

Estudio de la sensibilidad del PVAc utilizado como aglutinante pictórico frente a las limpiezas acuosas

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Manuel Bochaca Arizaga

Tutoras:

Dña. M^a Teresa Doménech Carbó y Dña. Laura Osete Cortina

Curso: 2019 – 2020

Máster en Conservación y Restauración de Bienes Culturales



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



FACULTAT DE BELLES ARTS DE SANT CARLES



Conservación
y Restauración
de Bienes
Culturales
Máster
Universitario
UPV



Agradecimientos

Quiero dar las gracias a mis tutoras M^a Teresa Doménech Carbó y Laura Osete Cortina por su implicación y apoyo los cuales han sido constantes a lo largo de todo el proyecto, por la confianza depositada en mi desde un principio y por conseguir que este trabajo se convierta en una importante experiencia para mi en la que he podido aprender y poner en práctica todo lo aprendido a lo largo de mi formación. Gracias, ya que sin vosotras este trabajo no habría sido posible.

Estudio de la sensibilidad del PVAc utilizado como aglutinante pictórico frente a las limpiezas acuosas

RESÚMEN

En los estudios de conservación y restauración de arte pictórico contemporáneo los aglutinantes sintéticos basados en polímeros acrílicos han sido estudiados exhaustivamente mientras que a estos otros de tipo acetato de polivinilo se les ha dedicado menor atención. Por este motivo se propone esta investigación que se centra en la evaluación de los efectos de las limpiezas acuosas sobre este tipo de aglutinantes que también han sido abundantemente utilizados por artistas del siglo XX. A tal fin se ha programado una serie de experimentos que permitan evaluar el comportamiento de estas pinturas frente a sistemas disolventes acuosos. Los ensayos han sido llevados a cabo sobre probetas pictóricas de 10 años de antigüedad preparadas con pinturas PVA comerciales y pinturas elaborada ad hoc con dosificaciones, aglutinantes PVA y pigmentos de referencia. Para efectuar la evaluación de la eficiencia de las limpiezas y sus posibles efectos adversos sobre las pinturas se ha planificado una serie de ensayos a saber, cambios micromorfológicos (FESEM, MO), absorción y retención de agua, medición de pH, conductividad y caracterización química por espectroscopía FTIR.

PALABRAS CLAVE

PVAc, Acetato de polivinilo, Métodos acuosos de limpieza, pH, Concentración iónica y Absorción de agua

ABSTRACT

Contemporary and synthetic binding mediums based on acrylic polymers have been widely studied while the polyvinyl acetate type mediums have not been given such attention. As a result, this research aim is to evaluate the effects aqueous cleaning methods have in this type of paint films that have been widely used by artists during the 20th century. The project involves a series of experiments that allow us to evaluate the behaviour of this materials when exposed to aqueous cleaning methods. Those experiments have been conducted onto paint films naturally aged for more than ten years and consist in a wide selection of industrial artist paints, manufactured mixtures with specific pigments and dosages and pure medium. To asses the efficiency of this cleaning method and its adverse side effects the paint films will be subjected to a series of tests, like: Micro-morphological changes (FESEM and OM), water absorption and retention, pH and conductivity measurements and chemical characterization by FTIR spectroscopy.

KEY WORDS

PVAc, Polivinyll acetate, Aqueous cleaning methods, pH, Ionic strength and Water uptake.

RESUM

En els estudis de conservació i restauració d'art pictòric contemporani els aglutinants sintètics basats en polímers acrílics han sigut estudiats exhaustivament mentre que a aquests altres de tipus acetat de polivinil se'ls ha dedicat menor atenció. Per aquest motiu es proposa aquesta investigació que se centra en l'avaluació dels efectes de les neteges aquoses sobre aquesta mena d'aglutinants que també han sigut abundantment utilitzats per artistes del segle XX. A tal fi s'ha programat una sèrie d'experiments que permeten avaluar el comportament d'aquestes pintures enfront de sistemes dissolvents aquosos. Els assajos han sigut duts a terme sobre provetes pictòriques de 10 anys d'antiguitat preparades amb pintures PVA comercials i pintures elaborades ad hoc amb dosatges, aglutinants PVA i pigments de referència. Per a efectuar l'avaluació de l'eficiència de les neteges i els seus possibles efectes adversos sobre les pintures s'ha planificat una sèrie d'assajos a saber, canvis micromorfològics (FESEM, MO), absorció i retenció d'aigua, mesurament de pH, conductivitat i caracterització química per espectroscòpia FTIR.

PARAULES CLAU

PVAc, Acetat de polivinil, Mètodes aquosos de neteja, pH, Concentració iònica i Absorció d'aigua

Índice

Introducción	3
1. Motivación del estudio	3
2. Estado de la cuestión	5
2.1. Las pinturas de suspoemulsión de acetato de polivinilo	5
2.1.1. ¿Qué es el acetato de polivinilo o PVAc?	5
2.1.2. Pinturas de tipo suspoemulsión	6
2.1.3. El proceso de secado de las pinturas de emulsión	6
2.1.4. Aditivos presentes en las emulsiones de PVAc	7
2.2. El PVAc en la producción artística del siglo XX	10
2.3. Los métodos acuosos de limpieza	14
2.3.1. El agua como agente de limpieza	14
2.3.2. Absorción y retención de agua	15
2.3.3. La concentración iónica de la superficie y del medio acuoso de limpieza	17
2.3.4. El pH de la superficie y del medio acuoso de limpieza	18
2.3.5. Mojabilidad de la superficie pictórica	19
3. Objetivos	20
4. Metodología	20
4.1. Fase documental	20
4.2. Fase experimental	21
5. Experimental	22
5.1. Descripción de las pinturas de PVAc	22
5.2. Equipamiento	24
5.2.1. pH-metro	24
5.2.2. Conductivímetro	24

5.2.3. Lupa binocular	24
5.2.4. Microscopio electrónico de Barrido de emisión de campo -y microanálisis de rayos-X (FESEM-EDX)	24
5.2.5. Espectroscopio FTIR	25
5.3. Ensayos	25
5.3.1. Ensayo de medición del ángulo de contacto estático	25
5.3.2. Ensayo de absorción y secado	25
5.4. Consideraciones preliminares: optimización de las condiciones de trabajo	27
5.4.1. Optimización del tiempo de determinación del pH	27
5.4.2. Optimización del método de determinación de la concentración iónica	28
5.4.3. Optimización del tiempo de determinación del ángulo de contacto o ángulo de humectabilidad	28
6. Resultados obtenidos	30
6.1. Ensayo de medición del pH	30
6.2. Ensayo de medición de la concentración iónica	32
6.3. Ensayo de medición del ángulo de contacto estático	34
6.4. Espectroscopía FTIR	35
6.5. Microscopía óptica	41
6.6. Ensayo de absorción y secado	42
6.7. Microscopía electrónica FESEM	46
Conclusiones	53
Bibliografía	56
Índice de figuras y tablas	61
Anexo I Tablas de resultados: pH, Cond., y ángulo de contacto	63
Anexo II Ensayo de absorción y secado: tablas de resultados y gráficas	68
Anexo III Microscopía electrónica FESEM (Imágenes)	74

Introducción

Este Trabajo Fin de Master (TFM) tiene como propósito presentar los resultados del estudio realizado sobre los efectos que producen los métodos acuosos de limpieza sobre las pinturas en emulsión de base vinílica.

Esta investigación se centra en analizar comportamiento de este tipo de pintura, a través de la evaluación de la absorción de agua durante el proceso de limpieza y de los parámetros que influyen en la misma. El fin último de este estudio es proveer a futuros restauradores de información para ayudar a afrontar intervenciones sobre obra artística elaborada con esta tipología de medio pictórico, comprendiendo cómo se comportan ante un tratamiento acuoso e identificando los factores clave que condicionan el comportamiento de las mismas

1. Motivación del estudio

Las primeras resinas sintéticas surgieron a principios del siglo XX (en 1912 en el caso del acetato de polivinilo (PVAc), sintetizado en Alemania por Fritz Klatte). Pero fue en la segunda mitad del siglo XX, entre los años 1950 y 1960, cuando se produjo un extenso desarrollo de polímeros sintéticos. Estos, poco a poco, comenzaron a estar presentes en una gran variedad de productos que, actualmente, forman parte de la vida cotidiana, como por ejemplo textiles, mobiliario, cosméticos, alimentación, decoración, etc.... También se aplicaron estos materiales al campo de la producción artística, con función adhesiva, como medio aglutinante, consolidante o como tratamiento protectorio. Este hecho ha generado una revolución del panorama artístico y ha trasladado las fronteras de la conservación y la restauración hasta un límite desconocido hasta el momento¹.

Por ello, los conservadores-restauradores se encontraron con la problemática del desconocimiento sobre el comportamiento de las obras realizadas con estos nuevos materiales frente a los métodos de conservación/restauración empleados hasta el momento en obras realizadas con técnicas pictóricas tradicionales y de su idoneidad². En las últimas décadas se han venido creando equipos multidisciplinares de científicos y restauradores que trabajan para alcanzar una mayor comprensión del comportamiento tanto de las pinturas sintéticas como de las nuevas formulaciones de pintura al óleo. Entre ellos destacan el grupo de trabajo Cleaning Modern Oil Paintings (CMOP), el Tate AXA Art Modern Paints Project

¹ JABLONSKI, Elizabeth, LEARNER, Tom, HAYES, James, et al. Conservation Concerns for Acrylic Emulsion Paints: A Literature Review. *Tate Papers* [en línea]. Otoño 2004, Vol. 2. [Consultado el 9 octubre de 2019]. Disponible en : <https://www.tate.org.uk/research/publications/tate-papers/02/conservation-concerns-for-acrylic-emulsion-paints-literature-review>.

² KLEIN, Tracey. *Identifying Suitable Approaches Used in the Treatment of Acrylic Paintings: A Census of Art Conservators on the Conservation of Acrylic Paintings*. Trabajo final de master: Master of Art Conservation Program. Kingston, Ontario, Canada : Queen's University, 2000.

(TAAMPP)³, el proyecto Cleaning Acrylic Painted Surfaces (CAPS)⁴ o el proyecto Nanorestart⁵ y se han promovido congresos y reuniones científicas específicas en esta materia como el simposio internacional “Modern paints uncovered” o “New insights into the cleaning of paintings” llevada a cabo en el 2010 en la Universitat Politècnica de València⁷. Uno de los principales avances ha sido el desarrollo de sistemas acuosos de limpieza ideados por Richard Wolbers en el año 2000 ofreciendo a los restauradores otra herramienta más para abordar las limpiezas con un mayor control y acción más localizada sobre los diferentes estratos a eliminar.

Sin embargo, la mayor parte de los esfuerzos realizados hasta la fecha se han centrado en el estudio de las pinturas acrílicas, por su mayor difusión y fama en el panorama artístico, ya que, desde el momento de su aparición, desbancaron casi por completo a las pinturas de base vinílica, debido a sus mejores propiedades en cuanto a la calidad del estrato resultante. Por esta razón han sido escasas las marcas que han producido pinturas con fines artísticos con este polímero. Actualmente sólo se conoce la marca Flashe®, distribuida por la corporación francesa Lefranc & Bourgeois®.

No obstante, la pintura vinílica, se lleva empleando profusamente en Europa en revestimientos pictóricos para interior⁸, y la emulsión acuosa de acetato de polivinilo pura es uno de los adhesivos más empleados en todo el mundo, conocido en nuestro país como “Cola blanca”⁹. Estos polímeros han jugado un importante papel dentro de la creación artística contemporánea y, combinados con infinidad de materiales, han sido empleados por muchos artistas incluso en la actualidad. A pesar de ello, todavía no se tiene un profundo conocimiento de cómo han de ser intervenidos de manera adecuada cuando se degradan.

³ Tate AXA Art Modern Paints Project (TAAMPP): *Evaluating the Effects of Cleaning Acrylic Paintings* | Tate [en línea]. [Consultado el 8 junio de 2020]. Disponible en : <https://www.tate.org.uk/about-us/projects/tate-axa-art-modern-paints-project-taampp>. p

⁴ *Cleaning of Acrylic Painted Surfaces* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: https://www.getty.edu/conservation/our_projects/education/caps/.

⁵ Home [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <http://www.nanorestart.eu/>.

⁷ *Cleaning 2010: “New insights into the cleaning of paintings” Del 26 al 28 de mayo – UPV Innovation* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en : <https://innovacion.upv.es/en/events/cleaning-2010-new-insights-into-%20the-cleaning-of-paintings-del-26-al-28-de-mayo/>.

⁸ LEARNER, Tom. *Analysis of Modern Paints*. Los Angeles : Getty Publications, 2004 p. 16-17

⁹ BRYDSON, J. A. *Plastics Materials*. Séptima edición. Oxford : Butterworth Heinemann, 1999. p. 389

2. Estado de la cuestión

2.1. Las pinturas de suspoemulsión de acetato de polivinilo

2.1.1. ¿Qué es el acetato de polivinilo o PVAc?

El acetato de polivinilo (PVAc) es un tipo de resina vinílica obtenida a partir del acetato de vinilo, el cual, a su vez, se obtiene por combinación de etileno y ácido acético¹⁰. Se trata de un polímero algo rígido debido a su T_g . Existen diferencias en los valores consultados en la bibliografía. Según Learner¹¹ esta se sitúa en 30°C. Horie la sitúa más cerca de 20-22 °C¹² y finalmente J. A. Brydson la sitúa en 28°C¹³. Por tanto, es posible suponer que el valor de T_g del PVAc oscila entre 20 y 30°C, dependiendo de la formulación comercial.

El PVAc es la resina vinílica más empleada en la preparación de pinturas. Se pueden formular polímeros PVAc de múltiples pesos moleculares y las formas de presentación son diversas. Al igual que su homóloga la resina acrílica, la forma de emulsión acuosa es la más utilizada en el ámbito pictórico, compartiendo por lo tanto ciertas similitudes con las emulsiones acrílicas¹⁴. No obstante, a pesar de compartir una estructura similar ambas pinturas se comportan de manera diferente frente a los agentes externos como el agua o las variaciones de temperatura.

La emulsión PVAc se produce mediante polimerización. Este es un proceso complejo que combina varias fases. En primer lugar, se prepara la fase acuosa, adicionando tensoactivos al agua hasta exceder la CMC (concentración micelar crítica), punto en el que se comienzan a formar micelas. En segundo lugar, se añaden los monómeros, gracias a la agitación y al efecto del tensoactivo se consigue dispersar el monómero insoluble en finas gotas (micelas) estabilizadas por la acción del tensoactivo. Una vez disgregado el monómero se introduce el iniciador de la reacción, este libera radicales libres tipo sulfato que reaccionan con el monómero formando partículas de polímero que crecen rodeándose de tensoactivo. Estas partículas continúan creciendo hasta que la concentración de tensoactivo desciende por debajo del punto de CMC frenándose la reacción. De este modo, las partículas de polímero quedan dispersas en el medio acuoso formando una emulsión estable¹⁵.

¹⁰ BORGIOLO, Leonardo et CREMONESI, Paolo. *Le resine sintetiche usate nel trattamento di opere polichrome*. Padua : Il prato, 2005. p. 81-83

¹¹ LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 16

¹² HORIE C. V. *Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. Oxford : Butterworth Heinemann, 2000 p. 94

¹³ BRYDSON, J. A. 1999. *Op. cit.* p. 389

¹⁴ LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 1617

¹⁵ *Ibidem*. p.10-11

2.1.2. Pinturas de tipo suspoemulsión

Las pinturas de acetato de polivinilo se encuentran dentro del grupo de pinturas sintéticas de tipo suspoemulsión (o simplemente emulsión) junto con las acrílicas, desarrolladas a partir de la segunda mitad del siglo XX¹⁶.

Una suspoemulsión es un tipo de mezcla en el que partículas sólidas de pigmento de talla pequeña se dispersan en un aglutinante líquido en forma de emulsión acuosa. Las emulsiones acuosas se inscriben dentro de las dispersiones coloidales y son sistemas estables de dos fases líquidas en la que la fase dispersa no es soluble en la fase dispersante¹⁷. En este caso, el polímero vinílico no es soluble en el agua, la fase dispersante. Esto permite que mientras la emulsión no haya perdido la fase dispersante la mezcla podrá diluirse en ese disolvente, es decir, en agua. Las propiedades que se derivan de este sistema revolucionaron el panorama de los materiales para artistas contemporáneos del siglo XX. Estas suspoemulsiones tienen dos características clave que afectan a la durabilidad y estabilidad de las películas que forman. En primer lugar, es importante comprender cómo se produce el secado, que no implica una simple evaporación del disolvente de la emulsión, ya que junto a este fenómeno se producen otros procesos que afectan a la estructura y propiedades finales del estrato. En segundo lugar, se encuentra el amplio abanico de aditivos que se adicionan a la emulsión y que modifican en gran medida las propiedades del polímero de base.

2.1.3. El proceso de secado de las pinturas de emulsión

Todas las pinturas de tipo suspoemulsión comparten un proceso de secado similar. Se trata de una sucesión de etapas complejas que resultan en una película con unas propiedades características.

El proceso de secado, detallado en un gráfico a continuación Fig. 1, comienza con una evaporación del disolvente de la emulsión, en este caso el agua. Esto produce un primer acercamiento entre las partículas de polímero, y a partir de este momento comienza a producirse el segundo fenómeno, la deformación de las partículas. Las esferas comienzan a compactarse tomando formas poliédricas, reduciéndose así el espacio entre las mismas. Durante este proceso muchos de los aditivos como los plastificantes se ven obligados a difundirse dentro de la matriz del polímero o formar agregados. Finalmente, el último estadio es la coalescencia, que consiste en una fusión de las partículas de polímero que dará lugar a una masa continua y homogénea. La coalescencia es un proceso complejo que se ve afectado por muchos factores ambientales, tales como la velocidad de evaporación del disolvente o la T_g del polímero, que influirán en la estructura, y por ende, en las propiedades finales del material¹⁸.

¹⁶ LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 15

¹⁷ SAN ANDRÉS MOYA, Margarita et DE LA VIÑA FERRER, Sonsoles. *Fundamentos de química y física para la conservación y restauración*. Madrid : Síntesis, 2009. 90

¹⁸ LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 14-15

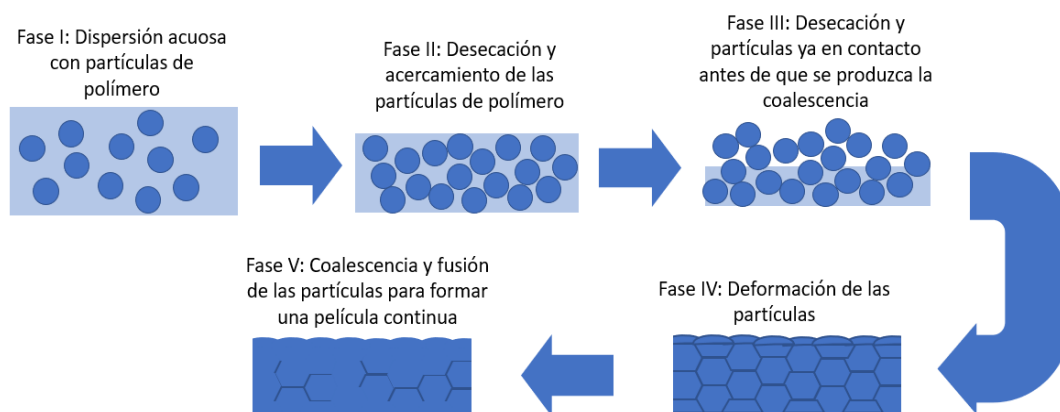


Fig. 1: Fases del proceso de secado y coalescencia de las pinturas en emulsión

2.1.4. Aditivos presentes en las emulsiones de PVAc

Todas las pinturas de suspoemulsión presentan un alto contenido en aditivos. Estos cumplen múltiples funciones, desde estabilizar las preparaciones, favorecer su conservación o incluso posibilitar su comercialización en tubos de pintura. Los aditivos pueden adicionarse en distintas fases de la producción, es habitual que a la hora de mezclar el medio con un pigmento se requiera un aporte adicional de aditivos. Sin embargo, a posteriori resulta muy difícil identificar cuando han sido añadidos. Los efectos de un mismo aditivo son muy diversos y su comportamiento también es variable ya que pueden tener lugar sinergias e interferencias entre ellos por lo que las propiedades finales de la emulsión dependerán de dichas interacciones. Los más significativos y cuya presencia ha sido posible demostrar experimentalmente mediante análisis son los siguientes:

Monómeros residuales: Estos no son aditivos en sí mismos, no obstante, su presencia puede provocar algunos efectos similares a los de los aditivos y por ello se ha decidido incluirlos en esta lista. La polimerización de las resinas no presenta un rendimiento del 100%, siempre permanece una pequeña cantidad de monómero sin reaccionar. Estos pueden conferir a la película pictórica final ciertas propiedades, como una mayor flexibilidad, pero también, debido a su menor tamaño, pueden verse afectados por fenómenos de lixiviación¹⁹.

Iniciador: Son sustancias que se descomponen produciendo radicales libres que permiten el inicio de la reacción de polimerización, como el persulfato de sodio o el peróxido de dibenzoilo²⁰. Asimismo,

¹⁹ JABLONSKI, Elizabeth, LEARNER, Tom, HAYES, 2004 *Op. cit.* p. 3

²⁰ BRAUN, Dietrich, CHERDRON, Harald, REHAHN, Matthias, et al. *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 161

muchos fabricantes añaden sales de hierro o tiosulfatos a modo de catalizadores para que la reacción pueda producirse a temperatura ambiente²¹. Sin embargo, su presencia tras la polimerización no resulta significativa y no se ha detectado por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en ninguna de las muestras estudiadas. Es común no alcanzar a detectarlos debido a que se adicionan en muy baja concentración y su naturaleza inestable provoca que se descompongan con mucha facilidad.

Espesantes y coloides protectores: Son sustancias de alto peso molecular y solubles en agua, empleadas para estabilizar las micelas durante su crecimiento en la polimerización de la emulsión evitando su agregación y floculación²². Los más frecuentes son los derivados celulósicos como la hidroxipropilcelulosa²³ (presente en el Mowilith DMC2®) y el alcohol polivinílico²⁴.

Los éteres de celulosa también actúan como espesantes, ya que aumentan la viscosidad del producto final contribuyendo a la estabilidad de la emulsión. Tanto los éteres de celulosa como el alcohol polivinílico son hidrófilos y solubles en agua, contribuyen, por lo tanto, a la absorción de agua en el film y pueden experimentar fenómenos de lixiviación.

Tensoactivos: Los tensoactivos son aditivos clave para la producción de la emulsión de polímero. Habitualmente se combinan tensoactivos aniónicos (alkil o aril sulfatos y fosfatos de ácidos carboxílicos) y no iónicos. Los tensoactivos aniónicos tienen una excelente actividad superficial a bajas concentraciones, pero tienden a favorecer la formación de espuma, este efecto adverso puede reducirse mediante la adición de tensoactivos no iónicos²⁵ o desespumantes como el polietilenglicol (PEG).

Plastificantes: El PVAc es un homopolímero con una T_g relativamente elevada, lo que hace que en condiciones normales sea bastante rígido. Esto puede generar problemas a la hora de formar una película continua, por ello se suelen añadir plastificantes durante su producción. Los plastificantes son sustancias con una T_g muy baja. La T_g de los empleados en la producción de PVAc está en torno a los 5°C²⁶. Inicialmente los plastificantes más empleados en la fabricación de plásticos pertenecían a la familia de los ftalatos. El dibutil-ftalato (DBP) ha sido el más empleado en combinación con PVAc. Sin embargo, estas sustancias presentan gran tendencia a migrar hasta la superficie del objeto donde se evaporan parcialmente, desestabilizando la estructura del plástico y volviéndolo quebradizo. Además, los ftalatos son pegajosos, debido a su baja T_g y contribuyen a la fijación del polvo y la contaminación con partículas atmosféricas de las superficies²⁷. A partir de los años 1960 se alcanza una solución más satisfactoria y se reduce su uso gracias a la plastificación interna del polímero. Este proceso consiste en una

²¹JABLONSKI, Elizabeth, LEARNER, Tom, HAYES, J. 2004, *Op. cit.* p. 3

²²LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 10-11

²³ SILVA, Miguel F., DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa, MARTÍNEZ-BAZÁN, María Luisa, et al. Técnicas espectroscópicas. Dans : Domenech Carbó, María Teresa, Fuster López, Laura y Osete Cortina, Laura (Eds.) *Aproximación al estudio de los procesos de limpieza en obra pictórica contemporánea*. Valencia : Universidad Politécnica de Valencia, 2012. pag 71

²⁴ JABLONSKI, Elizabeth, LEARNER, Tom, HAYES, J. 2004, *Op. cit.* p. 3

²⁵ LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 10-11

²⁶ HORIE C. V., 2000 *Op. cit.* p. 94

²⁷ LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 10-11

copolimerización del PVAc con otro polímero más blando. Los plastificantes internos más empleados con PVAc han sido los versatatos de vinilo (VeoVa) formando el PVA/VeoVa²⁸. No obstante, los ftalatos siguen presentes en las formulaciones de PVAc incluso en aquellos productos con plastificación interna, aunque en menor medida²⁹.

Agentes coalescentes: Para que se produzca el fenómeno de coalescencia del PVAc a través del que se produce la formación de la película pictórica debe de alcanzarse una temperatura determinada denominada temperatura mínima de formación de una película (MFFT o *Minimum film formation temperature*). En el caso del PVAc esta última es de 20°C³⁰ ya que está directamente relacionada con la T_g . Por ello, para que el deseado fenómeno de coalescencia se produzca a temperatura ambiente, es preciso reducir el valor de MFFT, lo cual que se consigue ablandando el polímero aún más mediante una plastificación temporal, por medio de la adición de disolventes de evaporación lenta³¹. Sin embargo, la adición de estos disolventes presenta ciertos inconvenientes entre los que destaca la formación de burbujas internas que quedan atrapadas, así como la lenta difusión de los mismos que favorece que queden retenidos dentro de la matriz del estrato pictórico modificando sus propiedades. La difusión de estas sustancias es más lenta en materiales con una T_g mayor cómo es el caso del PVAc.³²

Reguladores de pH: Las emulsiones son estables en unos rangos de pH determinados. Algunos aditivos también pueden volverse solubles o insolubles frente a variaciones de pH. Los éteres de celulosa, que cumplen un importante papel estabilizando la emulsión, solo son solubles a pH alcalino, por lo que se suele emplear amoníaco para elevarlo hasta pH 9 o 9,5³³.

Anticongelantes: La formación de cristales de hielo puede provocar la ruptura de las cadenas de polímero y la desestabilización de la emulsión. Por ello pueden añadirse productos que eviten estos efectos. El polietilenglicol (PEG) empleado también para otras funciones es una sustancia que protege de la congelación evitando la formación de cristales de agua grandes³⁴.

Finalmente, a modo de resumen se han clasificado algunos de los aditivos cuya presencia ha podido ser confirmada en los tres tipos de PVAc que se han estudiado en este trabajo (Tabla I). No obstante, hay que recalcar que es muy complicado encasillar cada sustancia en una función concreta, ya que un mismo producto tiene múltiples efectos.

²⁸ LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 16-17

²⁹ SILVA, Miguel F., DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa, MARTÍNEZ-BAZÁN, María Luisa, et al., 2012, *Op. cit.* p. 72-73

³⁰ HORIE C. V., 2000 *Op. cit.* p. 94

³¹ RAJA, Tanzeela N., BROUWER, Albert M., NABUURS, Tijs, et al. A fluorescence approach to investigate repartitioning of coalescing agents in acrylic polymer emulsions. *Colloid and Polymer Science* 2012, Vol. 290, nº 6, p. 541

³² RAJA, Tanzeela N., BROUWER, Albert M., NABUURS, Tijs, et al. 2012 *Op. cit.* p551

³³ LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 12

³⁴ SCHINDELHOLZ, Eric, BLANCHETTE, R, HELD, B, et al. *An evaluation of supercritical drying and PEG/freeze drying of waterlogged archaeological wood.* Harpers Ferry Center : National Park Service, 2005. p. 2

Tabla I: Aditivos presentes en los distintos tipos de muestra estudiados ³⁵				
Marca	Tipo de polímero	Tensoactivo	Espesante/ protector coloidal	Plastificante
Flashe®	PVAc-Veo-Va	PEG y Fenil Fosfato	Éter de celulosa	Veo-Va y Ftalato de dibutilo (DBP)
Mowilith DMC2®	PVAc-dibutilmaleato	Tipo sulfonato	Hidroxipropilcelulosa	Dibutilmaleato
Vinavil 59®	PVAc		Alcohol polivinílico	

2.2. El PVAc en la producción artística del siglo XX

Las emulsiones de acetato de polivinilo al secar forman películas más rígidas y quebradizas que los acrílicos, y en este fenómeno radica el menor uso de este polímero para la producción de pinturas con fines artísticos. Sin embargo, su fácil acceso y su capacidad para aglutinar pigmentos y formar películas mate sin saturar los colores le aseguraron un puesto en la producción artística del siglo XX y posteriormente en el siglo XXI.

En este sentido, se encuentra un primer grupo de artistas que emplean este material como aglutinante pictórico por la ya mencionada capacidad de producir efectos mate en la superficie de las obras. Existe constancia de que Kenneth Noland (1924-2010), Bridget Riley (1931-) (Fig. 3), Sydney Nolan (1917-1992)³⁶ e incluso Jean Dubuffet (1901-1985) (Fig. 2)³⁷ emplearon este tipo de pinturas en algunas de sus obras. Si bien este uso no fue extensivo en toda su producción, se encuentran series en las que este material es recurrente. Lucio Fontana (1899-1968), por el contrario, sí hizo un amplio y diverso uso del acetato de polivinilo en casi toda su producción, aglutinando él mismo cargas, adhiriendo elementos o empleando pinturas de recubrimiento para interior de base vinílica.³⁸

³⁵ SILVA, Miguel F., DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa, MARTÍNEZ-BAZÁN, María Luisa, et al. 2012 *Op. cit.* . p. 71-73

³⁶ LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 16-17

³⁷ GOTTSCHALLER, Pia. Il mito del Vinavil. En : G. Guercio, & A. Mattiolo (Eds.), *Il confine evanescente. Arte Italiana 1960-2010*. Milán : Mondadori Electa, 2010, p. 314

³⁸ GOTTSCHALLER, Pia, KHANDEKAR, Narayan, LEE, Lynn F., et al. The evolution of Lucio Fontana's painting materials. *Studies in Conservation* 2012, Vol. 57, nº 2, p. 81-87



Fig. 2: *Ontogénèse* (1975) por Jean Dubuffet, pintura vinílica sobre panel laminado.

Otro ejemplo significativo es el de Yves Klein (1928-1962) que, para producir sus obras monocromas, buscaba la mayor intensidad de color posible con un acabado mate, similar al efecto del pigmento en polvo. Así comenzó la experimentación que culminaría con la patente de la pintura IKB (International Klein Blue) (Fig. 4). Este producto se compone de pigmento ultramar sintético aglutinado con un polímero de base vinílica, el Rhodapas M60A³⁹.

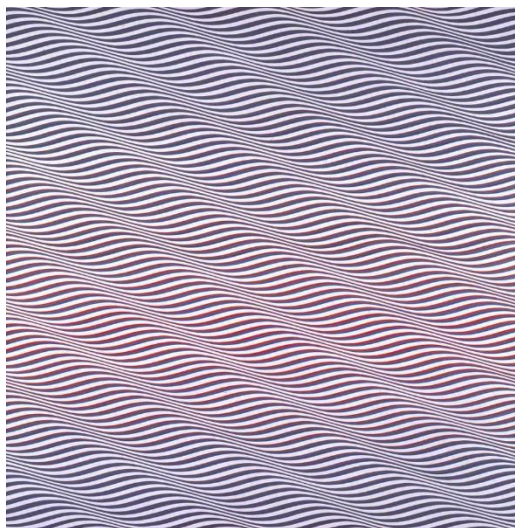


Fig. 3: Obra *Cataract 3* (1967) de la artista Bridget Riley, pintada con pintura de emulsión de PVAc.⁴⁰



Fig 4: *SE 231* (1960) Esponja pintada por Yves Klein con su pintura IKB, fue analizada para su restauración y se confirmó la presencia de PVAc⁴¹

³⁹REZZA, Romina, BRUNETTO, Anna, BUSCAGLIA, Paola, et al. Study on laser cleaning of Sculptures-Éponge by Yves Klein. *Studies in Conservation* 2015, Vol. 60, n° sup1, p. 82-90

⁴⁰ Turquoise and Red? Bridget Riley's *Cataract 3*. Dans : *Google Arts & Culture* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://artsandculture.google.com/theme/turquoise-and-red-bridget-riley-s-cataract-3/EQJSTvLxV03NJA>.

⁴¹ *Sculpture Éponge (SE 231)* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://www.fondationlouisvuitton.fr/fr/collection/oeuvres/sculpture-eponge-se-231.html>.

El PVAc es la base de muchas pinturas de uso doméstico, las cuales también han sido empleadas por muralistas contemporáneos. Se trata de pinturas accesibles y resistentes especialmente formuladas para ser aplicadas sobre muros. Se sabe que Keith Haring empleó este tipo de pinturas en algunos de sus murales. Concretamente, en algunas muestras tomadas de los murales de Collingwood en Melbourne y en el mural del hospital infantil Necker de París (Fig. 5) se encontraron distintos tipos de PVAc, que ponían de manifiesto el empleo de este tipo de pinturas en sus obras⁴².

Dejando atrás el empleo de PVAc como aglutinante pictórico encontramos otro grupo de artistas más numeroso en el que este material es empleado para aglutinar cargas y áridos en la denominada “pintura matérica”⁴³. En este grupo encontramos artistas de la talla de Alberto Burri (1915-1946) quien hizo un amplio uso de este material, encontrándose en la mayoría de sus obras, en muchas a modo de imprimación o capa protectora pero en algunas otras es el centro de la materialidad pictórica de su obra cómo en las series “muffe” y “cretti” (Fig. 6), siendo en esta última un elemento clave, ya que gracias a este material consigue crear el efecto de profundas grietas de secado. El Vinavil® también tuvo un uso extensivo dentro del movimiento Arte Povera, muchos artistas lo emplearon para adherir cargas y materiales gruesos en la confección de las obras, cómo es el caso de Pino Pascali.



Fig. 5: Tower (1987) Mural de Keith Haring en el hospital Necker de París⁴⁴.



Fig. 6: Cretto G1 (1975) Ejemplo de obra de la serie cretti de Alberto Burri realizada con Vinavil®⁴⁵.

⁴²LA NASA, Jacopo, ORSINI, Sibilla, DEGANO, Ilaria, et al. A chemical study of organic materials in three murals by Keith Haring: A comparison of painting techniques. *Microchemical Journal* 2016, Vol. 124, p. 943-946

⁴³ GOTTSCHELLER, 2010, *Op. cit.* . p. 317

⁴⁴ LA NASA, Jacopo, ORSINI, Sibilla, DEGANO. 2016 *Op. cit.* p. 942

⁴⁵ Alberto Burri – « Cretto G 1 » (Crack G 1), 1975. En: *Google Arts & Culture* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://artsandculture.google.com/story/alberto-burri---cretto-g-1-crack-g-1-1975/mwLSUj8aVE90lg>.

En tercer lugar, se encuentran los artistas que recurrieron a este material barato y accesible para imprimir sus soportes. Es el caso de Barnett Newman (1905-1970), que empleaba “Rivit®” y Jackson Pollock (1912-1956) que utilizaba “Vinavil®”, que hacían uso de lo que llamamos “cola blanca” (emulsiones de PVAc) como imprimación para regular la absorción de la pintura de las capas siguientes. Este material satisfacía perfectamente las necesidades de ambos artistas debido al ya mencionado acabado mate y, particularmente en el caso de Pollock, este estrato no se disolvía al exponerse a la técnica del “*dripping*”⁴⁶ de óleo y alquídico que empleaba en sus obras⁴⁷.

Existe otro grupo pequeño de artistas que empleó PVAc a modo de adhesivo en la construcción de collages, entre ellos destacan Tom Wesselmann (1931-2004) y Mimmo Rotella (1918-2006)⁴⁸. Estos sólo constituyen dos ejemplos de artistas que crean collages con este adhesivo, pero es de suponer que debido a la familiaridad de este producto y su disponibilidad muchos otros artistas han utilizado también adhesivos vinílicos.

Por último, se encuentran todos aquellos artistas que emplearon emulsiones vinílicas de otras formas más originales, desde su empleo en la fabricación de “*papier maché*” como hizo Eva Hesse en su obra “Addendum” en 1967 (Fig. 7)⁴⁹, hasta su empleo en collages como hicieron Tom Wesselmann (1931-2004) y Mimmo Rotella (1918-2006) (Fig. 8)⁵⁰. La familiaridad de este material de uso cotidiano contrasta con su escaso estudio dentro del campo de la conservación-restauración y resulta sorprendente ante la abundancia de obras que lo contienen, empleado con una u otra funcionalidad.

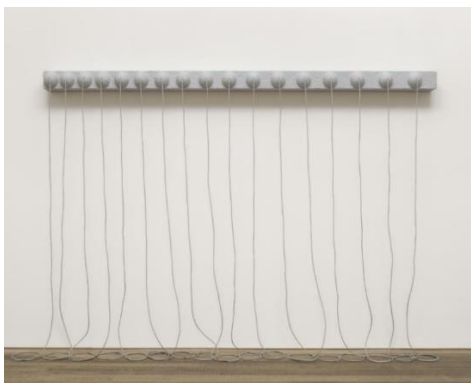


Fig. 7: Addendum, obra de Eva Hesse realizada con pintura de base vinílica⁵¹. Fig. 8: Liberty Balance (1963) Decollage por Mimmo Rotella⁵².

⁴⁶ El término *dripping* o *drip painting* hace referencia a un tipo de técnica artística enmarcada en el movimiento del “action painting” o pintura de acción. Hace referencia al término *drip*, o goteo en el que se basa la técnica, ya que los artistas aplican la pintura haciéndola gotear sobre el lienzo, en: EMMERLING, Leonhard. *Pollock*. Köln : TASCHEN, 2003 p. 63.

⁴⁷ GOTTSCHALLER, 2010, *Op. cit.* p. 6

⁴⁸ *Ibidem* p. 3-5

⁴⁹ TATE. Series, Serial, Serial Art: Preliminary analysis of Eva Hesse « Addendum » 1967. Dans : *Tate* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://www.tate.org.uk/about-us/projects/nanorestart/series-serial-serial-art>.

⁵⁰ GOTTSCHALLER, 2010, *Op. cit.* p. 3-5

⁵¹ TATE. ‘Addendum’, Eva Hesse, 1967. Dans : *Tate* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://www.tate.org.uk/art/artworks/hesse-addendum-t02394>.

⁵² Liberty Valance - Mimmo Rotella. Dans : *Google Arts & Culture* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://artsandculture.google.com/asset/liberty-valance-mimmo-rotella/xwHQjHsMwNnMGg>.

2.3. Los métodos acuosos de limpieza

2.3.1. El agua como agente de limpieza

Uno de los principales problemas que encontramos en las pinturas de emulsión en general es la retención de polvo en la superficie. Las películas pictóricas, al tratarse de materiales no conductores, acumulan en superficie cargas electrostáticas con cierta facilidad, que atraerán y retendrán las partículas de polvo en suspensión, que quedan fácilmente adheridas en la superficie por fuerzas intermoleculares o fuerzas electrostáticas, también llamadas fuerzas de Coulomb⁵³. Este proceso puede verse condicionado por varios factores tales como⁵⁵:

- La temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura mínima de formación del film (MFFT). Los plastificantes presentes en estas pinturas reducen ambas temperaturas provocando un ablandamiento del polímero que facilita la retención del polvo.
- La concentración de pigmento en superficie, si esta es alta la proporción de polímero expuesta al exterior es menor y la retención del polvo por lo tanto será menor.
- La presencia de sustancias hidrófilas en la superficie, como los tensoactivos o los plastificantes, que también favorecerán este proceso.

Richard Wolbers, en el año 2000, sienta las bases del empleo del medio acuoso como agente de limpieza en la restauración en su libro "Cleaning painted surfaces, aqueous methods". El agua es una sustancia altamente dieléctrica y, por ello, es capaz de romper las atracciones electrostáticas entre el polvo y la superficie de la obra, haciendo de este disolvente un excelente agente de limpieza que, no solo separa las partículas del sustrato, sino que también es capaz de dispersarlas posibilitando su eliminación⁵⁶. Sin embargo, a pesar de que el sustrato no es soluble en agua, tras el proceso de limpieza utilizando un medio acuoso e incluso mucho tiempo después de su secado, el estrato pictórico experimentará cambios tales como hinchazón y blanqueamiento de la superficie⁵⁷.

Cuando se lleva a cabo una limpieza en medio acuoso la interacción que tiene lugar entre este y la película pictórica viene condicionada por el comportamiento del polímero frente a fenómenos de difusión del agua, a la concentración iónica y el pH tanto de la disolución acuosa como de la superficie pictórica, así como de la mojabilidad de ésta. Estos factores se comentan en los siguientes apartados.

⁵³WOLBERS, Richard. *Cleaning painted surfaces, aqueous methods*. Londres : Archetype publications, 2000. p. 2-5

⁵⁵JABLONSKI, Elizabeth, LEARNER, Tom, HAYES, James, et al 2004 *Op. cit.* p. 7

⁵⁶WOLBERS, Richard, 2000. *Op. cit.* p. 5

⁵⁷JABLONSKI, Elizabeth, LEARNER, Tom, HAYES, James, et al 2004 *Op. cit.* p. 8

2.3.2. Absorción y retención de agua

La absorción de agua por la pintura es un proceso espontáneo, aunque aparentemente la superficie no presente una clara afinidad por el agua libre en estado líquido, sí que tiene lugar en cierta medida. La humedad ambiental (agua en fase gaseosa) puede producir variaciones en el contenido de humedad de la película⁵⁸. La presencia de una mayor o menor cantidad de agua (en fase vapor o condensada en fase líquida) dentro de un material afectará a sus propiedades mecánicas y puede desencadenar procesos de degradación. Este factor es crítico a la hora de aplicar una limpieza acuosa sobre un estrato pictórico, especialmente en las pinturas de emulsión. El tiempo que permanece el agua retenida es, por lo tanto, un factor también importante. Cuanto más tiempo quede retenida el agua en la película pictórica mayor tiempo permanecerá reblandecida. Del mismo modo, la velocidad a la que se produce el secado puede desencadenar alteraciones, por ejemplo, una rápida pérdida de agua puede ocasionar una contracción de la película pictórica que podría fracturarla.

En el campo de la conservación-restauración se han llevado a cabo varios estudios dedicados a evaluar la absorción de agua que experimentan las pinturas acrílicas, para establecer unos parámetros de pH y concentración iónica que minimicen en la medida de lo posible estos fenómenos⁵⁹. Sin embargo, en los estudios realizados hasta la fecha sobre pinturas PVAc, solo se ha analizado el comportamiento de la pintura frente a la acción del agua desionizada⁶⁰. No obstante, ha quedado demostrado en estos estudios que incluso en tiempos de exposición cortos, se producen importantes aumentos de volumen (60-200%), al igual que se ha constatado la lixiviación de gran cantidad de aditivos, lo que provocará una alteración de las propiedades mecánicas del material⁶¹.

Todos los materiales porosos experimentan fenómenos de difusión al entrar en contacto con un disolvente. En un sistema ideal el fenómeno de difusión depende principalmente de la concentración iónica, no obstante en los materiales poliméricos son más complejos y existen otros factores que afectan a la difusión, cómo la temperatura y la T_g del material. La relación entre el tiempo transcurrido y la variación de la masa de la muestra permite conocer la forma en la que se producen los fenómenos de difusión. Mediante la realización de ensayos de absorción de agua se puede obtener las correspondientes curvas de absorción que aportan información sobre las propiedades de la película y cómo se producen los fenómenos de transporte de agua en su interior. De manera similar, durante el proceso de secado también

⁵⁸ ORMSBY, Bronwyn, FOSTER, Gary, LEARNER, Tom, et al. Improved controlled temperature and relative humidity DMA of artists' acrylic emulsion paint films : Part I. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007.

⁵⁹ DILLON, Courtney E., LAGALANTE, Anthony F. et WOLBERS, Richard C. Acrylic emulsion paint films: The effect of solution pH, conductivity, and ionic strength on film swelling and surfactant removal. *Studies in Conservation* 2014, Vol. 59, nº 1, p. 52-62.. WOLBERS, Richard, NORBUTUS, Amanda et LAGALANTE, Anthony. *Cleaning of Acrylic Emulsion Paints: Preliminary Extractive Studies with Two Commercial Paint Systems*. 2010, p. 11-14

⁶⁰ DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa, SILVA, Miguel F., AURA-CASTRO, Elvira, et al. Multitechnique Approach to Evaluate Cleaning Treatments for Acrylic and Polyvinyl Acetate Paints. *New Insights into the Cleaning of Paintings, Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Institute*. 2013, p. 125-134.

⁶¹ *Ibidem*. p. 127-132

se pueden registrar curvas que permiten obtener información sobre el proceso de pérdida de agua posterior a la absorción.

Hay que recordar que en el caso de las pinturas en emulsión, pese a que se produce el fenómeno de coalescencia, la película resultante no es una lámina completamente continua y uniforme de polímero, contiene aditivos, inclusiones e imperfecciones, así como pigmentos y cargas, y por ello, los procesos de absorción y secado presentan desviaciones respecto al comportamiento ideal. Existen muchos posibles comportamientos, pero estos pueden clasificarse básicamente en fickianos o no fickianos dependiendo si cumplen la ley de Fick o no⁶².

La ley de Fick sostiene que el flujo de difusión del disolvente es directamente proporcional al gradiente de concentración en el sistema, por lo tanto si se mide la ganancia o pérdida de masa en función de la raíz cuadrada del tiempo se pueden obtener gráficas como la siguiente (Fig. 9) En primer lugar, se aprecia una zona lineal en la que se produce una absorción rápida de agua que poco a poco va decayendo hasta estabilizarse en la segunda fase del proceso en el que la curva alcanza una meseta. Este patrón corresponde con lo que se denomina como un comportamiento fickiano, en el que la estructura del polímero se relaja gradualmente captando agua hasta saturarse alcanzando el equilibrio⁶³.

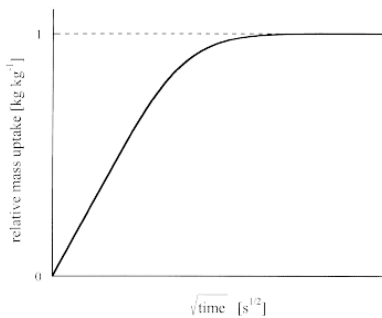


Fig. 9: Ejemplo de curva de un comportamiento fickiano⁶⁴

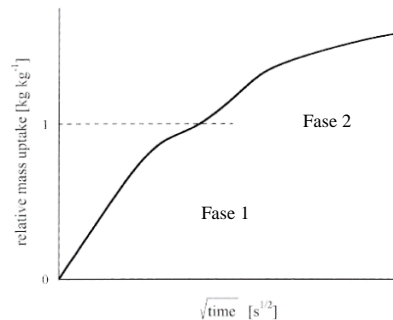


Fig. 10: Ejemplo de curva de un comportamiento no fickiano en dos fases⁶⁵

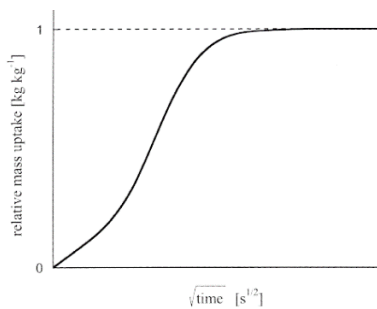


Fig. 11: Ejemplo de curva de un comportamiento no fickiano de tipo sigmoidal⁶⁶

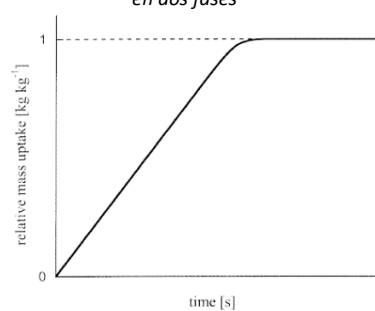


Fig. 12: Ejemplo de curva de un comportamiento no fickiano de tipo Caso II.⁶⁷

⁶² G.K, van der Wel et O.C.G., Adan. Moisture in organic coatings - a review. *Progress in Organic Coatings*. 1999, Vol. 37, p. 1-14 p. 3-4

⁶³ *Ibidem* p. 4

⁶⁴ *Ibidem* p. 5

⁶⁵ *Ibidem* p. 5

⁶⁶ *Ibidem* p. 6

⁶⁷ *Ibidem* p. 6

Dentro de los comportamientos no fickianos considerados anómalos se pueden encontrar diferentes patrones. Las películas pictóricas por su naturaleza compleja tienen comportamientos no ideales en los que los procesos de absorción de agua y relajación del polímero no son simultáneos. Según la curva que describan se pueden clasificar las cinéticas en tres grandes categorías, cinética de dos fases, cinética sigmoideal y cinética de Caso II.

- Cinética de dos fases:

En este comportamiento se produce una primera absorción sin que el polímero experimente una relajación. Se combinan así una primera fase de comportamiento fickiano, denominada fase de difusión, seguida de una segunda curva de absorción a partir del punto en el que se da lugar la relajación del polímero denominada fase estructural, tal como se muestra en la figura 10.⁶⁸

- Cinética sigmoideal

En este tipo de cinéticas se produce una absorción muy similar a un proceso fickiano pero ralentizado en su fase inicial. El agua interacciona con la superficie frenándose el fenómeno de absorción hasta alcanzar un equilibrio tras lo cual la absorción se acelera hasta llegar a un estado final de equilibrio (Fig. 11).⁶⁹

- Cinética de Caso II

En estas situaciones la relajación del polímero y la absorción de agua se mantienen proporcionales casi hasta alcanzar el equilibrio, por lo que en las gráficas hay una primera fase de absorción que es una zona lineal con una pendiente elevada y una breve fase de desaceleración hasta alcanzar el equilibrio. No obstante, este fenómeno se produce únicamente en películas muy finas, ya que requiere de una fuerte difusión inicial, mientras que en películas de espesores mayores sería inevitable un descenso de la velocidad de absorción (Fig. 12).

2.3.3. La concentración iónica de la superficie y del medio acuoso de limpieza

La superficie de la película actúa como una barrera semipermeable, a través de la cual se pueden dar fenómenos de difusión. Estos ya fueron identificados por Feller⁷⁰, que además planteó los efectos dañinos que pueden tener sobre las superficies pictóricas.

Cuando la película pictórica entra en contacto con agua libre se produce un fenómeno de difusión espontáneo denominado ósmosis. El estrato pictórico tiene una mayor concentración de iones que el agua, por lo que esta, además de ser absorbida por capilaridad, se difunde hacia el interior del estrato para equilibrar la concentración iónica a ambos lados de la interfase. Esto provoca un aumento de

⁶⁸ G.K, van der Wel et O.C.G., Adan 1999, *Op. cit.* p. 3

⁶⁹ *Ibidem* p. 4

⁷⁰ FELLER, Robert, STOLLOW, Nathan et JONES, Elizabeth H. *On picture varnishes and their solvents*. Londres : National Gallery of Art, 1985.

volumen del estrato. Del mismo modo, los iones del interior de la pintura son más abundantes en ese lado del sistema, por lo que si son suficientemente pequeños experimentarán un fenómeno de diálisis por el cual se difunden en el agua abandonando la película de pintura⁷¹.

En estudios realizados recientemente se ha constatado que cabe esperar una reducción del efecto de ósmosis, a medida que aumenta la concentración iónica⁷². Por el contrario, unas condiciones hipertónicas, promovidas por la solubilización de especies iónicas causada por la incorporación de la disolución acuosa en el estrato, podrían provocar una migración del agua remanente en el estrato hacia la disolución de limpieza⁷³. Por todo ello, en los procesos de limpieza, es relevante el control de la conductividad iónica tanto del estrato pictórico como de la disolución acuosa empleada.

En este sentido algunos autores estiman que las mediciones indirectas de conductividad expresan una décima parte del valor de la concentración iónica real del material, siendo necesario multiplicar por diez los valores registrados experimentalmente para preparar las disoluciones de limpieza⁷⁴. Por otro lado, investigaciones paralelas realizadas sobre pinturas acrílicas indican que el valor promedio de conductividad con el que se deben de preparar las disoluciones de limpieza para minimizar el hinchamiento del estrato durante los tratamientos de limpieza acuosa, se encuentra entre 6.000- 10.000 μS ⁷⁵. Sin embargo estos valores podrían no ser adecuados para el tratamiento de películas de PVAc.

2.3.4. El pH de la superficie y del medio acuoso de limpieza

Las superficies pictóricas están compuestas por un gran número de sustancias que, con el tiempo, pueden degradarse y provocar una acidificación de la superficie⁷⁶. Conociendo la constante de disociación ácida (pKa) del material a tratar es posible estimar qué efectos producirá esta sobre dicho material. Si el pH de la disolución se encuentra por debajo del valor de pKa no se producirá una ionización ni cabe esperar la solubilización del sustrato. Conforme el valor de pH del medio se acerca al valor de pKa se produce una ionización, que puede acarrear una mayor absorción de agua e hinchamiento de la película pictórica, y si el pH sobrepasa en gran medida el valor de pKa puede llegar a producirse una hidrólisis del material y su consecuente degradación⁷⁷.

En el contexto de la limpieza de acrílicos se ha estimado que los valores de pH seguros en los que se produce un menor hinchamiento son los que se encuentran por debajo del valor de la pKa del ácido

⁷¹ SAN ANDRÉS MOYA, Margarita et DE LA VIÑA FERRER, Sonsoles. 2009. *Op. cit.* p. 332-333

⁷² SOLBES-GARCÍA, Álvaro, MIRANDA-VIDALES, Juana María, NIETO-VILLENA, Alejandra, et al. Evaluation of the oxalic and tartaric acids as an alternative to citric acid in aqueous cleaning systems for the conservation of contemporary acrylic paintings. *Journal of Cultural Heritage* 2017, Vol. 25, p. 131

⁷³ CREMONESI, Paolo. *L'ambiente acuoso per il trattamento di opere policrome*. Padua : Il prato, 2012. p. 83-85

⁷⁴ *Ibidem* p. 85

⁷⁵ DILLON, Courtney E., LAGALANTE, Anthony F. et WOLBERS, Richard C. 2014, *Op. cit.* p. 52-62.

⁷⁶ WOLBERS, Richard. 2000. *Op. cit.* p. 18-19

⁷⁷ *Ibidem*. p. 19

poliacrílico, que es de 6,3⁷⁸. Habitualmente se formulan disoluciones de pH que oscilan entre 5 y 6,6⁷⁹. Otro sistema empleado es trabajar con valores un punto o dos por debajo de la lectura de pH obtenida⁸⁰.

Hay que recordar que una película pictórica es un sistema muy complejo de materiales que interaccionan entre sí. Es un sistema en el que se producen reacciones las cuales han llegado a una situación de equilibrio. La medida de pH por lo tanto nos aporta el dato de la concentración de protones que tiene la película pictórica en el preciso instante de la medición. Un aporte o sustracción de protones podría desplazar el equilibrio.

2.3.5. Mojabilidad de la superficie pictórica

La interacción del agua con la pintura también va a estar condicionada por la mojabilidad de la película pictórica, o capacidad del agua de extenderse sobre ella. Esta característica puede determinarse mediante el ángulo de contacto entre una gota de agua y la superficie sobre la que se deposita, y depende directamente de las tensiones interfaciales.⁸¹ Un ángulo de contacto mayor de 90° implica que la superficie es hidrófoba, mientras que si este es menor de 90° la superficie será hidrófila.⁸²

Existen diferentes métodos de medición del ángulo que forma una gota de agua sobre la superficie de un sólido. Los distintos métodos se pueden clasificar en dos grandes grupos, sistemas estáticos y sistemas dinámicos. El sistema más sencillo y que se puede llevar a cabo sin apenas instrumentación es el método de la gota sésil, que consiste en depositar una gota de volumen predefinido de un líquido sobre una superficie y medir el ángulo que forma con la superficie.

El valor del ángulo de contacto no depende únicamente de la afinidad entre los materiales, que deriva de sus respectivas tensiones superficiales. Una mayor rugosidad superficial implica un ángulo de contacto menor, dependiendo de cómo sea dicha rugosidad y de la afinidad entre el líquido y la superficie se producirán dos posibles fenómenos, un primer escenario en el que el líquido rellena el espacio entre las rugosidades y un segundo en el que la gota permanece apoyada sobre las crestas de las irregularidades⁸³.

⁷⁸ WOLBERS, Richard, NORBUTUS, Amanda et LAGALANTE, Anthony 2010, *Op. cit.* p.153

⁷⁹ *Cleaning of Acrylic Painted Surfaces* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en : https://www.getty.edu/conservation/our_projects/education/caps/pH_water_recipes.pdf

⁸⁰ GIORDANO, Ambra, BARRESI, Giovanna, ROTOLO, Valentina, et al. The Conservation of Contemporary Paintings. En : *Nanotechnologies and Nanomaterials for Diagnostic, Conservation and Restoration of Cultural Heritage*. Elsevier, 2019, p. 289

⁸¹ DEVILLE, Jean-Paul et COSTEL, Sorin Cojocar. Spectroscopic Analyses of Surfaces and Thin Films. Dans : *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*. Amsterdam : Elsevier, 2006. p. 425

⁸² SAN ANDRÉS MOYA, Margarita et DE LA VIÑA FERRER, Sonsoles. *Op. cit.* p. 296

⁸³ CHEN, Yong, HE, Bo, LEE, Junghoon, et al. *Anisotropy in the wetting of rough surfaces*. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, Vol. 281, n° 2, p. 458-464.

3. Objetivos

Este estudio presenta un cierto carácter exploratorio, en relación con la escasez de investigaciones llevadas a cabo acerca de esta tipología de materiales. Plantea investigar el efecto de un sistema de limpieza acuosa que ha resultado ser muy ventajoso sobre otro tipo de obras pictóricas, como las acrílicas, con las que comparte grandes similitudes. No obstante, las diferencias composicionales entre los dos materiales hacen que sea difícil asumir que ambos presenten el mismo comportamiento frente a un proceso de limpieza, y por ello, en esta investigación se plantean los siguientes objetivos generales:

- Evaluar la idoneidad de los métodos acuosos de limpieza empleados sobre pintura acrílica sobre películas pictóricas de PVAc
- Definir un método para reducir la absorción de agua por parte de las películas en las limpiezas acuosas.

Se pretende alcanzar estos objetivos mediante una serie de ensayos y análisis encaminados a entender cómo se comporta este material, para lo cual se han marcado los siguientes objetivos específicos:

- Conocer los valores de pH, concentración iónica y ángulo de contacto estático de distintas muestras envejecidas naturalmente.
- Cuantificar la variación de absorción de agua que se produce en función de los distintos valores de pH y conductividad de las disoluciones acuosas de limpieza.
- Estudiar la retención de agua de las distintas películas pictóricas, en relación con las propiedades y morfología de la pintura.
- Evaluar las alteraciones morfológicas producidas en las películas de pintura como consecuencia del proceso de limpieza

4. Metodología

En esta investigación se ha implementado una metodología en dos fases, la primera de carácter documental, que ha permitido disponer de información bibliográfica para poder posteriormente realizar la segunda fase de carácter eminentemente experimental, la cual se ha realizado en su totalidad en el laboratorio.

4.1. Fase documental

En la fase documental se ha planteado el estudio exhaustivo de la presencia del PVA en la producción artística de distintos autores recopilando ejemplos de obras y estudios técnicos que hayan confirmado la presencia de dicho material. De este modo se pretende conocer el alcance del empleo de este material.

En segundo lugar, se ha llevado a cabo una búsqueda de publicaciones y artículos especializados sobre las pinturas de PVAc, su comportamiento y el efecto de los métodos acuosos de limpieza. Debido a la escasez de publicaciones encontradas, se ha recurrido de modo complementario a los estudios llevados a cabo por investigadores contemporáneos sobre limpieza por métodos acuosos de superficies acrílicas, más abundantes en la bibliografía consultada, con el fin de llevar a cabo ensayos similares aplicados a las películas de PVAc que permitan establecer comparativas entre el comportamiento de ambos medios pictóricos.

4.2. Fase experimental

La fase experimental de esta investigación se ha planteado a partir de un amplio conjunto de probetas en forma de película pictórica de 11-13 años de antigüedad que se han preparado con pinturas de PVAc comerciales, elaboradas ad hoc a partir de pigmentos y emulsiones comerciales de PVAc. Estas probetas forman parte de la colección de probetas envejecidas del laboratorio de análisis físico-químico de obras de arte del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio. Esta fase se ha desarrollado en dos partes como se muestra en el diagrama de flujo de la figura 13.

En una primera fase se ha realizado un estudio preliminar más amplio de muestras de todas las pinturas de PVAc disponibles, que ha permitido la selección de una serie más reducida de las más representativas. Las pruebas que se han llevado a cabo han sido las siguientes:

6. Medición del pH y concentración iónica con el propósito de conocer los parámetros de trabajo.
7. Medición del ángulo de contacto estático para evaluar la hidrorrepelencia de la superficie pictórica.
8. Caracterización química mediante espectroscopía FTIR para determinar la composición química de las muestras.

A partir de los resultados de estos ensayos se seleccionaron tres pinturas comerciales: Se escogió una pintura comercial de la marca Flashe[®], una emulsión de PVAc pura de la marca Vinavil-59[®] y una pintura preparada con pigmento y emulsión PVAc de la marca Mowilith DMC2[®]. De este modo se puede comparar el comportamiento de tres marcas distintas de PVAc. Las pinturas Flashe[®] y de emulsión Mowilith[®] DMC2 escogidas contienen el mismo pigmento tierra Siena natural. Se ha seleccionado este pigmento tierra porque es muy higroscópico pudiendo experimentar una respuesta mayor en los ensayos de absorción y secado. La muestra de emulsión PVAc pura Vinavil[®] 59, al carecer de pigmento permite estudiar el comportamiento del aglutinante.

En una segunda fase, las películas pictóricas seleccionadas se han sometido a un ensayo de absorción y secado a diferentes valores de pH y concentración iónica de la disolución acuosa de limpieza. Esta segunda fase se ha completado con un estudio comparativo de las películas pictóricas antes y después de los ensayos de absorción, mediante su examen morfológico por microscopía óptica y electrónica.

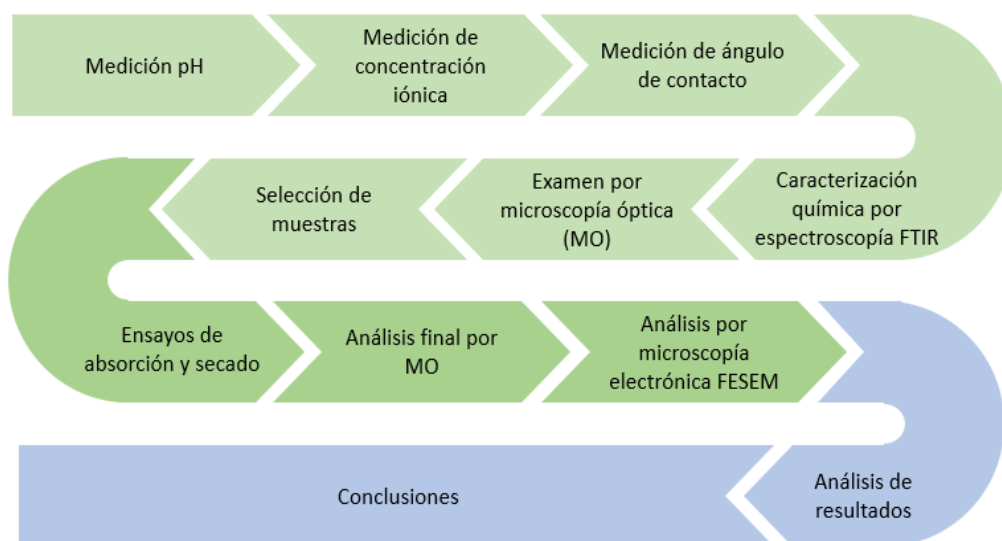


Fig. 13: Diagrama de flujo mostrando las fases y etapas seguidas durante la fase experimental.

5. Experimental

5.1. Descripción de las pinturas de PVAc

Las pinturas de PVAc y aglutinantes puros disponibles consisten en películas finas homogéneas de espesor de entre 106 y 237 μm aplicadas sobre una lámina de polietileno Mylar®. Estas fueron realizadas entre noviembre de 2007 y febrero de 2009 con pinturas comerciales y preparando pinturas PVAc combinando pigmentos comerciales Kremer y emulsiones PVAc y han experimentado un envejecimiento natural en condiciones de laboratorio (21°C y 45% HR), al abrigo de la luz directa del sol y protegidas de una acumulación de polvo excesiva.

En la Tabla II se muestra la lista de pinturas y aglutinantes disponibles y una indicación de los ensayos que se han realizado sobre cada una de ellas:

Tabla II: Listado de muestras y ensayos realizados								
Pintura o aglutinante		Ensayos realizados						
		Fase 1				Fase 2		
Pintura comercial								
Marca	Pigmento	Medición pH	Medición Conductividad	Medición ángulo contacto	Espectroscopia	Absorción y secado	Microscopía óptica binocular	Microscopía electrónica-FESEM
Flashe®	T. Siena Nat.							
	T. Sombra Nat.							
	Amarillo Senegal							
	Verde Armor							
	Azul Ultramar							
	Violeta de Cobalto							
	Blanco							
	Rojo Oriental							
	T. Siena Tos.							
	T. Sombra Tos.							
	Blanco 50/50 en agua							
Pintura preparada en laboratorio								
Marca del aglutinante	Pigmento							
Mowilith® DMC2	Rojo de Cadmio ⁸⁴							
	Azul Cobalto ⁸⁵							
	Blanco de Titanio							
	T. Siena Nat. ⁸⁶							
	Blanco de Zinc ⁸⁷							
Mowilith® DM5	Blanco de Titanio ⁸⁸							
	Rojo de Cadmio ⁸⁹							
	Azul Cobalto ⁹⁰							
Aglutinante comercial								
Marca	Pigmento							
Vinavil®59	Sin adición de pigmento							

⁸⁴ Dosificación de la pintura: Rojo de cadmio 8g + 10 ml agua + 80 ml Mowilith DMC2 1:1 agua

⁸⁵ Dosificación de la pintura: Azul cobalto 8g +8 ml + 50 ml Mowilith DMC2 1:1 agua

⁸⁶ Dosificación de la pintura: 80 ml DMC2 50% agua 8 g Siena natural 10 ml agua

⁸⁷ Dosificación de la pintura: 10 g óxido de zinc 100 ml Mowilith DMC2 50 %

⁸⁸ Dosificación de la pintura: 20g óxido de titanio 15 ml agua 100 ml Mowilith DMC2 50% agua

⁸⁹ Dosificación de la pintura: 4 g rojo cadmio 6 ml agua + 15 ml Mowilith DM5 50% agua

⁹⁰ Dosificación de la pintura: 4 g azul cobalto 5 ml agua 20 ml Mowilith DM5 50% agua

5.2. Equipamiento

5.2.1. pH-metro

Para la medición del pH se ha empleado un pH-metro “pH 211 Microprocessor pH Meter” de la marca Hanna Instruments empleando el electrodo de contacto. Las mediciones en la superficie se han llevado a cabo aplicando un volumen de 50 μ L de agua destilada (calidad HPLC Sigma Aldrich pH 6.89) mediante una micropipeta.

5.2.2. Conductímetro

El equipo utilizado ha sido un conductímetro Horiba LAQUATwin EC-11 junto con discos de agarosa de 4 mm de diámetro y entre 2,6 y 2,8 mm de altura. Preparados con agarosa Tipo III-A: High EEO (Sigma Aldrich®) al 1,5% en agua destilada de conductividad $< 2\mu$ S.

5.2.3. Lupa binocular

Para realizar un primer examen morfológico de las muestras se han tomado fotografías antes y después de sumergir las películas pictóricas en las disoluciones a 10 y 25 aumentos con una Lupa binocular marca Leica, modelo MZ AP0, (8x-80X), con sistema fotográfico digital acoplado, marca Leica DFC 420 e iluminación por fibra óptica bilateral. Empleando el programa de procesado de imágenes Leica Application Suite V.2.5.0 R1.

5.2.4. Microscopio electrónico de Barrido de emisión de campo - microanálisis de rayos-X (FESEM-EDX)

Para obtener imágenes en detalle de los cambios morfológicos experimentados por las muestras tras los ensayos de absorción y secado se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) modelo Zeiss ULTRA 55. Previamente al análisis, las muestras fueron recubiertas con carbono para evitar fenómenos de acumulación de cargas. El voltaje empleado fue 1,5 kV. El dispositivo de detección de electrones secundarios empleado ha sido de modelo Everhart-Thornley. Las condiciones de trabajo fueron: distancia de trabajo del detector 2,9-4,0 mm, presión en la cámara de muestra, $6.4 \cdot 10^{-5}$ Pa, presión de la pistola, $9.2 \cdot 10^{-8}$ Pa.

El análisis elemental de las muestras y la distribución puntual de elementos de las mismas se obtuvo mediante un sistema EDX Oxford-X Max acoplado al microscopio electrónico de barrido de emisión de campo antes mencionado controlado por el software Aztec, operando a 1.5 kV, con el detector situado a 6-7 mm de la superficie de la muestra y con el diámetro mínimo del haz, < 5 nm.

5.2.5. Espectroscopio FTIR

Las muestras seleccionadas se han caracterizado químicamente mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), en un equipo Vertex 70, de 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} .

5.3. Ensayos

5.3.1. Ensayo de medición del ángulo de contacto estático

La medición del ángulo de contacto se ha llevado a cabo adaptando las recomendaciones de la norma UNE-EN 15802 “Determinación del ángulo de contacto estático”.

5.3.2. Ensayo de absorción y secado

Los valores de pH y conductividad de las distintas disoluciones se han ajustado atendiendo a los valores obtenidos en la medición de pH y concentración iónica realizados en los ensayos preliminares sobre las películas pictóricas seleccionadas. Se han preparado tres series de disoluciones con pH igual a las películas ($\text{pH} = X$), una unidad superior ($\text{pH} = X+1$) y una unidad inferior ($\text{pH} = X-1$). Por cada valor de pH se han preparado cinco disoluciones con una concentración iónica (CI) igual a la medida en los ensayos preliminares sobre la probeta ($\text{CI} = Y$), doble ($\text{CI} = 2Y$), quíntuple ($\text{CI} = 5Y$), ($\text{CI} = 10Y$) y ($\text{CI} = 15Y$) tal como se muestra en el esquema de la figura 14.

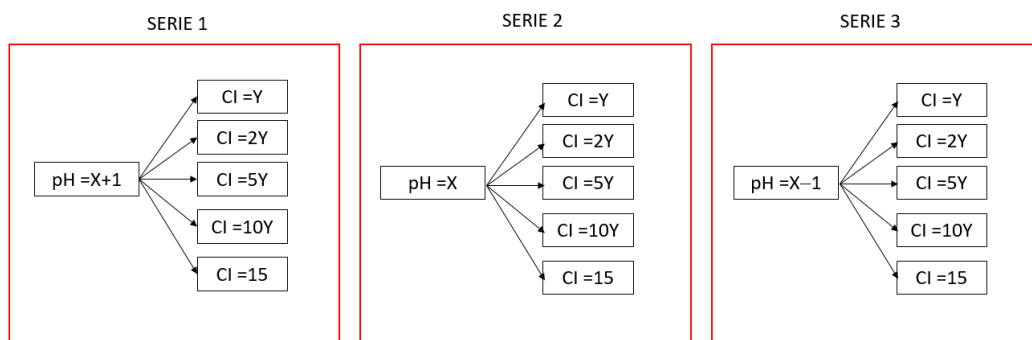


Fig. 14: Esquema de las condiciones de pH y concentración iónica de las disoluciones acuosas aplicadas sobre las probetas pictóricas en el ensayo de absorción y secado

El ajuste del pH se ha realizado adicionando gota a gota disoluciones de ácido clorhídrico 0,33 M e hidróxido sódico 0,33M hasta alcanzar el pH deseado. Estas han sido preparadas con agua desionizada y reactivos de la marca Sigma Aldrich®. El ajuste de la concentración iónica se ha llevado a cabo adicionando gota a gota una disolución 0,5 M de cloruro sódico. Se ha preparado un volumen total de 30 ml de cada disolución en el cual se han sumergido las muestras

Estas se han recortado a unas dimensiones estándar de (20 x 40) mm a partir de las películas pictóricas en estudio. Debido a que las películas pictóricas son muy finas y bastante friables, en algunos casos, resultan difíciles de manipular. Para que estas se puedan manipular sin tocar su superficie se ha optado por montar las muestras sobre portaobjetos de vidrio, adhiriendo el soporte de Mylar® al portaobjetos por medio de cinta de doble cara (Fig. 15). Se han pesado tanto los portaobjetos individualmente como un fragmento de Mylar® con cinta adhesiva a modo de patrón para poder sustraer el peso del conjunto la masa del material pictórico y conocer, de este modo, la masa ganada o perdida durante las etapas de inmersión y secado.

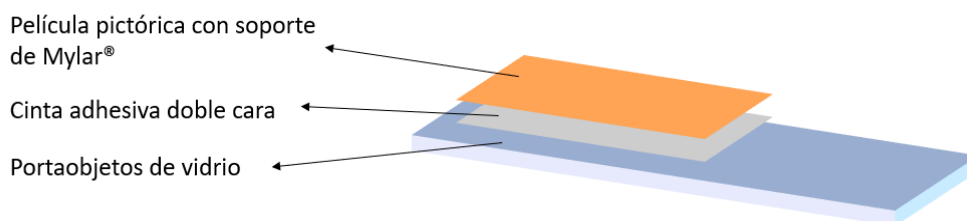


Fig. 15: Gráfico de la estructura del montaje de las películas sobre los portaobjetos de vidrio.

Se ha establecido un tiempo de inmersión en las disoluciones de 10 min por considerarlo similar al que habitualmente se utiliza en la práctica de restauración durante un tratamiento de limpieza acuosa. Las curvas de secado se han obtenido mediante el registro de la pérdida de masa de la probeta a intervalos de tiempo de: 30 s, 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 1 h y 2 h. Las medidas de masa se han realizado con una balanza analítica marca Precisa XT 120^a con una precisión de $\pm 0,0001$ g.

5.4. Consideraciones preliminares: optimización de las condiciones de trabajo

Los parámetros fundamentales con los que trabaja un restaurador durante una limpieza con sistemas acuosos son el pH y la conductividad. Para ello es necesario conocer los valores de la propia superficie a tratar.

La medición de la concentración iónica del estrato pictórico nos permite estimar la cantidad de sustancias solubles presentes que se pueden disociar en iones. Es importante conocer este dato ya que si se quiere evitar que la película de pintura absorba agua se deben de aplicar soluciones isotónicas o hipertónicas, es decir, igualar o superar la concentración de iones entre el interior y el exterior de la película⁹¹.

Existen diversos métodos para medir tanto la concentración iónica cómo el pH, pero todos radican en el principio de exponer la muestra a un volumen definido de agua durante un tiempo determinado y medir posteriormente la conductividad o el pH de ese volumen de agua. Esta medida puede hacerse de manera directa, exponiendo el material a un volumen de agua libre cómo en la norma Water quality - Determination of electrical conductivity (ISO 7888:1985), para la conductividad, o la norma Water quality - Determination of pH (ISO 10523:2008) para el pH. Sin embargo, se trata de ensayos destructivos y, por lo tanto, no son aplicables para el diseño de sistemas de limpieza en obra real. Por otro lado, existen variantes que emplean un sistema indirecto, una primera consiste en depositar un volumen de agua sobre la superficie tras lo cual se miden tanto el pH cómo la conductividad. Un segundo método se basa en el empleo de discos de gel de agarosa (llamados *plug*) que retienen el agua y se depositan sobre la superficie a muestrear y, una vez transcurrido el tiempo fijado, se colocan en un instrumento de medición de pH o de conductividad.

5.4.1. Optimización del tiempo de determinación del pH

Los distintos sistemas de medición aportan resultados diferentes. ,En un estudio llevado a cabo por la restauradora Amy Huges se pudo observar que el método de medición de pH con discos de agarosa presenta notables desviaciones respecto a la medición mediante toma de muestra y con electrodo de contacto, los cuales presentan poca diferencia entre sí⁹².

⁹¹ STAVROUDIS, Chris et DOHERTY, Tiarna. The Modular Cleaning Program in Practice: Application to Acrylic Paintings. Dans : *New Insights into the Cleaning of Paintings. Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Inst.* Washington D. C. : Smithsonian Institution scholarly press, 2013, p. 139-145.

⁹²HUGHES, Amy. Measurement of surface pH of paper using agarose gel plugs: a feasibility study. *Gels in the conservation of art.* 2017. p. 63

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, el procedimiento de medida empleado en este trabajo ha sido el indirecto, aplicando directamente la sonda de medida de pH por contacto sobre una gota de agua depositada en la superficie. Para determinar el tiempo que era necesario para obtener una medición estable se ha llevado a cabo un ensayo preliminar consistente en una serie de mediciones sobre tres muestras (Ensayos 1,2 y 3) extraídas de una de las probetas objeto de estudio (Flashe® Tierra sombra natural), obteniendo el gráfico que se muestra en la figura 16, en el que se puede ver cómo a los 3 minutos se estabilizaba la medición, obteniéndose, de esta manera, dicho tiempo como óptimo para la determinación del pH en esta investigación. También se puede observar en el gráfico que existe una desviación inicial entre las mediciones, a los treinta segundos el ensayo 1 mostraba un pH de 7,4 frente al 8 que presentaron los otros dos ensayos restantes. Sin embargo, conforme avanza el tiempo las mediciones tienden a igualarse, este fenómeno podría deberse a un error del equipo.

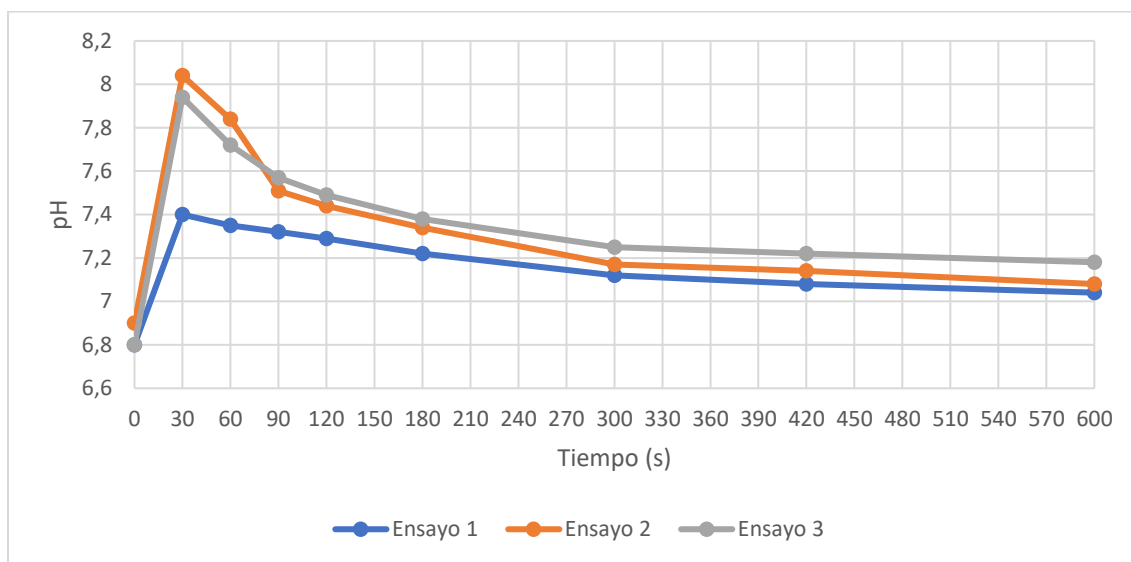


Fig. 16: Optimización del tiempo de muestreo para la medición del pH (Flashe® Tierra sombra natural)

5.4.2. Optimización del tiempo de determinación de la concentración iónica

A diferencia del anterior, en este ensayo el método elegido para la medición de la conductividad ha sido el método indirecto, debido a que es el método más empleado en restauración y tampoco existen otros sistemas más satisfactorios actualmente. Para ello ha sido necesario preparar los discos de agarosa o *plug* necesarios para esta técnica. La agarosa se ha preparado calentando la mezcla de agua y agarosa al baño maría en el microondas para conseguir una disolución completa sin ebullición, consiguiendo una ausencia total de burbujas. Repitiendo además el proceso dos veces para conseguir una mayor rigidez del gel. Los discos se han almacenado sellados y en frío hasta el momento de su utilización, comprobando

antes que el peso de la placa era el mismo que el de inicio. Previamente a las medidas, las placas se dejaron atemperar en las condiciones del laboratorio (21°C, 50% H.R) y se cortaron los discos de 4 mm de diámetro con un *punch* dérmico para biopsia. De este modo se ha conseguido minimizar las variaciones entre medidas reduciendo la desviación de los resultados.

Para determinar el tiempo de medición necesario para obtener valores estables se han realizado pruebas preliminares sobre tres muestras extraídas de las probetas preparadas con pintura Flashe® Tierra Sombra Natural. Estos ensayos previos han permitido establecer el tiempo mínimo para que se establezca la medida del conductímetro. En la gráfica resultante (Fig. 17) podemos ver cómo a los 5 minutos (300 s) se obtiene el valor máximo, tras lo cual la conductividad comienza a disminuir ligeramente.

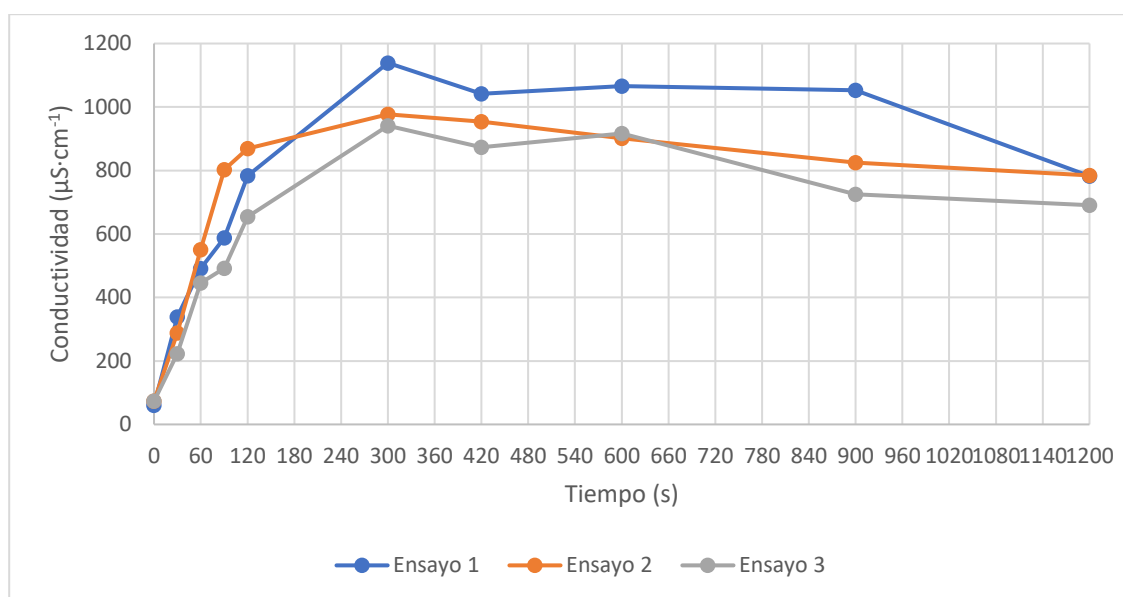


Fig. 17: Optimización del tiempo de necesario para la medición de la conductividad (Flashe®Tierra sombra natural)

5.4.3. Optimización del método de determinación del ángulo de contacto o ángulo de humectabilidad

Como se indicó en el apartado de ensayos, se han seguido las pautas que fija la norma UNE-EN 15802 “Determinación del ángulo de contacto estático”, sin embargo ha sido necesario hacer algunas adaptaciones de la metodología propuesta. La prueba se ha realizado directamente sobre la superficie del estrato pictórico, sin pulirlo cómo propone la norma, ya que no es viable ni representativo pulir la superficie pictórica a estudiar. Empleando una micropipeta se ha dejado caer una gota de 7 µL de agua destilada, y se ha realizado la fotografía a los 2 s de depositar la gota⁹³ (Fig. 18). Las gotas se han dispuesto sobre una sola tira de pintura, con una separación de aproximadamente 7 mm, la norma recomienda

⁹³ ORMSBY, Bronwyn, KAMPASAKALI, Elli et LEARNER, Tom. *Surfactants and Acrylic Dispersion Paints: Evaluating Changes Induced by Wet Surface Cleaning Treatments*. Washington D. C. : Smithsonian Institution scholarly press, 2013. p. 162

realizar la prueba en probetas separadas, pero en este caso no era posible. Se han llevado a cabo 5 mediciones por muestra en vez de las 15 que recomienda la norma. Se ha considerado que las 5 mediciones son suficientemente representativas para este estudio a tenor de los valores de desviación estándar relativos obtenidos que se mantienen inferiores al 4,95%. El resto del proceso se ha llevado a cabo conforme a lo estipulado en la norma.

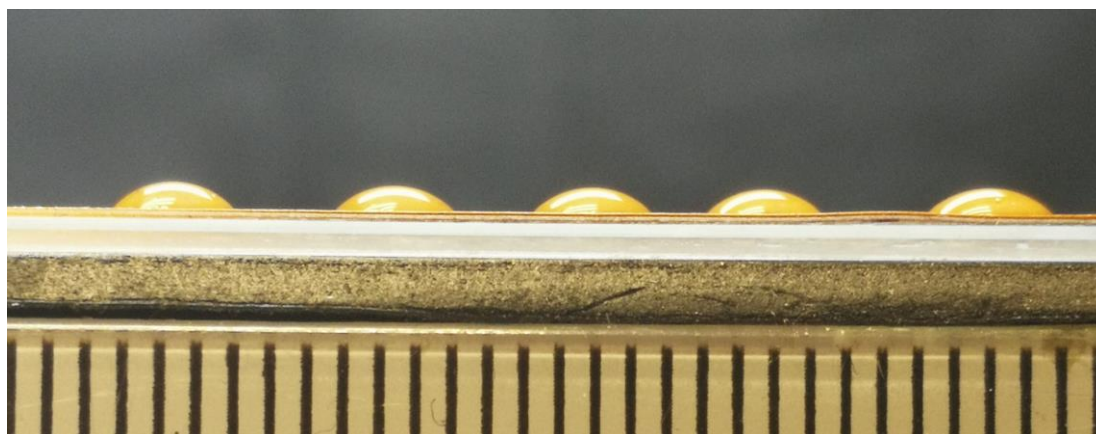


Fig. 18: Ejemplo de imagen a partir de la cual se ha realizado el cálculo del ángulo de contacto de la pintura Flashe® tierra Siena natural

6. Resultados obtenidos

6.1. Ensayo de medición del pH

El valor de pH nos aporta indicios sobre el estado actual de la película pictórica, un pH muy ácido nos indicará que la película podría haberse acidificado por efecto de la degradación del polímero debido a un proceso de hidrólisis con liberación de ácido acético, pero también hay muchos otros factores que pueden afectar al pH del material y deben de ser tenidos en cuenta.

El pH del conjunto de pinturas estudiado (Fig. 19) se encuentra en un intervalo de valores comprendido entre 6.5 y 8. Si se toma como referencia el pH del medio puro que exhibe un pH = 9, los resultados obtenidos apuntan a que la incorporación de aditivos propios de cada una de las emulsiones de PVAc analizadas así como la incorporación del pigmento podrían producir un efecto de reducción del pH. Se ha comprobado que en otras pinturas los elementos metálicos de algunos pigmentos pueden causar una degradación del polímero que los aglutina⁹⁴ pero se puede ver como esta reducción del pH se produce también en el caso de los pigmentos orgánicos por lo que deben de influir otros factores.

⁹⁴ ANDERSEN, Emil, BERTELSEN, Line Hestbech, SALOMONSEN, Mathias, et al. Accelerating effect of pigments on poly(acrylonitrile butadiene styrene) degradation. *Polymer Degradation and Stability* 2020, Vol. 178, p. 124

De los tres tipos de pinturas PVAc ensayadas, las preparadas con Mowilith DM5 exhiben los valores de pH más bajos, en torno a 6.5, pudiendo deberse al efecto producido por la presencia de los pigmentos (azul cobalto y rojo de cadmio) en el proceso de degradación del polímero. Las pinturas preparadas con Mowilith DMC2 presentan la mayor dispersión en los valores de pH. En este conjunto de pinturas el pH más bajo es 6.5, valor obtenido en la muestra que contiene nuevamente rojo de cadmio, por lo que cabe suponer que este pigmento puede ser responsable de esta mayor reducción del pH. Por otro lado, el valor de pH más alto hallado en las pinturas preparadas con Mowilith DMC2, es de 8.19, y corresponde a la que incorpora blanco de zinc.

Las pinturas Flashe exhiben valores de pH en un intervalo más estrecho comprendido entre 6.96 y 7.86. Esta mayor homogeneidad en los resultados puede deberse a varios factores, el primero al carácter industrial de estas pinturas, ya que la producción estandarizada ha podido influir en que el comportamiento sea similar, y también a la presencia de gran cantidad de cargas, las cuales podrían haber amortiguado las fluctuaciones de pH. En esta serie de pinturas, aquellas preparadas con algunos pigmentos inorgánicos (tierra Siena natural, azul ultramar y blanco titanio), han presentado los valores de pH más bajos, por debajo de 7 en todas ellas. Por otro lado, en la pintura rojo oriental de Flashe®, que contiene un pigmento orgánico rojo de tipo naftol presenta un pH más elevado de 7.86. Una posible causa de esta dispersión de resultados puede ser la diferencia en la dosificación pigmento/aglutinante y las diferencias en la distribución de tamaño de partícula de los distintos pigmentos empleados en la elaboración de estas pinturas. Estudios previos⁹⁵ han demostrado que tanto el valor de concentración de pigmento en volumen (PVC) como la distribución de tamaño de partícula de cada pigmento determinan la superficie libre entre el pigmento y el aglutinante y de estos con el aire (oxígeno) y la humedad transmitidos por difusión a través de la película pictórica, todo lo cual condiciona notablemente los procesos de alteración que experimenta la pintura durante su envejecimiento⁹⁶. En el apartado de microscopía electrónica se describe la micromorfología interna y superficial de la película. La pintura de la marca Flashe® es la más porosa, las muestras de Mowilith® por el contrario tiene una menor cantidad de pigmento, por debajo de la concentración crítica de volumen de pigmento (CPVC) y la mayor parte de la película es polímero. Si los pigmentos desencadenan reacciones de degradación que pueden provocar un descenso del pH los efectos serían más pronunciados en este tipo de pintura donde una mayor cantidad de polímero es susceptible de degradarse. En la muestra de Vinavil® no existen pigmentos que puedan iniciar la degradación del material, esto puede ser la causa de que su pH se mantengan elevado, si bien el pH de esta muestra no puede considerarse como un valor general para todos los tipos de PVAc

⁹⁵ LEE, Yu, MARTIN-REY, Susana, OSETE-CORTINA, Laura, et al. *Evaluation of a gelatin-based adhesive for historic paintings that incorporates citronella oil as an ecofriendly biocide*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2018, vol. 32, no 21, p. 2320-2349.

⁹⁶ ANDERSEN, Emil, BERTELSEN, Line Hestbech, SALOMONSEN, 2020 *Op. cit.* p.125

si que nos indica que la principal causa de un descenso del pH puede encontrarse en la presencia de pigmentos y cargas.

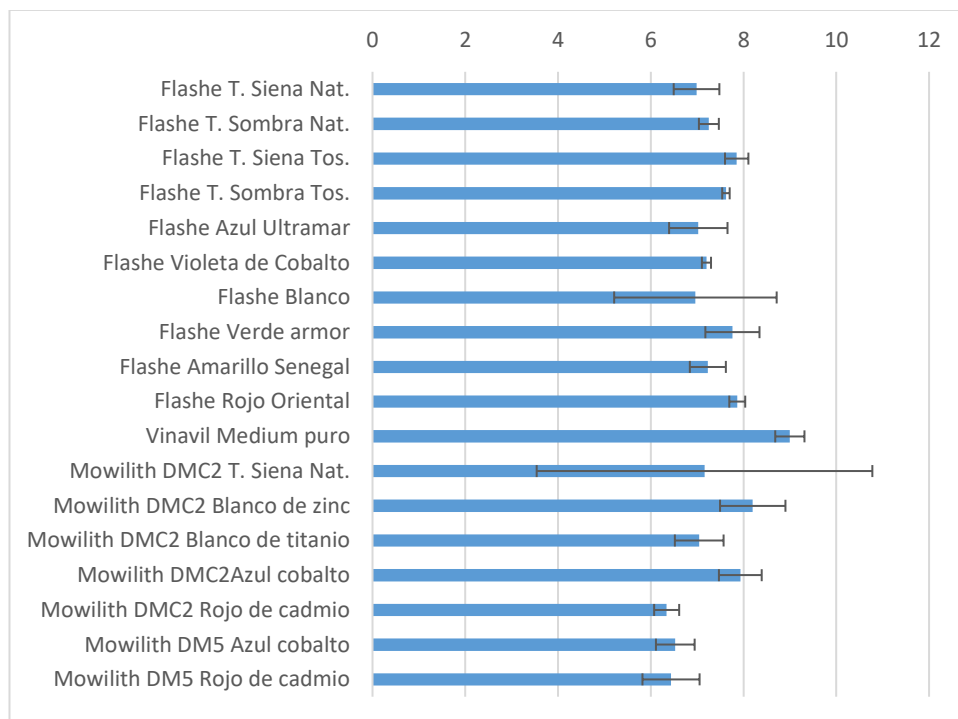


Fig. 19: Valor promedio de las mediciones de pH. Las barras de error expresan la desviación estándar relativa

6.2. Ensayo de medición de la concentración iónica

Las películas de pintura de la marca Flashe® muestran una conductividad mayor frente a las preparaciones no comerciales, especialmente las pinturas conteniendo pigmentos tierra (tierra Siena natural y tierra sombra natural) que han dado las lecturas más altas, $855 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Fig. 20). Las diferencias halladas en una misma serie de pinturas con el mismo PVAc probablemente se deben al tipo de pigmento y a la mayor o menor presencia de carga encontrados en cada pintura. Un ejemplo de este comportamiento son los colores tierra. Los colores tierra Siena natural y tierra sombra natural se corresponden con los valores de concentración iónica más altos, no obstante, dentro de la misma familia los colores tierra Siena tostada y tierra sombra tostada tienen unas concentraciones iónicas mucho menores. A pesar de compartir unas características mineralógicas similares, los pigmentos tostados han sido tratados a altas temperaturas de modo que gran parte de los minerales arcillosos se han transformado en óxidos menos solubles y menos higroscópicos. También resulta muy llamativa la baja conductividad exhibida por la pintura preparada con Mowilith DMC2 tierra Siena natural, que presenta el valor más bajo de todo el conjunto de pinturas analizadas, y la pintura Flashe preparada con ese mismo pigmento. La explicación puede estar en la gran cantidad de dolomita presente como mineral

acompañante característico del yacimiento del que procede esta tierra natural (dato confirmado por espectroscopia FTIR, espectro IR mostrado). Este mineral de baja solubilidad reduce la proporción relativa de las más solubles arcillas en el pigmento.

La influencia del aglutinante se pone de manifiesto al comparar las preparaciones no comerciales entre ellas ya que se ha observado comportamientos distintos en películas preparadas con un mismo pigmento aglutinado con diferente PVAc. Es el caso del azul cobalto y rojo de cadmio que, aglutinados con Mowilith® DMC2, presentan una conductividad de 441 y 470 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente, mientras que con Mowilith®DM5 no llega a los 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

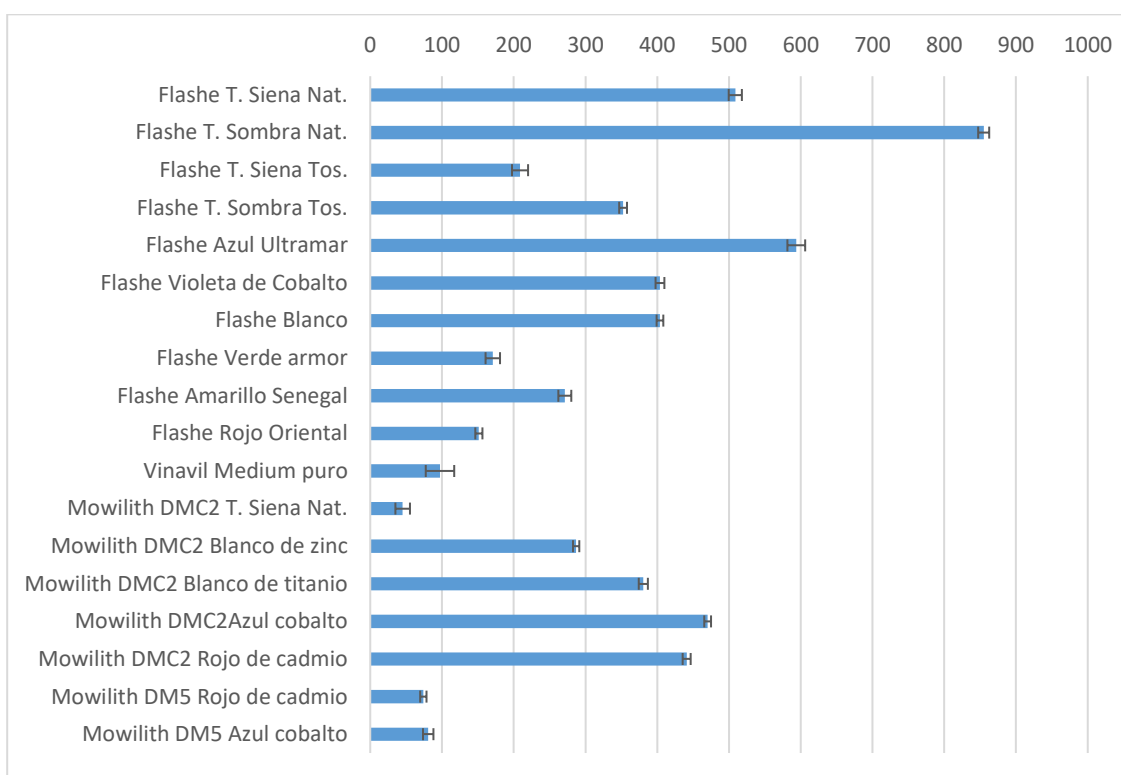


Fig. 20: Valores promedio de conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Las barras de error expresan la desviación estándar relativa.

6.3. Ensayo de medición del ángulo de contacto estático

La medida del ángulo de contacto tiene por objeto conocer la capacidad de mojado de un líquido en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto o ángulo de humectación permite conocer la intensidad relativa de las fuerzas de cohesión del líquido y adherencia del líquido con el sólido. Si el valor del ángulo es superior a 90° el líquido no mojará la superficie y por lo tanto esta será hidrófoba. Por el contrario, si el ángulo registrado es menor de 90° se producirá un mojado de la superficie y esta se podrá considerar como hidrófila. La prueba se realizó siguiendo la norma UNE-EN 15802 "Determinación del ángulo de contacto estático" calculando el valor del ángulo a los dos segundos de depositar la gota.

En este estudio, conocer el ángulo de contacto de la superficie permite identificar otras propiedades de la película pictórica. La presencia de tensoactivos en la película pictórica, por ejemplo, puede provocar que la gota de agua depositada para el ensayo los solubilice y estos reduzcan la tensión superficial de la gota que se manifiesta en un bajo ángulo de contacto debido al incremento de su capacidad de mojado.⁹⁷

Cómo se puede apreciar en la figura 21, en la que se representan los valores de ángulo de contacto obtenidos, todos se encuentran por debajo de 90° , lo que significa que todas las superficies tienen un cierto carácter hidrófilo. Concretamente, en el caso de las pinturas Flashe® preparadas con pigmentos inorgánicos se obtienen ángulos de contacto de entre 48° y 70° , mientras que con los pigmentos orgánicos el ángulo de contacto es mayor, entre 71° y 76° . También se puede apreciar cómo las películas pictóricas preparadas con algunos pigmentos más higroscópicos, como las tierras naturales exhiben ángulos de contacto menores. Los resultados también evidencian que un mismo pigmento presenta un comportamiento diferente en distintas variedades de PVAc. Otro aspecto determinante en gran medida del ángulo de contacto es la morfología de la superficie, que en el caso de las pinturas Flashe® es más rugosa y porosa que en las preparaciones no comerciales. Todo ello sugiere que el ángulo de contacto de las películas pictóricas va a depender tanto del pigmento, como del aglutinante y de la dosificación pigmento/aglutinante de cada película pictórica y de los fenómenos de migración de aditivos a la superficie, todo lo cual condiciona de manera notable la rugosidad de la superficie de la pintura a micro y nano-escala.

El análisis por microscopía FESEM ha permitido observar en detalle la textura superficial de las películas. Se ha podido comprobar cómo la pintura Flashe® contiene una mayor cantidad de pigmento y ello hace que su superficie sea irregular y abrupta (Fig. 29). Esta irregularidad superficial es la causa de una reducción del ángulo de contacto respecto a las muestras de Mowilith® que tienen una superficie mucho más uniforme. La muestra de Mowilith® DMC2 tierra Siena natural también muestra un ángulo de contacto menor, probablemente debido a que ha captado una gran cantidad de polvo en su superficie, fenómeno que se ha podido observar tanto a simple vista cómo con aumentos. Si bien parece existir una

⁹⁷ ORMSBY, Bronwyn, KAMPASAKALI, Elli et LEARNER, Tom. 2013, *Op. cit.* p. 162

clara relación entre rugosidad superficial y un menor ángulo de contacto, la diferencia entre los distintos valores no es muy acusada y hay películas que presentan valores anómalos, probablemente debido a que existen muchos otros factores que pueden influir en esta medida.

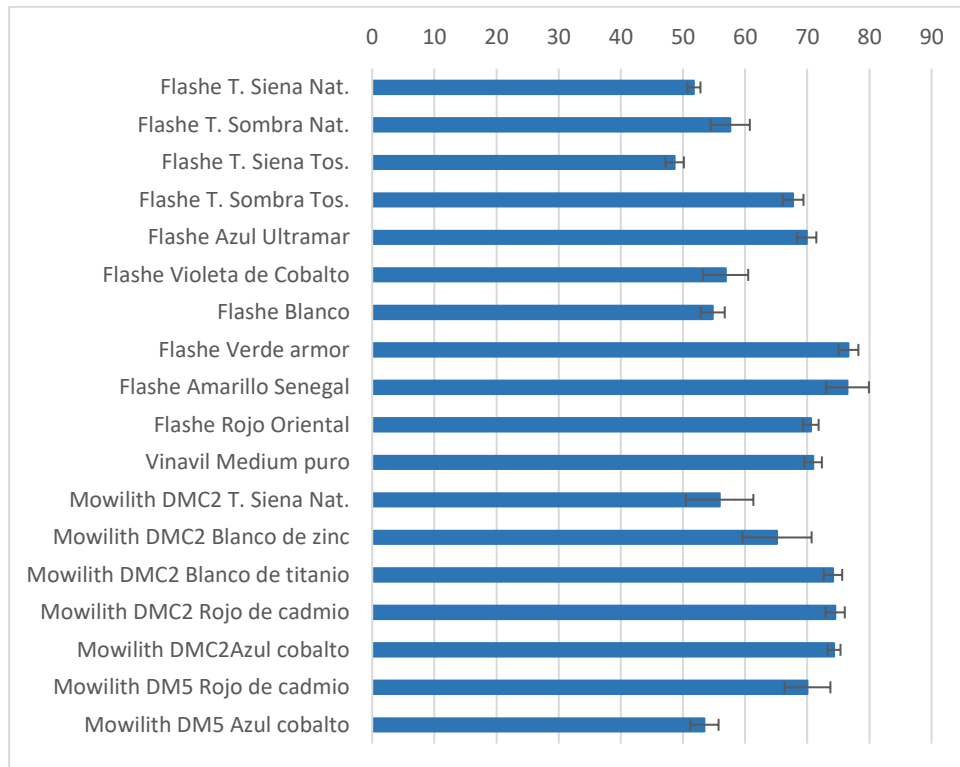


Fig. 21: Valores promedio del ángulo de contacto expresado en grados. Las barras de error expresan la desviación estandar relativa.

6.4. Espectroscopía FTIR

El análisis por espectroscopía FTIR se ha llevado a cabo sobre muestras extraídas de las películas pictóricas para conocer su composición y tratar de identificar diferencias en la formulación de las mismas, principalmente identificando el tipo de PVAc y la presencia de cargas inertes y aditivos. A continuación, se muestran los resultados obtenidos:

- Flashe® tierra Siena natural

La tabla III muestra las bandas de absorción IR identificadas en una muestra extraída de la pintura Flashe® tierra Siena natural con la correspondiente asignación de estas a grupos funcionales y compuestos presentes en la pintura.

Tabla III. bandas de absorción IR identificadas en una muestra extraída de la pintura Flashe® tierra Siena natural con la correspondiente asignación de estas a grupos funcionales y compuestos presentes en la pintura		
Número de onda(cm⁻¹)	Asignación⁹⁸	Compuesto*
3111	v(-OH) goetita ^e	Goetita (pigmento)
2959	v(CH ₃) asimétrico ^b	PVA-VeoVa
2932	v(CH ₂) asimétrico ^b	PVA-VeoVa
2917 ^h	v(CH ₂) asimétrico ^b	PVA-VeoVa
2874	v(CH ₂) simétrico ^{b,g}	PVA-VeoVa, PEG
2858	v(CH ₂) simétrico ^f	Plastificante de tipo ftalato
1795	v ₁ +v ₄ (carbonato) ^d	Calcita (pigmento o carga)
1735	v(C=O) éster ^b	PVA
1662	δ(-OH) ^f	Éter celulosa?
1410	v ₃ (carbonato) ^d	Calcita cristalina (pigmento o carga)
1396	v ₃ (carbonato) ^d	Calcita amorfa (pigmento o carga)
1428	δ(CH ₃) simétrico ^b	PVA-VeoVa
1371	δ(CH ₂) simétrico ^b	PVA-VeoVa
1234	v(C-O) ^b	PVA
1143 ^h	v(C-O) ^b	PVA
1110 ^h	v(C-C) ^b	PVA
1087	v(O-Si) silicatos tetraédricos ^c	Minerales arcillosos
1023	v(O-Si) silicatos tetraédricos ^c	Minerales arcillosos
897 ^h	δ(OH) ^e	Goetita (pigmento)
874	δ(OH) ^e	Goetita (pigmento)
871	v ₂ (carbonato) ^d	Calcita
797	δ(OH) ^e	Goetita
748	δ(CH ₂) balanceo ^b	PVA
712	v ₄ (carbonato) ^d	Calcita (pigmento o carga)
596	v(Fe-O) ^e	Magnetita (pigmento)

⁹⁸ Fuentes empleadas para la identificación de las bandas

a) MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 2003, Vol. 31, nº 1, p. 1-10.

b) LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p.7

c) ASHOK, R. et ROY, Ashok. *Artists' Pigments: v.2: A Handbook of Their History and Characteristics: Vol 2.* Edición: New edition. Washington, DC : National Gallery of Art, OUP USA, 1 octubre 1997. ISBN 978-0-89468-260-5.

d) GUNASEKARAN, Sethu, ANBALAGAN, Gopalakrishnan et PANDI, S. Raman and Infrared Spectra of Carbonates of Calcite Structure. *Journal of Raman Spectroscopy* [en ligne]. Septiembre 2006, Vol. 37, p. 892-899.

e) FITZHUGH, Elisabeth West. *Artists' Pigments: Volume 3: A Handbook of Their History and Characteristics: Vol 3.* Edición: 3. Washington : National Gallery of Art, Washington, 1998.

f) Espectroteca autores

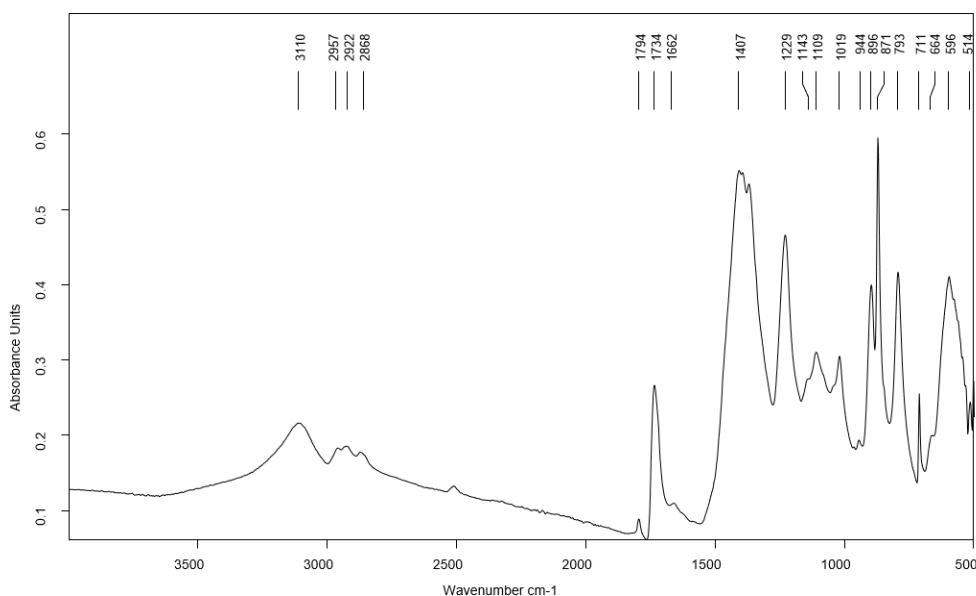


Fig. 22: Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la muestra Flashe® tierra Siena natural

A partir del espectro IR obtenido para la muestra Flashe® Tierra Siena natural (Fig. 22) se pudo comprobar que, efectivamente, el aglutinante que emplea esta marca es un polímero PVAc, el cual presenta bandas IR características a 1735, 1234, 1143, 1110 y 748 cm^{-1} con plastificación interna (PVA-VeoVa), con bandas IR características a 2959, 2932, 2917, 2874, 1735, 1428 y 1371 cm^{-1} . A pesar de emplearse un polímero con plastificación interna, también se han detectado plastificantes externos, concretamente ftalatos (2858 cm^{-1}). Otro aditivo detectado es un éter de celulosa (1662 cm^{-1}), habitualmente empleado como espesante. Respecto al pigmento empleado, se identifica una tierra natural con bandas IR características de silicatos (minerales arcillosos) a 1084 y 1023 cm^{-1} y óxidos de hierro como goetita (3111; 874, 871 y 797 cm^{-1}) y magnetita (596 cm^{-1}). Asimismo, se ha identificado que la carga empleada en la formulación de esta pintura es la calcita (1795; 1410, 1396 y 871 cm^{-1}). Es interesante señalar, que la presencia de dos tipos de calcita reconocible por la banda ν_3 a 1410 (calcita cristalinidad elevada) y 1396 (calcita baja cristalinidad) cm^{-1} en concentración importante sugiere que este compuesto está presente como mineral accesorio del pigmento (calcita de cristalinidad elevada) y como carga añadida por el fabricante (calcita de baja cristalinidad).

- Mowilith® DMC2 tierra Siena natural

La tabla IV resume las bandas identificadas en la pintura Mowilith® Tierra Siena natural. El espectro de la superficie externa de una muestra de película pictórica de la pintura preparada en laboratorio con Mowilith DMC2® y tierra Siena natural (Fig. 23) muestra una composición algo diferente a la de la pintura Flashe®. El polímero es PVAc, el cual se ha podido identificar por las bandas de absorción a 2960-2573; 1730; 1428-1018; 942 y 603 cm^{-1} . Con respecto a los aditivos, se ha identificado un tensoactivo de tipo

sulfonato (1464 cm^{-1}). El pigmento parece ser similar al anterior, con una composición característica de una tierra Siena natural, donde aparecen silicatos (1634 y $1020\text{-}1018\text{ cm}^{-1}$) y goetita (878 y 796 cm^{-1}). La carga también es calcita, aunque la señal es mucho menos intensa (1430 y 871 cm^{-1}). Un segundo análisis (espectro en rojo) de la película por el reverso (superficie interna en contacto con el soporte) ha mostrado que existe una diferencia de concentración de pigmento entre la cara expuesta al aire y la cara fijada al soporte, demostrando que el pigmento parece haberse decantado parcialmente quedando una mayor concentración de aglutinante en la superficie.

Tabla IV. bandas de absorción IR identificadas en una muestra extraída de la pintura Mowilith DMC2® tierra Siena natural con la correspondiente asignación de estas a grupos funcionales y compuestos presentes en la pintura

Número de ondas (cm^{-1})	Asignación ⁹⁹	Compuesto
2960	$\nu(\text{CH}_3)$ asimétrico ^b	PVA
2930	$\nu(\text{CH}_2)$ asimétrico ^b	PVA
2873	$\nu(\text{CH}_2)$ simétrico ^b	PVA
1730	$\nu(\text{C}=\text{O})$ éster ^b	PVA
1634	$\delta(\text{-OH})^f$	minerales arcillosos
1464 ^H	$\delta(\text{CH}_3)$ simétrico ^f	Surfactante sulfonato
1430	ν_3 (carbonato) ^e	Calcita cristalina
1428	$\delta(\text{CH}_3)$ simétrico ^b	PVA
1370	$\delta(\text{CH}_2)$ simétrico ^b	PVA
1227	$\nu(\text{C-O})^b$	PVA
1170	$\nu(\text{C-O})^b$	PVA
1115	$\nu(\text{C-O})^b$	PVA
1018	$\nu(\text{C-C})^b$	PVA
1020 ^H	$\nu(\text{O-Si})$ silicatos tetraédricos ^c	Minerales arcillosos
1018	$\nu(\text{O-Si})$ silicatos tetraédricos ^c	Minerales arcillosos
942	$\delta(\text{C-H})$ aleteo ^b	PVA
878 ^H	$\delta(\text{OH})^d$	Goetita
871	ν_2 (carbonato) ^e	Calcita
796	$\delta(\text{OH})^d$	Goetita
603	$\delta(\text{CH}_2)$ balanceo ^b	PVA

⁹⁹ Fuentes empleadas para la identificación de las bandas

a) MADEJOVÁ, J. 2003, *Op. cit.* p. 1-10.

b) LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 7

c) ASHOK, R. et ROY, 1997. *Op. cit.*

d) GUNASEKARAN, Sethu, ANBALAGAN, Gopalakrishnan et PANDI, S. *Op. cit.* p. 892-899.

e) FITZHUGH, Elisabeth West. 1998. *Op. cit.*

f) Espectroteca autores

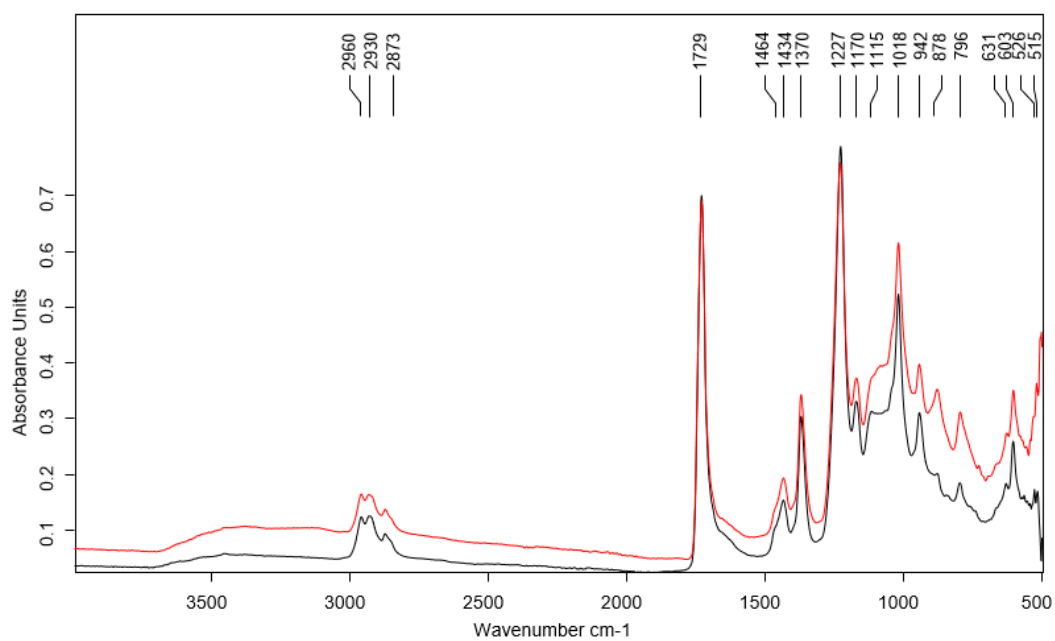


Fig. 23: Espectros infrarrojos (ATR-FTIR) Mowilith DMC2 tierra Siena natural, en negro anverso, en rojo reverso.

- Vinavil®

El análisis del Vinavil® 59 (ver tabla V y Fig.24) ha mostrado bandas características de un polímero de tipo PVAc (2973, 2921, 2851, 1728, 1431, 1369, 1224, 1114, 1017, 944 y 603 cm^{-1}) y alcohol polivinílico (3331, 1114, 794 y 631 cm^{-1})

Tabla V. bandas de absorción IR identificadas en una muestra extraída de la película de Vinavil® con la correspondiente asignación de estas a grupos funcionales y compuestos presentes en la pintura¹⁰⁰

Número de ondas (cm ⁻¹)	Asignación	Compuesto
3331	v(OH) ^b	PVOH
2973	v(CH ₃) asimétrico ^a	PVA
2921	v(CH ₂) asimétrico ^a	PVA
2851	v(CH ₂) simétrico ^a	PVA
1728	v(C=O) éster ^a	PVA
1431	δ(CH ₃) simétrico ^a	PVA
1369	δ(CH ₂) simétrico ^a	PVA
1224	v(C-O) ^a	PVA
1114	v(C-O) ^b	PVOH
1114	v(C-O) ^a	PVA
1017	v(C-C) ^a	PVA
944	δ(C-H) aleteo ^a	PVA
794	δ(OH) ^b	PVOH
631	δ(CH ₂) balanceo ^b	PVOH
603	δ(CH ₂) balanceo ^a	PVA

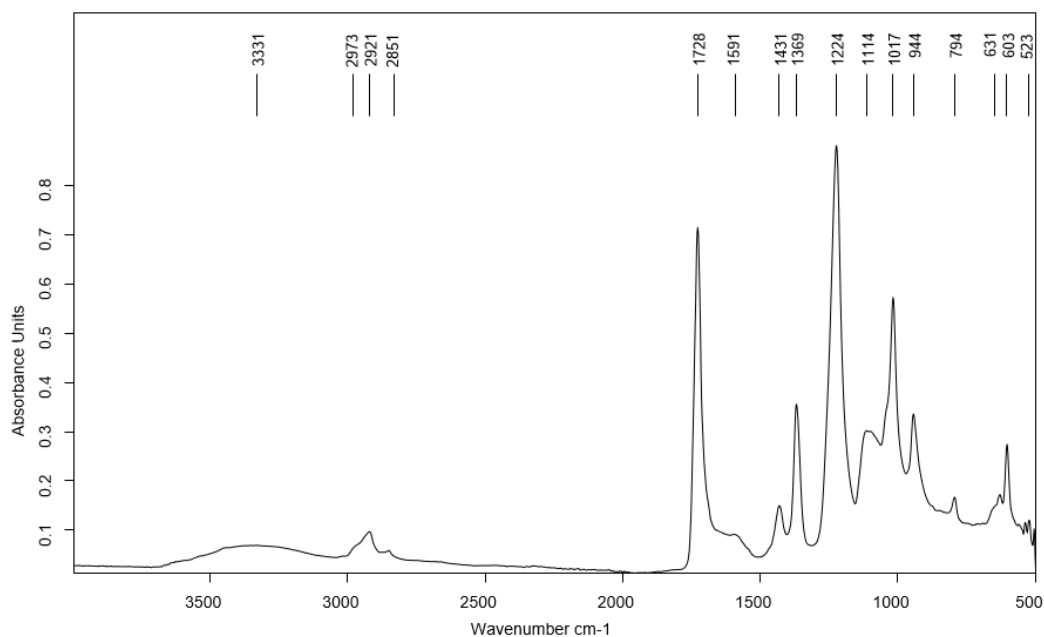


Fig. 24: Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) Vinavil®

¹⁰⁰ Fuentes empleadas para la identificación de las bandas

a) MADEJOVÁ, J. 2003, *Op. cit.* p. 1-10.

b) LEARNER, Tom. 2004. *Op. cit.* p. 7

c) ASHOK, R. et ROY, 1997. *Op. cit.*

d) GUNASEKARAN, Sethu, ANBALAGAN, Gopalakrishnan et PANDI, S. *Op. cit.* p. 892-899.

e) FITZHUGH, Elisabeth West. 1998. *Op. cit.*

f) Espectroteca autores

6.5. Microscopía óptica

Observando las distintas películas antes de su tratamiento mediante microscopía óptica se puede apreciar que la textura de las distintas películas es muy fina y no se detectan irregularidades significativas tanto en textura como en color.

La película de pintura de la marca Flashe® tierra Siena natural tiene un aspecto muy mate, debido a su mayor rugosidad y porosidad. No obstante, la película es continua y no se aprecian imperfecciones, inclusiones o acumulación superficial de partículas. La ausencia de partículas adheridas se debe a que la película no es pegajosa, pese a la inclusión de plastificantes de tipo ftalato con tendencia a migrar a la superficie, y a que tanto la rugosidad como la porosidad son lo suficientemente finas como para no favorecer la retención de polvo o fibras.

Las imágenes obtenidas de la película de Mowilith DMC2 tierra Siena natural revelan una superficie más brillante lo que denota una película muy lisa. La superficie tampoco muestra defectos, pero se aprecia como una gran cantidad de partículas y fibras han quedado adheridas a la superficie debido a su tacto ligeramente pegajoso.

La película de Vinavil® es translúcida, de superficie satinada y continua, sin poros o defectos superficiales visibles. No obstante, se observan algunas inclusiones blancas así como áreas de apariencia opalescente. Estas áreas no parecen fruto de ningún defecto de formación del film, sino más bien una característica propia del mismo. Las inclusiones, sin embargo, parecen haberse formado durante el secado del film, ya que son visibles a simple vista y si estuviesen presentes en el producto antes de su aplicación, se habría constatado su presencia durante la aplicación, por lo que podrían asociarse a acumulaciones de algunos aditivos, que al migrar durante la coalescencia, en ocasiones forman agregados (Fig. 25)¹⁰¹.

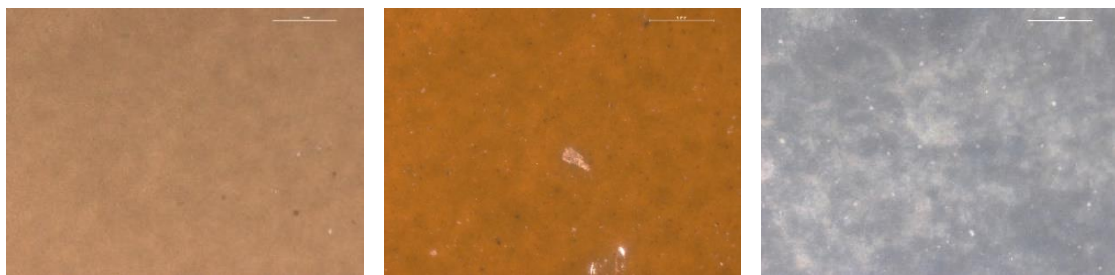


Fig. 25: Detalle de las películas de Flashe® tierra Siena natural (izquierda), Mowilith® DMC2 tierra Siena natural (centro) y Vinavil® (derecha) antes de ser sometidas a tratamientos acuosos, observadas a 250 aumentos

¹⁰¹ ORMSBY, Bronwyn et LEARNER, Tom. 2009, Op.cit. p.36

Tras observar las muestras una vez tratadas con el medio acuoso no se ha podido detectar ninguna variación significativa y, tan solo en el caso del Mowilith® se han eliminado gran parte de las partículas que tenía adheridas. Sin embargo, tras el secado se han adherido gran cantidad de fibras.

6.6. Ensayo de absorción y secado

- Flashe® tierra Siena natural

Las muestras de pintura Flashe® Tierra Siena natural, han experimentado un importante fenómeno de absorción. A pH 7 (el mismo que el de la superficie) se ha producido un aumento de masa aproximadamente del 12,5%, como se puede apreciar en las curvas representadas en la Figura 26. A valores de pH 6 y 8 se puede observar un aumento de la absorción de hasta 15%, aproximadamente (ver Anexo II). Estos valores son ampliamente superiores a los experimentados por las otras películas.

El perfil de la curva (Fig. 26) de absorción corresponde a una cinética sigmoideal, probablemente motivada por la porosidad de la película. Inicialmente se produce una pérdida de agua que acelera rápidamente. El agua es retenida dentro de las películas por varios principios, en primer lugar, se encuentra agua ocupando espacios libres, es decir poros, en segundo lugar el agua puede quedar adsorbida en las paredes de dichos poros y por último el agua puede formar enlaces con los materiales. Los pigmentos como las arcillas o los polímeros pueden atrapar agua formando enlaces por puente de hidrógeno¹⁰². Tras la inmersión, la estructura de la película se encuentra saturada de agua y la evaporación solo es posible a través de la superficie de la pintura. Conforme el nivel de agua dentro de los poros desciende podría comenzar a darse simultáneamente una pérdida de agua líquida del interior del poro y de moléculas de agua adsorbidas en las paredes de los mismos. Esto explicaría el porqué de un secado inicialmente lento que posteriormente se acelera. Por último, la fase de equilibrio final podría corresponder a la pérdida de agua atrapada entre las moléculas del polímero o bloqueadas por la presencia de partículas de pigmento, que se difunden a menor velocidad y no se pierden hasta que el resto del agua no ha salido de la estructura. Finalmente, la pérdida de masa respecto al peso original de la muestra puede deberse a la lixiviación de aditivos solubles, que deriva en un potencial deterioro de la película y un cambio en sus propiedades¹⁰³.

¹⁰² VOSGIEN LACOMBRE, C., TRINH, D., BOUVET, G., et al. Influence of pigment on the degradation of anticorrosion polymer coatings using a thermodynamic analysis of electrochemical impedance spectroscopy data. *Electrochimica Acta* 2017, Vol. 234, p. 7

¹⁰³ G.K, van der Wel et O.C.G., Adan. 1999. *Op.cit.* p. 10-11

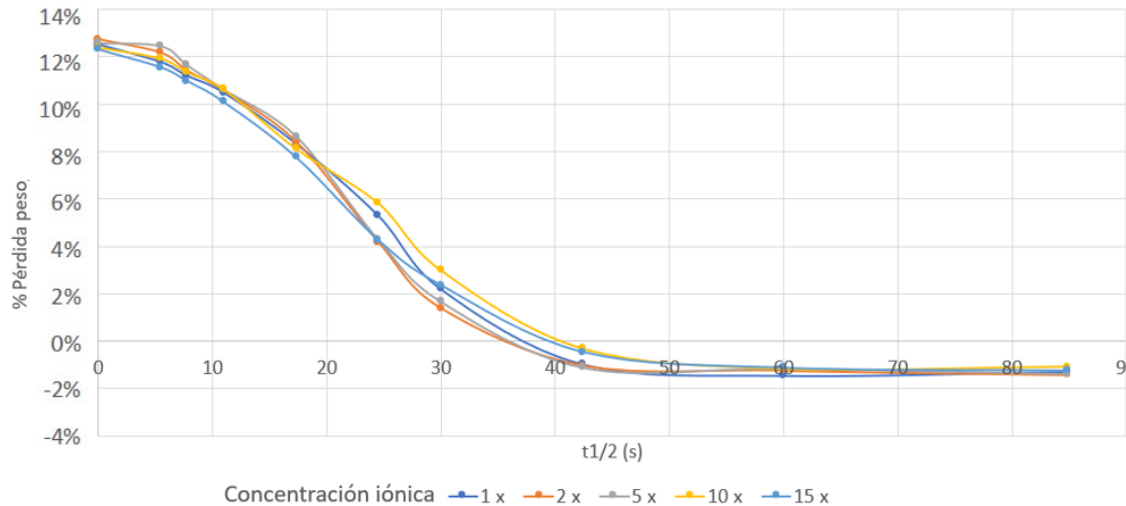


Fig. 26: Curva de secado de la película Flashe® tierra Sena natural expuesta a un pH de 7 (igual a la superficie)

La concentración iónica parece no haber influido en la absorción de agua, como se corrobora por el solapamiento observado en las diferentes curvas. Los valores de conductividad de dichas disoluciones han sido de 508, 1017, 2544, 5088 y 8140 $\mu\text{S cm}$, por lo cual la disolución con una concentración iónica 15 veces superior a la de la superficie está dentro del rango considerado seguro para los acrílicos y, a pesar de ello, no se ha observado una disminución en la absorción de agua. Tampoco se aprecia un gradiente de absorción entre las disoluciones de mayor concentración iónica y las de menor concentración, lo que lleva a pensar que la dosificación del pigmento y la carga o la concentración de pigmento en volumen (PVC) influyen en gran medida en los fenómenos de absorción.

La bibliografía apunta que los pigmentos son un elemento clave en la permeabilidad de las películas pictóricas y que afectan a la forma en que se desplaza el agua. Los pigmentos actúan como obstáculos en la difusión. Una mayor cantidad de pigmento reduce la permeabilidad de la película, alcanzándose el punto de menor permeabilidad cuando la concentración de pigmento se encuentra justo en la concentración crítica de pigmento (CPVC). Por encima de este valor, el aglutinante no puede envolver completamente las partículas de pigmento y se crean poros aumentando en gran medida la absorción¹⁰⁴. La presencia de pigmentos con carácter hidrófilo como las arcillas favorecen además la absorción de agua, debido a que las partículas de pigmento captan moléculas de agua que las rodean contribuyendo al hinchamiento de la película¹⁰⁵. En las imágenes de microscopía electrónica FESEM (Fig. 32) se aprecia claramente cómo la película de Flashe® tiene una gran abundancia de pigmento tanto en superficie como en toda su sección, aparentemente la porosidad de la película se debe a que el pigmento se encuentra por encima del PVC encuentra por encima del valor de CPVC. Esto podría justificar la gran absorción de agua.

¹⁰⁴ PERERA, Dan Y. Effect of pigmentation on organic coating characteristics. *Progress in Organic Coatings* [2004, Vol. 50, n° 4, p. 258

¹⁰⁵ G.K, van der Wel et O.C.G., Adan. 1999. *Op.cit.* p. 14

- Mowilith® DMC2 Tierra Siena natural

El perfil de la gráfica se corresponde con el de una cinética en dos fases. En una primera etapa se produce una desorción rápida que llega a un cierto estadio de equilibrio que puede consistir en la pérdida de agua absorbida en la red que se forma entre las partículas de polímero que no han sufrido una coalescencia completa, que es la más expuesta al ambiente externo y puede evaporarse con mayor facilidad. La segunda fase de desorción podría ser la fase correspondiente con la fase estructural. En esta fase el polímero que se había relajado absorbiendo agua pierde el agua retenida y es un proceso más lento (Fig 27)¹⁰⁶. En las imágenes de microscopía electrónica FESEM (Fig: 34) se aprecia como la superficie de la película es muy lisa y sin poros, por ello la difusión se produce entre las partículas de polímero que no se han fusionado por completo¹⁰⁷.

Las muestras de Mowilith® DMC2 con Tierra Siena natural han experimentado una absorción inicial de agua que se encuentra de entre el 2,8% y el 5,5% aproximadamente. Una mayor concentración de iones aparentemente ha conducido a una menor absorción de agua. Pero cuando se siguen incrementando los valores de concentración iónica la absorción no desciende significativamente, ontrariamente a lo esperado. Tentativamente se podría justificar por la aparición de procesos de intercambio iónico en la superficie de las partículas arcillosas del pigmento que habrían promovido el flujo de agua al interior de la película. El pH tampoco tiene una influencia clara en el volumen de agua que absorbe la muestra. Un pH diferente al de la superficie parece haber inducido una ligera disminución de la pérdida de agua, las arcillas pueden experimentar fenómenos de floculación en determinadas condiciones de pH.

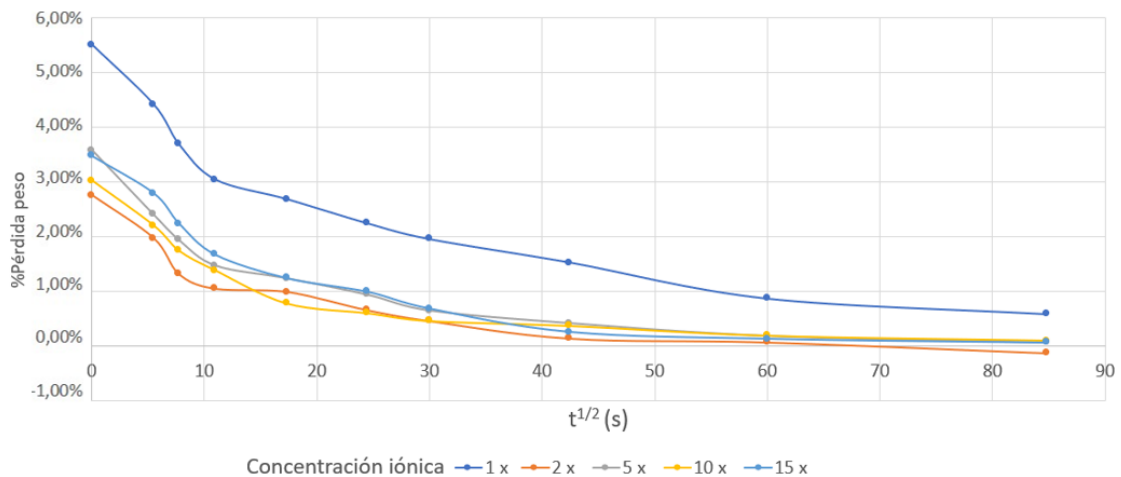


Fig. 27: Curva de secado de la película Mowilith® DMC2® tierra Sena natural expuesta a un pH de 7 (igual a la superficie)

¹⁰⁶ G.K, van der Wel et O.C.G., Adan. 1999. *Op.cit.* p. 4

¹⁰⁷ *Ibidem.* p. 10-11

- Vinavil® 59

La absorción inicial en condiciones de pH igual a la superficie ha sido de 5,4 %. En estas muestras se ha podido apreciar una correlación entre la concentración iónica y la absorción de modo que, cuanto mayor es la concentración iónica de la disolución menor es la absorción. Pero este fenómeno se produce a una escala muy pequeña, a pesar de existir grandes diferencias en la concentración iónica la diferencia en el porcentaje de absorción es pequeño, de un 5,3 % a un 3,6 % para valores de pH iguales al de la superficie (Fig. 28). El pH parece también tener cierto efecto, comprobándose que las películas sometidas a disoluciones con pH diferente al de la superficie han experimentado un incremento del 1% en la absorción de agua (entre 7,2 % y 7,4 %). Esto puede deberse a que un desequilibrio del pH puede provocar una mayor absorción de agua.

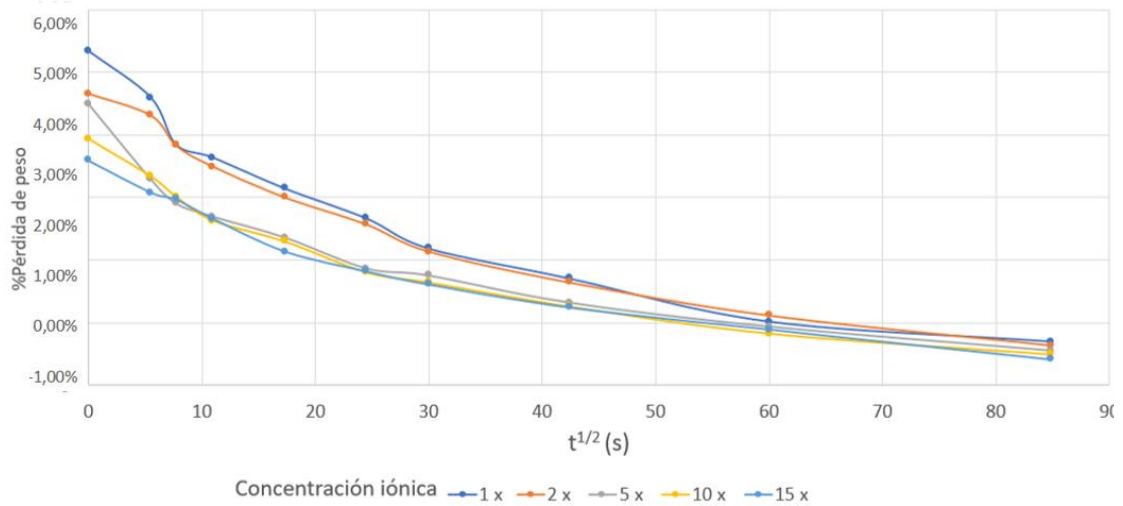


Fig. 28: Curva de secado de la película de Vinavil® expuesta a un pH de 8 (igual a la superficie)

Al igual que en el caso del Mowilith®, se aprecia en el perfil de la curva de absorción de Vinavil® una cinética en dos fases, aunque la transición entre ambas fases es mucho más sutil. Este comportamiento se puede explicar mediante las imágenes de microscopía electrónica FESEM (Fig. 39) que muestran una película muy homogénea sin pigmento, con indicios de una coalescencia imperfecta en su superficie. En las películas formadas a partir de una pintura en suspoemulsión el agua se difunde por la interfase de las micelas, y generalmente en un primer momento no interacciona con las partículas de polímero, no obstante los aditivos presentes en la película suelen tener un carácter hidrófilo, en el caso del PVAc tanto los tensoactivos como los espesantes o el alcohol polivinílico son muy hidrófilos y fomentan la absorción. Su elevada solubilidad también provoca fenómenos de lixiviación, generando la aparición de espacios libres que aumentan aún más la absorción de agua. Estos espacios pueden crearse también por el deterioro progresivo del polímero y otras alteraciones como la migración de tensoactivos o la aparición

de jabones metálicos¹⁰⁸. Posteriormente el agua acaba interactuando con el polímero produciéndose una relajación del mismo que permite la absorción de más agua. Esta absorción en dos fases justificaría el proceso de secado experimentado por las probetas, en un principio el agua libre de la red porosa se pierde en un corto periodo de tiempo y posteriormente el polímero pierde el agua intersticial entre sus cadenas a causa del fenómeno de relajación, explicando el comportamiento tanto de la película de Mowilith® como la de Vinavil®.

La mayor absorción de la película de Vinavil® respecto a la de Mowilith® se puede explicar por la presencia de pigmento en el caso del Mowilith®, el cual se encuentra en una dosificación inferior a la CPVC frenando la difusión del agua dentro de la película¹⁰⁹.

Los ensayos llevados a cabo en este trabajo han tratado de reducir al máximo las variables externas perturbadoras. Es por ello que se ha decidido trabajar sin tamponar las disoluciones y, en su lugar, sumergir las muestras en un volumen de agua mayor. De este modo se amortiguan las pequeñas variaciones de pH durante la inmersión de las películas en el medio acuoso y se minimizan las posibles interferencias de otros componentes. Para el ajuste del pH se han empleado disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido sódico junto con una disolución de cloruro sódico para el ajuste de la concentración iónica, la cual es una sal neutra que se produce también por la combinación de la base y el ácido empleados. Otra variable a considerar en el proceso de limpieza es la temperatura, ya que la temperatura a la que se encuentre la película a tratar y la T_g del material pueden influir en la cinética de absorción y secado, aunque a lo largo de la realización de la experimentación esta se ha mantenido constante. Otra variable perturbadora es el estado de conservación de la película, este puede afectar en gran medida a los distintos ensayos pero en este caso no se ha apreciado un deterioro significativo en las películas.

6.7. Microscopía electrónica FESEM

En esta sección se muestran las imágenes en electrones secundarios y retrodispersados obtenidas en de muestras extraídas de una selección de las películas pictóricas sometidas al ensayo de absorción y secado. Comparando una muestra sin tratar junto con muestras de las películas que más y que menos agua ha absorbido

¹⁰⁸ G.K, van der Wel et O.C.G., Adan. 1999. *Op.cit.* p. 10-11

¹⁰⁹ PERERA, Dan Y. 2004 *Op. cit.* p. 258

- Flashe® tierra Siena natural.

Las muestras extraídas de las probetas de pintura tierra Siena natural de la marca Flashe® tienen una superficie rugosa e irregular en la que se distinguen las partículas de pigmento (en el caso de la tierra Siena natural con su característico hábito laminar) y de cargas (pequeños cristales) aglutinados por el PVAc (Fig. 29). Se puede apreciar cómo la gran abundancia de granos de pigmento hace que queden muy expuestos, ya que el aglutinante no llega a englobarlos por completo, lo que crea una importante red porosa en toda la superficie de la muestra. Observando el corte transversal (Fig. 30) se puede apreciar cómo esta red porosa también se extiende por el interior de la película. El tamaño de partícula medio del pigmento está en un rango $<5 \mu\text{m}$. En la imagen de electrones retrodispersados de la superficie (Fig. 31) se puede observar la densidad de pigmento y carga presentes en la película y la porosidad intergranular, que se encuentra distribuida de manera bastante homogénea, y con diámetros variados por debajo de $5 \mu\text{m}$.

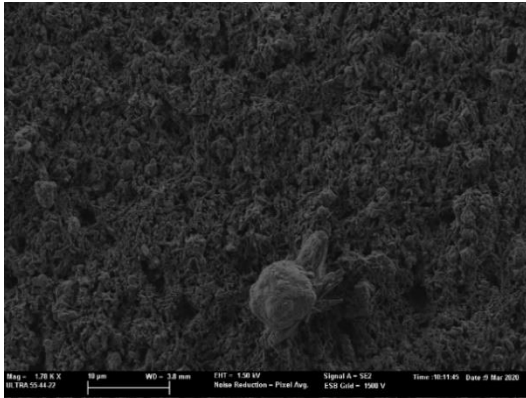


Fig. 29: Imagen en electrones secundarios de la morfología superficial de la muestra de Flashe® tierra Siena natural sin tratamiento acuoso.

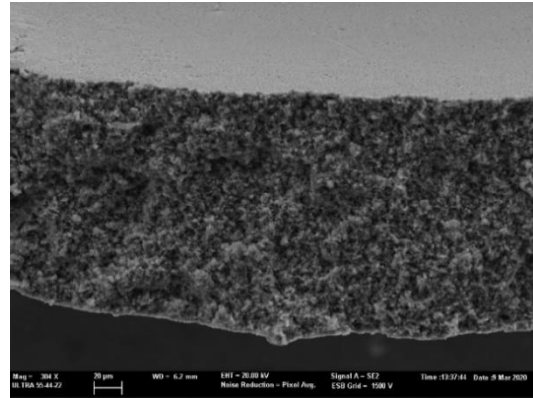


Fig. 30: Imagen en electrones secundarios de la morfología interna de la muestra de Flashe® tierra Siena natural sin tratamiento acuoso.

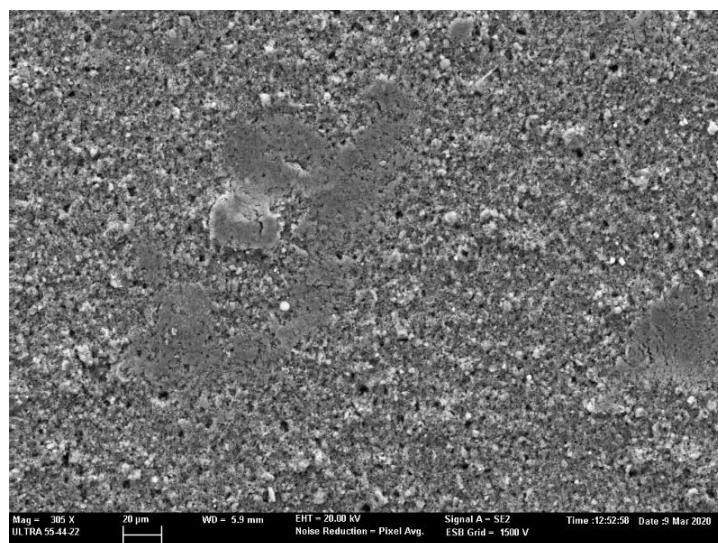


Fig. 31: Imagen de electrones retrodispersados de la muestra Flashe® tierra Siena natural sin tratamiento acuoso.

En las imágenes de las muestras sometidas al tratamiento acuoso no se aprecian cambios significativos en cuanto a porosidad tanto superficial como interna (Fig. 33). No obstante, si se pueden apreciar zonas bruñidas o aplanadas en la muestra que más ha absorbido (Fig. 32). Esta alteración seguramente se debe a la manipulación de la muestra resulta plausible asociar estos cambios morfológicos a la deformación plástica experimentada por el polímero en superficie por la acción del agua. Otra posibilidad es la que las arcillas hayan floculado formando agregados. La escasa aparición de cambios morfológicos es coherente con que la diferencia en el porcentaje de absorción entre la muestra que más y la que menos absorbe no es significativa, aproximadamente un 3%. En cuanto al espesor de las muestras, la muestra Flashe tierra Siena natural, antes de la inmersión, presenta un espesor medio de 190 μm . De la serie Flashe® la pintura que menos ha absorbido ha experimentado un aumento del espesor del 11,57 % alcanzando un espesor total de 212 μm y la que más ha absorbido ha aumentado su espesor en 15,78 % hasta los 220 μm .

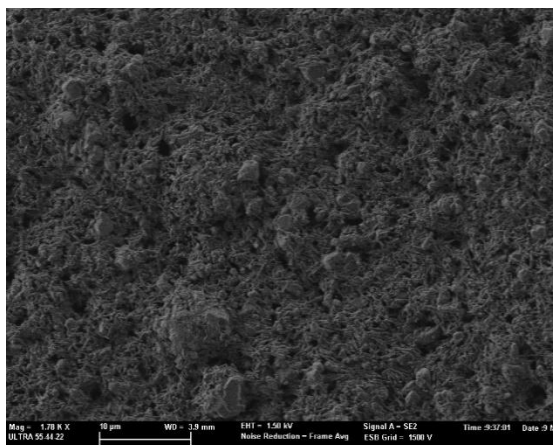


Fig. 32: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Flashe® tierra Siena natural que más ha absorbido

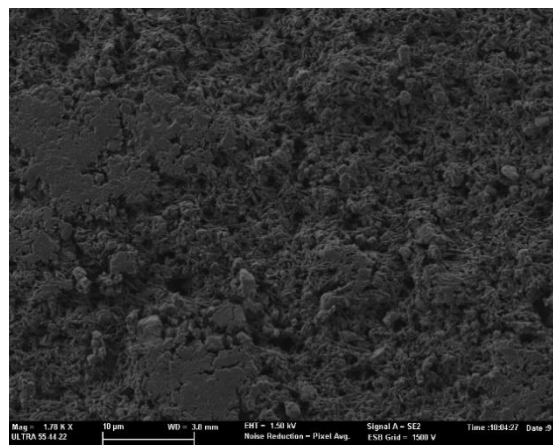


Fig. 33: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Flashe® tierra Siena natural que menos ha absorbido

- Mowilith® DMC2 tierra Siena natural

La morfología superficial de las muestras de Mowilith® DMC2 con tierra Siena natural es completamente diferente a las de Flashe®. La superficie es perfectamente uniforme (Fig. 34), con una distribución homogénea del pigmento y sin poros debido a que el aglutinante recubre por completo las partículas de pigmento, de entre 2 y 5 μm de grosor. En la sección transversal (Fig. 35) se puede ver cómo las partículas de pigmento se encuentran homogéneamente dispersas en el espesor de la película (entre 106 y 126 μm) y el espacio entre dichas partículas está completamente ocupado por el aglutinante. En el corte transversal se aprecia, además, la acumulación de aglutinante en la superficie que hace que el borde de fractura no sea limpio. Su forma redondeada indica que la fuerza de cizalladura ejercida con el corte ha producido una deformación plástica típica de un polímero plastificado y probablemente motivada por la mayor presencia de aditivos en la superficie. En la imagen de electrones retrodispersados (Fig. 36) se puede apreciar perfectamente cómo se distribuyen las partículas de pigmento en el interior de la película mostrando que esta pintura posee una dosificación inferior a la CPVC.

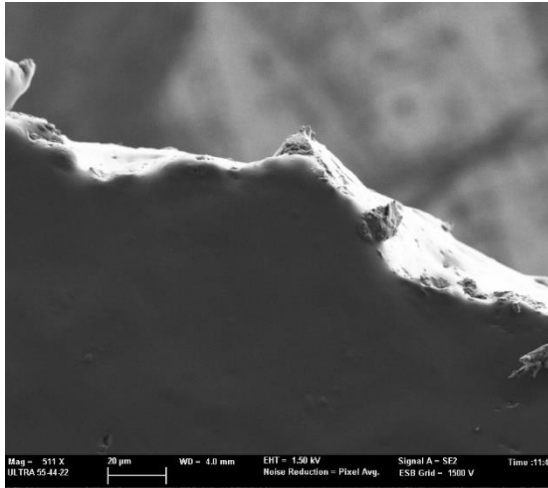


Fig. 34: Imagen de la morfología superficial de la muestra de Mowilith® DMC2 tierra Siena natural sin tratamiento acuoso.

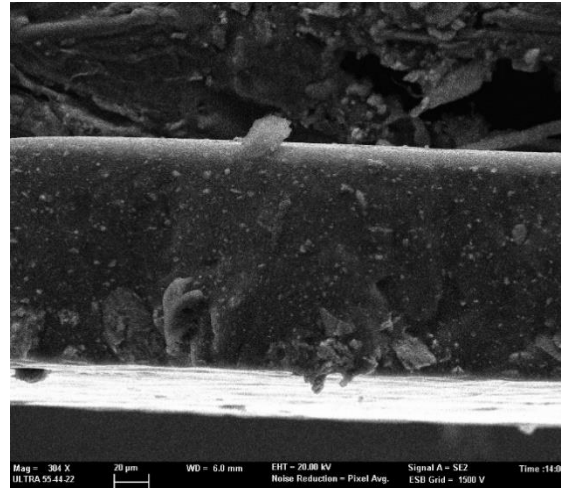


Fig. 35: Imagen de la morfología interna de la muestra de Mowilith® DMC2 tierra Siena natural sin tratamiento acuoso.

En las muestras extraídas de las réplicas de pintura expuestas al medio acuoso se ha podido observar diversos cambios. En la muestra que menos ha absorbido (Fig. 37) se aprecia cómo han quedado al descubierto partículas de pigmento, poros y otros defectos. La solubilización de los aditivos depositados en superficie ha dejado al descubierto la morfología subyacente de la película¹¹⁰. En la muestra que más ha absorbido (Fig. 38), por el contrario, se ha formado en la superficie la típica “piel de naranja”, por la mayor expansión o hinchamiento experimentada por la capa superficial de esta película que ha provocado una deformación plástica de la superficie, que al relajarse ha formado esta morfología característica. La distribución de esta alteración es zonal. No ha sido posible correlacionar los espesores de la muestra no tratada y de las muestras tratadas debido a que las películas poseen un espesor variable desde el inicio que oscila entre 106 y 126 μm . Cabe señalar que estas pinturas son mucho más finas que las muestras de Flashe® y Vinavil®.

¹¹⁰ PLOEGER, R., MURRAY, A., HESP, Simon, et al. Morphological changes and rates of leaching of water-soluble material from artists' acrylic paint films during aqueous immersions. *Modern Paints Uncovered*. Janvier 2007, p. 201-207.

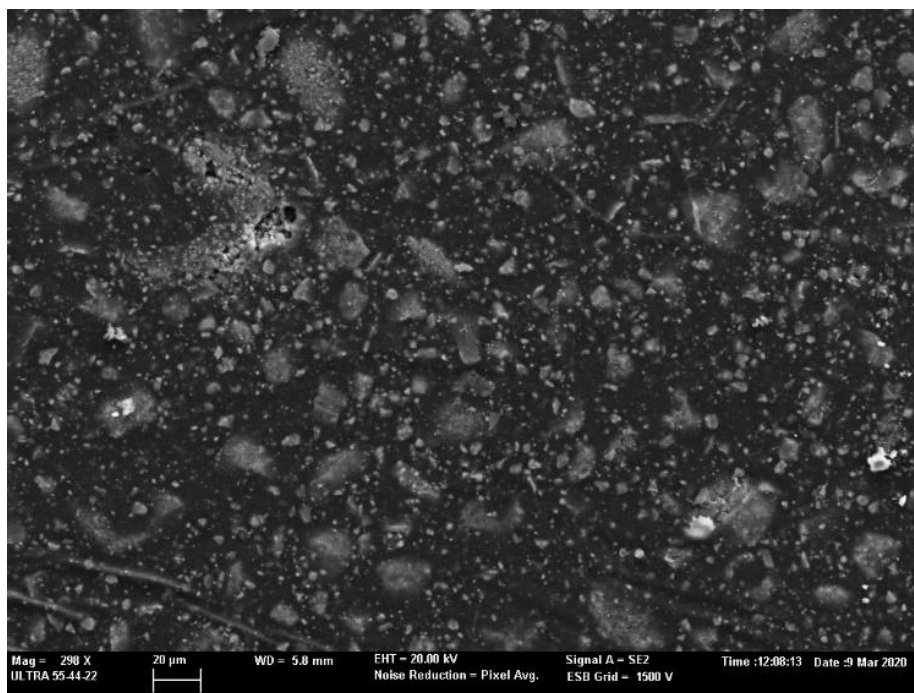


Fig. 36: Imagen de electrones retrodispersados de la muestra Mowilith® DMC2 tierra Siena natural sin tratar en la que se puede apreciar la distribución de las partículas de pigmento.

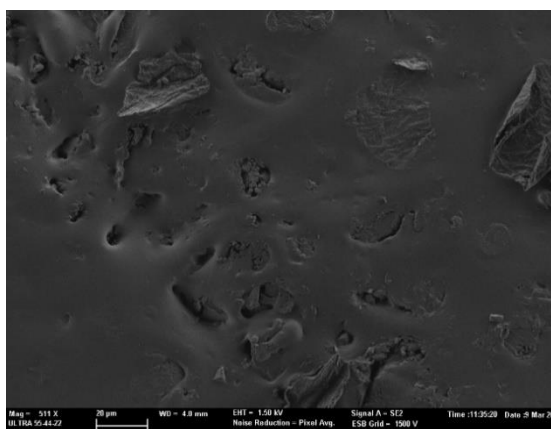


Fig. 37: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Mowilith® DMC2 tierra Siena natural que menos ha absorbido en la que se aprecian zonas en las que los depósitos superficiales de aditivos se han eliminado parcialmente dejando visibles partículas de pigmento.

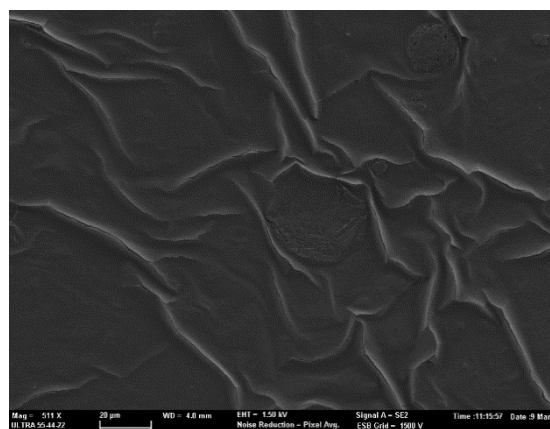
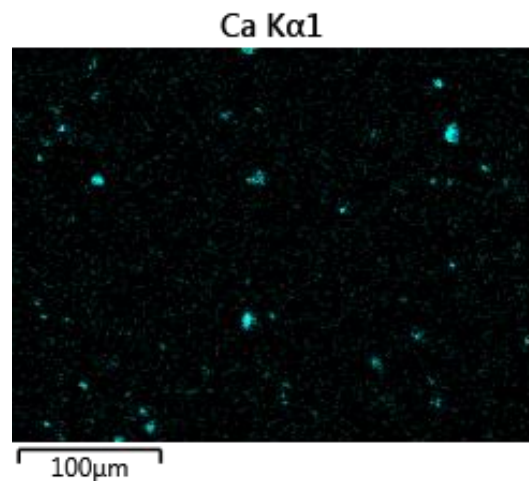
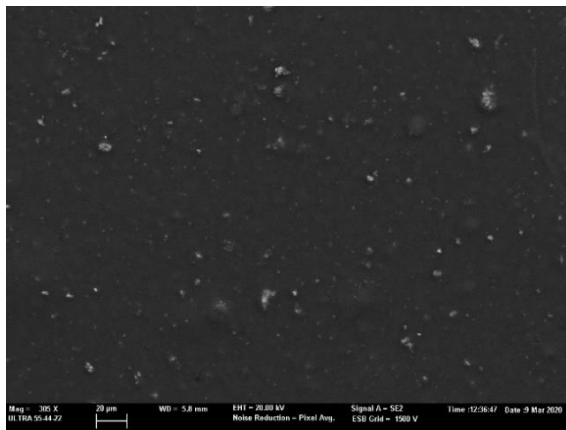
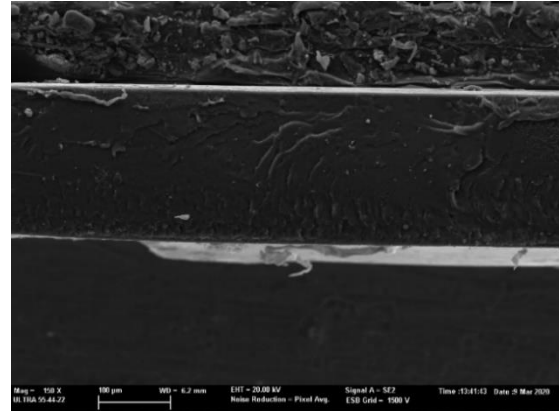
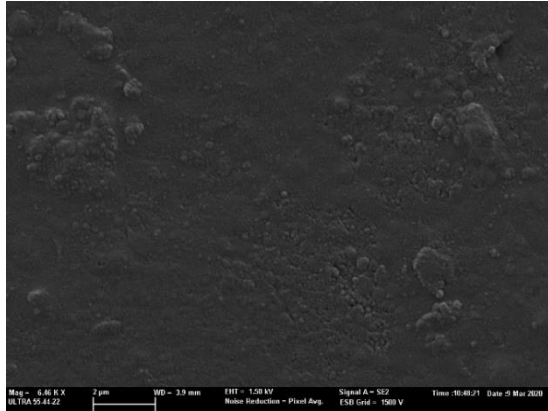


Fig. 38: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Mowilith® DMC2 tierra Siena natural que más ha absorbido en la que se aprecian cómo la capa más superficial de la película presenta grietas y crestas por contracción.

- Vinavil®

La película de Vinavil presenta unas características más similares a la película de Mowilith®. La superficie de la muestra es uniforme y amorfa, morfología que se asocia a la acumulación de aditivos, con algunas áreas rugosas y de mayor porosidad en las que se puede intuir la forma de las partículas precursoras de PVAc donde no ha ocurrido coalescencia de manera completa (Fig. 39). El corte transversal muestra una película homogénea, sin inclusiones, que se ha fracturado de manera limpia y sin sufrir una deformación tras la fractura, como ha ocurrido en las muestras de Mowilith® (Fig. 40). De nuevo la imagen

de electrones retrodispersados (Fig. 41) muestra cómo la película es principalmente PVAc con partículas de carbonato de calcio depositadas en la superficie de forma dispersa, como se puede apreciar en el mapa de distribución de elementos de la muestra antes del ensayo de absorción y secado (Fig. 42).



En las muestras tratadas se observa un importante cambio de la morfología superficial. Tras el tratamiento acuoso los aditivos se han perdido parcial o totalmente¹¹¹. En la muestra que menos ha absorbido se puede apreciar cómo la pérdida de dichas sustancias ha sido menor y se han originado pequeños cráteres repartidos uniformemente por la superficie de la muestra (Fig. 43). En la muestra que más ha absorbido (Fig. 44) se ha producido una pérdida total de este estrato superficial de aditivos quedando visible la forma redondeada de las partículas de polímero de la emulsión que no se han fusionado completamente. Una mayor absorción, en este caso, ha implicado una mayor pérdida de

¹¹¹ PLOEGER, R., MURRAY, A., HESP, Simon, et al. 2007 *Op. cit.* p. 202

aditivos en superficie. El pH de las disoluciones de limpieza con las que han estado en contacto las muestras ha sido el mismo, pH de 10, un punto superior al de la superficie.

En cuanto a la variación del espesor de las muestras, la muestra no tratada tiene un espesor de 216,66 μm . El espesor de la muestra que menos ha absorbido es de 233 μm , un 7,54% más que el de la de referencia mientras que el espesor de la muestra que más ha absorbido es de 237,5 μm , un 9,65% más que el de la muestra no tratada.

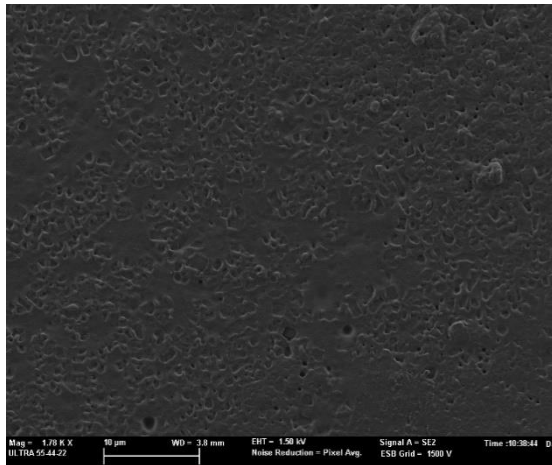


Fig. 43: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Vinavil® que menos ha absorbido, en la que se aprecia cómo se ha perdido parcialmente la capa superficial de aditivos

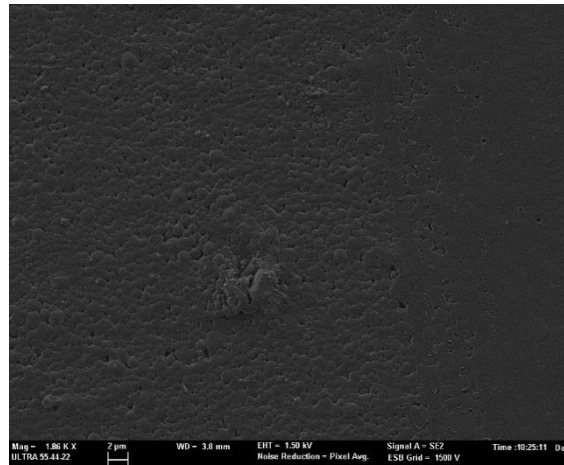


Fig. 44: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Vinavil® que más ha absorbido, en la cual la capa superficial de aditivos ha desaparecido completamente exponiendo la superficie no homogénea que forman las partículas de polímero sin fusionar.

En resumen, las tres películas pictóricas presentan tres grados de porosidad diferentes. La muestra de Flashe® tiene una porosidad muy grande que se extiende por todo el espesor del estrato. La muestra de Vinavil® presenta en superficie una porosidad baja y, tras exponer las muestras al medio acuoso, se han eliminado gran parte de los aditivos en superficie revelando una textura subyacente más porosa. Por último, se encuentra la muestra de Mowilith® en la que la porosidad inicial es prácticamente inexistente lo que hace que, tras la inmersión en agua, los cambios morfológicos han sido menos pronunciados. Tampoco en esta muestra se ha detectado una importante eliminación de aditivos superficiales. Todas las muestras expuestas al medio acuoso han sufrido una absorción de agua que ha provocado una deformación plástica del material provocando su hinchamiento irreversible.

Conclusiones

El desarrollo de este TFM ha estado lejos de ser un camino recto y directo. Cuando se plantearon los objetivos de esta investigación se esperaba encontrar una respuesta sencilla que pudiese guiar a los restauradores que tuviesen que acometer limpiezas con medios acuosos de películas pictóricas de PVAc. En particular, se esperaba encontrar un “rango seguro” de parámetros experimentales (pH, fuerza iónica) del medio acuoso que permitiese realizar el tratamiento de limpieza imprimiendo la mínima o nula alteración en la película de PVAc. Sin embargo, a lo largo del programa experimental llevado a cabo se ha comprobado que los valores de parámetros experimentales de trabajo establecidos como “seguros” para otros tipos de películas pictóricas sintéticas no resultaban adecuados para las películas vinílicas. Los resultados obtenidos han permitido explicar la interacción entre el agua y las películas pictóricas, lo que a su vez ayuda a comprender mejor qué ocurre cuando se efectúan procesos de limpieza con medios acuosos y cómo podrían estos afectar al material tratado.

No se ha logrado alcanzar un “rango seguro” de trabajo para intervenir este tipo de material, pero la dispersión en los resultados de las mediciones de pH, concentración iónica y el ángulo de contacto apuntan a que cada película pictórica tiene una casuística particular en la que se producen unas interacciones entre sus componentes y entre estos y el medio que se desarrollan de diferente manera en función del tipo de polímero, el pigmento y muchos otros factores. Por lo tanto, muy probablemente nunca se llegue a encontrar un rango de valores fijo en el que se pueda trabajar. Lo más probable es que mediante el estudio de estas películas se logre entender cómo se comportan y en cada caso sea necesario evaluar el tratamiento acorde a las características que tiene la película a tratar. Las mediciones de pH y concentración iónica no permiten predecir el comportamiento de la película y el ajuste de dichos parámetros tampoco son suficientes para controlar el tratamiento.

La prueba de absorción y secado ha resultado ser especialmente interesante y aporta una información relevante para el campo de la restauración. En base a los resultados obtenidos en los ensayos y análisis realizados, el factor que determina en mayor medida el porcentaje de absorción de agua es la concentración crítica de volumen de pigmento (CPVC). La CPVC determina las características micromorfológicas de la película, las cuales a su vez condicionan los procesos de absorción y desorción. En este sentido, las películas con una dosificación de pigmento por debajo de la CPVC son las menos sensibles a la acción del agua. El volumen de agua absorbida, a su vez, produce una mayor variación del espesor final de la película. La presencia de elementos hidrófilos como algunos aditivos o pigmentos puede favorecer la absorción de agua. Especialmente los aditivos que se encuentran ocupando los intersticios de la película fomentando la difusión del agua por el espacio que ocupan y que posteriormente son solubilizados y lixiviados de la película dejando cavidades y aumentando la porosidad.

Las curvas de secado obtenidas en este ensayo han permitido arrojar luz sobre la forma en la que se desplaza el agua en la película. Las películas estudiadas han mostrado dos tipos de comportamiento, las que tienen un PVC menor a la CPVC se comportan según una cinética en dos fases mientras que las que exceden la CPVC muestran una cinética sigmoide, dichas cinéticas están presentes tanto en la fase de absorción como en la de secado. En el caso de las curvas con cinética en dos fases se sabe que la primera fase corresponde a la absorción de agua en la red porosa del material. En dicha fase, en principio, no hay una interacción significativa entre el polímero y el agua, en la segunda fase sin embargo se produce una relajación del polímero y una absorción de agua entre las cadenas del mismo. Conocer en qué punto se produce el cambio de la primera a la segunda fase haría viable el llevar a cabo limpiezas seguras sin que llegase a producirse la fase de relajación, dañina para la película.

Dentro del abanico de ensayos de limpieza realizados con soluciones acuosas preparadas a diferentes valores de pH y concentración iónica no se ha identificado un rango de valores para cada uno de estos parámetros en el que la absorción de agua fuese significativamente menor. Por lo cual no se ha logrado identificar ese "rango seguro" de trabajo que se buscaba con esta investigación. Esto puede deberse a que el planteamiento metodológico ampliamente aceptado para efectuar las mediciones de pH y conductividad de películas pictóricas puede no ser el más apropiado. Mientras que la medición del pH se ha llevado a cabo por medio de un electrodo de contacto, un método probado y fiable la medición indirecta de la concentración iónica a partir de las medidas de conductividad obtenidas con "plugs" de agarosa parece proporcionar valores muy alejados del valor de concentración iónica de la película pictórica y hay que tener en cuenta que este es el valor que va a condicionar la absorción de agua principalmente. Para que las mediciones realizadas sobre la película de PVAc tuvieran una mayor representatividad de la situación real sería preciso calcular la diferencia entre el valor real y el obtenido mediante el sistema indirecto. Otro punto a destacar es que los métodos de medición de la conductividad y pH ampliamente empleados en el control de tratamientos de limpieza con medios acuosos combinan mediciones indirectas para obtener los valores de la superficie pictórica, pero a la hora de preparar las disoluciones acuosas se emplean métodos directos de medición del pH y de la concentración iónica. Esta incoherencia metodológica aleja al restaurador aún más de la obtención de mediciones fiables. Sería necesario encontrar la relación entre las mediciones que se pueden obtener por métodos indirectos y el valor real más o menos alcanzable por medio del sistema experimental, una línea de investigación digna de estudio aplicable a todos los tipos de pintura y materiales susceptibles de ser tratados con medios acuosos.

Algunos estudios han enfocado la búsqueda de unas condiciones isotónicas de una manera totalmente experimental, exponiendo muestras de pintura acrílica a disoluciones acuosas con distintas condiciones de pH y conductividad identificando aquellas que no provocan un hinchamiento de la película. Este sistema consigue eludir los inconvenientes derivados de la falta de exactitud de las mediciones indirectas, pero es un trabajo muy lento y laborioso.

Este estudio no debe de entenderse como una crítica a los descubrimientos realizados hasta el momento. Se trata de una reflexión sobre las herramientas y metodología actuales, planteando un análisis de cómo se emplean y como podrían mejorarse en un futuro.

Si se lograra conocer la desviación que sufren los métodos indirectos de medición además de conocer el efecto de la temperatura y se añadiese a la ecuación el tiempo de exposición al medio acuoso se podría llegar a disponer de unos verdaderos valores de trabajo seguros en los que basar los procesos de limpieza. Hasta que no se logre desentrañar cómo afectan todos estos factores al proceso de limpieza la metodología con la que se cuenta actualmente parece aportar una solución satisfactoria.

Bibliografía

ASHOK, R. et ROY, Ashok. *Artists' Pigments: v.2: A Handbook of Their History and Characteristics: Vol 2*. Edición: New edition. Washington, DC : National Gallery of Art, OUP USA, 1997. ISBN 978-0-89468-260-5

BORGIOLO, Leonardo et CREMONESI, Paolo. *Le resine sintetiche usate nel trattamento di opere policrome*. Padua : Il prato, 2005 ISBN 9788863362565

BRAUN, Dietrich, CHERDRON, Harald, REHAHN, Matthias, RITTER, Helmut et VOIT, Brigitte. *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013.. ISBN 978-3-642-28979-8. DOI 10.1007/978-3-642-28980-4

BRYDSON, J. A. *Plastics Materials*. Séptima edición. Oxford : Butterworth Heinemann, 1999 ISBN 0750641320

CREMONESI, Paolo. *L'ambiente acuoso per il trattamento di opere policrome*. Padua : Il prato, 2012 ISBN 8863361193

DEVILLE, Jean-Paul et COSTEL, Sorin Cojocar. Spectroscopic Analyses of Surfaces and Thin Films. Dans : *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*. Amsterdam : Elsevier, 2006, ISBN 9780080444963 p. 411-441

DILLON, Courtney E., LAGALANTE, Anthony F. et WOLBERS, Richard C. Acrylic emulsion paint films: The effect of solution pH, conductivity, and ionic strength on film swelling and surfactant removal. *Studies in Conservation* 2014, Vol. 59, n° 1, p. 52-62. DOI 10.1179/2047058412Y.0000000076 ISSN 0039-3630

DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa, SILVA, Miguel F., AURA-CASTRO, Elvira, et al. Multitechnique Approach to Evaluate Cleaning Treatments for Acrylic and Polyvinyl Acetate Paints. *New Insights into the Cleaning of Paintings, Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Institute*. 2013, p. 125-134. ISSN 1886-4996, DOI 10.4995/ia.2014.3293

EMMERLING, Leonhard. *Pollock*. Köln : TASCHEN, 2003. ISBN 978-3-8228-2132-9

FELLER, Robert, STOLLOW, Nathan et JONES, Elizabeth H. *On picture varnishes and their solvents*. Londres : National Gallery of Art, 1985 ISBN 9780829501810

FITZHUGH, Elisabeth West. *Artists' Pigments: Volume 3: A Handbook of Their History and Characteristics: Vol 3*. Edición: 3. Washington : National Gallery of Art, Washington, 1998. ISBN 978-0-89468-256-8

G.K, van der Wel et O.C.G., Adan. Moisture in organic coatings - a review. *Progress in Organic Coatings*. 1999, Vol. 37, p. 1-14 ISSN 0300-9440

GIORDANO, Ambra, BARRESI, Giovanna, ROTOLO, Valentina, SCHIAVONE, Salvatore et PALLA, Franco. The Conservation of Contemporary Paintings. Dans : *Nanotechnologies and Nanomaterials for Diagnostic, Conservation and Restoration of Cultural Heritage*: Elsevier, 2019, p. 277-298. ISBN 9780128139103, DOI 10.1016/B978-0-12-813910-3.00012-4

GOTTSCHALLER, Pia, KHANDEKAR, Narayan, LEE, Lynn F. et KIRBY, Daniel P. The evolution of Lucio Fontana's painting materials. *Studies in Conservation*. 2012, Vol. 57, n° 2, p. 76-91. DOI 10.1179/2047058411Y.0000000002

GOTTSCHALLER, Pia. Il mito del Vinavil. En : G. Guercio, & A. Mattiolo (Eds.), *Il confine evanescente. Arte Italiana 1960-2010*. Milán : Mondadori Electa, 2010, p. 309-341 ISBN 8837066236

GUNASEKARAN, S., ANBALAGAN, G. et PANDI, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy* 2006, Vol. 37, n° 9, p. 892-899. ISSN 1097-4555 DOI 10.1002/jrs.1518

HORIE C. V. *Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. Oxford : Butterworth Heinemann, 2000 ISBN 0750669055

HUGHES, Amy. Measurement of surface pH of paper using agarose gel plugs: a feasibility study. *Gels in the conservation of art*. 2017, ISBN 1909492507

JABLONSKI, Elizabeth, LEARNER, Tom, HAYES, James et GOLDEN, Mark. Conservation Concerns for Acrylic Emulsion Paints: A Literature Review. *Tate Papers* [en línea]. Otoño 2004, Vol. 2. [Consulté le 9 octobre 2019]. Disponible en: <https://www.tate.org.uk/research/publications/tate-papers/02/conservation-concerns-for-acrylic-emulsion-paints-literature-review>

KLEIN, Tracey. *Identifying Suitable Approaches Used in the Treatment of Acrylic Paintings: A Census of Art Conservators on the Conservation of Acrylic Paintings*. Trabajo final de master: Master of Art Conservation Program. Kingston, Ontario, Canada : Queen's University, 2000

LA NASA, Jacopo, ORSINI, Sibilla, DEGANO, Ilaria, RAVA, Antonio, MODUGNO, Francesca et COLOMBINI, Maria Perla. A chemical study of organic materials in three murals by Keith Haring: A comparison of painting techniques. *Microchemical Journal*. 2016, Vol. 124, p. 940-948. ISSN 0026-265X DOI 10.1016/j.microc.2015.06.003

LEARNER, Tom. *Analysis of Modern Paints*. Los Angeles : Getty Publications, 2004. Research in conservation ISBN 9780892367795

LEE, Yu, MARTÍN-REY, Susana, OSETE-CORTINA, Laura, MARTÍN-SÁNCHEZ, Inés, BOLÍVAR-GALIANO, Fernando et DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa. Evaluation of a gelatin-based adhesive for historic paintings that incorporates citronella oil as an eco-friendly biocide. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2018, Vol. 32, n° 21, p. 2320-2349. ISBN 15685616 DOI 10.1080/01694243.2018.1477411

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*. 2003, Vol. 31, n° 1, p. 1-10. ISSN 0924-2031 DOI 10.1016/S0924-2031(02)00065-6

ORMSBY, Bronwyn et LEARNER, Tom. *The effects of wet surface cleaning treatments on acrylic emulsion artists' paints – a review of recent scientific research*. *Reviews in conservation*. 2009, n° 10, p. 14 ISSN 0039-3630

ORMSBY, Bronwyn, FOSTER, Gary, LEARNER, Tom et SCHILLING, Michael R. Improved controlled temperature and relative humidity DMA of artists' acrylic emulsion paint films : Part I. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007 ISSN 1388-6150

ORMSBY, Bronwyn, KAMPASAKALI, Elli et LEARNER, Tom. *Surfactants and Acrylic Dispersion Paints: Evaluating Changes Induced by Wet Surface Cleaning Treatments*. Washington D. C. : Smithsonian Institution scholarly press, 2013, p. 159-164. ISBN 1949-2359

PERERA, Dan Y. Effect of pigmentation on organic coating characteristics. *Progress in Organic Coatings*. 2004, Vol. 50, n° 4, p. 247-262. ISSN 03009440 DOI 10.1016/j.porgcoat.2004.03.002

PLOEGER, R., MURRAY, A., HESP, Simon et SCALARONE, Dominique. Morphological changes and rates of leaching of water-soluble material from artists' acrylic paint films during aqueous immersions'. *Modern Paints Uncovered*. 2007, p. 201-207 ISBN 089236906X

RAJA N. T. BROWER, M. A. NABUURS, T. TENNEBROEK, R. A fluorescence approach to investigate repartitioning of coalescing agents in acrylic polymer emulsions. *Colloid and Polymer Science*. Vol. 290 2012 p. 451-552 ISSN 0303-402X

REZZA, Romina, et al. Study on laser cleaning of Sculptures-Éponge by Yves Klein. *Studies in Conservation*, 2015, vol. 60, no sup1, p. 82-90 ISSN 0039-3630

SAN ANDRÉS MOYA, Margarita et DE LA VIÑA FERRER, Sonsoles. *Fundamentos de química y física para la conservación y restauración*. Madrid : Síntesis, 2009 ISBN 9788497561624

SCHINDELHOLZ, Eric, BLANCHETTE, R, HELD, B, JURGENS, J, COOK, D, DREWS, M et SEIFERT, B. *An evaluation of supercritical drying and PEG/freeze drying of waterlogged archaeological wood*. Harpers Ferry Center : National Park Service, 2005 ISBN 978-1-4799-3169-9

SILVA, Miguel F., DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa, MARTÍNEZ-BAZÁN, María Luisa, YUSÁ-MARCO, Dolores J. et GAUDENZI ASINELLI, Mainardo. Técnicas espectroscópicas. Dans : *Domenech Carbó, María*

Teresa, Fuster López, Laura y Osete Cortina, Laura (Eds.) *Aproximación al estudio de los procesos de limpieza en obra pictórica contemporánea*. Valencia : Universidad Politécnica de Valencia, 2012, p. 57-74
ISBN

SOLBES-GARCÍA, Álvaro, et al. Evaluation of the oxalic and tartaric acids as an alternative to citric acid in aqueous cleaning systems for the conservation of contemporary acrylic paintings. *Journal of Cultural Heritage*, 2017, vol. 25, p. 127-134. ISSN 1296-2074

STAVROUDIS, Chris et DOHERTY, Tiarna. The Modular Cleaning Program in Practice: Application to Acrylic Paintings. Dans : *New Insights into the Cleaning of Paintings. Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Inst.* Washington D. C. : Smithsonian Institution scholarly press, 2013, p. 139-145. ISBN 1949-2359

TATE. 'Addendum', Eva Hesse, 1967. En : *Tate* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://www.tate.org.uk/art/artworks/hesse-addendum-t02394>

TATE. Series, Serial, Serial Art: Preliminary analysis of Eva Hesse « Addendum » 1967. En : *Tate* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://www.tate.org.uk/about-us/projects/nanorestart/series-serial-serial-art>

VOSGIEN LACOMBRE, C., TRINH, D., BOUVET, G., FEUGAS, X., MALLARINO, S. et TOUZAIN, S. Influence of pigment on the degradation of anticorrosion polymer coatings using a thermodynamic analysis of electrochemical impedance spectroscopy data. *Electrochimica Acta* 2017, Vol. 234, p. 7-15. DOI 10.1016/j.electacta.2017.03.050 ISSN 0013-4686

WOLBERS, Richard, NORBUTUS, Amanda et LAGALANTE, Anthony. *Cleaning of Acrylic Emulsion Paints: Preliminary Extractive Studies with Two Commercial Paint Systems. New Insights into the Cleaning of Paintings. Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference Universidad Politécnica de Valencia and Museum Conservation Inst.* Washington D. C. : Smithsonian Institution scholarly press, 2013, p. 147-158 ISBN 1949-2359

WOLBERS, Richard. *Cleaning painted surfaces, aqueous methods*. Londres : Archetype publications, 2000 ISBN 1873132360

Alberto Burri – « Cretto G 1 » (Crack G 1), 1975. En : *Google Arts & Culture* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://artsandculture.google.com/story/alberto-burri---cretto-g-1-crack-g-1-1975/mwLSUj8aVE90Ig>

ANDERSEN, Emil, BERTELSEN, Line Hestbech, SALOMONSEN, Mathias, et al. Accelerating effect of pigments on poly(acrylonitrile butadiene styrene) degradation. *Polymer Degradation and Stability* 2020, Vol. 178, p. 109-183. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109183. ISSN 0141-3910

CHEN, Yong, HE, Bo, LEE, Junghoon, PATANKAR, Neelesch A *Anisotropy in the wetting of rough surfaces*. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 281 2005 p. 458-464 ISSN 0021-9797

Cleaning 2010: "New insights into the cleaning of paintings" Del 26 al 28 de mayo – UPV Innovation [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://innovacion.upv.es/en/events/cleaning-2010-new-insights-into-%20the-cleaning-of-paintings-del-26-al-28-de-mayo/>

Cleaning of Acrylic Painted Surfaces [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: https://www.getty.edu/conservation/our_projects/education/caps/

Home [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <http://www.nanorestart.eu/>

Liberty Valance - Mimmo Rotella. Dans : *Google Arts & Culture* [en ligne]. [s. d.]. [Consulté le 8 juin 2020]. Disponible à l'adresse : <https://artsandculture.google.com/asset/liberty-valance-mimmo-rotella/xwHQjHsMwNnMGg>

Sculpture Eponge (SE 231) [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://www.fondationlouisvuitton.fr/fr/collection/oeuvres/sculpture-eponge-se-231.html>

Tate AXA Art Modern Paints Project (TAAMPP): Evaluating the Effects of Cleaning Acrylic Paintings | Tate [en línea] [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://www.tate.org.uk/about-us/projects/tate-axa-art-modern-paints-project-taampp>

Turquoise and Red? Bridget Riley's Cataract 3. Dans : *Google Arts & Culture* [en línea]. [Consultado el 8 de junio de 2020]. Disponible en: <https://artsandculture.google.com/theme/turquoise-and-red-bridget-riley-s-cataract-3/EQJSTvLxV03NJA>

Índice de figuras y tablas

- Fig. 1:** Fases del proceso de secado y coalescencia de las pinturas en emulsión p. 7
- Fig. 2:** Ontogénèse (1975) por Jean Dubuffet, pintura vinílica sobre panel laminado. p. 11
- Fig. 3:** Obra Cataract 3 (1967) de la artista Bridget Rile, pintada con pintura de emulsión de PVAc. p. 11
- Fig 4:** SE 231 (1960) Esponja pintada por Yves Klein con su pintura IKB, fue analizada para su restauración y se confirmó la presencia de PVAc p. 11
- Fig. 5:** Tower (1987) Mural de Keith Haring en el hospital Necker de París p.12
- Fig. 6:** Cretto G1 (1975)Ejemplo de obra de la serie cretti de Alberto Burri realizada con Vinavil® p.12
- Fig. 7:** Addendum, obra de Eva Hesse realizada con pintura de base vinílica p.13
- Fig. 8:** Liberty Balance (1963) Decollage por Mimmo Rotella p.13
- Fig. 9:** Ejemplo de curva de un comportamiento fickiano p.16
- Fig. 10:** Ejemplo de curva de un comportamiento no fickiano en dos fases p.16
- Fig. 11:** Ejemplo de curva de un comportamiento no fickiano de tipo sigmoidal p.16
- Fig. 12:** Ejemplo de curva de un comportamiento no fickiano de tipo Caso II p.16
- Fig. 13:** Diagrama de flujo mostrando las fases y etapas seguidas durante la fase experimental p.22
- Fig. 14:** Esquema de las condiciones de pH y concentración iónica de las disoluciones acuosas aplicadas sobre las probetas pictóricas en el ensay de absorción y secado p. 25
- Fig. 15:** Gráfico de la estructura del montaje de las películas sobre los portaobjetos de vidrio p. 26
- Fig. 16:** Optimización del tiempo de muestreo para la medición del pH (Flashe® Tierra sombra natural) p. 28
- Fig. 17:** Optimización del tiempo de necesario para la medición de la conductividad (Flashe®Tierra sombra natural) p. 29
- Fig. 18:** Ejemplo de imagen a partir de la cual se ha realizado el cálculo del ángulo de contacto de la pintura Flashe® tierra Siena natural p. 30
- Fig. 19:** Valor promedio de las mediciones de pH. Las barras de error expresan la desviación estándar relativa p. 32

Fig. 20: Valores promedio de conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Las barras de error expresan la desviación estándar relativa. p. 33

Fig. 21: Valores promedio del ángulo de contacto expresado en grados. Las barras de error expresan la desviación estándar relativa. p. 35

Fig. 22: Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la muestra Flashe® tierra Siena natural p. 37

Fig. 23: Espectros infrarrojos (ATR-FTIR) Mowilith DMC2 tierra Siena natural, en negro anverso, en rojo reverso p. 39

Fig. 24: Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) Vinavil® p. 40

Fig. 25: Detalle de las películas de Flashe® tierra Siena natural (izquierda), Mowilith® DMC2 tierra Siena natural (centro) y Vinavil® (derecha) antes de ser sometidas a tratamientos acuosos, observadas a 250 aumentos p. 41

Fig. 26: Curva de secado de la película Flashe® tierra Siena natural expuesta a un pH de 7 (igual a la superficie) p. 43

Fig. 27: Curva de secado de la película Mowilith® DMC2® tierra Siena natural expuesta a un pH de 7 (igual a la superficie) p. 44

Fig. 28: Curva de secado de la película de Vinavil® expuesta a un pH de 8 (igual a la superficie) p. 45

Fig. 29: Imagen en electrones secundarios de la morfología superficial de la muestra de Flashe® tierra Siena natural sin tratamiento acuoso p. 47

Fig. 30: Imagen en electrones secundarios de la morfología interna de la muestra de Flashe® tierra Siena natural sin tratamiento acuoso p. 47

Fig. 31: Imagen de electrones retrodispersados de la muestra Flashe® tierra Siena natural sin tratamiento acuoso p. 47

Fig. 32: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Flashe® tierra Siena natural que más ha absorbido p. 48

Fig. 33: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Flashe® tierra Siena natural que menos ha absorbido p. 48

Fig. 34: Imagen de la morfología superficial de la muestra de Mowilith® DMC2 tierra Siena natural sin tratamiento acuoso p. 49

Fig. 35: Imagen de la morfología interna de la muestra de Mowilith® DMC2 tierra Siena natural sin tratamiento acuoso p. 49

Fig. 36: Imagen de electrones retrodispersados de la muestra Mowilith® DMC2 tierra Siena natural sin tratar en la que se puede apreciar la distribución de las partículas de pigmento. P. 50

Fig. 37: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Mowilith® DMC2 tierra Siena natural que menos ha absorbido en la que se aprecian zonas en las que los depósitos superficiales de aditivos se han eliminado parcialmente dejando visibles partículas de pigmento. P. 50

Fig. 38: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Mowilith® DMC2 tierra Siena natural que más ha absorbido en la que se aprecian cómo la capa más superficial de la película presenta grietas y crestas por contracción. P. 50

Fig. 39: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Vinavil® sin tratar en la que se aprecian áreas irregulares debido a la coalescencia incompleta. p. 51

Fig. 40: Imagen en electrones secundarios de la morfología interna de la muestra de la réplica de Vinavil® sin tratar. P. 51

Fig. 41: Imagen de electrones retrodispersados de la muestra de Vinavil® sin tratar p. 51

Fig. 42: Mapping del elemento calcio (Ca) del área correspondiente a la Fig. 41 p. 51

Fig. 43: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Vinavil® que menos ha absorbido, en la que se aprecia cómo se ha perdido parcialmente la capa superficial de aditivos p. 52

Fig. 44: Imagen en electrones secundarios de la superficie de la muestra extraída de la réplica de película Vinavil® que más ha absorbido, en la cual la capa superficial de aditivos ha desaparecido completamente exponiendo la superficie no homogénea que forman las partículas de polímero sin fusionar p. 52

Tabla I: Aditivos presentes en los distintos tipos de muestra estudiados p. 10

Tabla II: Listado de muestras y ensayos realizados p. 23

Tabla III. bandas de absorción IR identificadas en una muestra extraída de la pintura Flashe® tierra Siena natural con la correspondiente asignación de estas a grupos funcionales y compuestos presentes en la pintura p. 36

Tabla IV. bandas de absorción IR identificadas en una muestra extraída de la pintura Mowilith DMC2® tierra Siena natural con la correspondiente asignación de estas a grupos funcionales y compuestos presentes en la pintura p. 38

Tabla V. bandas de absorción IR identificadas en una muestra extraída de la película de Vinavil® con la correspondiente asignación de estas a grupos funcionales y compuestos presentes en la pintura p. 40

Anexo I

Tablas de resultados:

Medición de pH

Medición de conductividad

Medición de ángulo de contacto

MEDICIONES DE PH MUESTRAS APARATO: PH 112 MICROPROCESSOR PH METER (HANNA INSTRUMENTS) ELECTRODO DE CONTACTO

23,6°C		Tiempo de muestreo 3 minutos		Volumen agua destilada medición 50 µL			pH del agua destilada 6,89		
Nº	Marca	Color	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5	Promedio	Desviación
1	Flashe	T. Siena Nat.	6,87	6,98	7,03	7,01	7,04	6,99	0,07
2	Flashe	T. Sombra Nat.	7,23	7,26	7,28	7,28	7,21	7,25	0,03
3	Flashe	Amarillo Senegal	7,3	7,17	7,18	7,23	7,27	7,23	0,06
4	Flashe	Verde armor	7,62	7,76	7,84	7,84	7,74	7,76	0,09
5	Flashe	Azul Ultramar	7,15	6,99	6,96	7,08	6,94	7,02	0,09
6	Flashe	Violeta de Cobalto	7,21	7,19	7,19	7,19	7,22	7,20	0,01
7	Flashe	Blanco	6,56	6,91	7,06	7,12	7,16	6,96	0,24
8	Flashe	Rojo Oriental	7,83	7,88	7,88	7,84	7,89	7,86	0,03
9	Flashe	T. Siena Tos.	7,84	7,85	7,82	7,92	7,83	7,85	0,04
10	Flashe	T. Sombra Tos.	7,62	7,62	7,64	7,61	7,61	7,62	0,01
11	Flashe	Blanco 50/50 en agua	7,12	7,18	7,17	7,21	7,18	7,17	0,03
12	Vinavil	Medium puro	9,02	9,03	9	8,9	9,04	9,00	0,06
13	Conrayd	Verdigris	6,8	6,98	6,9	7	7,05	6,95	0,10
14	Mowilith	Verdigris	6,87	6,79	6,8	6,86	6,82	6,83	0,04
15	Mowilith DMC2	Rojo de cadmio	6,38	6,36	6,33	6,29	6,35	6,34	0,03
16	Mowilith DMC2	Azul cobalto	7,83	7,96	7,91	8,03	7,92	7,93	0,07
17	Mowilith DMC2	Blanco de titanio	7,2	7,25	7,09	7,18	7,21	7,19	0,06
18	Mowilith DMC2	T. Siena Nat.	6,32	7,04	7,3	7,62	7,51	7,16	0,52
19	Mowilith DMC2	Blanco de zinc	8,07	8,36	8,15	8,14	8,27	8,20	0,12
20	Mowilith DMC2	Blanco de titanio	7,04	6,99	7,03	7,17	6,99	7,04	0,07
21	Mowilith DM5	Rojo de cadmio	6,45	6,44	6,53	6,45	6,31	6,44	0,08
22	Mowilith DM5	Azul cobalto	6,51	6,45	6,54	6,6	6,54	6,53	0,05

MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD MUESTRAS
APARATO: CONDUCTIVIMETRO HORIBA LAQUATWIN EC-11

23,6°C	Tiempo de muestreo 5 minutos			Agarosa Tipo III-A: High EEO (Sigma Aldrich)					Concentración 1,5% agua destilada <2μS		
Nº	Marca	Color	Plug	Med. 1	Med. 2	Med. 3	Med. 4	Med. 5	Promedio	Prom-plug	Desviación
1	Flashe	T. Siena Nat.	109	706	518	727	557	581	617,8	508,8	93,16
2	Flashe	T. Sombra Nat.	109	1176	969	925	933	817	964	855	131,40
3	Flashe	Amarillo Senegal	99	420	399	317	397	318	370,2	271,2	48,95
4	Flashe	Verde armor	99	323	251	281	261	233	269,8	170,8	34,43
5	Flashe	Azul Ultramar	99	786	855	748	530	545	692,8	593,8	146,96
6	Flashe	Violeta de Cobalto	93	451	466	579	496	492	496,8	403,8	49,57
7	Flashe	Blanco	93	464	539	510	520	451	496,8	403,8	37,64
8	Flashe	Rojo Oriental	93	254	225	239	240	264	244,4	151,4	15,01
9	Flashe	T. Siena Tos.	93	269	361	343	277	259	301,8	208,8	46,70
10	Flashe	T. Sombra Tos.	80	424	439	494	412	393	432,4	352,4	38,33
11	Flashe	Blanco 50/50 en agua	80	519	513	554	526	436	509,6	429,6	44,04
12	Vinavil	Medium puro	80	222	195	177	175	117	177,2	97,2	38,58
13	Conrayd	Verdigris	76	569	505	430	433	437	474,8	398,8	61,17
14	Mowilith	Verdigris	76	137	123	112	134	122	125,6	49,6	10,06
15	Mowilith DMC2	Rojo de cadmio	80	544	555	560	504	442	521	441	49,34
16	Mowilith DMC2	Azul cobalto	78	647	516	534	614	529	548,25	470,25	44,49
17	Mowilith DMC2	Blanco de titanio	78	105	84	93	110	96	97,6	19,6	10,21
18	Mowilith DMC2	T. Siena Nat.	78	119	123	139	119	116	123,2	45,2	9,18
19	Mowilith DMC2	Blanco de zinc	77	340	396	339	381	364	364	287	25,07
20	Mowilith DMC2	Blanco de titanio	77	440	542	418	446	442	457,6	380,6	48,42
21	Mowilith DM5	Rojo de cadmio	76	148	154	157	140	151	150	74	6,52
22	Mowilith DM5	Azul cobalto	40	107	117	114	134	132	120,8	80,8	11,73

MEDICIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO ESTÁTICO

23,6°C			Tiempo: 2s Voumen de agua: 7 microlitros																
Nº	Marca	Color	Media	Desv.	Medición 1			Medición 2			medición 3			Medición 4			Medición 5		
					h	d	θ	h	d	θ	h	d	θ	h	d	θ	h	d	θ
1	Flashe	T. Siena Nat.	51,77	2,11	0,8	3,5	49,13	0,9	3,5	54,43	0,8	3,4	50,40	0,8	3,3	51,73	0,9	3,6	53,13
2	Flashe	T. Sombra Nat.	57,61	6,29	1	3,3	62,44	0,9	3	61,93	0,8	3	56,15	0,7	3,2	47,26	0,9	3,1	60,28
3	Flashe	Amarillo Senegal	76,49	6,86	1,3	2,8	85,76	1,1	2,8	76,31	1,1	2,6	80,47	1	2,9	69,18	1,1	3,1	70,73
4	Flashe	Verde armor	76,64	3,18	1,2	3,2	73,74	1,2	3,1	75,49	1,3	3,4	74,81	1,2	3	77,32	1,3	3	81,83
5	Flashe	Azul Ultramar	69,93	3,07	1,2	3,3	72,06	1,1	3,4	65,81	1,1	3,2	69,02	1,1	3,2	69,02	1,2	3,2	73,74
6	Flashe	Violeta de Cobalto	56,88	7,24	1,21	3,5	69,32	0,9	3,5	54,43	0,9	3,4	55,79	0,9	3,5	54,43	0,8	3,4	50,40
7	Flashe	Blanco	54,80	3,86	0,9	3,2	58,72	0,8	3,3	51,73	0,8	3,4	50,40	0,9	3,2	58,72	0,9	3,5	54,43
8	Flashe	Rojo Oriental	70,58	2,49	1,1	3,3	67,38	1,2	3,3	72,06	1,1	3,2	69,02	1,2	3,2	73,74	1,1	3,1	70,73
9	Flashe	T. Siena Tos.	48,67	2,95	0,7	3,3	45,98	0,7	3,3	45,98	0,8	3,5	49,13	0,8	3,5	49,13	0,9	3,6	53,13
10	Flashe	T. Sombra Tos.	67,73	3,32	1	2,8	71,08	0,9	2,8	65,47	0,9	2,9	63,66	1	3	67,38	1	2,8	71,08
11	Flashe	Blanco 50/50 en agua	67,96	3,34	1	3	67,38	1,2	3,2	73,74	1	3,1	65,66	1	3	67,38	1	3,1	65,66
12	Vinavil	Medium puro	70,95	2,81	1,2	3,2	73,74	1,1	3,1	70,73	1	3	67,38	1,2	3,2	73,74	1	2,9	69,18
13	Conrayd	Verdigris	66,91	5,35	1	2,7	73,06	0,9	2,8	65,47	1	2,8	71,08	0,9	2,8	65,47	0,8	2,8	59,49
14	Mowilith	Verdigris	32,36	4,47	0,6	3,5	37,85	0,4	3,2	28,07	0,6	4,2	31,89	0,4	3,2	28,07	0,6	3,7	35,94
15	Mowilith DMC2	Rojo de cadmio	74,50	3,09	1,1	2,8	76,31	1	2,9	69,18	1,1	2,8	76,31	1,1	2,9	74,37	1,1	2,8	76,31
16	Mowilith DMC2	Azul cobalto	74,31	2,08	1,2	3,2	73,74	1,2	3,1	75,49	1,2	3	77,32	1,1	3	72,51	1,1	3	72,51
17	Mowilith DMC2	Blanco de titanio	40,15	3,71	0,6	3,3	39,97	0,6	3	43,60	0,5	3,2	34,71	0,6	3	43,60	0,6	3,4	38,88
18	Mowilith DMC2	T. Siena Nat.	55,91	10,85	0,8	3,5	49,13	0,8	3,3	51,73	0,8	3,4	50,40	0,8	3,2	53,13	1	2,6	75,14
19	Mowilith DMC2	Blanco de zinc	65,13	11,14	0,8	2,5	65,24	0,6	2,8	46,40	1	3	67,38	0,9	2,5	71,51	1	2,6	75,14
20	Mowilith DMC2	Blanco de titanio	74,14	2,97	1	2,5	77,32	1	2,7	73,06	0,9	2,5	71,51	1	2,5	77,32	0,9	2,5	71,51
21	Mowilith DM5	Rojo de cadmio	70,04	7,37	0,9	2,8	65,47	0,9	2,8	65,47	0,9	2,9	63,66	1,1	2,6	80,47	1	2,6	75,14
22	Mowilith DM5	Azul cobalto	53,46	4,54	0,9	4	48,46	0,9	3,7	51,88	1	3,5	59,49	0,9	3,8	50,69	1	3,7	56,79

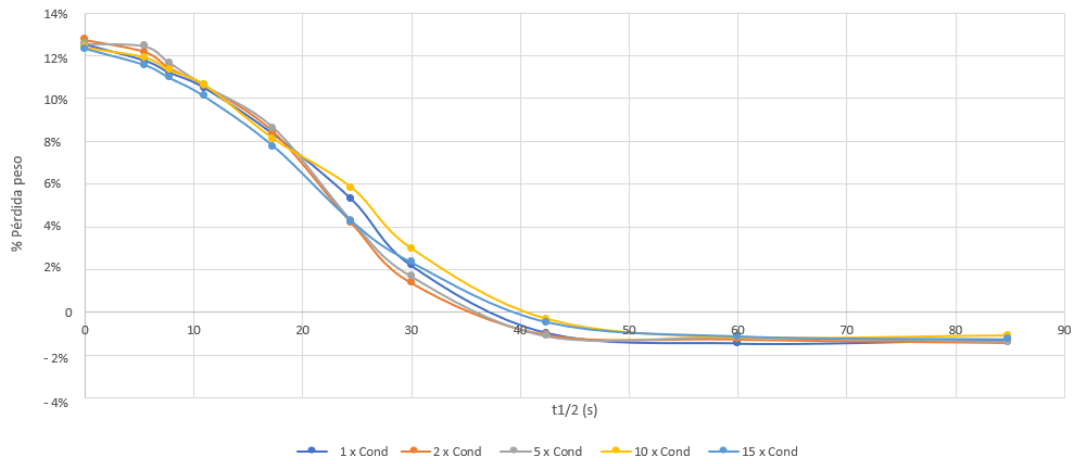
Anexo II

Ensayo de absorción y secado: tablas de resultados y gráficas

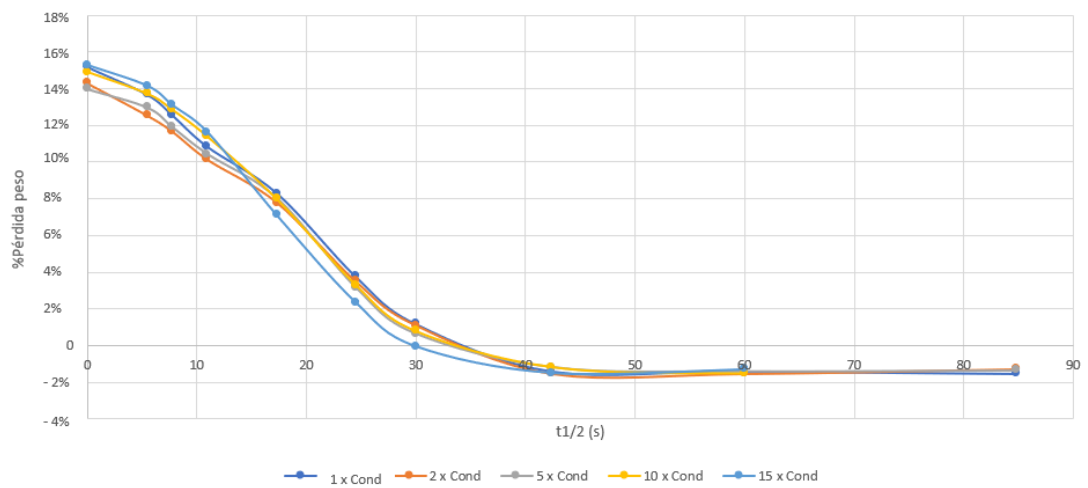
ENSAYO DE ABSORCIÓN Y SECADO Flashe® Tierra Siena natural

pH igual a la superficie						pH superior a la superficie						pH inferior a la superficie					
Cond. $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	508,8	1017,6	2544	5088	8140,8	Cond. $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	508,8	1017,6	2544	5088	8140,8	Cond. $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	508,8	1017,6	2544	5088	8140,8
pH	7	7	7	7	7	pH	8	8	8	8	8	pH	6	6	6	6	6
Peso mylar	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211	Peso mylar	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211	Peso mylar	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211
Peso porta	4,698	4,653	4,635	4,665	4,732	Peso porta	4,649	4,610	4,684	4,587	4,836	Peso porta	4,844	4,613	4,747	4,787	4,636
Peso inicial	5,162	5,111	5,096	5,133	5,201	Peso inicial	5,082	5,070	5,132	5,023	5,260	Peso inicial	5,279	5,063	5,193	5,239	5,107
Peso pintura	0,254	0,247	0,250	0,258	0,259	Peso pintura	0,223	0,249	0,237	0,225	0,214	Peso pintura	0,225	0,239	0,235	0,241	0,260
Gan. Inicial	0,033	0,031	0,032	0,032	0,032	Gan. Inicial	0,034	0,036	0,033	0,033	0,033	Gan. Inicial	0,033	0,036	0,035	0,037	0,040
% en peso	13,0%	12,7%	12,6%	12,4%	12,3%	% en peso	15,2%	14,3%	14,0%	14,9%	15,3%	% en peso	14,6%	15,2%	15,0%	15,5%	15,3%
0"	5,195	5,142	5,127	5,165	5,233	0"	5,116	5,105	5,165	5,056	5,292	0"	5,312	5,099	5,228	5,276	5,147
30"	5,193	5,141	5,127	5,164	5,231	30"	5,113	5,101	5,163	5,054	5,290	30"	5,310	5,097	5,226	5,274	5,144
1'	5,191	5,139	5,125	5,162	5,230	1'	5,110	5,099	5,160	5,052	5,288	1'	5,308	5,095	5,224	5,272	5,141
2'	5,190	5,137	5,122	5,161	5,227	2'	5,106	5,095	5,157	5,048	5,285	2'	5,306	5,093	5,221	5,270	5,138
5'	5,184	5,132	5,117	5,154	5,221	5'	5,101	5,089	5,151	5,041	5,275	5'	5,300	5,084	5,214	5,261	5,128
10'	5,176	5,121	5,106	5,148	5,212	10'	5,091	5,078	5,139	5,030	5,265	10'	5,290	5,073	5,204	5,251	5,117
15'	5,169	5,114	5,100	5,141	5,207	15'	5,085	5,072	5,133	5,025	5,260	15'	5,284	5,068	5,198	5,244	5,110
30'	5,160	5,108	5,093	5,132	5,200	30'	5,079	5,066	5,129	5,020	5,257	30'	5,278	5,061	5,191	5,237	5,104
1h	5,159	5,108	5,093	5,130	5,198	1h	5,079	5,066	5,129	5,019	5,257	1h	5,277	5,060	5,190	5,236	5,104
2h	5,160	5,107	5,092	5,130	5,198	2h	5,079	5,066	5,129	5,020	5,257	2h	5,276	5,061	5,190	5,236	5,104

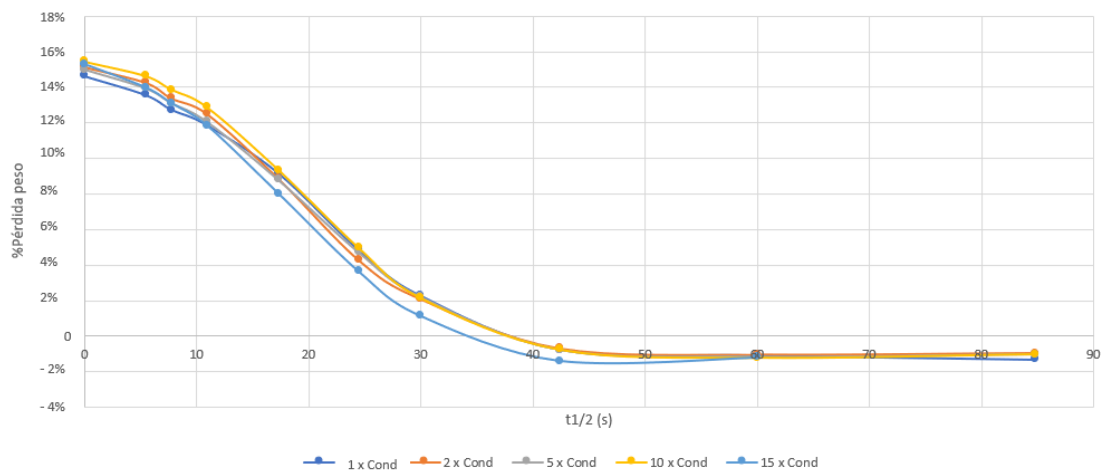
Curva de secado Flashe Tierra Siena natural pH 7



Curva de secado Flashe Tierra Siena natural pH 8



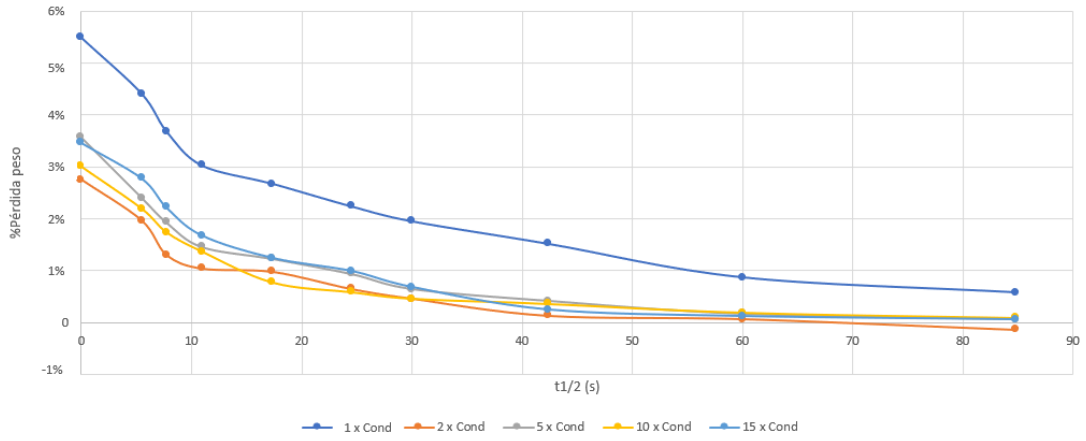
Curva de secado Flashe Tierra Siena Natural pH 6



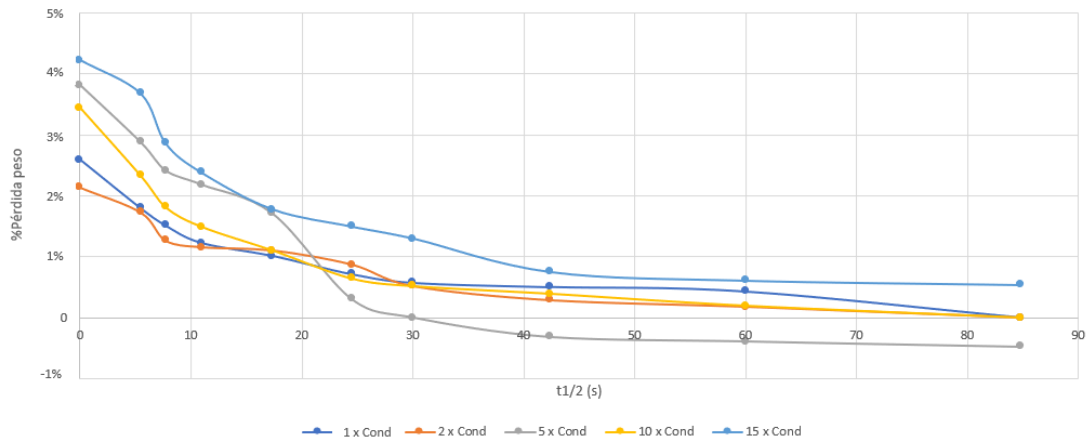
ENSAYO DE ABSORCIÓN Y SECADO Mowilith® DMC2 Tierra Siena natural

pH igual a la superficie						pH superior a la superficie						pH inferior a la superficie					
Cond. $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	45,2	90,4	226	452	723,2	Cond. $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	45,2	90,4	226	452	723,2	Cond. $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	45,2	90,4	226	452	723,2
pH	7,16	7,16	7,16	7,16	7,16	pH	8,16	8,16	8,16	8,16	8,16	pH	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16
Peso mylar	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211	Peso mylar	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211	Peso mylar	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211
Peso porta	4,606	4,532	4,773	4,710	4,719	Peso porta	4,865	4,780	4,757	4,670	4,780	Peso porta	4,574	4,786	4,723	4,686	4,700
Peso inicial	4,955	4,895	5,154	5,139	5,091	Peso inicial	5,214	5,163	5,095	5,035	5,137	Peso inicial	4,951	5,198	5,103	5,045	5,096
Peso pintura	0,138	0,153	0,171	0,219	0,162	Peso pintura	0,139	0,173	0,128	0,154	0,147	Peso pintura	0,167	0,202	0,169	0,149	0,186
Gan. Inicial	0,008	0,004	0,006	0,007	0,006	Gan. Inicial	0,004	0,004	0,005	0,005	0,006	Gan. Inicial	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004
% en peso	5,50%	2,75%	3,57%	3,02%	3,47%	% en peso	2,59%	2,14%	3,82%	3,44%	4,22%	% en peso	1,86%	2,08%	2,07%	2,83%	2,42%
0"	4,962	4,899	5,160	5,146	5,097	0"	5,218	5,167	5,100	5,040	5,144	0"	4,954	5,203	5,106	5,050	5,101
30"	4,961	4,898	5,158	5,144	5,096	30"	5,217	5,166	5,099	5,038	5,143	30"	4,953	5,201	5,105	5,048	5,100
1'	4,960	4,897	5,158	5,143	5,095	1'	5,216	5,165	5,099	5,037	5,142	1'	4,952	5,201	5,105	5,048	5,099
2'	4,959	4,897	5,157	5,142	5,094	2'	5,216	5,165	5,098	5,037	5,141	2'	4,952	5,201	5,105	5,047	5,099
5'	4,958	4,897	5,156	5,141	5,093	5'	5,216	5,165	5,098	5,036	5,140	5'	4,952	5,200	5,104	5,047	5,098
10'	4,958	4,896	5,156	5,141	5,093	10'	5,215	5,165	5,096	5,036	5,140	10'	4,951	5,200	5,104	5,046	5,098
15'	4,957	4,896	5,155	5,140	5,092	15'	5,215	5,164	5,095	5,035	5,139	15'	4,951	5,199	5,104	5,046	5,098
30'	4,957	4,895	5,155	5,140	5,092	30'	5,215	5,164	5,095	5,035	5,138	30'	4,951	5,199	5,103	5,046	5,097
1h	4,956	4,895	5,155	5,140	5,091	1h	5,215	5,164	5,095	5,035	5,138	1h	4,951	5,199	5,103	5,045	5,097
2h	4,955	4,895	5,154	5,140	5,091	2h	5,214	5,163	5,095	5,035	5,138	2h	4,950	5,199	5,103	5,045	5,097

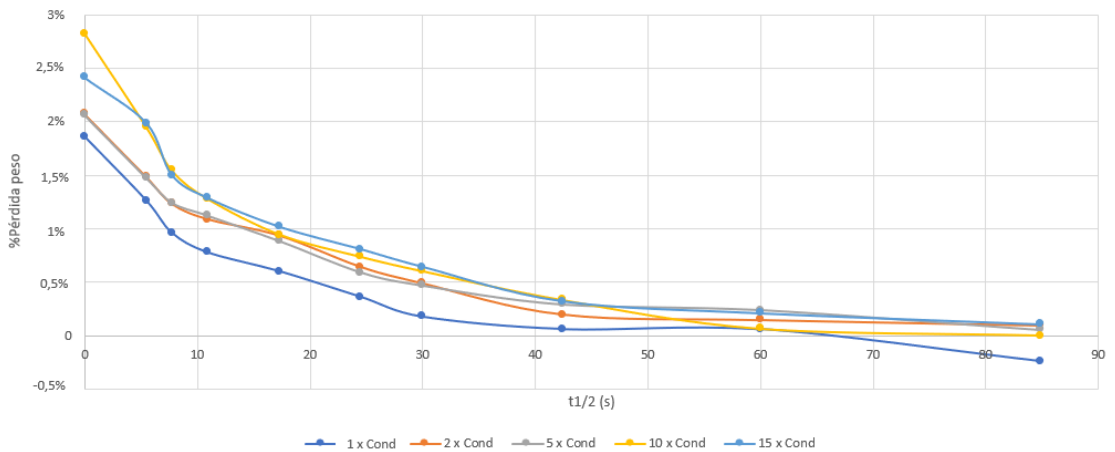
Curva de secado Mowilith DMC2 Tierra Siena natural pH 7



Curva de secado Mowilith DMC2 Tierra Siena natural pH8



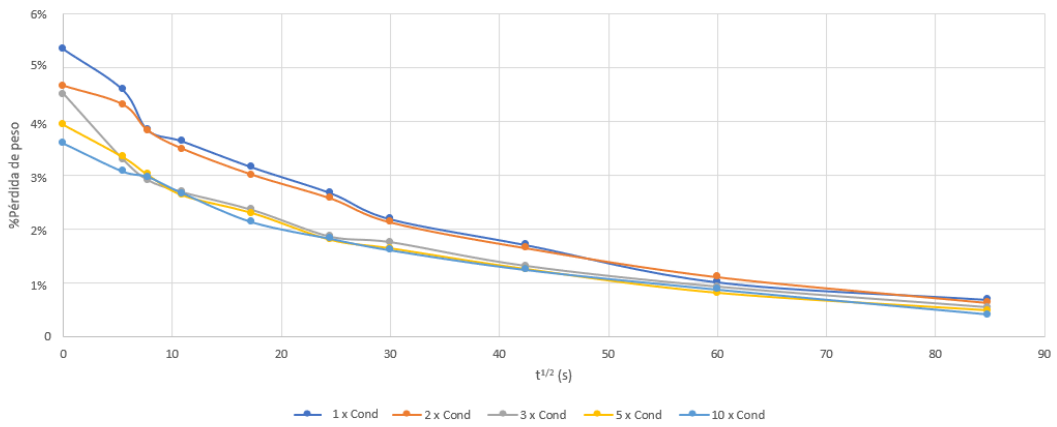
Curva de secado Mowilith DMC2 Tierra Siena natural pH 6



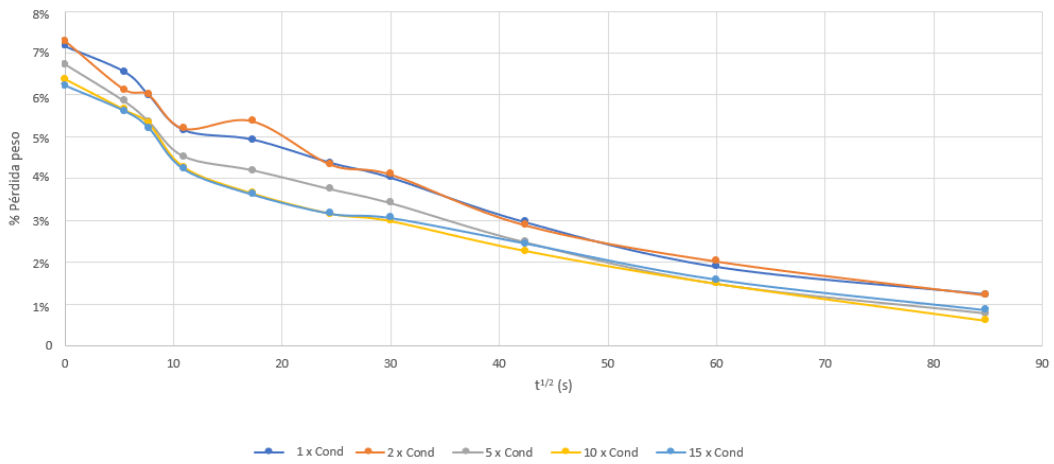
ENSAYO DE ABSORCIÓN Y SECADO Vinavil®

pH igual a la superficie						pH superior a la superficie						pH inferior a la superficie					
Cond. $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	97,2	194,4	486	972	1555,2	Cond. $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	97,2	194,4	486	972	1555,2	Cond. $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	97,2	194,4	486	972	1555,2
pH	9	9	9	9	9	pH	10	10	10	10	10	pH	8	8	8	8	8
Peso mylar	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211	Peso mylar	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211	Peso mylar	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211
Peso porta	4,559	4,752	4,722	4,680	4,561	Peso porta	4,715	4,561	4,746	4,759	4,760	Peso porta	4,669	4,642	4,809	4,845	4,660
Peso inicial	4,957	5,169	5,115	5,073	4,963	Peso inicial	5,104	4,945	5,138	5,150	5,167	Peso inicial	5,079	5,069	5,204	5,268	5,058
Peso pintura	0,187	0,206	0,182	0,183	0,192	Peso pintura	0,179	0,173	0,181	0,181	0,196	Peso pintura	0,200	0,217	0,185	0,212	0,187
Gan. Inicial	0,010	0,010	0,008	0,007	0,007	Gan. Inicial	0,013	0,013	0,012	0,011	0,012	Gan. Inicial	0,015	0,015	0,012	0,013	0,011
% en peso	5,34%	4,65%	4,50%	3,94%	3,59%	% en peso	7,17%	7,28%	6,73%	6,37%	6,22%	% en peso	7,40%	6,83%	6,61%	6,13%	5,95%
0"	4,967	5,178	5,123	5,080	4,970	0"	5,117	4,957	5,150	5,162	5,179	0"	5,094	5,084	5,216	5,281	5,069
30"	4,966	5,178	5,121	5,079	4,969	30"	5,116	4,955	5,149	5,160	5,178	30"	5,093	5,082	5,215	5,280	5,068
1'	4,964	5,177	5,120	5,079	4,969	1'	5,115	4,955	5,148	5,160	5,177	1'	5,092	5,081	5,214	5,278	5,066
2'	4,964	5,176	5,120	5,078	4,968	2'	5,113	4,954	5,146	5,158	5,175	2'	5,091	5,079	5,213	5,278	5,066
5'	4,963	5,175	5,119	5,077	4,967	5'	5,113	4,954	5,146	5,157	5,174	5'	5,088	5,078	5,212	5,277	5,065
10'	4,962	5,174	5,118	5,076	4,967	10'	5,112	4,952	5,145	5,156	5,173	10'	5,087	5,076	5,211	5,276	5,063
15'	4,961	5,173	5,118	5,076	4,966	15'	5,111	4,952	5,144	5,155	5,173	15'	5,085	5,075	5,210	5,275	5,063
30'	4,960	5,172	5,117	5,075	4,966	30'	5,109	4,950	5,143	5,154	5,172	30'	5,084	5,074	5,208	5,273	5,061
1h	4,959	5,171	5,117	5,075	4,965	1h	5,107	4,948	5,141	5,153	5,170	1h	5,082	5,072	5,206	5,273	5,061
2h	4,959	5,170	5,116	5,074	4,964	2h	5,106	4,947	5,140	5,151	5,169	2h	5,080	5,070	5,204	5,270	5,058

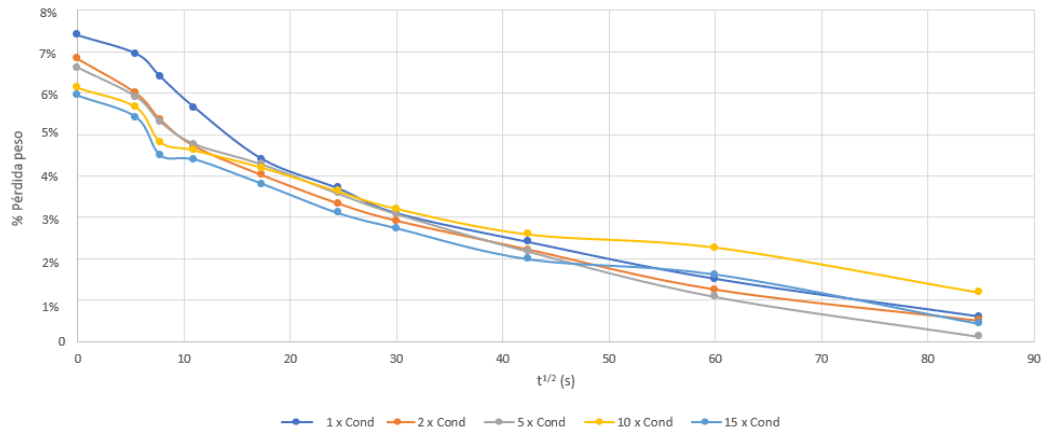
Curva de secado muestra Vinavil pH 9



Curva de secado muestra Vinavil pH 10

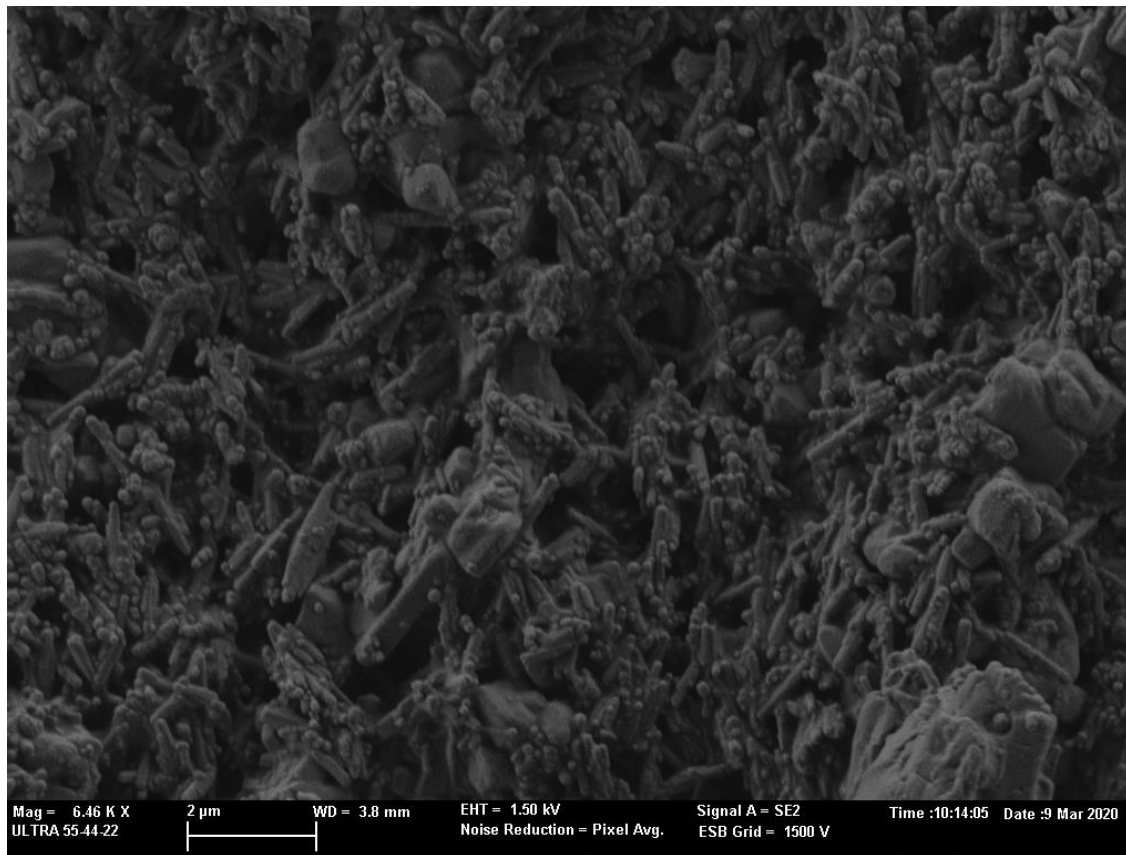


Curva de secado muestra Vinavil pH 8

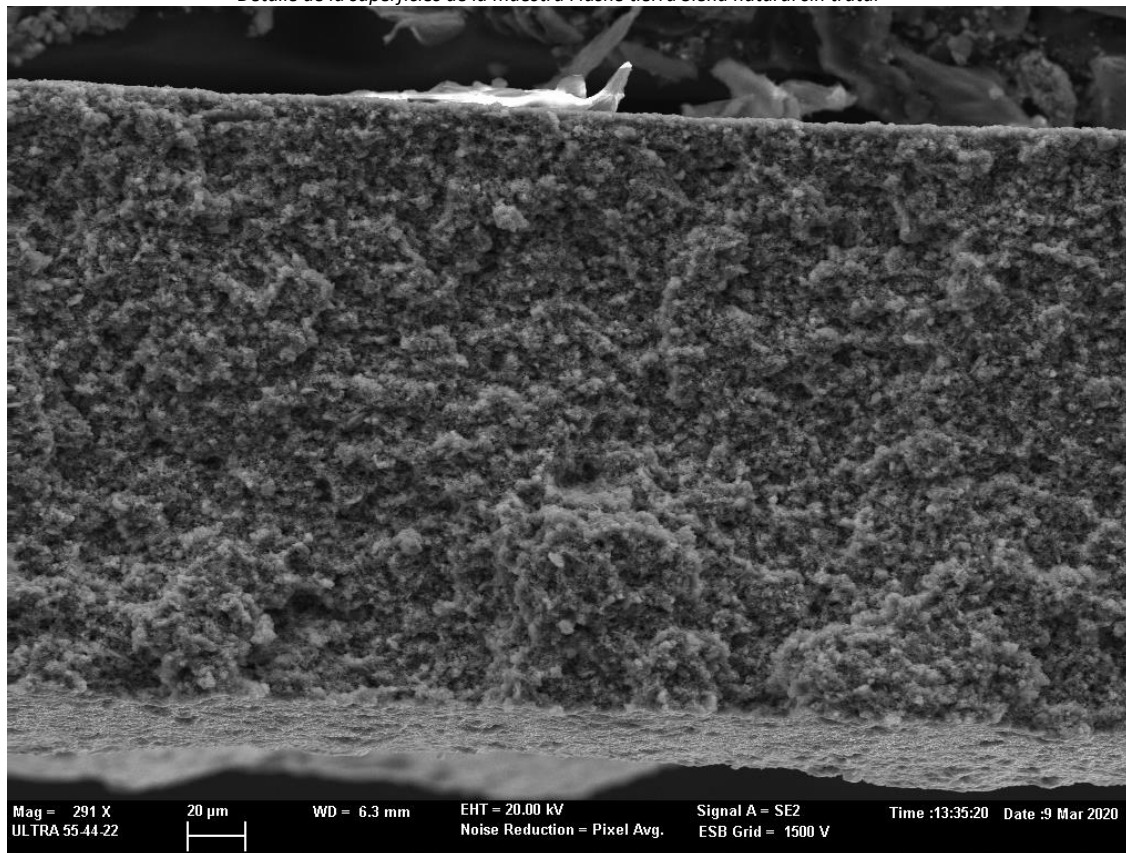


Anexo III

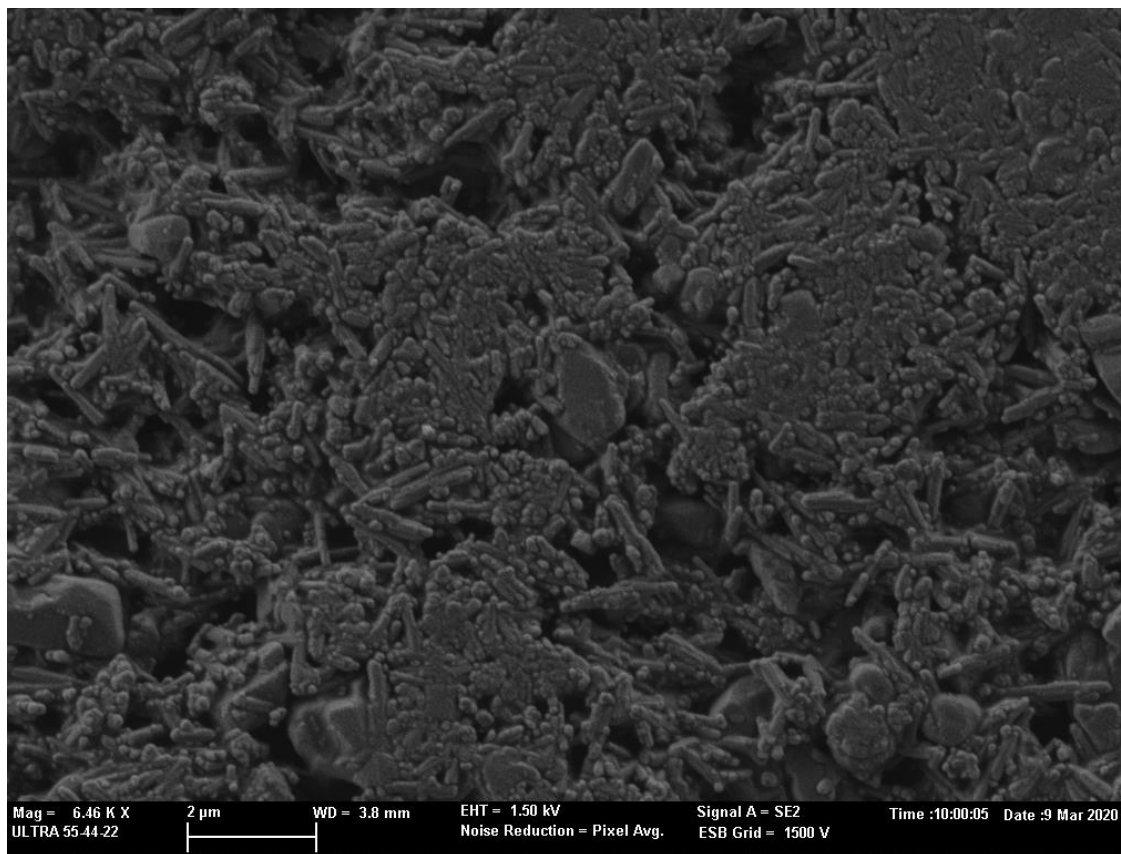
Microscopía electrónica FESEM (Imágenes)



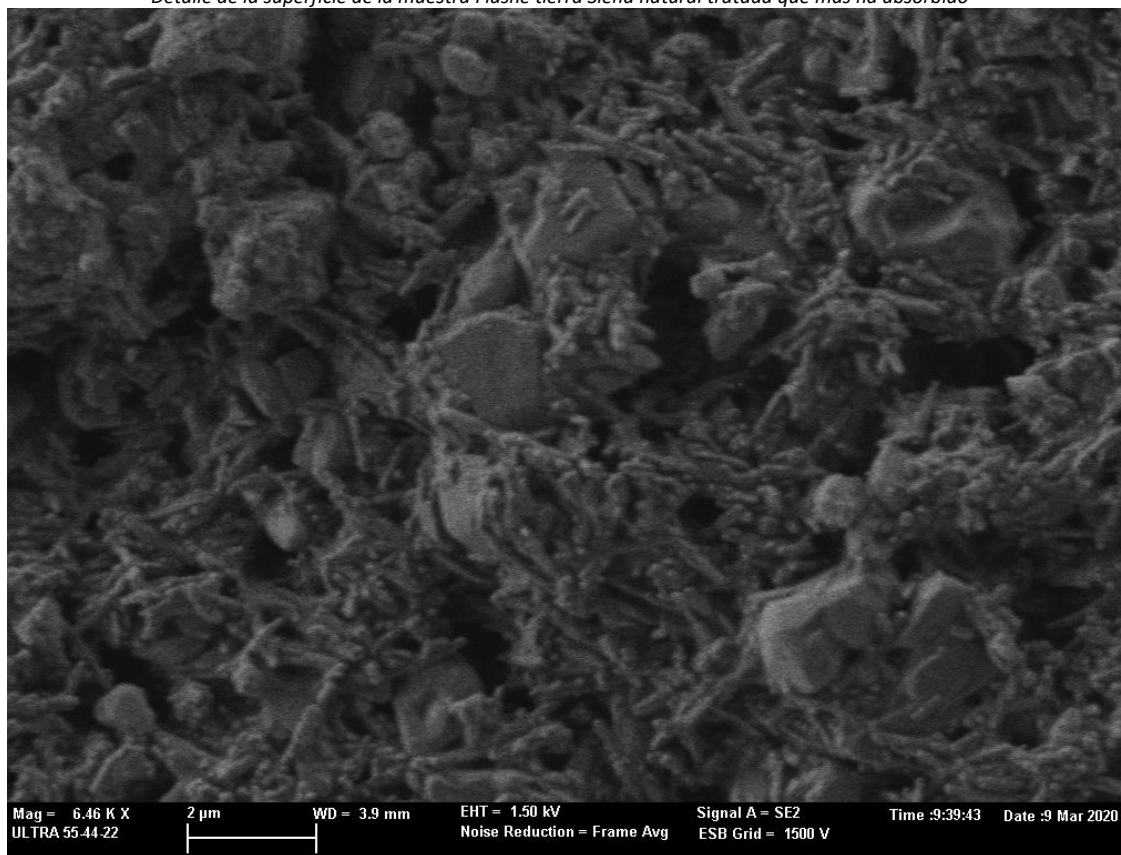
Detalle de la superficies de la muestra Flashe tierra Siena natural sin tratar



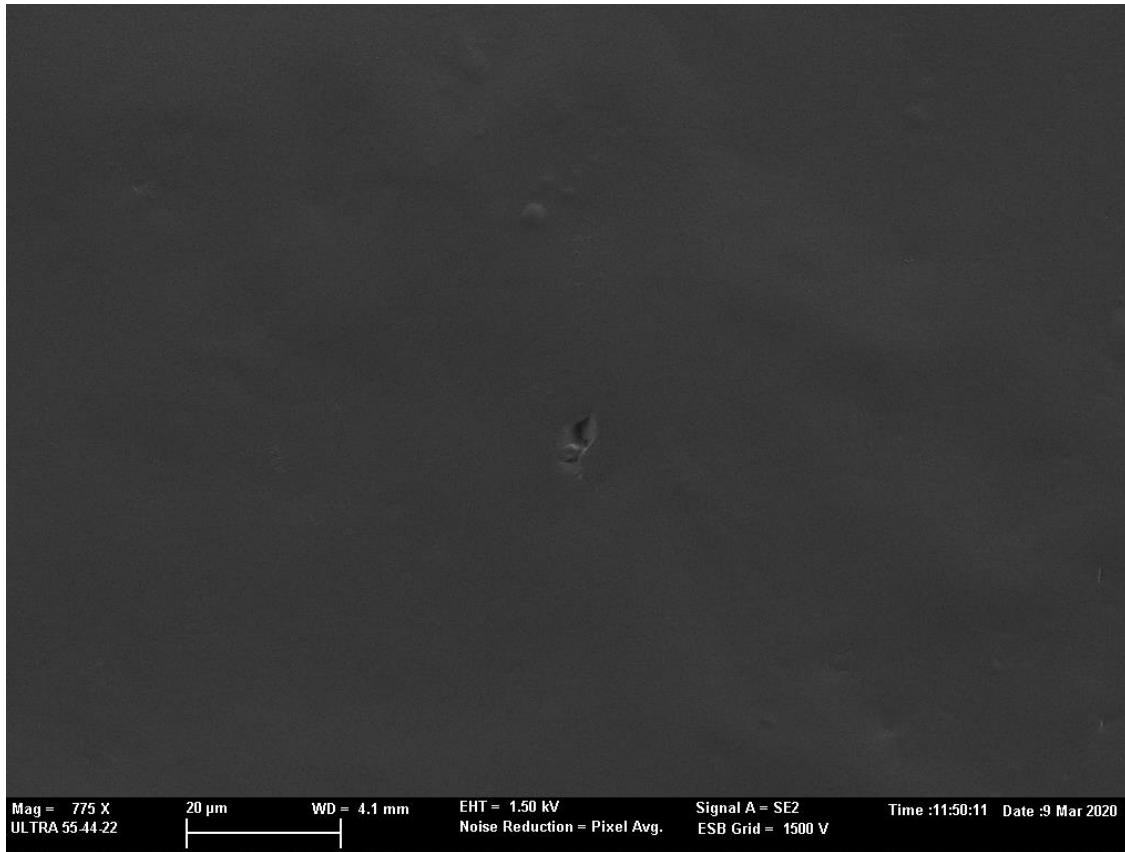
Detalle de la sección de la muestra Flashe tierra Siena natural sin tratar



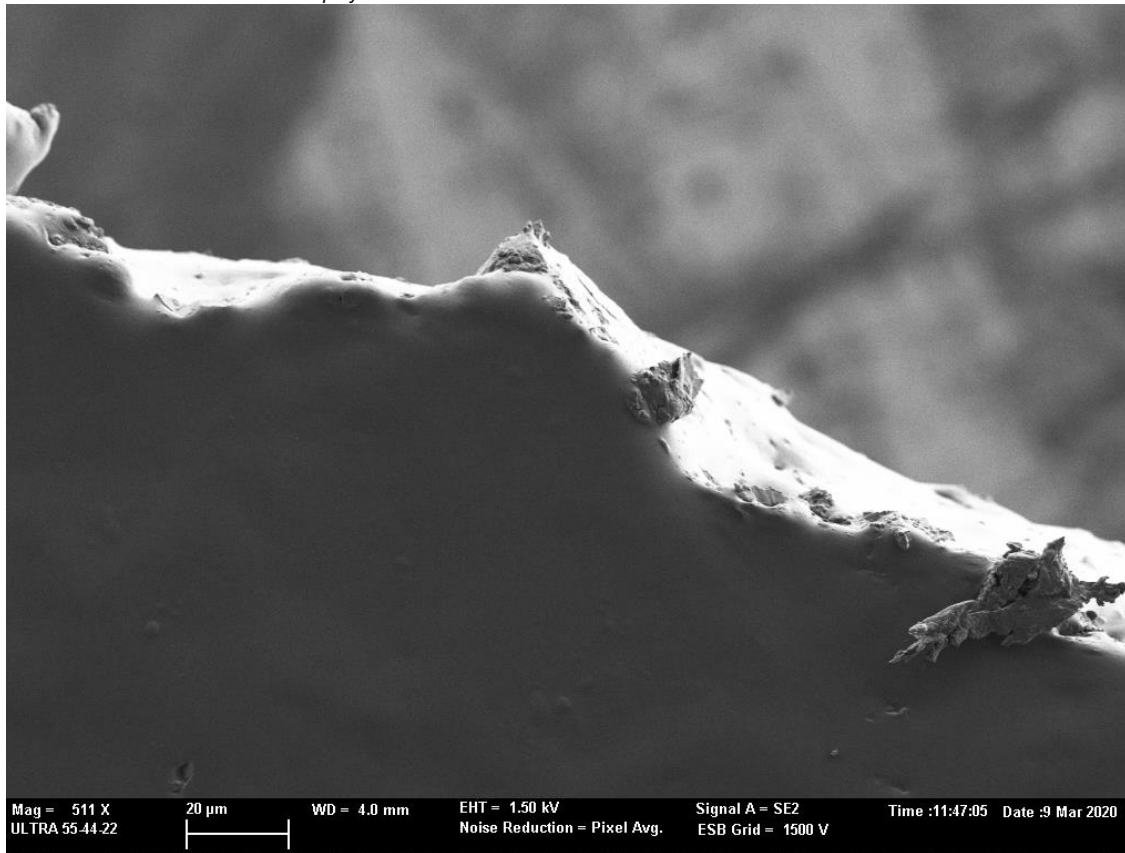
Detalle de la superficie de la muestra Flashe tierra Siena natural tratada que más ha absorbido



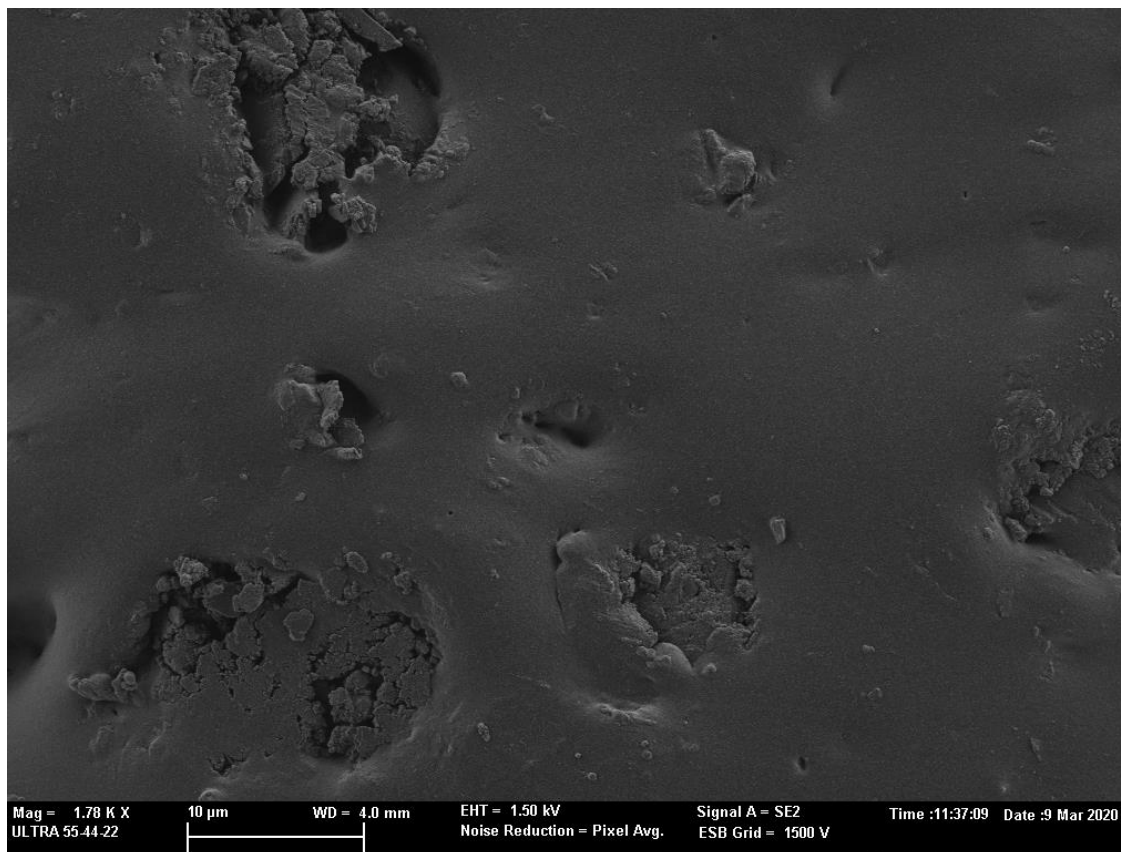
Detalle de la superficie de la muestra Flashe tierra Siena natural tratada que menos ha absorbido



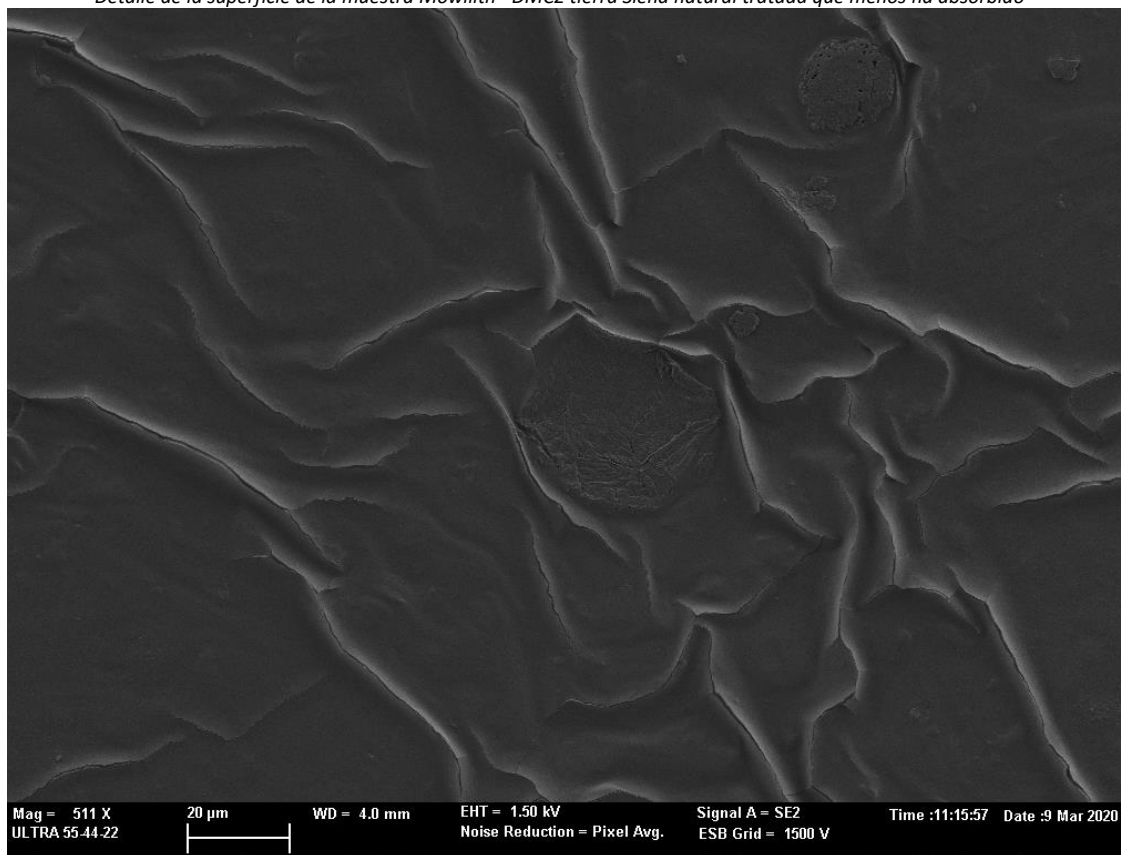
Detalle de la superficies de la muestra Mowilith® DMC2 tierra Siena natural sin tratar



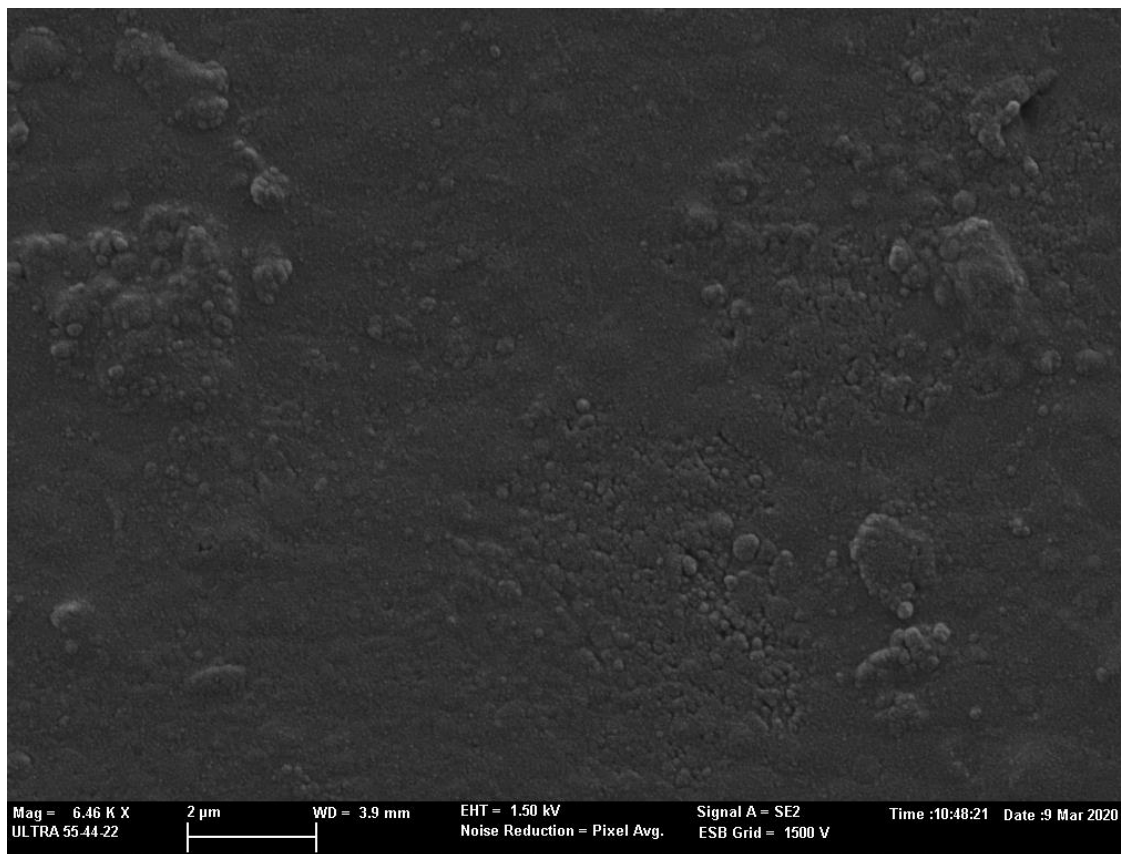
Detalle del borde de la muestra Mowilith® DMC2 tierra Siena natural sin tratar



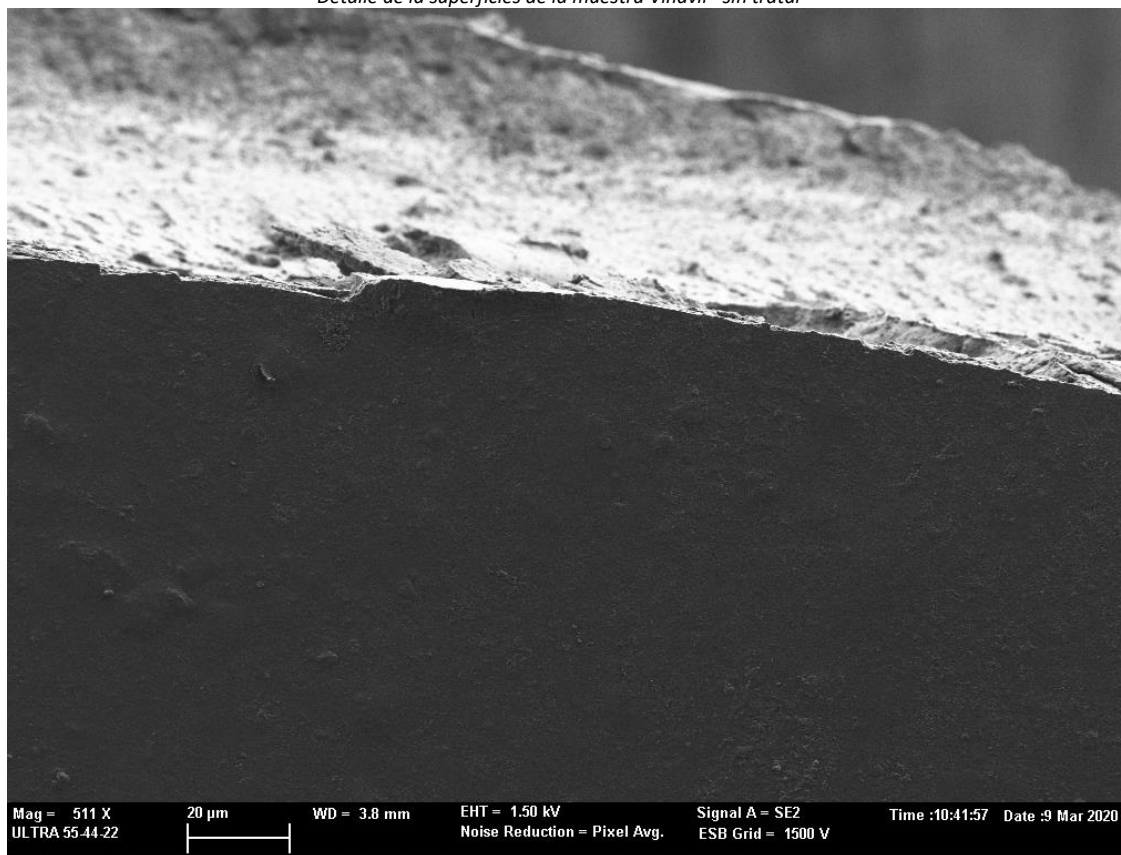
Detalle de la superficie de la muestra Mowilith® DMC2 tierra Siena natural tratada que menos ha absorbido



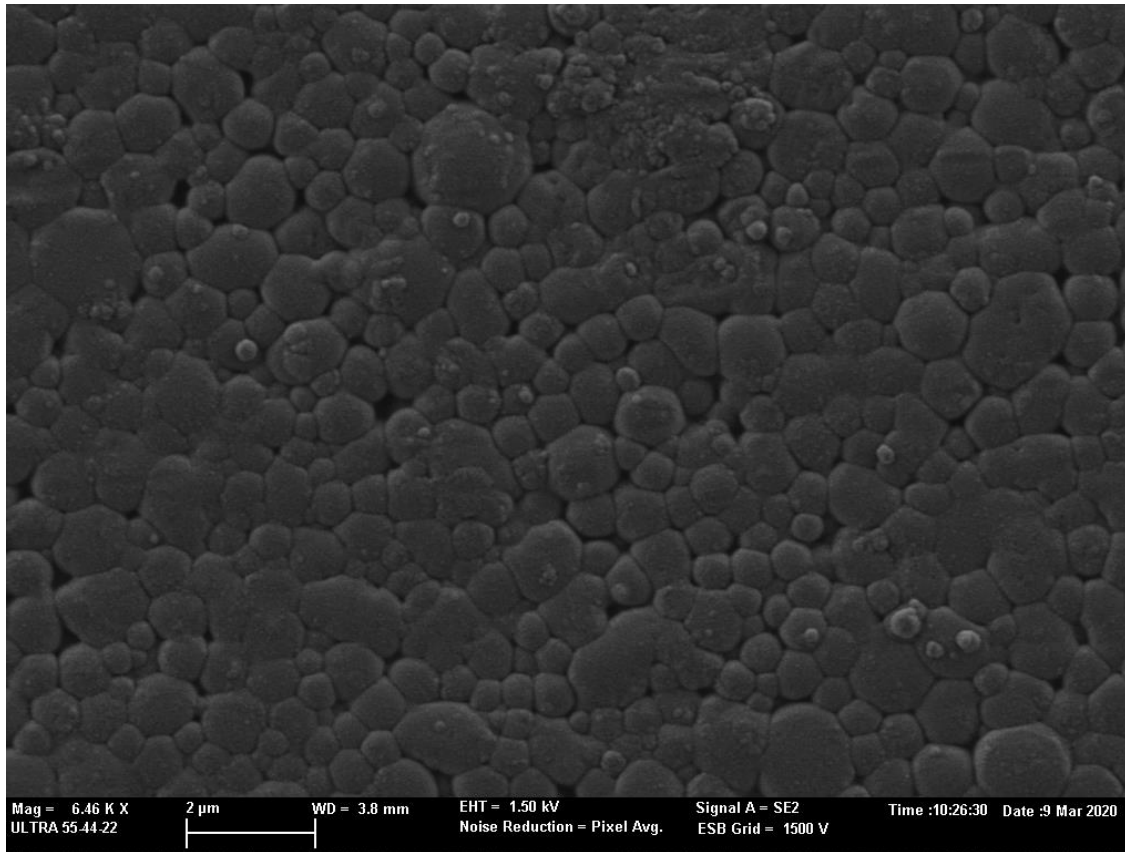
Detalle de la superficie de la muestra Mowilith® DMC2 tierra Siena natural tratada que más ha absorbido



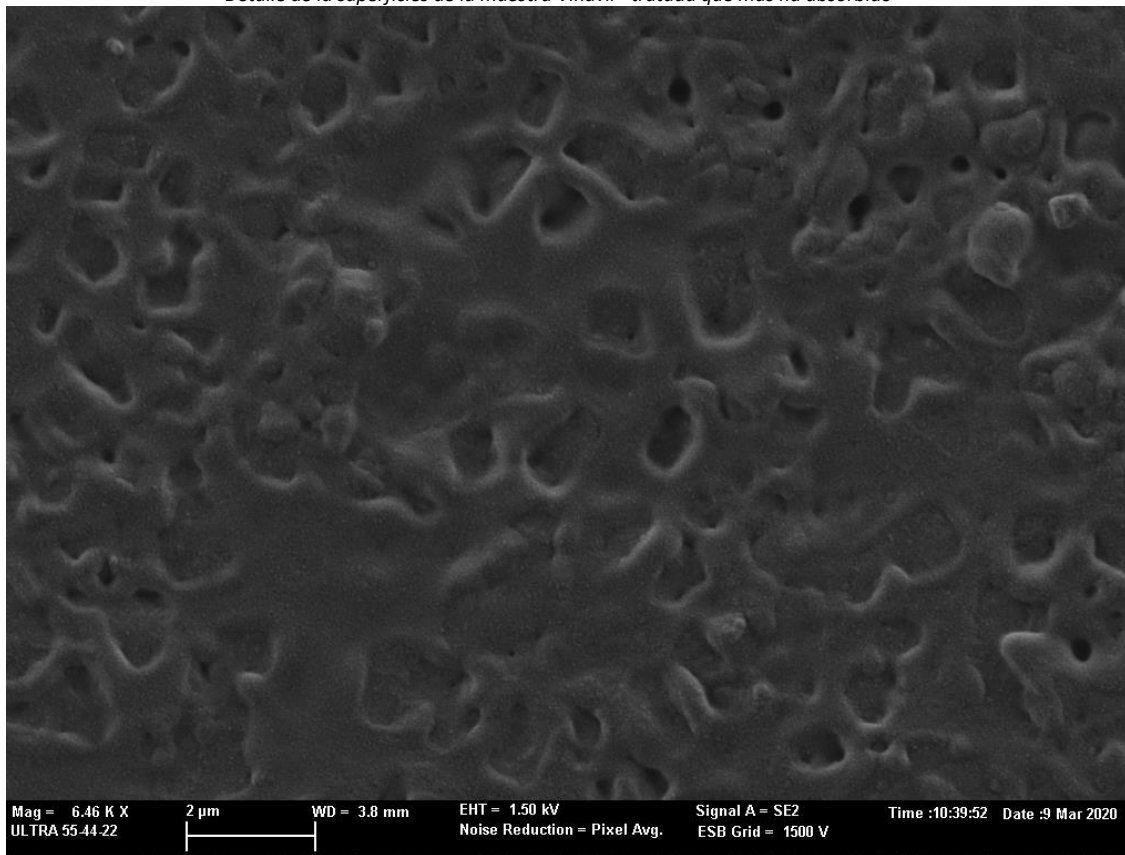
Detalle de la superficies de la muestra Vinavil® sin tratar



Detalle del borde de la muestra Vinavil® sin tratar



Detalle de la superficies de la muestra Vinavil® tratada que más ha absorbido



Detalle de la superficies de la muestra Vinavil® tratada que menos ha absorbido