0,005892256
H6	1	12 X 24 CM	18,94	18,85	0,09	0,007575758
H6	2	12 X 24 CM	19,52	19,44	0,08	0,006734007

Datos ensayo de absorción de las superficies después de las pruebas de limpieza.						
Probeta	Sección	Tamaño	B	C	(B-C)	Wa
G1	1	12 X 24 CM	18,98	18,85	0,13	0,010942761
G1	2	12 X 24 CM	18,69	18,58	0,11	0,009259259
G2	1	12 X 24 CM	17,65	17,52	0,13	0,010942761
G2	2	12 X 24 CM	18,09	17,98	0,11	0,009259259
G3	1	12 X 24 CM	17,85	17,78	0,07	0,005892256
G3	2	12 X 24 CM	17,94	17,87	0,07	0,005892256
G4	1	12 X 24 CM	17,56	17,51	0,05	0,004208754
G4	2	12 X 24 CM	17,75	17,67	0,08	0,006734007
G5	1	12 X 24 CM	18,63	18,51	0,12	0,010101010
G5	2	12 X 24 CM	18,79	18,66	0,13	0,010942761
G6	1	12 X 24 CM	17,84	17,69	0,15	0,012626263
G6	2	12 X 24 CM	17,59	17,42	0,17	0,014309764
G7	1	12 X 24 CM	19,21	19,11	0,1	0,008417508
G7	2	12 X 24 CM	19,14	18,95	0,19	0,015993266
E8	1	20 X 30 CM	18,48	18,28	0,2	0,016835017
E8	2	20 X 30 CM	18,37	17,37	1	0,084175084
E8	3	20 X 30 CM	18,26	17,82	0,44	0,037037037
E8	4	20 X 30 CM	17,89	17,4	0,49	0,041245791
E8	5	20 X 30 CM	17,96	17,8	0,16	0,013468013
E8	6	20 X 30 CM	18,27	16,75	1,52	0,127946128
E4	1	20 X 30 CM	17,95	17,9	0,05	0,004208754
E4	2	20 X 30 CM	18,44	18,36	0,08	0,006734007
E4	3	20 X 30 CM	17,7	17,65	0,05	0,004208754
E4	4	20 X 30 CM	18,2	18,14	0,06	0,005050505
E4	5	20 X 30 CM	18,33	18,25	0,08	0,006734007
E4	6	20 X 30 CM	18,22	18,13	0,09	0,007575758
F8	1	20 X 30 CM	18,77	18,36	0,41	0,034511785
F8	2	20 X 30 CM	18,46	17,79	0,67	0,056397306
F8	3	20 X 30 CM	18,13	17,43	0,7	0,058922559
F8	4	20 X 30 CM	18,25	18,16	0,09	0,007575758
F8	5	20 X 30 CM	18,04	17,99	0,05	0,004208754
F8	6	20 X 30 CM	18,18	17,27	0,91	0,076599327
E3	1	20 X 30 CM	18,03	17,97	0,06	0,005050505
E3	2	20 X 30 CM	18,55	18,47	0,08	0,006734007
F15	1	20 X 30 CM	18,12	18,05	0,07	0,005892256
F15	2	20 X 30 CM	17,93	17,79	0,14	0,011784512
F15	3	20 X 30 CM	16,81	16,77	0,04	0,003367003
F15	4	20 X 30 CM	18,01	17,96	0,05	0,004208754
F15	5	20 X 30 CM	17,81	17,75	0,06	0,005050505
F15	6	20 X 30 CM	17,83	17,75	0,08	0,006734007
F14	1	20 X 30 CM	18,08	17,3	0,78	0,065656566
F14	2	20 X 30 CM	17,91	17,21	0,7	0,058922559
F14	3	20 X 30 CM	17,51	16,75	0,76	0,063973064
F14	4	20 X 30 CM	17,79	17,13	0,66	0,055555556
F14	5	20 X 30 CM	17,92	17,19	0,73	0,061447811
F14	6	20 X 30 CM	17,99	17,67	0,32	0,026936027
F12	1	20 X 30 CM	17,83	17,54	0,29	0,024410774
F12	2	20 X 30 CM	17,69	17,46	0,23	0,019360269
F12	3	20 X 30 CM	18,29	18,07	0,22	0,018518519

Datos ensayo de absorción de las superficies después de las pruebas de limpieza.						
Probeta	Sección	Tamaño	B	C	(B-C)	Wa
F12	4	20 X 30 CM	18,23	18,14	0,09	0,007575758
F12	5	20 X 30 CM	18	17,78	0,22	0,018518519
F12	6	20 X 30 CM	17,81	16,36	1,45	0,122053872
F16	1	20 X 30 CM	16	15,95	0,05	0,004208754
F16	2	20 X 30 CM	16,11	15,72	0,39	0,032828283
F16	3	20 X 30 CM	15,91	14,72	1,19	0,10016835
F16	4	20 X 30 CM	15,75	15,6	0,15	0,012626263
F16	5	20 X 30 CM	17,89	17,79	0,1	0,008417508
F16	6	20 X 30 CM	17,65	17,33	0,32	0,026936027
F13	1	20 X 30 CM	17,91	17,76	0,15	0,012626263
F13	2	20 X 30 CM	17,8	17,53	0,27	0,022727273
F13	3	20 X 30 CM	17,96	17,26	0,7	0,058922559
F13	4	20 X 30 CM	18,3	18,23	0,07	0,005892256
F13	5	20 X 30 CM	18,25	18,14	0,11	0,009259259
F13	6	20 X 30 CM	18,24	18,04	0,2	0,016835017
F3	1	20 X 30 CM	17,71	17,62	0,09	0,007575758
F3	2	20 X 30 CM	17,39	17,2	0,19	0,015993266
F3	3	20 X 30 CM	17,81	17,17	0,64	0,053872054
F3	4	20 X 30 CM	17,54	15,32	2,22	0,186868687
F3	5	20 X 30 CM	18,12	17,89	0,23	0,019360269
F3	6	20 X 30 CM	18,33	17,91	0,42	0,035353535
F7	1	20 X 30 CM	18,01	17,57	0,44	0,037037037
F7	2	20 X 30 CM	17,86	16,91	0,95	0,07996633
F7	3	20 X 30 CM	17,84	17,72	0,12	0,01010101
F7	4	20 X 30 CM	17,82	17,63	0,19	0,015993266
F7	5	20 X 30 CM	18,1	18,04	0,06	0,005050505
F7	6	20 X 30 CM	18,2	18,13	0,07	0,005892256
E1	1	20 X 30 CM	15,87	15,86	0,01	0,000841751
E1	2	20 X 30 CM	15,94	15,94	0	0
E3	4	20 X 30 CM	17,46	17,45	0,01	0,000841751
F3	4	20 X 30 CM	17,29	15,42	1,87	0,157407407
E2	1	20 X 30 CM	17,99	17,96	0,03	0,002525253
E2	2	20 X 30 CM	17,58	17,56	0,02	0,001683502
E2	3	20 X 30 CM	18,09	18	0,09	0,007575758
E2	4	20 X 30 CM	17,88	17,79	0,09	0,007575758
E2	5	20 X 30 CM	18,29	18,11	0,18	0,015151515
E2	6	20 X 30 CM	18,13	18,03	0,1	0,008417508
F2	1	20 X 30 CM	18,08	18,03	0,05	0,004208754
F2	2	20 X 30 CM	17,92	17,79	0,13	0,010942761
F2	3	20 X 30 CM	17,82	17,68	0,14	0,011784512
F2	4	20 X 30 CM	17,84	17,75	0,09	0,007575758
F2	5	20 X 30 CM	17,62	17,57	0,05	0,004208754
F2	6	20 X 30 CM	17,94	17,87	0,07	0,005892256
F5	1	20 X 30 CM	17,6	17,55	0,05	0,004208754
F5	2	20 X 30 CM	17,92	17,86	0,06	0,005050505
F5	3	20 X 30 CM	17,79	17,7	0,09	0,007575758
F5	4	20 X 30 CM	17,79	17,75	0,04	0,003367003
F5	5	20 X 30 CM	18,05	17,99	0,06	0,005050505
F5	6	20 X 30 CM	17,93	17,89	0,04	0,003367003

Datos ensayo de absorción de las superficies después de las pruebas de limpieza.						
Probeta	Sección	Tamaño	B	C	(B-C)	Wa
F4	1	20 X 30 CM	18,31	18,26	0,05	0,004208754
F4	2	20 X 30 CM	17,8	17,75	0,05	0,004208754
F4	3	20 X 30 CM	18,12	18,08	0,04	0,003367003
F4	4	20 X 30 CM	17,73	17,69	0,04	0,003367003
F4	5	20 X 30 CM	17,57	17,5	0,07	0,005892256
F4	6	20 X 30 CM	17,69	17,64	0,05	0,004208754
E13	1	20 X 30 CM	17,91	17,77	0,14	0,011784512
E13	2	20 X 30 CM	17,79	17,47	0,32	0,026936027
E13	3	20 X 30 CM	17,87	17,47	0,4	0,033670034
E13	4	20 X 30 CM	17,93	17,76	0,17	0,014309764
E13	5	20 X 30 CM	18,68	18,52	0,16	0,013468013
E13	6	20 X 30 CM	18,47	18,43	0,04	0,003367003
E15	1	20 X 30 CM	18,21	18,14	0,07	0,005892256
E15	2	20 X 30 CM	18,17	17,88	0,29	0,024410774
E15	3	20 X 30 CM	17,7	17,49	0,21	0,017676768
E15	4	20 X 30 CM	17,77	17,68	0,09	0,007575758
E15	5	20 X 30 CM	17,42	17,37	0,05	0,004208754
E15	6	20 X 30 CM	17,61	17,5	0,11	0,009259259
E6	1	20 X 30 CM	18,05	18	0,05	0,004208754
E6	2	20 X 30 CM	17,73	17,69	0,04	0,003367003
E6	3	20 X 30 CM	17,79	17,74	0,05	0,004208754
E6	4	20 X 30 CM	17,82	17,77	0,05	0,004208754
E6	5	20 X 30 CM	17,73	17,69	0,04	0,003367003
E6	6	20 X 30 CM	18,05	17,99	0,06	0,005050505
F1	1	20 X 30 CM	18,18	18,06	0,12	0,01010101
F1	2	20 X 30 CM	17,77	17,7	0,07	0,005892256
F1	3	20 X 30 CM	17,93	17,77	0,16	0,013468013
F1	4	20 X 30 CM	18,25	18,19	0,06	0,005050505
F1	5	20 X 30 CM	17,72	17,68	0,04	0,003367003
F1	6	20 X 30 CM	17,66	17,63	0,03	0,002525253
F9	1	20 X 30 CM	17,7	17,18	0,52	0,043771044
F9	2	20 X 30 CM	17,64	17,42	0,22	0,018518519
F9	3	20 X 30 CM	17,63	17,12	0,51	0,042929293
F9	4	20 X 30 CM	17,68	17,44	0,24	0,02020202
F9	5	20 X 30 CM	17,85	17,67	0,18	0,015151515
F9	6	20 X 30 CM	17,93	17,87	0,06	0,005050505
E12	1	20 X 30 CM	17,82	17,75	0,07	0,005892256
E12	2	20 X 30 CM	17,67	17,45	0,22	0,018518519
E12	3	20 X 30 CM	17,79	17,63	0,16	0,013468013
E12	4	20 X 30 CM	17,8	17,61	0,19	0,015993266
E12	5	20 X 30 CM	17,76	17,71	0,05	0,004208754
E12	6	20 X 30 CM	17,68	17,64	0,04	0,003367003
F11	1	20 X 30 CM	17,95	17,78	0,17	0,014309764
F11	2	20 X 30 CM	18,29	17,95	0,34	0,028619529
F11	3	20 X 30 CM	17,79	17	0,79	0,066498316
F11	4	20 X 30 CM	17,6	17,51	0,09	0,007575758
F11	5	20 X 30 CM	17,8	17,73	0,07	0,005892256
F11	6	20 X 30 CM	17,95	17,82	0,13	0,010942761

Tabla 42: Obtención de la absorción Wa a través de las mediciones del ensayo de absorción.

Comparativa datos absorción del antes de colocar el protector, con la capa hidrofóbica y tras los test de limpieza. Se han obtenido también los porcentajes antes y después de las pruebas para calcular el porcentaje de absorción recuperado tras la limpieza.

Probeta	Sección	Wa sin protector	Wa con protector	Wa después de la limpieza	Wa1-Wa3	Porcentaje después de la limpieza	Porcentaje perdido	Porcentaje de absorción con protector	Resta porcentajes
I1	1	0,015572391	0,005892256	0,005050505	0,010521886	32,43	67,57	37,84	5,41
I1	2	0,015572391	0,002525253	0,005892256	0,009680135	37,84	62,16	16,22	-21,62
I1	3	0,015572391	0,005892256	0,005050505	0,010521886	32,43	67,57	37,84	5,41
I1	4	0,015572391	0,002525253	0,008417508	0,007154882	54,05	45,95	16,22	-37,84
I2	1	0,070791246	0,002525253	0,004208754	0,066582492	5,95	94,05	3,57	-2,38
I2	2	0,070791246	0,018518519	0,018518519	0,052272727	26,16	73,84	26,16	0
I2	3	0,070791246	0,002525253	0,005050505	0,065740741	7,13	92,87	3,57	-3,57
I2	4	0,070791246	0,018518519	0,015151515	0,055639731	21,40	78,60	26,16	4,76
X1		0,005808081	0,004208754	0,074915825	-0,069107744	1289,86	-1189,9	72,46	-1217,4
X2		0,00496633	0,002525253	0,044612795	-0,039646465	898,31	-798,31	50,85	-847,46
X3		0,323316498	0,000841751	0,013468013	0,309848485	4,17	95,83	0,26	-3,91
X4		0,064478114	0,004208754	0,052188552	0,012289562	80,94	19,06	6,53	-74,41
X5		0,213131313	0	0,015151515	0,197979798	7,11	92,89	0	-7,12
X6		0,139814815	0,001683502	0,008417508	0,131397306	6,02	93,98	1,20	-4,82
X7		0,161279461	0	0,031986532	0,129292929	19,83	80,17	0	-19,83
W1		0,175252525	0,001683502	0,005050505	0,17020202	2,88	97,12	0,96	-1,92
W2		0,220454545	0,001683502	0,005050505	0,21540404	2,29	97,71	0,76	-1,53
W3		0,266245791	0,004208754	0,004208754	0,262037037	1,58	98,42	1,58	0
W4		0,180976431	0	0,002525253	0,178451178	1,40	98,6	0	-1,40
W5		0,130892256	0	0,01010101	0,120791246	7,72	92,28	0	-7,72
Z1		0,258838384	0,000841751	0,003367003	0,25547138	1,30	98,70	0,33	-0,98
Z2		0,218855219	0,000841751	0,003367003	0,215488215	1,52	98,46	0,38	-1,15
Z3		0,2246633	0,000841751	0,005892256	0,218771044	2,62	97,38	0,37	-2,25
Z4		0,203787879	0,063131313	0,022727273	0,181060606	11,15	88,85	30,98	19,83
Z5		0,146548822	0,005050505	0,065656566	0,080892256	44,80	55,20	3,45	-41,36
Z6		0,25	0,013468013	0,01010101	0,23989899	4,04	95,96	5,39	1,35
Y1		0,233501684	0,001683502	0,005050505	0,228451178	2,16	97,84	0,72	-1,44
Y2		0,198569024	0,002525253	0,003367003	0,19520202	1,70	98,30	1,27	-0,42
Y3		0,39452862	0,002525253	0,005050505	0,389478114	1,28	98,72	0,64	-0,64
Y4		0,265319865	0,015993266	0,085016835	0,18030303	32,04	67,96	6,028	-26,02
Y5		0,290740741	0,081649832	0,122053872	0,168686869	41,98	58,02	28,08	-13,90
H1	1	0,03013468	0,002525253	0,004208754	0,025925926	13,97	86,03	8,38	-5,59
H1	2	0,03013468	0,002525253	0,004208754	0,025925926	13,97	86,03	8,38	-5,59
H2	1	0,083585859	0,003367003	0,004208754	0,079377105	5,04	94,97	4,03	-1,01
H2	2	0,083585859	0,003367003	0,005050505	0,078535354	6,04	93,96	4,03	-2,01
H3	1	0,143518519	0,005050505	0,008417508	0,135101011	5,87	94,13	3,52	-2,35
H3	2	0,143518519	0,005050505	0,005892256	0,137626263	4,11	95,89	3,524	-0,59
H4	1	0,031565657	0,004208754	0,013468013	0,018097644	42,67	57,33	13,33	-29,33
H4	2	0,031565657	0,004208754	0,005892256	0,025673401	18,67	81,33	13,33	-5,33
H5	1	0,055976431	0,000841751	0,005050505	0,050925926	9,03	90,98	1,50	-7,52
H5	2	0,055976431	0,000841751	0,005892256	0,050084175	10,53	89,47	1,50	-9,02
H6	1	0,037878788	0,001683502	0,007575758	0,03030303	20	80	4,44	-15,55
H6	2	0,037878788	0,001683502	0,006734007	0,031144781	17,78	82,22	4,44	-13,33

Probeta	Sección	Wa sin protectivo	Wa con protectivo	Wa después de la limpieza	Wa1-Wa3	Porcentaje después de la limpieza	Porcentaje perdido	Porcentaje de absorción con protectivo	Resta porcentajes
G1	1	0,031734007	0,000841751	0,010942761	0,020791246	34,49	65,52	2,65	-31,83
G1	2	0,031734007	0,000841751	0,009259259	0,022474748	29,18	70,82	2,65	-26,52
G2	1	0,030387205	0,001683502	0,010942761	0,019444444	36,01	63,99	5,54	-30,47
G2	2	0,030387205	0,001683502	0,009259259	0,021127946	30,47	69,53	5,545	-24,93
G3	1	0,03543771	0,000841751	0,005892256	0,029545454	16,63	83,37	2,36	-14,25
G3	2	0,03543771	0,000841751	0,005892256	0,029545454	16,63	83,37	2,38	-14,25
G4	1	0,087542088	0,001683502	0,004208754	0,083333334	4,81	95,19	1,92	-2,88
G4	2	0,087542088	0,001683502	0,006734007	0,080808081	7,69	92,31	1,92	-5,77
G5	1	0,115319865	0,002525253	0,01010101	0,105218855	8,76	91,24	2,19	-6,57
G5	2	0,115319865	0,002525253	0,010942761	0,104377104	9,49	90,51	2,19	-7,30
G6	1	0,017760943	0,003367003	0,012626263	0,00513468	71,09	28,91	18,96	-52,13
G6	2	0,017760943	0,003367003	0,014309764	0,003451179	80,57	19,43	18,96	-61,61
G7	1	0,102104377	0,001683502	0,008417508	0,093686869	8,24	91,76	1,65	-6,60
G7	2	0,102104377	0,001683502	0,015993266	0,086111111	15,66	84,34	1,65	-14,01

Tabla 43: Cálculo de los porcentajes de Wa después de la limpieza y la diferencia entre el antes y el después.

Probeta	Wa 1	Wa 2	Wa 3
A1.3a	0,005555556	0,004124579	0,004208754
A1.3b	0,005555556	0,004124579	0,002525253
A1.5a	0,005555556	0,003956229	0,001683502
A1.5b	0,005555556	0,003956229	0,002525253
A2.3a	0,053619529	0,002272727	0,003367003
A2.3b	0,053619529	0,002272727	0,003367003
A2.5a	0,053619529	0,003114478	0,003367003
A2.5b	0,053619529	0,003114478	0,001683502

Tabla 44: Datos de absorción de agua antes (Wa1) y después (Wa2) de la aplicación de la cera y tras la limpieza (Wa3).

Cantidad de absorción de agua Wa1

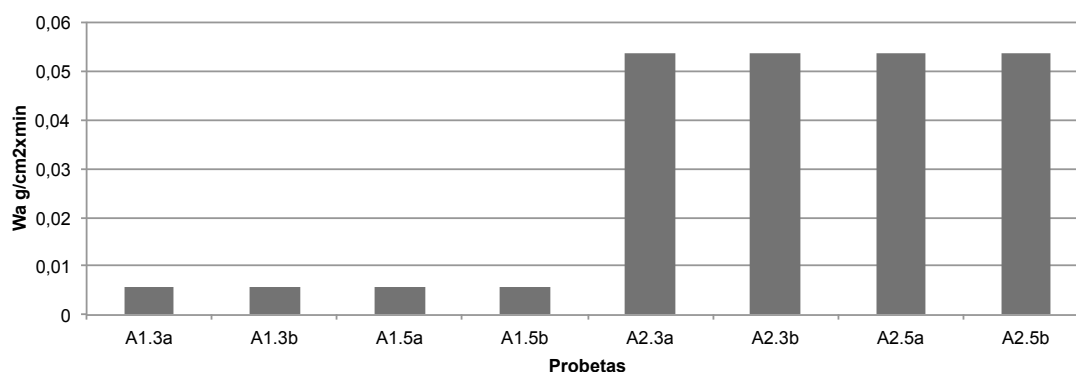


Figura 20: Representación de la cantidad de absorción de agua (Wa) antes de colocar la capa de cera en las probetas A1 y A2.

ANEXO 19

Datos colorimétricos después de las pruebas de limpieza en la segunda generación de probetas no porosas

Datos colorimétricos obtenidos con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza.										
Probeta	L*2	a*2	b*2	L*3	a*3	b*3	L*3-L*2	a*3-a*2	b*3-b*2	ΔE_{ab}^*
F1. 1	40,38	11,83	-50,57	42,1	9,90	-48,38	1,72	-1,93	2,19	3,39
F1. 2	45,97	8,11	-45,32	42,95	10	-49,32	-3,02	1,89	-4	5,35
F1. 3	42,84	10,21	-48,45	43,91	9,97	-49,41	1,07	-0,24	-0,96	1,45
F1. 4	43,83	9,37	-47,44	44,78	8,74	-47,3	0,95	-0,63	0,14	1,15
F1. 5	43,43	9,61	-48,11	40,86	11,67	-51,15	-2,57	2,06	-3,05	4,48
F1. 6	93,46	-0,13	2,32	44,61	9,15	-48,21	-48,85	9,29	-50,53	70,89
F2. 1	50,72	5,36	-40,94	53,16	4,56	-41,39	2,44	-0,80	-0,45	2,60
F2. 2	53,06	4,59	-40,22	50,42	5,4	-42,5	-2,64	0,80	-2,28	3,58
F2. 3	54,67	4,05	-38,9	53,30	4,49	-41,29	-1,36	0,44	-2,4	2,79
F2. 4	51,54	5,21	-41,09	53,80	4,5	-41,01	2,26	-0,71	0,08	2,37
F2. 5	54,52	4,46	-39,88	51,20	5,25	-42,79	-3,32	0,79	-2,91	4,48
F2. 6	43,69	9,43	-48,05	53,93	4,57	-41,34	10,24	-4,86	6,71	13,17
F3. 1	37,17	13,13	-51,43	35,30	14,76	-54,62	-1,87	1,62	-3,18	4,03
F3. 2	40,34	11,11	-49,27	39,74	11,48	-50,71	-0,6	0,36	-1,44	1,60
F3. 3	38,24	11,97	-49,78	35,63	13,88	-53,38	-2,61	1,92	-3,6	4,84
F3.4	37,41	13,37	-50,94	35,15	15,21	-54,61	-2,27	1,85	-3,67	4,69
F3. 5	42,7	9,45	-46,90	43,1	9,75	-48,62	0,4	0,3	-1,72	1,79
F3. 6	38,91	11,86	-49,48	38,81	12,14	-50,13	-0,1	0,29	-0,65	0,72
F4. 1	38,86	12,77	-52,09	34,94	14,22	-52,61	-3,92	1,45	-0,52	4,22
F4. 2	37,12	13,84	-52,91	37,44	13,64	-53,64	0,31	-0,19	-0,73	0,81
F4. 3	39,56	11,87	-50,83	35,65	14,89	-55,48	-3,91	3,02	-4,66	6,79
F4. 4	40,6	11,13	-48,79	38,02	12,92	-52,99	-2,61	1,79	-4,20	5,26
F4. 5	41,08	10,43	-48,77	39,11	11,81	-51,49	-1,97	1,38	-2,72	3,63
F4. 6	52,97	4,47	-40,22	40,92	10,88	-50,44	-12,05	6,40	-10,21	17,04
F5. 1	47,36	7,56	-44,93	43,47	9,54	-48,42	-3,89	1,97	-3,49	5,58
F5. 2	40,5	11,42	-50,52	49,47	5,01	-42,02	8,98	-6,41	8,50	13,93
F5. 3	47,09	7,20	-43,57	36,56	13,46	-52,78	-10,53	6,27	-9,21	15,33
F5. 4	44,12	9,01	-46,8	45,6	7,81	-45,18	1,48	-1,20	1,62	2,5
F5. 5	47,56	7,16	-43,57	42,80	9,67	-48,32	-4,75	2,52	-4,75	7,18
F5.6	35,48	13,22	-49,57	46,84	7,64	-45,23	11,37	-5,58	4,35	13,39
F6. 1	42,44	9,86	-47,59	43,1	9,54	-47,07	0,66	-0,33	0,52	0,90
F6. 2	44,30	9,08	-46,48	45,83	7,94	-44,83	1,53	-1,14	1,66	2,53
F6. 3	39,09	12,10	-49,68	39,02	11,1	-49,74	-0,08	-0,11	-0,06	0,15
F6. 4	42,22	9,93	-46,38	41,76	10,24	-47,25	-0,45	0,31	-0,87	1,03
F6. 5	42,28	10,25	-48,74	43,37	9,74	-48,12	1,09	-0,52	0,63	1,36
F6. 6	45,14	8,39	-45,22	45,44	8,29	-45,23	0,3	-0,09	-0,01	0,31
F7. 1	35,83	14,88	-54,25	29,58	19,44	-56,39	-6,25	4,56	-2,14	8,03
F7. 2	30,38	18,2	-55,22	30,5	18,35	-55,3	0,12	0,15	-0,08	0,21
F7. 5	29,67	19,16	-56,24	31,99	16,03	-53,77	2,32	-3,14	2,47	4,62
F7. 6	23,55	20,12	-54,93	32,86	15,56	-53,35	9,32	-4,56	1,59	10,49
F8. 1	26,21	19,81	-54,84	24,09	22,71	-60,63	-2,12	2,9	-5,79	6,81
F8. 2	24,39	19,48	-52,20	22,59	22,97	-60,17	-1,79	3,49	-7,96	8,88
F8. 3	23,46	22,08	-56,84	20,51	28,04	-62,58	-2,95	5,96	-5,74	8,79

Datos colorimétricos obtenidos con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza.										
Probeta	L*2	a*2	b*2	L*3	a*3	b*3	L*3-L*2	a*3-a*2	b*3-b*2	ΔE_{ab}^*
F8. 4	24,57	19,67	-52,76	24,25	19,86	-54,35	-0,32	0,19	-1,59	1,63
F8. 5	24,79	20,19	-54,73	24,32	19,92	-56,75	-0,47	-0,27	-2,02	2,09
F8. 6	23,55	20,72	-54,46	25,20	18,80	-53,92	1,65	-1,92	0,54	2,59
F9. 1	29,49	18,01	-53,8	28,23	19,47	-57,45	-1,26	1,46	-3,65	4,13
F9. 2	30,52	16,50	-52,54	30,12	17,30	-55,03	-0,4	0,80	-2,5	2,65
F9. 3	25,96	20,62	-55,89	25,16	21,99	-59,18	-0,8	1,37	-3,29	3,65
F9. 4	31,04	16,31	-53,04	29,65	17,87	-56,33	-1,39	1,56	-3,29	3,90
F9. 5	26,54	20,06	-55,25	27,7	18,91	-53,86	1,16	-1,16	1,39	2,15
F9. 6	25,04	20,81	-54,55	34,16	13,61	-45,04	9,12	-7,19	9,51	15,01
F11. 1	29,12	17,12	-52,31	28,26	19,18	-55,31	-0,86	2,07	-3,00	3,74
F11. 2	30,58	15,4	-50,18	29,63	17,78	-54,17	-0,95	2,38	-3,98	4,74
F11. 3	33,44	13,7	-47,67	28,8	17,47	-53,17	-4,64	3,77	-5,5	8,12
F11. 4	30,45	16,51	-52,40	30,2	16,22	-50,84	-0,25	-0,29	1,56	1,61
F11. 5	32,03	14,72	-50,54	27,17	19,75	-56,91	-4,86	5,03	-6,37	9,47
F11. 6	35,53	13,54	-51,04	35,65	13,08	-48,68	0,12	-0,46	2,36	2,41
F12. 1	31,39	16,53	-54,47	30,18	17,58	-56,84	-1,21	1,05	-2,37	2,86
F12. 2	30,44	17,19	-55,24	26,41	20,48	-60,62	-4,04	3,3	-5,38	7,49
F12. 3	32,21	16,05	-54,50	28,94	18,8	-58,90	-3,27	2,75	-4,4	6,13
F12. 4	30,84	16,99	-55,5	32,59	15,19	-51,17	1,76	-1,8	4,33	5,00
F12. 5	32,76	15,40	-53,7	29,09	17,86	-56,15	-3,67	2,46	-2,45	5,05
F12. 6	32,36	16,19	-54,75	31,58	16,79	-55,95	-0,78	0,6	-1,2	1,55
F13. 1	23,36	21,83	-56,53	20,48	26,46	-61,21	-2,87	4,63	-4,68	7,18
F13. 2	27,62	19,21	-55,97	26,95	20,32	-59,64	-0,67	1,11	-3,67	3,89
F13. 3	23,65	20,64	-55,06	21,32	23,70	-59,57	-2,33	3,07	-4,51	5,93
F13. 4	22,47	22,59	-56,57	18,34	28,71	-60,57	-4,13	6,12	-4,01	8,40
F13. 5	28,49	18,36	-55,22	25,48	21,35	-60,56	-3,01	2,99	-5,35	6,82
F13. 6	25,33	20,79	-57,19	27,11	19,78	-56,53	1,78	-1,01	0,66	2,15
F14. 1	36,87	13,21	-53,58	36,72	13,21	-53,47	-0,15	0	0,11	0,18
F14. 2	33,62	15	-52,91	34,52	14,91	-52,63	0,9	-0,09	0,28	0,94
F14. 3	37,21	12,23	-52,13	36,73	12,59	-53	-0,48	0,36	-0,88	1,06
F14. 4	35,99	14,24	-53,15	35,32	14,65	-53,97	-0,67	0,41	-0,82	1,14
F14. 5	37,43	13,35	-52,46	36,71	13,94	-53,64	-0,72	0,59	-1,18	1,50
F14. 6	36,43	13,39	-53,04	31,7	13,3	-52,89	-4,74	-0,09	0,14	4,74
F15. 1	28,97	17,44	-52,86	29,23	18,08	-56,21	0,26	0,64	-3,35	3,42
F15. 2	28,50	18,42	-54,18	32,61	13,14	-50,60	4,12	-5,27	3,58	7,59
F15. 3	32,13	16,42	-53,47	26,17	20,49	-57,2	-5,96	4,07	-3,73	8,12
F15. 4	32,26	15,71	-52,96	30,56	17,59	-55,32	-1,7	1,88	-2,37	3,47
F15. 5	28,73	17,75	-54,03	29,86	17,15	-55,41	1,14	-0,6	-1,37	1,88
F15. 6	24,74	23,37	-57,28	27,52	18,36	-55,82	2,78	-5,01	1,46	5,91
F16. 1	28,32	17,60	-52,95	21,72	24,29	-60,61	-6,6	6,68	-7,65	12,11
F16. 2	27,30	18,66	-53,74	24,71	20,38	-57,92	-2,6	1,72	-4,18	5,21
F16. 3	26,89	18,06	-51,41	23,86	23,5	-61,97	-3,03	5,44	-10,56	12,26
F16. 4	26,03	20,33	-55,14	26,21	18,8	-54,02	0,19	-1,54	1,12	1,91
F16. 5	26,5	19,32	-54,12	21,51	25,9	-61,81	-4,99	6,58	-7,69	11,28
F16. 6	25,72	20,49	-55,3	28,51	19,08	-56,2	2,79	-1,41	-0,90	3,26
E1. 1	36,99	12,65	-42,63	22,26	24,57	-60,59	-14,73	11,92	-17,97	26,11
E1. 2	29,02	17,4	-48,52	23,7	23,03	-61,94	-5,32	5,63	-13,42	15,49
E1. 3	28,36	22,28	-56,4	18,83	29,33	-61,46	-9,53	7,05	-5,06	12,89
E1. 4	22,91	21,47	-53,80	22,18	27,02	-63,67	-0,73	5,55	-9,86	11,34

Datos colorimétricos obtenidos con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza.										
Probeta	L*2	a*2	b*2	L*3	a*3	b*3	L*3-L*2	a*3-a*2	b*3-b*2	ΔEab*
E1. 5	24,64	18,92	-50,98	20,45	27,56	-61,28	-4,19	8,64	-10,31	14,08
E1. 6	46,58	7,94	-45,34	20,23	30,04	-63,31	-26,35	22,10	-17,97	38,81
E2. 1	29,58	16,47	-49,66	29,97	17,26	-51,28	0,4	0,79	-1,62	1,84
E2. 2	21,89	26,38	-58,60	25,38	22,16	-56,6	3,5	-4,22	2,01	5,84
E2. 3	31,42	15,57	-50,72	32,21	14,97	-49,25	0,79	-0,6	1,46	1,77
E2. 4	30,54	16,28	-48,85	27,69	18,17	-50,74	-2,85	1,89	-1,89	3,91
E2. 5	33	14,06	-48,73	32,34	14,26	-48,55	-0,67	0,2	0,18	0,72
E2. 6	29,89	17,66	-52,43	26,21	21,42	-57,11	-3,68	3,76	-4,68	7,04
E3. 1	23,46	23,84	-56,82	22,38	22,62	-58,41	-1,07	-1,22	-1,59	2,28
E3. 2	22,27	25,31	-61,46	33,78	14,22	-46,32	11,51	-11,09	15,14	22,02
E3. 3	20,55	26,89	-59,92	25,96	19,26	-52,67	5,42	-7,63	7,25	11,84
E3. 4	22,92	24,06	-60,61	28,52	22,39	-57,84	5,6	-1,67	2,77	6,47
E3. 5	24,12	22,19	-53,89	18,67	25,41	-58,27	-5,45	3,23	-4,38	7,7
E3. 6	20,11	28,44	-61,64	24,99	18,9	-52,17	4,88	-9,54	9,47	14,3
E4. 1	20,41	28,95	-62,81	19,01	31,92	-63,61	-1,4	2,98	-0,8	3,38
E4. 2	18,96	29,13	-61,50	19,66	31,35	-64,05	0,7	2,22	-2,55	3,45
E4. 3	20,32	28,36	-61,98	18,43	30,50	-61,98	-1,89	2,14	0,01	2,857
E4. 4	19,46	27,6	-60,51	19,49	32,15	-64,34	0,03	4,56	-3,84	5,96
E4. 5	20,83	27,26	-61,68	18,65	31,15	-62,73	-2,18	3,9	-1,04	4,59
E4. 6	30,72	16,74	-53,34	19,72	30,61	-63,53	-11	13,86	-10,2	20,43
E6. 1	31,99	14,69	-45,5	32,2	14,81	-46,16	0,22	0,12	-0,66	0,71
E6. 2	30,72	17,87	-52,82	31,04	16,81	-51,14	0,31	-1,07	1,67	2,01
E6. 3	28,74	19,03	-51,35	30,24	17,08	-49,24	1,5	-1,95	2,11	3,24
E6. 4	29,08	17,53	-50,12	30,88	15,76	-48,86	1,8	-1,77	1,26	2,82
E6. 5	28,75	18,60	-53,27	33,77	14,63	-47,58	5,02	-3,98	5,69	8,57
E6. 6	33,41	13,62	-44,48	32,83	13,12	-44,89	-0,58	-0,49	-0,41	0,86
E7. 1	26,67	18,56	-53,67	27,86	18,62	-56,4	1,16	0,06	-2,73	2,96
E7. 2	32,28	15,3	-53,38	33,37	15,09	-53,27	1,09	-0,20	0,11	1,11
E7. 3	32,53	14,20	-51,8	32,02	16,13	-55,49	-0,52	1,93	-3,69	4,19
E7. 4	35,62	12,91	-50,94	36,95	12,73	-52,03	1,32	-0,18	-1,09	1,727
E7. 5	29,83	14,66	-49,81	36,07	10,36	-49	6,257	-4,31	0,81	7,63
E7. 6	34,91	12,87	-48,89	30,69	16,5	-54,94	-4,22	3,63	-6,05	8,22
E8. 1	30,03	20,58	-59,76	29,3	21,05	-62,21	-0,72	0,48	-2,45	2,6
E8. 2	33,06	17,39	-57,91	33,36	17,33	-58,99	0,3	-0,07	-1,08	1,13
E8. 3	29,62	19,73	-57,66	25,44	24,01	-64,41	-4,19	4,27	-6,75	9,02
E8. 4	29,49	20,68	-59,67	26,45	24,28	-65,55	-3,023	3,6	-5,87	7,52
E8. 5	30,16	20,07	-59,34	27,6	21,663	-62,78	-2,57	1,6	-3,44	4,58
E8. 6	30,98	19,03	-58,72	27,68	19,61	-58,72	-3,31	0,59	0	3,36
E12. 1	38,02	11,61	-48,44	34,12	14,18	-51,96	-3,9	2,58	-3,52	5,85
E12. 2	35,43	13,24	-50,55	36,57	12,64	-50,96	1,14	-0,6	-0,41	1,35
E12. 3	38,12	11,51	-48,59	34,44	14	-51,99	-3,68	2,49	-3,4	5,59
E12. 4	36,88	12,05	-50,06	33,74	14,14	-52,65	-3,13	2,09	-2,593	4,57
E12. 5	36,15	12,64	-51,03	35,4	13,24	-52,36	-0,75	0,6	-1,33	1,64
E12. 6	37,37	11,83	-49,91	36,81	12,61	-52,02	-0,57	0,78	-2,11	2,32
E13. 1	39,32	10,78	-49,38	34,35	13,76	-53,01	-4,98	2,98	-3,63	6,84
E13. 2	37,48	12,62	-50,88	34,86	14,06	-54,24	-2,633	1,44	-3,35	4,5
E13. 3	41,23	10,04	-47,94	32,34	15,9	-54,6	-8,9	5,85	-6,66	12,56
E13. 4	35,74	13,28	-50,97	35,4	13,02	-51,98	-0,34	-0,26	-1,01	1,1
E13. 5	36,97	11,44	-49,09	33,17	15,29	-54,79	-3,8	3,84	-5,7	7,86

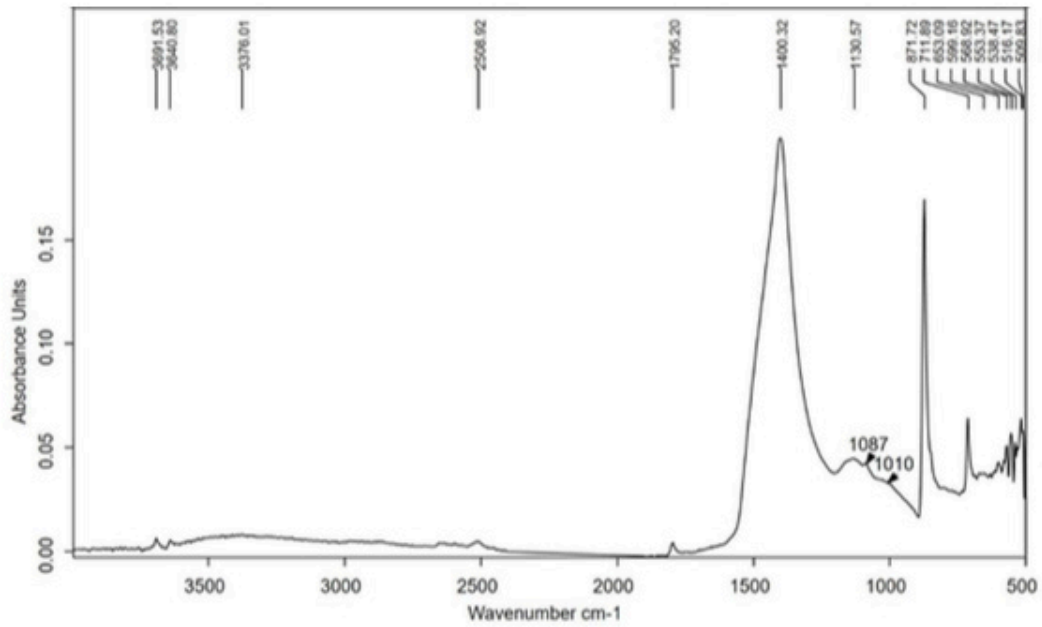
Datos colorimétricos obtenidos con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza.										
Probeta	L*2	a*2	b*2	L*3	a*3	b*3	L*3-L*2	a*3-a*2	b*3-b*2	ΔEab*
E13. 6	27,36	19,36	-54,25	38,67	11,1	-49,11	11,31	-8,26	5,14	14,91
E15. 1	24,52	22,77	-57,64	23,98	23,98	-60,70	-0,55	1,22	-3,06	3,34
E15. 2	24,67	20,87	-53,94	25,46	21,85	-57,71	0,79	0,98	-3,76	3,97
E15. 3	20,31	25,96	-59,11	19,85	28,4	-61,77	-0,46	2,43	-2,66	3,64
E15. 4	19,31	26,46	-58,5	19,58	26,29	-59,59	0,27	-0,17	-1,08	1,13
E15. 5	22,11	26,19	-59,69	20,13	30,24	-63,58	-1,98	4,05	-3,89	5,96
E15. 6	19,99	30,78	-63,51	21,35	27,8	-62,6	1,36	-2,99	0,91	3,41
H1. 1	26,33	19,28	-51,85	23,76	25,14	-59,98	-2,57	5,85	-8,14	10,35
H1. 2	15,99	33,39	-60,96	29,56	17,2	-51,01	13,57	-16,19	9,95	23,35
H2. 1	22,95	27,13	-60,47	25,31	20,17	-52,98	2,35	-6,96	7,49	10,49
H2. 2	22,59	26,49	-60	23,76	27,95	-64,48	1,17	1,46	-4,48	4,85
H3. 1	25,86	23,44	-57,86	25,39	23,52	-57,87	-0,47	0,07	-0,01	0,48
H3. 2	20,69	28,15	-59,83	23,55	25,93	-60,02	2,86	-2,22	-0,19	3,63
H4. 1	18,08	31,64	-62,45	29,29	19,28	-53,64	11,21	-12,36	8,81	18,87
H4. 2	14,42	31,62	-58	18,57	30,22	-62	4,16	-1,4	-4	5,94
H5. 1	17,72	29,3	-60,06	24,08	23,84	-59,8	6,36	-5,46	0,27	8,39
H5. 2	34,57	14,65	-52,71	16,37	32,17	-60,63	-18,19	17,52	-7,92	26,47
H6. 1	17,89	28,92	-60,08	17,39	33,18	-62,69	-0,49	4,25	-2,62	5,02
H6. 2	29,15	20,61	-56,74	18,2	36,1	-65,69	-10,95	15,49	-8,94	20,97
G1. 1	21,78	27,34	-62,11	14,78	34,61	-60,52	-7	7,27	1,59	10,22
G1. 2	13,51	34,4	-58,77	25,01	20,61	-58,51	11,5	-13,79	0,25	17,96
G2. 1	26,21	20,89	-55,65	20,08	26,08	-59,71	-6,13	5,2	-4,06	9
G2. 2	24,87	23,88	-57,89	19,81	25,31	-59	-5,06	1,43	-1,11	5,38
G3. 1	30,56	15,32	-46,11	14,64	36,67	-61,71	-15,92	21,35	-15,6	30,86
G3. 2	25,68	22,73	-55,85	29,53	16,16	-48,74	3,84	-6,57	7,11	10,42
G4. 1	17,28	29,39	-58,89	18,17	34,06	-63,93	0,89	4,68	-5,04	6,93
G4. 2	28,83	18,13	-52,88	16,68	33,98	-62,2	-12,15	15,85	-9,33	22,04
G5. 1	12,46	35,10	-57,99	13,41	37,13	-60,46	0,96	2,03	-2,47	3,33
G5. 2	16,45	33,67	-61,65	16,85	30,4	-59,69	0,4	-3,27	1,97	3,84
G6. 1	23,08	25,31	-59,36	20,08	31,2	-64,2	-3	5,89	-4,84	8,2
G6. 2	24,96	21,02	-53,98	21,05	29,55	-64,13	-3,91	8,53	-10,15	13,82
G7. 1	16,59	35,53	-63,3	16,88	31,68	-60,58	0,29	-3,84	2,71	4,71
G7. 2	25,86	22,29	-55,52	17,13	29,03	-58,57	-8,73	6,74	-3,05	11,44
Y1	36,95	12,75	-46,99	26,56	16,76	-51,69	-10,4	4,01	-4,71	12,1
Y2	91,63	0,57	6,56	24,87	20,24	-56,09	-66,76	19,67	-62,66	93,65
Y3	28,77	15,05	-47,89	25,98	16,48	-57,36	-2,8	1,43	-9,47	9,98
Y4	94,92	-0,12	1,81	28,3	18,75	-58,26	-66,62	18,87	-60,1	91,67
Y5	94,66	-0,12	2,31	22,11	24,88	-61,58	-72,55	25	-63,89	99,85
Z1	38,48	10,79	-43,23	49,95	5,42	-35,17	11,47	-5,37	8,06	15,01
Z2	41,04	9,98	-41,62	44,48	7,05	-40,38	3,44	-2,93	1,23	4,68
Z3	29,51	17,09	-48,38	47,11	6,71	-38,67	17,6	-10,39	9,71	22,63
Z4	92,19	-0,05	2,743	37,3	12,65	-48,98	-54,89	12,71	-51,73	76,49
Z5	24,20	23,27	-60,5	38	13,72	-50,63	13,79	-9,55	9,87	19,47
Z6	23,50	22,89	-58,23	54,5	4,37	-39,04	31	-18,52	19,18	40,89
X1	94,04	-0,11	2,83	95,34	-0,3	2,04	1,3	-0,19	-0,8	1,53
X2	94,56	-0,18	1,93	92,5	-0,5	2,9	-2,05	-0,29	0,97	2,29
X3	94,63	-0,16	2,19	92,92	-0,3	4,09	-1,71	-0,14	1,893	2,56
X4	93,2	0,38	3,34	95,45	-0,18	2,2	2,25	-0,56	-1,15	2,59
X5	24,69	22,05	-57,78	95,2	-0,21	2,3	70,51	-22,26	60,09	95,28

Datos colorimétricos obtenidos con el espectrofotómetro después de las pruebas de limpieza.										
Probeta	L*2	a*2	b*2	L*3	a*3	b*3	L*3-L*2	a*3-a*2	b*3-b*2	ΔE_{ab}^*
X6	40,60	12,96	-49,34	94,4	-0,19	2,54	53,79	-13,15	51,88	75,88
X7	37,90	12,34	-44,86	93,91	-0,15	2,08	56	-12,49	46,93	74,13
W1	93,46	-0,06	3,41	94,52	-0,14	2,42	1,06	-0,08	-0,99	1,46
W2	95,13	-0,11	2,2	94,77	-0,2	2,28	-0,36	-0,09	0,08	0,39
W3	25,89	19,27	-50,97	92,75	-0,36	3,47	66,86	-19,63	54,44	88,43
W4	94,24	-0,06	2,96	93,88	-0,26	4,73	-0,36	-0,217	1,77	1,82
W5	26,87	22,82	-59,08	93,7	-0,31	3,44	66,83	-23,13	62,52	94,4
I1. 1	24,26	25,54	-61,7	19,87	33,13	-65,25	-4,39	7,59	-3,56	9,46
I1. 2	29,66	20,35	-57,61	25,41	25,53	-64,76	-4,25	5,18	-7,16	9,81
I1. 3	28,53	22,17	-60,39	27,51	23,19	-61,57	-1,02	1,02	-1,18	1,86
I1. 4	92,67	-0,18	3,96	25,38	26,52	-65,9	-67,3	26,7	-69,85	100,6
I2. 1	16,55	29,9	-59,22	23,88	24,67	-60,36	7,32	-5,23	-1,14	9,07
I2. 2	24,90	25,68	-60,25	17,56	32,26	-62,15	-7,34	6,58	-1,89	10,04
I2. 3	18,67	31,9	-63,05	21,52	30,61	-65,17	2,85	-1,29	-2,12	3,78
I2. 4	21,89	26,29	-58,35	21,36	30,84	-65,24	-0,53	4,55	-6,89	8,27

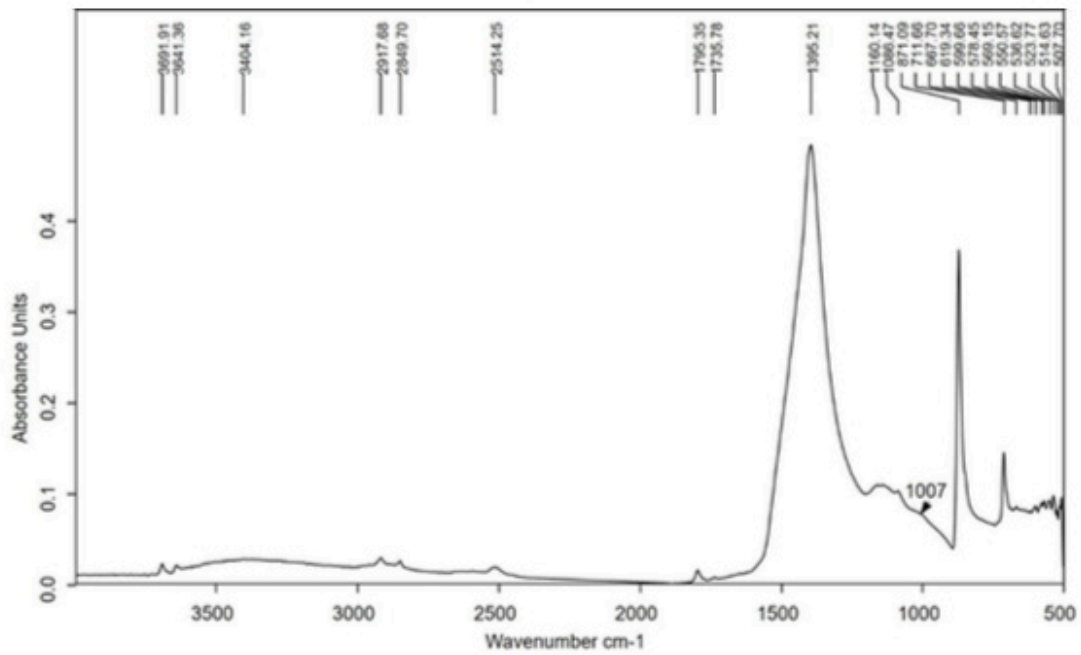
Tabla 45: Valores colorimétricos después de los test de limpieza y ΔE_{ab}^* entre la medición antes y después de los test. En gris quedan señalados valores superiores a ΔE_{ab}^* 5 establecidos como límite.

ANEXO 20

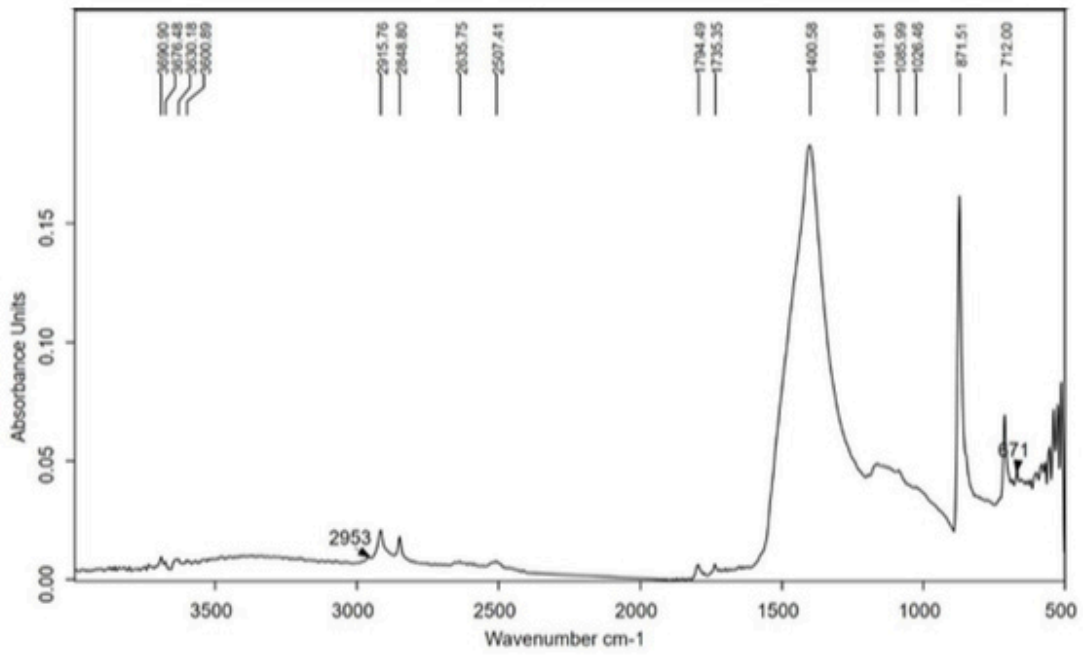
Caracterización química de la segunda generación de probetas no porosas



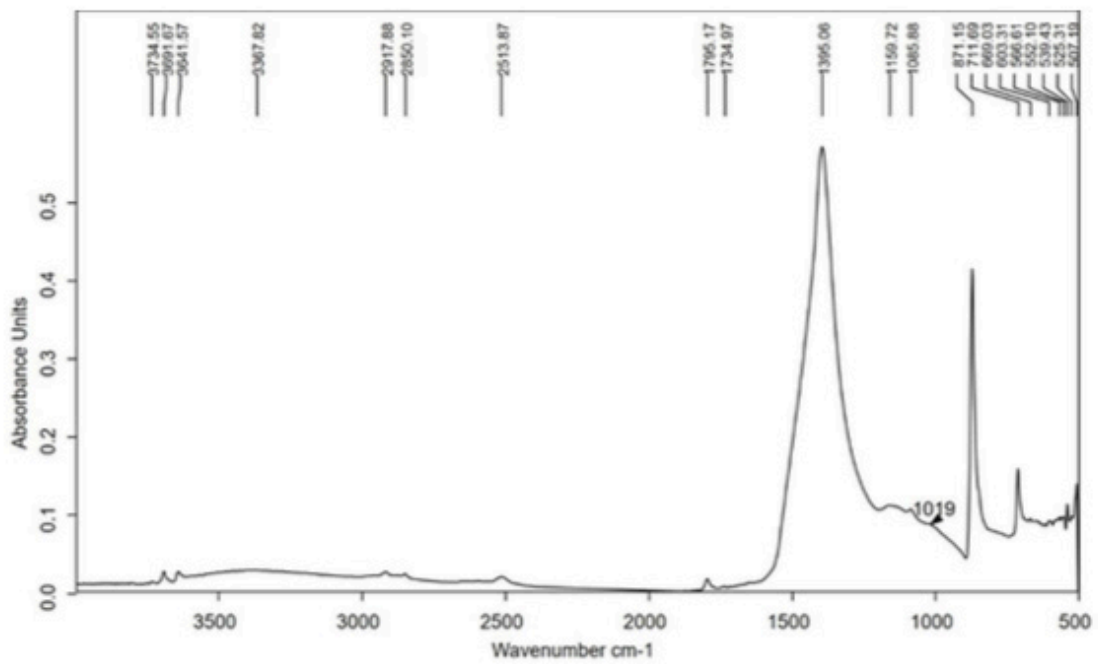
Espectro infrarrojo de la muestra M1



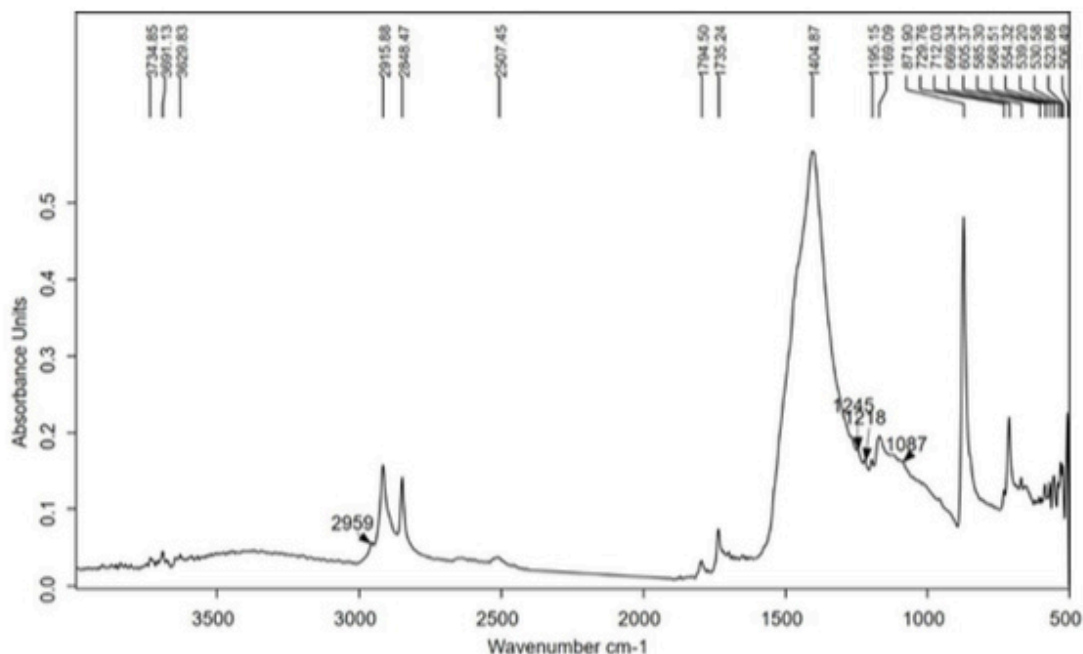
Espectro infrarrojo de la muestra M2



Espectro infrarrojo de la muestra M3



Espectro infrarrojo de la muestra M4

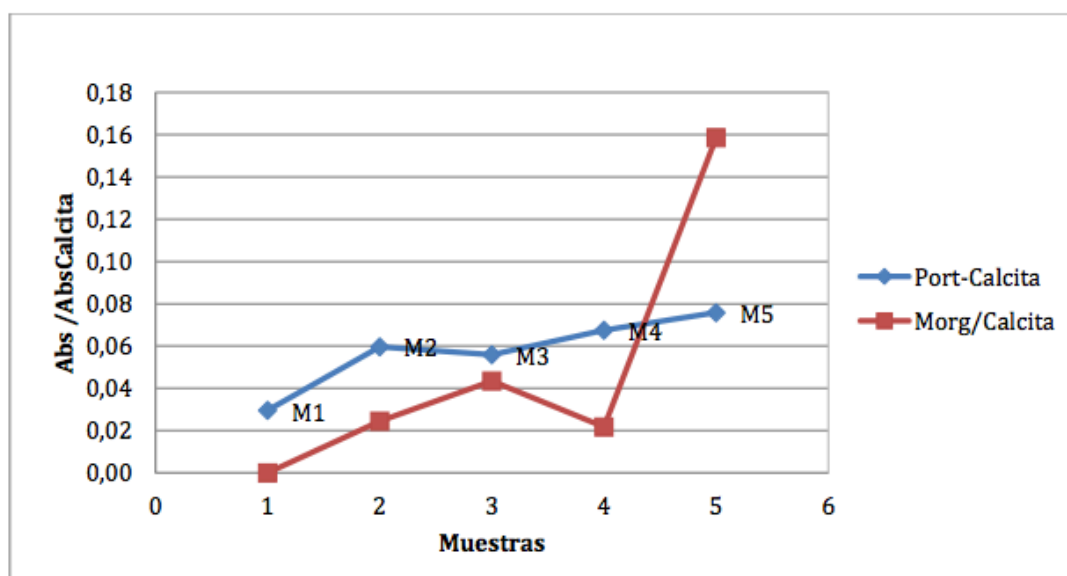


Espectro infrarrojo de la muestra M5

Figura 21: Espectros infrarrojos de las muestras M1, M2, M3, M4 y M5. Obtenidos de: OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, Informe analítico I-19-08 Instituto de Restauración del Patrimonio. [no publicado].

MUESTRA	COMPONENTES MAYORITARIOS		COMPONENTES MINORITARIOS		
	(CaCO ₃)	Materia orgánica lipídica	Portlandita (Ca(OH) ₂)	Minerales silíceos tipo caolín	Materia orgánica lipídica
M1	1400, 871, 711 cm ⁻¹		3640 cm ⁻¹	3691, 1130, 1087, 1010 cm ⁻¹	
M2	1395, 871, 711 cm ⁻¹		3641 cm ⁻¹	3691, 1160, 1086, 1007 cm ⁻¹	2917, 2849, 1735 cm ⁻¹
M3	1400, 871, 712 cm ⁻¹		3642 cm ⁻¹	3690, 1161, 1085, 1026 cm ⁻¹	2953, 2915, 2848, 1735 cm ⁻¹
M4	1395, 871, 711 cm ⁻¹		3641 cm ⁻¹	3691, 1159, 1085, 1019 cm ⁻¹	2917, 2850, 1734 cm ⁻¹
M5	1396, 872, 711 cm ⁻¹	2959, 2915, 2848, 1735 cm ⁻¹	3641 cm ⁻¹	3691, 1169, 1087 cm ⁻¹	

Tabla 46: Tabla comparativa de los componentes mayoritarios y minoritarios presentes en las muestras tras las pruebas de limpieza. De: OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, Informe analítico I-19-08 Instituto de Restauración del Patrimonio. [no publicado].



Variación relativa del contenido de portlandita y materia orgánica lipídica

Figura 22: Gráfico que muestra la variación relativa en el contenido de portlandita y materia orgánica de las muestras M1, M2, M3, M4 y M5. Obtenido de: OSETE CORTINA, Laura; DOMÉNECH CARBÓ M^a Teresa, Informe analítico I-19-08 Instituto de Restauración del Patrimonio. [no publicado].