

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN
DE BIENES CULTURALES



CONTRIBUCIÓN A LA CONSERVACIÓN DEL
ARTE RUPESTRE PREHISTÓRICO

Tesis presentada para optar al grado de
Doctor en Conservación y Restauración
del Patrimonio Histórico Artístico

Doctoranda: **HELENA DAVID**
Directoras: **DRA. M. PILAR ROIG PICAZO**
DRA. M. TERESA DOMÉNECH-CARBÓ

Valencia, 2008

*a mi hijo Pedro,
mi amigo Javi Mojica
y a mi tutora Teresa Doménech.*

AGRADECIMIENTOS

Es grande el número de personas a los cuales quiero y tengo que darles mis agradecimientos por haber, de manera directa o indirecta, contribuido para que este trabajo se concretase.

Quiero manifestar mi agradecimiento a la CAPES (Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior – Ministério da Educação, Brasil) por la beca que me permitió realizar esta tesis y al Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia, y su directora Dra. M. Pilar Roig Picazo, por su acorrida e inestimable colaboración.

A Dra. María Teresa Doménech-Carbó, mi tutora, quien debo el empeño y la dedicación en guiar mis procedimientos y conclusiones para que esta tesis llevase a buen término. Agradezco sus enseñamientos y sus horas de atención, que tan necesarias han sido para con esta alumna desproveída de muchos conocimientos de química y de castellano.

A todos los profesores del doctorado, en especial a Dra. María Luisa Martínez Bazan y a Dra. Julia Osca Pons.

A los amigos y compañeros del Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, del Laboratorio de Análisis Físico-Químico y Control Medioambiental de Obras de Arte, del Instituto de Restauración del Patrimonio y del Laboratorio de Microscopía que acompañaran mis angustias y me ayudaron con enseñamientos, intercambio de conocimientos, palabras, gestos y bromas: (en orden alfabética) Alex Avellán, Ana van Uden, Ángela Parra, Esther Nebot, Eva Montesinos, Giovanna Bitossi, Gonzalo Ibáñez, Ignace Girones, Ivan Vaccarella, José Luís Moya, Juana de la Cruz, Juana Barnal, Laura Fuster, Laura Osete, Lola Yusá, Manolo Planes, Marisa Vázquez, Maite Moltó, Merche Taberner, Miguel Silva, Nuria Guasch, Paula del Valle, Stephan Kröner, Teresa Sáez y Xavi Mas i Bárbera.

A mis amigos de Brasil y de España (y de otros lugares) que, personal o virtualmente, me apoyaron en esta tarea: Alenice Baeta, Ana Brina, Antônio Santos, Augusto Auler, Beatriz Coelho, Beth Altoé, Dafna Stern, Edson Motta Junior, Flávio Túlio, Franciza Toledo, Ieda Vianna, Javier Mojica, João Bernardo, João Ricardo y Pedro López, Joel y Jacqueline Rodet, Lu Alt, Luiz Souza, Marcia Braga, Maria Luiza Soares, Miguel Gorgulho, Patricia Abarca, Patricia Schossler, Paulo, Leila y Felipe Rossi, Regina Emery Quites, Rozane Soares, Selma Kline, Vitor Moura y tantos otros...

A mi hijo Pedro, mis hermanos Celina, Marcia y Beto, Delly y Luci, Jorge y Celina, y mis sobrinos, por el siempre presente soporte emocional.

¡Muchas Gracias! ¡Moltíssimes Gràcies! ¡Muito Obrigada!

*La tierra y el universo
son lugares extremadamente bellos,
y cuanto más comprendemos sobre ellos
más bellos ellos parecen.*

*Es una experiencia inmensamente excitante
haber nacido en la tierra, nacido en el universo,
mirar su alrededor y percibir que antes de morir
uno tiene la oportunidad de comprender bien,
mucho más que cualquier uno
de nuestros predecesores
jamás tuvieron.*

Richard Dawkins

RESUMEN

El arte rupestre prehistórico y el entorno natural en que se encuentra, constituyen un importante patrimonio a ser registrado, estudiado y preservado. Esta investigación es fruto de la necesidad de ampliar los conocimientos sobre la composición de las pinturas rupestres, con la finalidad de realizar intervenciones de conservación, con máxima seguridad. Esta Tesis Doctoral recoge los resultados obtenidos de un estudio experimental dedicado a caracterizar el comportamiento físico-químico de algunas sustancias orgánicas, posiblemente utilizadas por los hombres prehistóricos, como aglutinantes en la elaboración de las pinturas rupestres; y el comportamiento de productos consolidantes aplicados para su conservación. Para la realización de los ensayos fueron preparadas recreaciones de pinturas utilizando cinco pigmentos (rojo y ocre de óxido de hierro, blanco de caolín, negro de óxido de manganeso y de carbón vegetal), once sustancias orgánicas naturales (resina de *jatobá* y de pino, aceite de *pequi* y *babaçu*, bálsamo de *copaíba*, goma arábiga, manteca de cerdo, sangre, orina, huevo y agua), y pigmentos aplicados a seco. Los tintes preparados con estos productos fueron aplicados sobre probetas de roca caliza. También fueron testados cuatro productos consolidantes de pintura: Paraloid B72, Primal AC33, Estel 1000 y Agua de Cal. Las recreaciones fueron observadas en cuanto a variaciones estructurales, morfológicas, de color, de adherencia al sustrato rocoso y a la resistencia, antes, durante y después de ser sometidas a tres tipos de envejecimiento acelerado (por irradiación de luz ultravioleta, por temperatura y humedad, y por atmósfera saturada con SO₂). Los tintes fueron analizados por FTIR, Py-GC/MS, SEM/EDX, VMP, Espectrofotometría Visible, Análisis Microquímicos y Microscopía Óptica. Los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio se han comparado con los obtenidos en muestras reales, extraídas de pinturas rupestres del *Parque Nacional Cavernas do Peruaçu*, Minas Gerais, Brasil, y han puesto en evidencia la presencia de sustancias orgánicas de origen animal en la composición de los tintes. En relación a los consolidantes el producto Paraloid B72, presentó mejores resultados en cuanto a la aplicación, fijación de la capa pictórica y estabilidad mediante los ensayos de envejecimiento.

RESUMO

A arte rupestre pré-histórica e o ambiente onde se encontra constituem um importante patrimônio a ser registrado, estudado e preservado. Esta pesquisa é fruto da necessidade de ampliar os conhecimentos sobre a composição das pinturas rupestres, com finalidade de realizar, com máxima segurança, intervenções de conservação. Esta tese doutoral recolhe os resultados obtidos de um estudo experimental dedicado a caracterizar o comportamento físico-químico de algumas substâncias orgânicas, possivelmente utilizadas pelos homens pré-históricos, como aglutinantes na confecção das pinturas rupestres; e o comportamento de produtos consolidantes aplicados para sua conservação. Para a realização dos ensaios foram preparadas simulações de pinturas utilizando cinco pigmentos (vermelho e amarelo de óxido de ferro, branco de caulim, preto de óxido de manganês e de carvão vegetal) e onze substâncias orgânicas naturais (resina de jatobá e de pinheiro, óleo de pequi e babaçu, bálsamo de copaíba, goma arábica, gordura de porco, sangue, urina, ovo e água), e pigmentos aplicados a seco. As tintas preparadas com estes produtos foram aplicadas sobre corpos de prova de rocha calcária. Também foram testados quatro produtos consolidantes de pintura: Paraloid B72, Primal AC33, Estel 1000 e Água de Cal. Os corpos de prova foram observados quanto às variações estruturais, morfológicas, de cor, de aderência ao substrato rochoso e a resistência, antes, durante e depois de submetidos a envelhecimentos acelerado (por radiação ultravioleta, por temperatura e umidade, e por atmosfera saturada com SO₂). Foram realizadas análises de FTIR, Py-GC/MS, SEM/EDX, VMP, Espectrofotometria Visível, Análises Microquímicas e Microscopia Ótica. Os resultados obtidos nos ensaios de laboratório foram comparados com os obtidos de amostras reais, coletadas em pinturas rupestres do Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil, e posto em evidencia a presença de substâncias orgânicas de origem animal na composição das tintas. Em relação aos consolidantes o produto Paraloid B72, apresentou melhores resultados enquanto a aplicação, fixação da camada pictórica e estabilidade mediante os ensaios de envelhecimento acelerado.

ABSTRACT

The prehistoric rock art and its surroundings consist of an important heritage to be registered, studied and preserved. This research is fruit from the necessity to amplify the knowledge above the paintings composition, with the objective to realize, with maximum security, preservation interventions. This doctoral thesis collects the results obtained by an experimental study devoted to characterize the physical-chemical behavior of a few organic substances, probably used by prehistoric humans, as binders on the rock paintings and the behavior of fixative products applied in the conservation. For the realization of the assays paintings simulations have been prepared with five pigments (red and yellow from iron oxide, white from kaolin, black from manganese oxide and charcoal from wood) and eleven natural organic substances (jatobá and pine resin, pequi and babaçu oil, copaiba balsam, gum arabic, pork fat, blood, urine, egg and water), and dried pigments. The dyes prepared with these products were applied on the limestone specimens. Four fixative products were also assayed: Paraloid B72, Primal AC33, Estel 1000 and lime water. The simulations have been observed to determine the variations of structure, morphology, color, adherence to the rock substrate and the resistance, before and after the accelerated ageing assays (UV radiation, temperature and humidity, and saturated atmosphere with SO₂). Analyses were concluded by FTIR, Py-GC/MS, SEM/EDX, VMP, Visible Spectrophotometry, Micro-chemical Analyses and Optic Microscopy. The results obtained in the experiments of lab have been compared with real samples, extracted from the rock paintings of the *Parque Nacional Cavernas do Peruaçu*, Minas Gerais, Brazil, and make evident the presence of organic materials from animal source used at the dyes composition. In relation to fixative product the Paraloid B72, presented good results concerning the application, fixation the paint layer and stability thorough to the accelerate ageing.

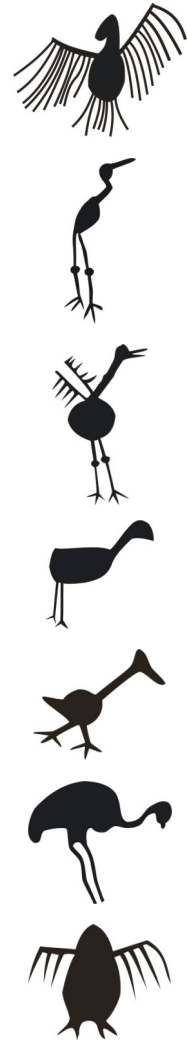
RESUM

L'art rupestre prehistòric i l'entorn natural en el qual es troba, constitueix un important patrimoni a ser registrat, estudiat i preservat. Aquesta investigació és el fruit de la necessitat d'ampliar els coneixements sobre la composició de les pintures rupestres, amb la finalitat de realitzar intervencions de conservació, amb màxima seguretat. Aquesta Tesi Doctoral recull els resultats obtinguts en un estudi experimental dedicat a caracteritzar la conducta físico-química d'algunes substàncies orgàniques, possiblement utilitzades pels homes prehistòrics, com a aglutinants en l'elaboració de les pintures rupestres; i la conducta de productes consolidants aplicats per a la seva conservació. Per a la realització dels assaigs van ser preparades recreacions de pintures utilitzant cinc pigments (el vermell i l'ocre d'òxid de ferro, el blanc de caolí, el negre d'òxid de manganès i el de carbó vegetal), onze substàncies orgàniques naturals (la resina de *jatobá* i de pi, l'oli de *pequi* i *babaçu*, el bàlsam de *copaiba*, la goma aràbiga, el llard de porc, la sang, l'orina, l'ou i l'aigua, i pigments aplicats a sec. Els tints preparats amb aquests productes van ser aplicats sobre provetes de roca calcària. També van ser sotmesos a test quatre productes consolidants de pintura: Paraloid B72, Primal AC33, Estel 1000 i Aigua de Calç. Les recreacions van ser observades pel que fa a variacions estructurals, a morfològiques, de color, d'adherència al substrat rocós i a la resistència, abans, durant i després de ser sotmeses a tres tipus d'envelliment accelerat (per irradiació de llum ultraviolada, per temperatura i humitat, i per atmòsfera saturada en SO₂). Els tints van ser analitzats per FTIR, Py-GC/MS, SEM/EDX, VMP, Espectrofotometria, Anàlisi Microquímics i Microscòpia Òptica. Els resultats obtinguts en els assajos de laboratori s'han comparat amb els mostres reals, extretes de pintures rupestres de l'*Parque Nacional Cavernas do Peruaçu*, Minas Gerais, Brasil, i suggereixen la presència de substàncies orgàniques d'origen animal en la composició dels tints. Amb relació als consolidants, el producte Paraloid B72, va presentar millors resultats pel que fa a l'aplicació, a la fixació de la capa pictòrica i a l'estabilitat mitjançant als assaigs d'envelliment.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	19
CAPÍTULO 1	
ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	25
1.1 EL ARTE RUPESTRE PREHISTÓRICO	27
1.2 CONSERVACIÓN DEL ARTE RUPESTRE	52
1.3 OBJETIVOS	61
1.4 PLAN DE TRABAJO	63
CAPÍTULO 2	
MATERIALES Y MÉTODOS	65
2.1 RECREACIÓN DE PINTURAS RUPESTRES Y TRATAMIENTOS DE CONSOLIDACIÓN	67
2.1.1 Substrato Pétreo	67
2.1.2 Pigmentos	68
Rojo óxido de hierro.....	69
Ocre amarillo.....	70
Blanco caolín.....	71
Negro dióxido de manganeso.....	72
Negro carbón vegetal.....	72
2.1.3 Aglutinantes	74
Resina de Jatobá.....	74
Bálsamo de Copaíba.....	78
Aceite de Pequi.....	80
Aceite de Babaçu.....	81
Resina de Pino.....	82
Goma Arábica.....	84
Manteca de Cerdo.....	86
Huevo.....	86
Sangre.....	87
Orina.....	88
Agua.....	88
2.1.4 Consolidantes	89
Paraloid B72.....	90
Primal AC33.....	91
Estel 1000.....	91
Agua de Cal.....	92
2.2 INSTRUMENTACIÓN	93
Análisis Microquímicos.....	93
Microscopia Óptica.....	94
Espectrofotometría Visible o Colorimetría.....	95
Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier.....	96

Cromatografía de Gases/Espectroscopía de Masas.....	97
Voltamperometría de Micropartículas.....	98
Microscopía Electrónica de Barrido/Microanálisis de Rayos X.....	100
2.3 ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO.....	101
Envejecimiento Acelerado por Irradiación de Luz UV.....	101
Envejecimiento Acelerado por Temperatura y Humedad.....	102
Envejecimiento Acelerado por Atmósfera Saturada con SO ₂	103
2.4 METODOLOGÍA.....	105
2.4.1 Estudios Previos.....	105
2.4.2 Experimental.....	106
2.4.3 Preparación de las Probetas.....	110
CAPÍTULO 3	
ESTUDIO DE CASO.....	113
3.1 PARQUE NACIONAL CAVERNAS DO PERUAÇU.....	115
3.2 ABRIGO DO JANELÃO.....	118
3.3 ESTADO DE CONSERVACIÓN.....	119
3.4 INDENTIFICACIÓN DE LOS MATERIALES.....	121
3.5 MEDIDAS AMBIENTALES.....	126
CAPÍTULO 4	
RESULTADOS Y DISCUSSION.....	129
4.1 ESTUDIOS EXPERIMENTALES.....	131
4.2 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS PICTÓRICAS.....	133
4.2.1 Grupo 1.....	134
4.2.2 Resumen de los Resultados del Grupo 1.....	215
4.2.3 Grupo 2.....	220
4.2.4 Resumen de los Resultados del Grupo 2.....	261
4.2.5 Grupo 3.....	266
4.2.6 Resumen de los Resultados del Grupo 3.....	292
4.3 MUESTRAS REALES	
4.3.1 Comparaciones de las recreaciones con muestras reales - FTIR... ..	296
4.3.2 Py/CG/MS.....	299
4.4 TRATAMIENTOS DE CONSOLIDACIÓN.....	305
4.4.1 Resumen de los Resultados de la Consolidación.....	322
CAPÍTULO 5	
CONCLUSIONES.....	327
BIBLIOGRAFÍA.....	339
Índice de Figuras.....	359
Índice de Tablas.....	366



INTRODUCCIÓN

El arte rupestre prehistórico y el entorno natural en que el se encuentra, constituye un importante patrimonio a ser registrado, estudiado y preservado, para la contemplación y utilización de las próximas generaciones, de los estudiosos y de la sociedad en general.

Esta investigación es fruto de la necesidad de preservación de las manifestaciones artísticas de nuestros antepasados, y de la necesidad de ampliar conocimientos para realizar, con las mínimas garantías, la restauración y conservación del arte rupestre prehistórico.

Mi interés por el tema de esta tesis empezó a definirse cuando, a principios de los años 90 del siglo XX, participé en excavaciones y en estudios de sitios arqueológicos con arte rupestre, con el equipo de arqueología de la Universidade Federal de Minas Gerais, en Brasil. Durante estos trabajos pude observar que son frecuentes los debates, entre arqueólogos e historiadores, sobre la composición de las pinturas utilizadas por los hombres prehistóricos, así como, las medidas adecuadas de conservación a adoptar.

En 2001, para la obtención del título de *Mestre*, presenté la *Dissertação* titulada: **Conservação de arte rupestre pré-histórica do abrigo do Janelão, Vale do Peruaçu, MG¹**, en la Universidade Federal de Minas Gerais, en el que tuve la oportunidad de utilizar diversas técnicas

¹ Conservación del arte rupestre prehistórico del abrigo del Janelão, Vale do Peruaçu, MG.

analíticas para la caracterización de los materiales constituyentes del arte rupestre y de los provenientes de sus degradaciones (sales y microorganismos). Los resultados obtenidos coinciden con los de investigadores de sitios arqueológicos en otras partes del mundo, principalmente en Europa (Clottes, 1993) y Australia (MacLeod, 2000).

En la investigación, también fueron adquiridos datos del medio ambiente del abrigo, correspondientes a humedad relativa y temperatura ambiental, luminancia, humedad y temperatura de la superficie de las pinturas y del soporte.

Gracias a la oportunidad ofrecida por el Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia y a la financiación de la Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES – Ministério da Educação, Brasil), ha sido posible elaborar esta tesis, continuando la línea de investigación que se inició en la Maestría. Después de obtenidos los créditos del programa de doctorado, se efectuaron estudios comparativos entre el arte rupestre de España y Brasil, que se incluyeron en el Trabajo de Investigación para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados, presentado en febrero de 2006, y finalmente han culminado con la presentación de los resultados y conclusiones de esta tesis.

Esta Tesis Doctoral resume los estudios experimentales realizados sobre simulaciones de pinturas rupestres, preparadas a tal fin y envejecidas artificialmente. También describe las observaciones de campo hechas en

sitios arqueológicos y finaliza con algunas sugerencias para la preservación de sitios arqueológicos con arte rupestre.

Formalmente esta tesis doctoral está dividida en cinco capítulos:

En el capítulo primero se hace una descripción general del arte rupestre prehistórico, poniendo énfasis en los resultados obtenidos en los estudios de los materiales constituyentes, degradaciones e intervenciones de conservación ya realizados. Formará parte también de este capítulo la descripción de los objetivos y las hipótesis que llevaron a la realización de la investigación.

En el segundo capítulo se describe la metodología utilizada para la realización de las experiencias que han configurado esta tesis doctoral, que incluye la justificación de la elección de los materiales empleados en la preparación de las simulaciones (rocas, pigmentos, sustancias vegetales y animales, productos de conservación), así como la descripción de las técnicas analíticas utilizadas y de los ensayos de envejecimiento acelerado.

El tercer capítulo se centra en la descripción del sitio seleccionado para su estudio, su entorno y el estado de conservación de las paredes de roca sobre las que se hallan las pinturas.

En el cuarto capítulo se describen y discuten los resultados obtenidos en las experiencias propuestas basadas en los ensayos de envejecimiento

acelerado realizado sobre las recreaciones de pinturas rupestres y comparaciones con muestras reales extraídas del Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil. Las muestras utilizadas fueron gentilmente cedidas por el Profesor Dr. Luiz Souza, del CECOR (Centro de Conservação y Restauração de Bens Culturais Móveis) da Universidade Federal de Minas Gerais.

La memoria de esta Tesis Doctoral se completa con un capítulo final en el que se enuncian las conclusiones alcanzadas en la investigación llevada a cabo y se indican algunas sugerencias para la preservación de sitios arqueológicos con arte rupestre.



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

1.1 EL ARTE RUPESTRE PREHISTÓRICO

El arte rupestre es uno de los más significativos legados de la humanidad y, por la carga simbólica y estética que aporta, es uno de los vestigios más importantes en el conocimiento del pensamiento del hombre prehistórico.

Estos vestigios arqueológicos pueden ser considerados la herencia más valiosa de nuestros antepasados. El estudio detallado y sistemático de ellos permite comprender mejor los hábitos, creencias y costumbres de los habitantes prehistóricos.

El arte rupestre es un tipo especial de vestigio arqueológico cuyo estudio puede brindar información relevante acerca de la actividad humana del pasado, tanto específica de esta manifestación artística, como complementaria de los demás restos materiales.

Por todo ello, el arte rupestre ha sido considerado la más antigua forma, aún superviviente de la expresión humana, testigo de sofisticados sistemas de pensamiento y de la unidad fundamental del espíritu humano (Clottes, 1997).

Si el reflejo del pensamiento técnico del hombre prehistórico es esencialmente conocido a través de lo que resta de sus instrumentos, aquello que manifiesta sus preocupaciones profundas, trasciende más allá de la simple supervivencia material y se expresa, en particular, en el arte. En efecto, el fenómeno más importante en la evolución de la psique humana fue, probablemente, el nacimiento de la habilidad de reproducir gráficamente las ideas, a través de las formas (Colombel, 1981).

La primera motivación del arte rupestre prehistórico pudo haber sido la necesidad de comunicación. Tal vez una manera de enseñanza para los niños, o para transmitir las informaciones indispensables de la vida cotidiana, o aún como herramienta de comunicación con los otros miembros del grupo, con grupos diferentes, o con entidades que nosotros podríamos calificar de sobrenaturales, tales como, las divinidades o espíritus de los animales, de las rocas, de los árboles, etc. Más que cualquier otra cosa, el mensaje grabado o pintado es una forma de comunicación. Todo dibujo es un verdadero mensaje, no solamente en la medida del esfuerzo por producir aquello que piensa su autor, sino sobre todo, en la medida en que él fue representado para los otros, para ser leído y comprendido. Este arte constituía probablemente, para los grupos que lo producirán, un medio de expresión privilegiado: por su soporte fijo, puede ser considerado un “texto rupestre”, cuyas pinturas y grabados son archivos durables, vivos, supervivientes de las sociedades, asegurando la transmisión de un mensaje gráfico (Laming-Empeaire, 1975).

El arte rupestre revela la capacidad humana de abstracción, síntesis e idealización. Describe actividades económicas y sociales, creencias y prácticas. Proporciona un modelo único de comprensión de la vida material y cultural del hombre prehistórico. Mucho antes de la inserción de la escritura, el arte rupestre documenta el más antiguo testimonio de la creatividad humana. Asimismo, constituye uno de los más significativos aspectos del patrimonio común de la humanidad (Anati, 1993).

No obstante, ante los obstáculos, arqueólogos y estudiosos continúan haciendo esfuerzos para comprender por qué, hace más de 30.000 años, los

hombres, en todos los continentes, grabaron o pintaron las paredes rocosas, sin saber si un día llegarán a resolver todos los misterios de su creación.

Por arte rupestre prehistórico se entiende todas las expresiones gráficas dejadas por el hombre, utilizando como soporte una superficie rocosa, independiente de su calidad y de sus dimensiones. La palabra rupestre tiene su origen en la lengua latina, donde *rupes-is* significa roca, peñasco. El arte rupestre prehistórico es una manifestación común a todos los pueblos de la humanidad, siendo hallada en los cinco continentes.

De los 878 sitios inscritos en la Lista del Patrimonio Mundial de la UNESCO (World Heritage List), 36 posee algún tipo de arte rupestre, 16 de ellos son inscritos específicamente en razón de su existencia, mientras que los 20 restantes son sitios mixtos, donde el arte rupestre está presente² (Tabla 1).

Hay registros de sitios con arte rupestre en todas las regiones del globo, tanto en el litoral como en el interior, en selvas tropicales o templadas, en zonas desérticas, o donde quiera que haya roca susceptible de ser pintada o grabada (Figura 1 y 2).

Nadie sabe con exactitud cuantos sitios con arte rupestre existen en el mundo. De acuerdo con Clottes³, es probable que sean alrededor de 400.000: unos 15.000 sitios en Europa, unos 200.000 en África (el continente con el mayor número de sitios), más de 50.000 en Asia, decenas de millares en

² La Lista del Patrimonio Mundial de la UNESCO incluye 878 bienes, siendo 679 bienes culturales, 174 naturales y 25 mixtos (culturales y naturales), situados en 145 países.

³ <http://www.getty.edu/conservation/>

América del Norte, más de 15.000 en América del Sur y Central y más de 100.000 sitios en Oceanía.

Año de Inscripción	Sitio	País
1979	Grutas decoradas del Valle de Vezère y la Dordoña	Francia
1979	Arte rupestre de Val Camónica	Italia
1980	Tiya	Etiopía
1981	Parque Nacional Kakadu	Australia
1982	Tassili n'Ajjer	Argelia
1985	Cuevas de Altamira	España
1985	Pinturas Rupestres de Alta	Noruega
1985	Sitio Rupestre de Tadrart Acacus	Libia
1986	Stonehenge, Avebury y Sitios Asociados	Reino Unido
1987	Parque Nacional de Ulurú-Kata Tjuta	Australia
1987	Parque Nacional de Manú	Perú
1990	Parque Nacional del Río Abiseo	Perú
1991	Parque Nacional de la Sierra da Capivara	Brasil
1993	Pinturas Rupestres de la Sierra de San Francisco	México
1993	Conjunto Arqueológico del Valle del Boyne	Irlanda
1994	Líneas y Geoglifos de Nazca y de Pampas de Jumana	Perú
1994	Grabados Rupestres de Tanum	Suecia
1995	Rapa Nui National Park	Chile
1998	Sitios de Arte Rupestre Prehistórico del Valle del Côa	Portugal
1998	Arte Rupestre del Arco Mediterráneo	España
1998	Fuerte de Samaipata	Bolivia
1999	Cueva de las Manos	Argentina
1999	Valle de Viñales	Cuba
1999	Corazón Neolítico de las Orcadas	Reino Unido
2000	Parque uKhahlamba/Drakensberg	Sudáfrica
2001	Tsodilo	Botswana
2003	Abrigos Rupestres de Bhimbetka	India
2003	Colinas de Matobo	Zimbabwe
2004	Petroglifos en la Área Arqueológica de Tamgaly	Kazakhstan
2006	Área de arte Rupestre de Chongoni	Malawi
2006	Sitios de Arte rupestre Kondoa	Tanzania
2007	Paisaje Cultural de Arte Rupestre Gobustan	Azerbaijan
2007	Ecosistema y Paisaje Cultural de Lopé-Okanda	Gabon
2007	Twyfelfontein o /Ui-/aes	Namibia
2008	Al Hijr Archaeological Site (Madâin Sâlih)	Arabia Saudi
2008	Arte Paleolítico do Norte da España (extensión de la Cueva de Altamira)	España

Tabla 1 - Sitios arqueológicos con arte rupestre en la Lista del Patrimonio Mundial de la UNESCO.



Serra da Capivara, Brasil.



Tibesti, El Chad.

©Fotosearch



Tadrart Acacus, Libia.

©Luca Galuzzi



Kakadu, Australia.

©adeism.blogspot.com



Tassili n'Ajjer, Argeria.

©www.freerepublic.com



Matobo, Zimbabwe.

©Fotosearch



Bhimbetka, India.

©bdabhopal.nic.in



Segó Canyon, Utah, USA.

©imagesofanthropology.com



Bohuslan, Noruega.

©UNESCO



Helan Shan, China.

©powerhouse museum.com

Figura 1 - Ejemplos del arte rupestre en el mundo.

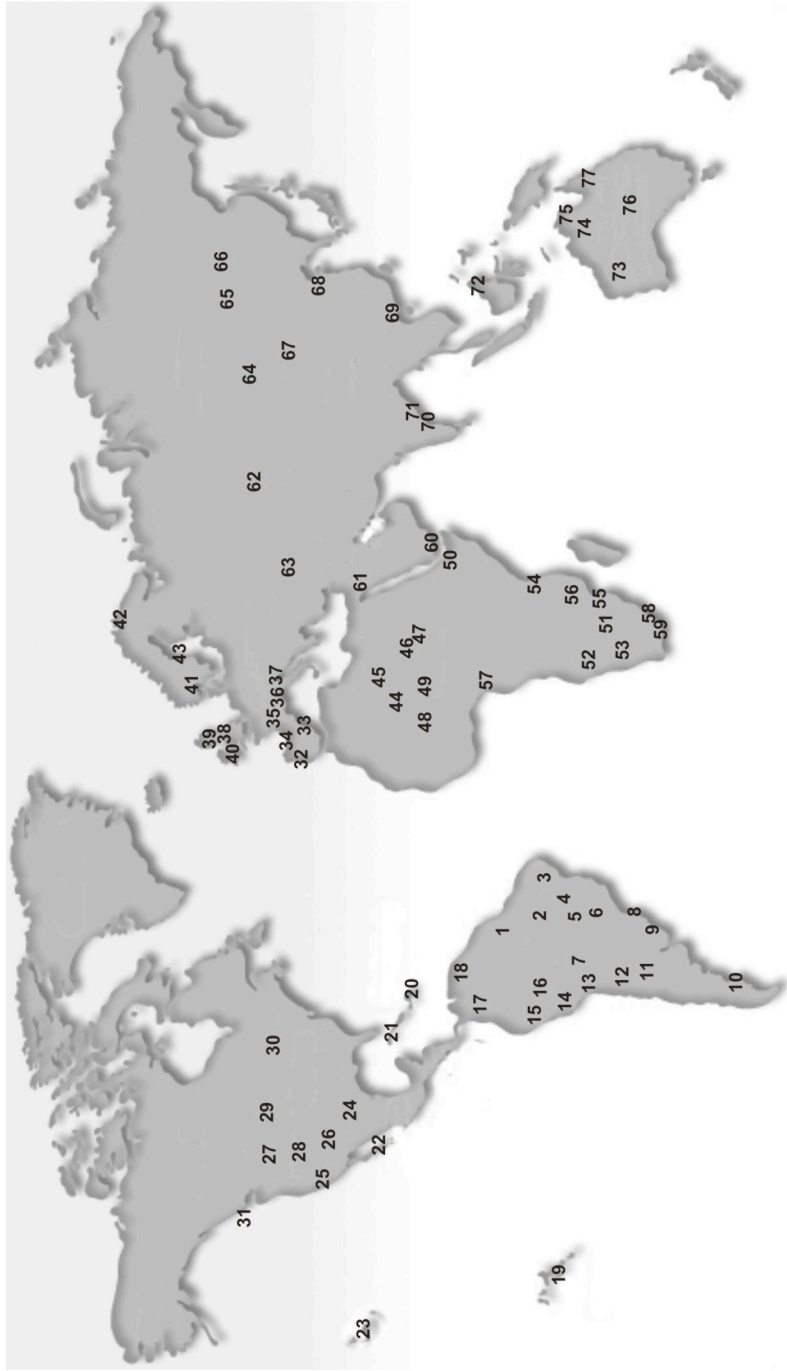


Figura 2 - Localización de algunos sitios con arte rupestre en el mundo.

- | | |
|---|--|
| 1 Región de Monte Alegre, Pará, Brasil | 40 Valle del Boyne, Irlanda* |
| 2 Serra da Capivara, Piauí, Brasil* | 41 Bohuslan, Noruega |
| 3 Pedra do Ingá, Paraíba, Brasil | 42 Pinturas Rupestres de Alta, Noruega* |
| 4 Central y Chapada Diamantina, Brasil | 43 Grabados Rupestres de Tanum, Suecia* |
| 5 Vale do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil | 44 Tassili n'Ajjer, Argelia* |
| 6 Serra do Cipó y Lagoa Santa, MG, Brasil | 45 Sitio Rupestre de Tadrart Acacus, Libia* |
| 7 Serranópolis, Goiás, Brasil | 46 Tibesti, Chad |
| 8 Campeche, Santa Catarina, Brasil | 47 Ennedi, Chad |
| 9 São Pedro do Sul, RGS, Brasil | 48 Adrar of Iforas, Mali |
| 10 Cueva de las Manos, Argentina* | 49 Massif d'Aïr, Niger |
| 11 Cuevas de Guachipas, Argentina | 50 Tiya, Ethiopia* |
| 12 Región del Atacama, Chile | 51 Tsodilo, Botswana* |
| 13 Fuerte de Samaipata, Bolivia* | 52 Twyfelfontein, Namibia* |
| 14 Parque Nacional del Río Abiseo, Perú* | 53 Sitio Apolo 11, Namibia |
| 15 Geoglifos de Nazca y Jumana, Perú* | 54 Sitios de Arte Rupestre Kondoa, Tanzania* |
| 16 Parque Nacional de Manú, Perú* | 55 Colinas de Matobo, Zimbabwe* |
| 17 Región de Cundinamarca, Colombia | 56 Chongoni, Malawi* |
| 18 Canyon del Sol, Barinas, Venezuela | 57 Lopé-Okanda, Gabón* |
| 19 Rapa Nui National Park, Chile* | 58 uKhahlamba/Drakensberg, Sudáfrica* |
| 20 Borbón, Republica Dominicana | 59 Cedarberg, Sudáfrica |
| 21 Valle de Viñales, Cuba* | 60 Yemen |
| 22 Pinturas S. San Francisco, México* | 61 Har Karkom's Plateau, Sinai, Egipto |
| 23 Arte Rupestre de Hawai, USA | 62 Arqueológica de Tamgaly, Kazakhstan* |
| 24 Pecos River, New Mexico, USA | 63 Arte Rupestre Gobustan, Azerbaijan* |
| 25 Coso Range, California, USA | 64 Valleys of Tom and Ienissei, Rusia |
| 26 Canyon de Chelly, Arizona, USA | 65 Valley of Angara, Russia |
| 27 Sego Canyon, Utah, USA | 66 Valle of the Lena, Russia |
| 28 Gate Cliff, Nevada, USA | 67 Altai Mountains, Russia |
| 29 Dinwoody, Wyoming, USA | 68 Helan Shan, China |
| 30 Jeffers Petroglyphs, Minnesota, USA | 69 Huashan, China |
| 31 Vancouver Island, Canada | 70 Abrigos Rupestres de Bhimbetka, India* |
| 32 Sitios del Valle del Côa, Portugal* | 71 Kumaon Hills, India |
| 33 Arco Mediterráneo, España* | 72 Borneo |
| 34 Cuevas de Altamira, España* | 73 Pilbara, Australia |
| 35 Grutas de Dordoña, Francia* | 74 Kimberley Coast, Australia |
| 36 Gruta Chauvet, Francia | 75 Parque Nacional Kakadu, Australia* |
| 37 Arte Rupestre de Val Camónica, Italia* | 76 Parque Nacional de Ulurú, Australia* |
| 38 Stonehenge y Avebury, Reino Unido* | 77 Laura river, Australia |
| 39 Las Orcadas, Reino Unido* | |

Figura 2 - Los sitios marcados* constan de la Lista del Patrimonio de la Humanidad de la UNESCO.

La datación es una de las mayores dificultades en el estudio del arte rupestre. Puede distinguirse las dataciones relativas (establecimiento del orden en el cual las obras fueron realizadas) y las dataciones absolutas (que proponen una fecha mínima o máxima, o aún un momento preciso del pasado). En realidad, la mayor parte de las dataciones absolutas propuestas en todo el mundo no pasan de suposiciones (Prous, 1989).

El surgimiento del arte prehistórico, como un florecimiento simultáneo en varias partes del mundo, puede tener relación con los procesos de evolución y el aumento de la capacidad craneana, o sea, el aumento del volumen del cerebro que permitiría el desarrollo de los procesos de abstracción en el género homo⁴.

Las manifestaciones más antiguas conocidas en Europa son las representaciones paleolíticas en pinturas y grabados del sureste, en la región de la cornisa franco-cantábrica⁵ (Francia y España), que datan de 30.000-25.000 años BP⁶ (Figura 3).

El Arte del Arco Mediterráneo o Arte Levantino, en España, es posterior al arte franco-cantábrico y no tiene nada que ver con él, tanto en los motivos como en la ejecución y en los lugares donde se ubican. La datación de estas pinturas se basa en gran medida en lo que representan, pues la ganadería y la agricultura pertenecen al neolítico, es decir, que se estima aproximadamente su inicio entre 8.000 y 6.000 años a.C.⁷ y su fin en torno al 3.000 años a.C. (Ballester Casañ, 2003) (Figura 4).

⁴ Martin, G. *A arte rupestre pré-histórica*. In: <http://www.ab-arterupestre.org.br>

⁵ Dataciones de las cuevas de Chauver 32.000 años BP y Cosquer 27.000 BP, en Francia (Jacobs, 1998).

⁶ BP = Before Present (antes del presente).

⁷ a.C. = Antes de Cristo

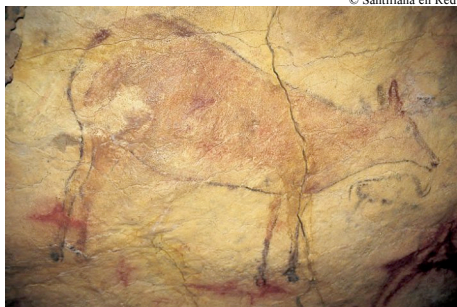


Figura 3 - Cueva de Altamira, Cantabria, España.

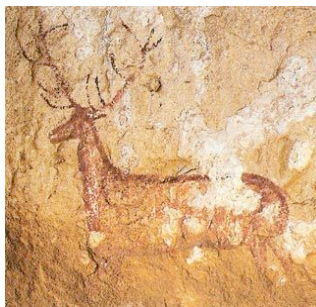


Figura 4 - Chimiachas, Sierra de Guara, Huesca, España.

En Namibia, África, imágenes de animales pintados y grabados en bloques de piedra fueron excavados y datados en 28.000 años atrás (Feder y Park, 1997) (Figura 5).



Figura 5 - Twyfelfontein, Namibia.

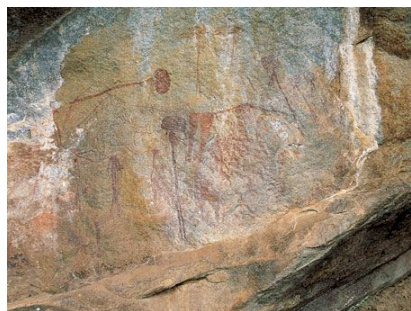


Figura 6 - Kondo, Tanzania.

El arte rupestre de Australia puede ser tan viejo como la ocupación del continente, alrededor de 60.000 años (Bednarik, 1998). En sitios de arte rupestre de Tanzania hay fechas anteriores a los 50.000 años (Karoma, 1996) (Figura 6).

Dataciones de radio carbono de sitios arqueológicos en la Sierra de San Francisco, en Baja California, México, sugieren que muchos florecieron entre 1.500 y 500 años atrás, pero existe evidencia de la presencia humana en el área antes de 9.000 años BP (Stanley Price, 1996) (Figura 7).

Datos recientes indican que el trabajo sistemático desarrollado en el territorio brasileño, hacen de Brasil uno de los países con mayor cantidad de sitios arqueológicos con arte rupestre⁸ (Dias, 2005). La mayoría de los sitios investigados en Brasil, se encuentra en abrigos o aleros rocosos y presentan pinturas rupestres relacionadas con estas primeras ocupaciones⁹ (Figura 8).



Figura 7 - Baja California, México.



Figura 8 - Lapa dos Desenhos
Parque Nacional Cavernas do Peruaçu,
Minas Gerais, Brasil.

Los estudios realizados en los sitios de Lapa Vermelha y de Santana do Riacho, ambos en Minas Gerais, Brasil, permitieron obtener elementos

⁸ Estudios hechos por los arqueólogos Niéde Guidon en Piauí, André Prous en Minas Gerais, Pedro Ignácio Schmitz en Goiás, Maria Beltrão en Bahia, entre otros.

⁹ Fechas del estado de Minas Gerais entre 12.300 y 10.000 años BP; desde 9.000 años BP en Goiás; entre 15.000 y 8.000 años BP en sitios de Piauí, a pesar de existieren algunas controversias y polémicas.

cronológicos para las propias figuras, pasándose de la probabilidad a la certeza. En efecto, en este yacimiento fueron encontradas pinturas bajo un sedimento arqueológico datado, siendo por lo tanto, anteriores al período comprendido entre 4.000 hasta 7.000 años BP; otras figuras fueron realizadas sobre pesados bloques pétreos, y se pudo verificar que su edad era posterior a 3.400 años BP, por estar en un estrato superior al de unas hogueras perfectamente datadas (Prous, 1992).

La inmensa mayoría de las pinturas rupestres prehistóricas fueron hechas en abrigos o aleros, cuevas de escasa profundidad, entradas de cuevas y afloramientos rocosos. Así sucede en el Arco Mediterráneo y en todo Brasil (Figura 9 y 10), donde las pinturas y grabados se encuentran en zonas con iluminación directa y, nunca, en la oscuridad, como en las cuevas de Altamira (España) y Lascaux (Francia).

Entendemos como aleros o abrigos rocosos (Figura 11) las paredes verticales que se inclinan hacia adelante, proporcionando un área protegida o parcialmente protegida del viento, de la lluvia y del sol. Pueden estar en el pie del peñasco o a diferentes alturas a lo largo de una pared. Los abrigos rocosos fueron utilizados, en todo el mundo, como morada o lugares de rituales y de expresiones artístico-culturales, desde los tiempos prehistóricos hasta los días presentes.

Los afloramientos rocosos (Figura 12) son parte de un macizo rocoso que emerge directamente del suelo a través de la erupción o eliminación de la capa de sedimento preexistente. En todo el mundo, encontramos pinturas y

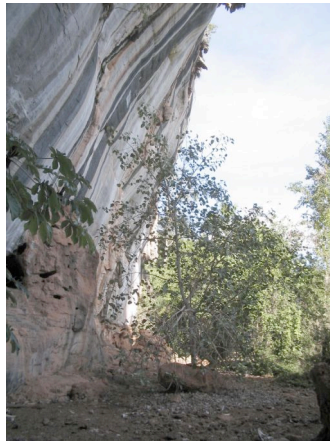
grabados hechos en estos bloques aislados, asociados o no a otros sitios arqueológicos.



Figura 9 - Cueva de escasa profundidad.
La Sarga, Alcoy, España.



Figura 10 - Abrigo do Veado
Parque Estadual do Rio Preto, Minas Gerais, Brasil.



Abrigo do Malhador
Parque N. Cavernas do Peruaçu, Brasil



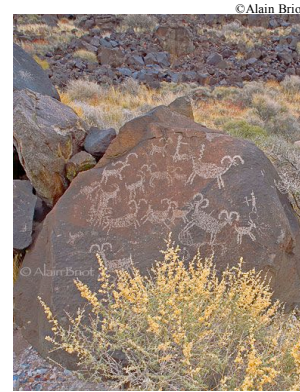
Cueva del Cavalls, Barranco de la Valltorta, España.

Figura 11 - Sitios arqueológicos en aleros o abrigos.

Los soportes rocosos escogidos por los hombres prehistóricos para dejar sus impresiones varían de acuerdo con las ofertas regionales. Así, podemos encontrar pinturas y grabados sobre roca caliza, arenisca, cuarcita, granito, basalto, etc.



Lapa do Tatu, Parque Estadual do Rio Preto, Minas Gerais, Brasil.



Corso Range, California, USA.

Figura 12 - Afloramientos rocosos.

Los motivos representados son variados: escenas, objetos (armas, redes, barcos, etc.), figuras zoomorfas (toros, bisontes, cabras, ciervos, tortugas, peces, aves, culebras, etc.), antropomorfas, fitomorfas y geométricas, signos todavía no descifrados (Figuras 13, 14, 15, 16, 17 y 18). La mayoría de las escenas y composiciones reseñadas se refieren a las actividades de sus autores: la caza, la agricultura, la guerra, la recolección, la danza, la ganadería. Es decir, escenas de la vida cotidiana de los pobladores del planeta de hace miles de años.



Baixão das Mulheres,
Parque Nacional da Serra da Capivara, Piauí, Brasil.

Figura 13 - Representación de escena.



Lapa dos Desenhos,
Parque Nacional Cavernas Peruaçu, MG, Brasil.

Figura 14 - Representación de barco y remo.



Abrigo do Janelão

Abrigo do Janelão

Lapa dos Desenhos

Lapa do Caboclo.

Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Figura 15 - Figuras zoomorfas.



Abrigo do Janelão,
P. N. Cavernas Peruaçu, MG, Brasil.

Lapa do Caboclo,
Parque N. Cavernas Peruaçu, MG, Brasil.

Lapa do Ballet,
APA Carste Lagoa Santa, Brasil.

Figura 16 - Figuras antropomorfas.



Lapa dos Desenhos,
Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Lapa de Rezar.

Figura 17 - Figuras fitomorfas.



Abrigo do Janelão, Brasil.

Lapa de Rezar, Brasil.

Lapa do Boquete, Brasil.

Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Figura 18 - Figuras geométricas.

El arte rupestre puede ser dividido en dos grandes categorías: las pinturas y los grabados. Las pinturas, también llamadas pictografías, son normalmente producidas por la aplicación de pigmentos sobre la roca, sea en forma de tinte (pasta o líquido), o como un dibujo, hecho con bloques de carbón o de pigmentos (Figura 19 y 20). Son encontradas figuras monocromáticas, dicromáticas (con contorno de un color y rellenos de otro) y hasta con más colores (Figura 21).



Lapa dos Desenhos.

Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil

Figura 19 - Figura hecha con tinte en pasta o líquido.



Abrigo do Janelão.

Figura 20 - Figuras hechas con pigmentos a seco.



Lapa do Caboclo, Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Lapa do Caboclo.

Abrigo do Janelão.

Figura 21 - Figuras dicromáticas y tricromáticas.

Los grabados, también llamados petroglifos, son las manifestaciones hechas a partir de la remoción de la superficie de la roca, utilizando un instrumento más duro que la propia roca, por medio de repicado, incisión o rascadura (Figura 22). En la mayoría de los grabados se ha utilizado este procedimiento como único medio de expresión, sin embargo también encontramos obras en las que el grabado forma parte de un proceso más complejo, en que esta técnica se suma al dibujo y a la pintura en una misma composición o figura, como es el caso de los Grandes Polícromos de Altamira (Figura 23).

Se puede encontrar pinturas y grabados de dimensiones diversas, variando de algunos centímetros hasta figuras con más de un metro de largo. Pueden estar en los techos, paredes o en el suelo rocoso. Hay incluso dudas de cómo fueron hechas algunas pinturas que se localizan en las partes altas de las paredes y en los techos.



Lapa dos Desenhos. Abrigo do Janelão.
Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Figura 22 - Figura hecha por repicado y por incisión.



©UNESCO

Figura 23 - Policromos de la cueva de Altamira, España.



Abrigo do Janelão, MG, Brasil.

Cueva de las Manos, Santa Cruz, Argentina.

Figura 24 - Pinturas en color verde.

En todo el mundo los colores encontrados son variaciones de tonos de rojo, de castaño, de amarillo, naranja, negros y blancos. Mas aisladamente, como en el caso del valle del río Peruaçu, Brasil¹⁰, y en el valle del río Pinturas, Argentina¹¹, pueden ser observadas pinturas en verde (Figuras 24).

Los colores que han llegado hasta nosotros son de naturaleza mineral, a base de óxidos e hidróxidos de hierro (hematitas, goetitas) para los rojos, amarillos, naranjas y castaños; a base de óxido de manganeso (magnetita, pirolusita) para negros y castaños muy oscuros; algunos negros fueron preparados con carbón probablemente de origen vegetal (obtenido mediante la quema de madera, semillas, etc.), de huesos o de hollín; los blancos fueron hechos con caolín, carbonato o sulfato cálcico.

Como todo el proceso era artesanal e intuitivo, creemos que los hombres prehistóricos utilizaban todo aquello que estaba al alcance de sus manos para grabar, dibujar o pintar.

Es probable que muchas pinturas puedan haber sido hechas con tintes vegetales (como por ejemplo el achiote¹² y el jenipapo¹³)¹⁴, pero estos colorantes desaparecen rápidamente y no han sido encontrados vestigios de su utilización¹⁵. La única excepción encontrada en la bibliografía consultada fue para las cuevas Niah, en Borneo, donde Pyatt *et al* (2005) identifican la

¹⁰ Identificada por David (2001) como una mezcla de negro y amarillo (carbón vegetal y goetita).

¹¹ Identificada por Wainwright (2002) como Tierra Verde (celadonita, glauconita).

¹² *Bixa orellana*, Familia Bixaceae.

¹³ *Genipa americana*, Familia Rubiaceae.

¹⁴ Estos colorantes han sido y son utilizados por los indígenas como pintura corporal y de objetos.

¹⁵ Tuve la oportunidad de hacer simulaciones con estos colorantes sobre placas de roca comprobando que el tiempo de duración del color es muy corto.

resina de una leguminosa nativa (*Pterocarpus indicus* Willd.) como componente de pinturas rojas de aproximadamente 2.000 años.

Los pigmentos que utilizó el hombre prehistórico son iguales en todas las partes del mundo, pero en todos los casos donde se produjeron tintes, había la necesidad de triturar los minerales y mezclarlos con algún tipo de sustancia aglutinante¹⁶.

En general las pinturas rupestres fueron producidas por la aplicación de pigmentos sobre la roca, sin ningún tipo de preparación previa, por medio de líneas, trazos, puntos, contornos, con rellenos, con el uso de las manos como molde o sello (Figuras 25).

Es probable que los pigmentos fueron usados de cuatro formas diferentes: “lápices”¹⁷, un bloque del mineral encontrado en la naturaleza o producido manualmente, utilizados a modo de pastel, tal y como se usa actualmente el “carboncillo”, friccionando directamente en seco en la pared; pigmentos en polvo o machacados¹⁸ y mezclados a una sustancia líquida, sopladados sobre la roca a través de un hueso o de una pieza de madera hueca¹⁹, como un

¹⁶ El aglutinante tiene unas funciones primordiales: cohesiona las partículas del color, los endurece y pega al soporte; protege a las partículas de la alteración atmosférica; proporciona una calidad visual al pigmento, una vez seco según el tipo de procedimiento. Los aglutinantes pueden ser sustancias orgánicas o inorgánicas (como la cal de la pintura al fresco, el silicato y fundentes de los esmaltes sobre cerámica o metal). Es un medio continuo, en contraposición al pigmento, que es discontinuo. Los aglutinantes pueden perder, con el tiempo y ciertas condiciones adversas, su propiedad de cohesionar los pigmentos, causando superficies pulverulentas o separándose las capas.

¹⁷ Hay noticias de una especie de “lapicero” (soporte para los tintes endurecidos) encontrado en excavaciones en Minas Gerais y en otras partes del mundo.

¹⁸ Es frecuente encontrar en excavaciones placas o morteros de piedra y otros materiales, manchados de pigmentos.

¹⁹ Las experimentaciones llevan a pensar que los pigmentos pudiesen estar secos y sopladados sobre la pared húmeda o mezclados con algún líquido.

pulverizador primitivo²⁰ (Figura 26); pigmentos aplicados directamente sobre la roca por medio de un pincel²¹ hecho con pelo de animal (Figura 27), pluma de ave, fibras vegetales²², ramas o tallos de árbol, o con los dedos²³ (Figura 28).

En algunas ocasiones, los trazos son lineales, finos o anchos, llegando incluso al relleno total de la figura; en otras, sólo se ha esbozado la figura dibujando los elementos imprescindibles y aprovechando los resaltes o rebajes de la roca, para completar la composición, lo que nos lleva a concluir que los autores hacían un estudio previo de la pared rocosa, en busca del mejor lugar donde ejecutar su pintura, dibujo o grabado (Bonilla Martos, 2006). Buenos ejemplos son encontrados en las cuevas de Altamira y Perch Merle, en Francia. (Figura 29).

Muchos investigadores del arte rupestre, y estudiosos de las sociedades primitivas, hacen suposiciones acerca de las posibilidades del uso de algún tipo de aglutinante en la preparación de los tintes utilizados en las pinturas prehistóricas, aunque los análisis no son totalmente conclusivos.

Algunos investigadores concluyeron que el uso del agua rica en carbonato cálcico podría asegurar una buena aglutinación a los pigmentos después del secado, contribuyendo también a su preservación (Wainwright, 1995; David,

²⁰ De acuerdo con Maringer (1955) en la Gruta de Lascaux, Francia, existen pinturas cuya capa de color es de tal modo impalpable, que forzosamente se ha de admitir la hipótesis de que el color fue soplado, en forma de polvo fino y mediante una caña, sobre la roca preparada previamente. Este proceso aparece también en la Cueva de las Manos, Argentina, donde se puede ver los pequeños puntos dejados por la pulverización.

²¹ Hay trazos muy finos que indican la utilización de algún tipo de instrumento a modo de pincel.

²² Es posible visualizar fibras y sus marcas en algunas pinturas de Minas Gerais.

²³ Es posible ver impresiones digitales en más de una pintura en Minas Gerais, Brasil.

2001; Moraes y Lage, 2002). Existe también la hipótesis de que el aglutinante haya desaparecido con el tiempo (Brunet *et al*, 1985). Algunos autores europeos señalan que la preparación de las pinturas se hacía con pigmentos minerales y sólo agua (Múzquiz para la cueva de Altamira, 1988; Couraud y Ballet para la cueva de Lascaux, 1979).



Abrigo do Janelão.

Lapa dos Bichos.

Abrigo do Malhador.

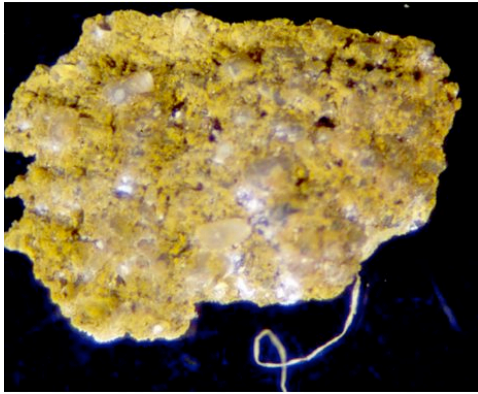
Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Figura 25 - Figuras hechas con trazos, puntos, con contornos y rellenos.



Cueva de las Manos, Argentina.

Figura 26 - Pigmentos soplados sobre la roca.



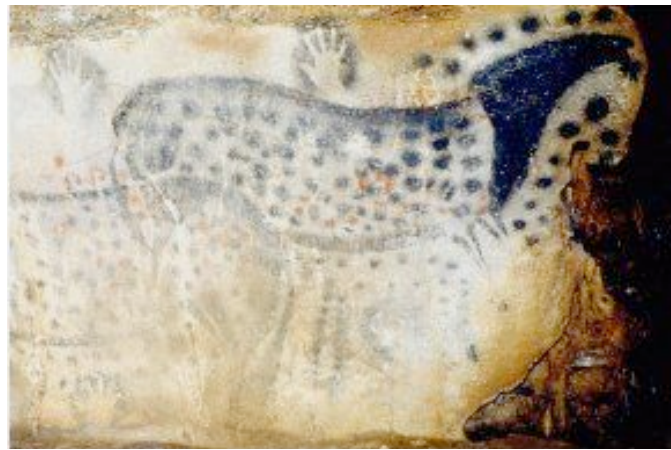
Abrigo do Janelão.
Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Figura 27 - Fragmento de
pintura con fibra.



Lapa dos Desenhos.

Figura 28 - Pintura hecha con los dedos.



Cueva de Perch Merle, Francia.

Figura 29 - Ejemplo de pintura hecha aprovechando los relieves de la roca.

Algunos autores mencionan la utilización de sustancias orgánicas. El abad Breuil y E. Cartailac describen, las pinturas del Salón Negro de la cueva de Niaux (Francia), en 1908, como una mezcla de carbón, oxido de manganeso y grasa²⁴. Según Obermaier (1919) las sustancias aglutinantes utilizadas eran

²⁴ Citado por Clottes *et al*, 1990.

grasas, suero sanguíneo y la clara de huevo, y más raramente los jugos vegetales y quizá la resina. Loy (1990) describe la posibilidad de utilización de sangre en pinturas de Australia. Villar García *et al* (1991) habla de la mezcla de los pigmentos con grasas animales, jugos vegetales, o resinas, formando una masa pastosa, aplicable a la superficie rocosa. Hernández Rodríguez (1996/97) considera importante realizar comparaciones con los materiales al alcance de los aborígenes como es el caso de las resinas. Beltrán (1998) habla de la disolución de los pigmentos en agua, jugos vegetales, sangre, miel líquida, resinas, grasas animales, huevo, etc. Edwards *et al* (1998), a través de análisis de Espectroscopía Raman, menciona la posibilidad del uso de materiales orgánicos como aglutinante, en el Seminole Canyon, en Texas, USA. Williamsom (2000) detecta hemoglobina en pigmentos amarillos de una cueva en África del Sur. Una serie de pinturas fueron caracterizadas en Cerdeña, Italia, por Rampazzi (2002, 2007) sugiriendo la utilización de huevo. Spades y Russ (2005) caracterizan, a través de GC-MS, lípidos en pinturas rupestres en la región de Pecos, Texas. Mori *et al* (2006) identifican aminoácidos en pinturas del Abrigo Lancusi, en Libia, que se semejan a los componentes del huevo. Martínez Celis *et al* (2004), en sus estudios en Colombia, señalan que la pintura rupestre se caracteriza por la utilización de sustancias minerales y animales o vegetales. Vázquez *et al* (2007) realizaron análisis de TXRF²⁵, FTIR y GC-MS en muestras de pinturas de Jujuy, Argentina, y concluyeron la posible utilización de aglutinantes de origen animal.

Sin embargo, otros muchos investigadores señalan la ausencia, en sus análisis, de sustancias que puedan haber sido usadas como aglutinantes de

²⁵ Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total.

las pinturas. Margival (1959) y Pepe *et al* (1991), comparten la misma idea a cerca del desconocimiento de la parte orgánica de las pinturas rupestres de Francia. Hernández Rodríguez (1996/97), en sus estudios con Cromatografía de Gases y otros análisis, establece la ausencia de aglutinantes (ni grasas animales ni aceites vegetales) en las pinturas rupestres halladas en diversos sitios de España. Edwards *et al* (1999) concluyen, a través de análisis de Espectroscopía Raman, la ausencia de materiales orgánicos o aglutinantes en muestras de sitios de la región de Big Bend, Texas, USA. Smith *et al* (1999), utiliza la Espectroscopía Raman para analizar las pinturas de las cuevas en el sudoeste de Francia, sin encontrar evidencias de materiales orgánicos. David (2001) no encontró ninguna sustancia orgánica que pueda haber sido utilizada como aglutinante en los análisis por Espectroscopía FTIR de muestras de pinturas de Minas Gerais, Brasil. Wainwright *et al* (2002), tampoco encuentra evidencias mediante análisis por Espectroscopía FTIR de que fueron usadas sustancias orgánicas en las pinturas rupestres de sitios de Argentina. Moraes y Lage (2002), dicen que las únicas sustancias orgánicas que se encuentran en las pinturas del nordeste de Brasil son las procedentes del pigmento negro, elaborado a partir de carbón vegetal o huesos quemados y triturados. Tras la realización de exhaustivos análisis en sitios arqueológicos australianos, no fueron encontradas evidencias de la presencia de sustancias orgánicas usadas como aglutinantes o fijadores en la preparación de pinturas rupestres de Australia (MacLeod, 2000). Resano *et al.* (2007) identifican por Espectroscopía Raman residuos de componentes orgánicos en muestras de pinturas de Huesca, España, pero resaltan que no pueden decir si estos residuos son del aglutinante o de impurezas incorporadas a las pinturas a lo largo de los años.

Muchas suposiciones se han hecho, aunque no totalmente comprobadas: sangre, jugos vegetales, resinas, grasas animales, huevo, cola de pez, orina, miel, agua, etc. Algunas veces estas hipótesis surgieron a partir de observaciones etnográficas sobre las pinturas prehistóricas y su preparación en las sociedades primitivas (Pepe *et al*, 1991; Baeta, 1998).

1.2 CONSERVACIÓN DEL ARTE RUPESTRE

Las obras de arte prehistóricas, como todas las obras de arte, pueden deteriorarse por lo que es necesaria su adecuada conservación para la cual se requiere la investigación de su composición, para comprender los procedimientos utilizados, los mecanismos de alteración y las correctas medidas a adoptar para remediar los daños. Mantener su buen estado exige que estas investigaciones sean hechas en colaboración con diferentes especialistas (Brunet, 1991).

El interés por el arte rupestre ha venido aumentando desde el siglo XX, transformándose en parte integrante del turismo en numerosos países. El incremento de la población mundial y, consecuentemente del turismo, puede tener un mayor impacto sobre los sitios arqueológicos durante las próximas décadas. Todos estos aspectos han hecho que en los últimos años, la atención dada a la conservación de los sitios de arte rupestre haya aumentado en todo el mundo.

Los sitios de arte rupestre forman parte de lugares naturales que el hombre ha visitado y utilizado para plasmar sus creaciones. Su preservación depende de los procesos naturales que afectan a tales lugares. Cada sitio tiene sus particularidades según su situación geográfica, climatológica y meteorológica, sus datos geológicos, ecológicos, arqueológicos e históricos, así como los agentes y procesos del deterioro.

Las pinturas rupestres hechas en abrigos rocosos y en las entradas de las cuevas, están casi indefensas frente a los elementos modeladores del relieve, como el sol, el viento, el agua o el hielo, y los procesos químicos originados

por ellos, que evidentemente les han afectado desde el mismo día de su realización hasta la actualidad. Sin embargo, todavía hoy podemos disfrutar de su contemplación, y aunque no conozcamos la totalidad de sus secretos, su magia sigue estando presente.

Muchos sitios arqueológicos en abrigos y cuevas, que se mantuvieron preservados durante millares de años, fueron perturbados a consecuencia de su hallazgo (Clottes, 1997).

Es evidente la necesidad de introducir en los parques y regiones con vestigios arqueológicos, programas para la conservación del arte rupestre, garantizando su preservación.

Probablemente, lo que hoy podemos observar en los abrigos o cuevas, es una parte pequeña de lo que fue creado por los hombres prehistóricos. Las catástrofes naturales, tales como los huracanes, los temblores de tierra o la simple exposición a la intemperie, son otras causas de destrucción de muchos de los sitios que albergan arte rupestre, en el transcurso de los años desde que fueron hechas.

La visita desordenada, sin una previa preparación del sitio, contribuye al agravamiento de la degradación: la presencia humana en el sedimento arqueológico provoca un aumento del número de partículas en suspensión en el aire, que se acumulan sobre las pinturas y grabados; el hábito de mojar las pinturas, para obtener mejor contraste visual, causa la aceleración de la formación de capas de carbonato de calcio sobre la superficie; la palpación de las representaciones rupestres puede provocar alteraciones físico-

químicas; la acción de vándalos dejando sus huellas o la deposición de basura en las cuevas y abrigos rocosos, las pintadas hechas con carbón, tiza, arcilla, tinta y las incisiones irreversibles, que alteran estéticamente los paneles, pueden también desencadenar procesos físico-químicos indeseados.

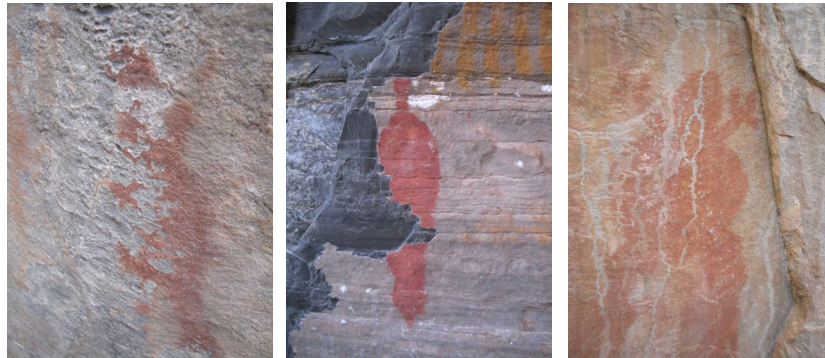
Las alteraciones observadas y mencionadas en la bibliografía, en los cinco continentes, pueden ser divididas en tres grandes categorías atendiendo a su origen: físico-químico, biológico y antropico. La Tabla 2 incluye las más importantes.

Muchas de estas alteraciones cambian según la región donde se encuentran y de acuerdo con su microclima. En muchos casos estos procesos siempre han existido, pero actualmente tienen lugar más rápidamente.

Degradaciones como descamaciones, lixiviaciones, exfoliaciones, pulverulencia de la capa pictórica y de la superficie de la roca (Figura 30) culminan en pérdidas de material irreparables. Las infiltraciones de agua y eflorescencias salinas, además de perturbar visualmente la apreciación de las obras, son fenómenos que empiezan en el interior de la roca y al alcanzar la capa pictórica, arrastran a los pigmentos (Figura 31). Por otro lado, la deposición de material particulado, polvo acumulado sobre las obras, además de impedir su visualización, puede aportar condiciones ideales para el crecimiento de plantas y microorganismos.

Alteraciones de origen físico-químico	Alteraciones de origen biológico	Alteraciones de origen antropico
Infiltraciones y coladas de agua	Presencia de film de microorganismos	Pintadas
Formación de concreciones	Cambios de color por el ataque de microorganismos	Robo y tentativas de robo
Fisuras y agrietamientos	Formación de compuestos dañosos	Manchas provocadas por materiales usados para protección
Desvanecimiento de las pinturas	Presencia de casas y nidos de insectos y otros animales	Descargas de plomo
Descamaciones de la capa superficial de la roca	Excrementos de animales	Abrasión de la capa pictórica
Descamación de la capa pictórica	Abrasión de la capa pictórica	Desgaste de la capa pictórica
Lixiviación de la capa pictórica	Caídas de bloques por la acción de raíces de plantas superiores	Refuerzo de las figuras
Exfoliación de la capa pictórica	Manchas	Tentativa de complementación de las figuras
Decoloración de la pintura	Desagregación de la capa pictórica	Tentativa de avivar los colores con diversos materiales
Desgastes de la capa pictórica		Técnicas de estudio y reproducción inadecuadas
Eflorescencias y depósitos de sales		Uso inadecuado del sitio
Manchas de humedad		Acciones conservativas desafortunadas
Desconchados		Suciedades
Inestabilidad del soporte		
Pulverulencia		
Suciedades		

Tabla 2 - Principales alteraciones de los paneles de arte rupestre.



Abrigo do Janelão. Lapa de Rezar. Abrigo do Janelão.
Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Figura 30 - Ejemplos de deterioraciones: descamaciones de la pintura y de la roca; y lixiviación.



Abrigo do Malhador. Abrigo do Janelão.
Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Figura 31 - Infiltraciones de agua y eflorescencias salinas.

Los depósitos de materiales orgánicos, tales como habitáculo y nidos de insectos, excrementos de animales, telarañas, pueden propiciar la producción de ácidos que atacan las capas pictóricas (Figuras 32).



Abrigo do Janelão.

Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, MG, Brasil



Abrigo do Veado.

Parque Estadual do Rio Preto, Minas Gerais, Brasil

Figura 32 - Habitáculos y nidos de insectos sobre las pinturas.

En muchos casos puede ser observada una capa transparente y delgada de concreción mineral que recubre las obras, a modo de barniz cubriente, que ofrece una especie de protección natural y al mismo tiempo impide una buena visualización. En algunos casos, cuando esta capa es más gruesa y no permite una buena visualización, son eliminadas, podemos citar ejemplos como la cueva de Arcy sur Cur en Francia, y otros muchos sitios en el Arco Mediterráneo (Figura 33) (Ballester Casañ, 2003). La remoción de estas capas de calcita permite incluso el hallazgo de nuevas figuras contribuyendo al enriquecimiento del estudio.



Grande Grotte d'Arcy sur Cur, Francia.



Cueva del Civil, Valltorta, España.

Figura 33 - Remoción de la capa de calcita sobre las pinturas.

Los filmes microbianos o biofilms, formados por algas, líquenes, hongos y bacterias, que crecen prácticamente en todas las rocas expuestas a condiciones atmosféricas variadas, también pueden modificar la composición química y mineralógica de la roca y, en consecuencia, de las pinturas, además de modificarlas visualmente (Figuras 34).

En muchos casos, la contaminación del aire propicia el crecimiento de los biofilms, y consecuentemente, el biodeterioro, como en el caso del amoníaco o materiales traídos por el viento y la lluvia en las áreas industriales y de agricultura intensiva (Resende, 1997).

Sin embargo, la causa de deterioro más grave está siempre asociada a la acción del hombre, directa o indirectamente. Como factores directos, los más frecuentes son las pintadas (Figuras 35), pero también hay registros de tentativas (con éxito o no) de arranques de partes de los paneles y la adición de sustancias (por estudiosos o no) para mejor visualizar las obras. Como factores indirectos podemos mencionar que los derrumbes de árboles, los cambios ambientales y las actividades mineras.

Está constatado que el flujo de visitantes y la expansión urbana e industrial en locales próximos a los sitios arqueológicos son factores de enorme aceleración de los procesos de degradación natural (causados por estar a la intemperie y la acción biológica) y antrópica (causadas directa e indirectamente por el hombre).



Abrigo do Tatu, Parque Estadual do Rio Preto, MG, Brasil. Lapa de Rezar, P. N. Cavernas do Peruaçu, MG, Brasil. Prado del Azogue, Jaén, España.

Figura 34 - Ataque microbiológico en las pinturas rupestres.



Gruta do Ballet, APA Carste de Lagoa Santa, Minas Gerais, Brasil.

Figura 35 - Pintadas sobre las pinturas rupestres.

La tarea del conservador de arte rupestre consiste en analizar estas condiciones y los procesos de degradación, además de proponer una metodología para su conservación. En general, las amenazas más grandes son causadas por agentes naturales y por las actividades del hombre.

En la década de 60, del siglo XX, después de los resultados desastrosos ocasionados por el turismo en la Gruta de Lascaux, en Francia, fue creado un programa interdisciplinario, involucrando 40 especialistas de diversas áreas y nacionalidades, con la participación de 25 laboratorios, para investigar los cambios en la atmósfera de la cueva y sus efectos en las pinturas (Sarradet, 1981).

La experiencia de la Gruta de Lascaux tuvo una gran difusión, y desde entonces, se han acometido innumerables investigaciones con objeto de identificar los materiales constituyentes y las degradaciones del arte rupestre, en la búsqueda de los medios ideales para su preservación, principalmente en el campo de la conservación preventiva y la adecuación de los sitios a la visita pública.

En España la investigación en el ámbito de la conservación del arte rupestre prehistórico está bastante avanzada. En el Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, de la UPV, ya fueron presentadas algunas tesis doctorales sobre el tema, y muchos sitios arqueológicos ya han sido sometidas a intervenciones de conservación (Ballester Casañ, 2003 y Doménech Galbis, 2005).

En Brasil podemos citar estudios e intervenciones realizados en el Parque Nacional da Serra da Capivara (Lage, 1996); en la región de Central, situada en el estado de Bahia (Braga, 1999) y en el Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, en el norte del estado de Minas Gerais (David, 2001), y la región de Lagoa Santa, Minas Gerais (David, 2002).

1.3 OBJETIVOS

Aunque el estudio sobre el arte rupestre tiene una historia relativamente larga, en el ámbito de la investigación son pocos los estudios que consideran el conjunto de sustancias orgánicas posiblemente utilizadas como aglutinantes, así como los trabajos que abordan el tema, considerando aspectos del comportamiento de materiales frente al envejecimiento.

En esta tesis partimos de la hipótesis de que, con la gran oferta de materiales existentes en los alrededores de los sitios arqueológicos, los hombres de la prehistoria tenían la posibilidad de utilizar algunas de estas sustancias en la confección de las pinturas rupestres. Estas sustancias podían ser extraídas de vegetales (resinas, aceites, etc.), y animales (sangre, grasas, huevo, etc.), de diversas especies y características.

Subrayamos que los productos utilizados no agotan las posibilidades en relación a los materiales posiblemente usados en la prehistoria como aglutinantes. En esta tesis se ha seleccionado una representación significativa de los materiales orgánicos que podrían haber formado parte de la paleta del pintor en la prehistoria.

Esta propuesta tiene como mayor justificación la salvaguarda de la memoria de la cultura material, a través de la preservación de las manifestaciones artísticas de nuestros antepasados, de la provisión del conocimiento necesario y de las condiciones mínimas a la actividad de conservación y restauración del arte rupestre prehistórico.

El presente trabajo tiene como objetivo principal el estudio del comportamiento de algunas sustancias orgánicas, posiblemente utilizadas por los hombres prehistóricos como aglutinante, en la confección de las pinturas rupestres, y de productos consolidantes aplicados para su conservación.

Este objetivo general se desglosa en los siguientes objetivos específicos:

1. Selección de un conjunto de materiales orgánicos susceptibles de haber sido utilizados como aglutinantes en épocas prehistóricas y elaboración de un conjunto de probetas en las que se ha recreado la composición de las pinturas rupestres.
2. Estudio del comportamiento físico-químico de estos materiales mediante ensayos de envejecimiento acelerado y reconocimiento de los cambios estructurales y morfológicos.
3. Evaluación de la eficiencia de tratamientos de consolidación de aplicación en la conservación de arte rupestre mediante ensayos de envejecimiento artificial practicados sobre las recreaciones de pinturas rupestres.

1.4 PLAN DE TRABAJO

Según Souza (1996), el análisis de los materiales constituyentes de una obra de arte es un trabajo de equipo, en el cual diversos especialistas contribuyen en la obtención de los resultados, algunas veces, obtenidos de forma aislada. La necesidad de interdisciplinaridad, está aceptada por la gran mayoría de especialistas en el campo de la conservación y restauración de bienes culturales.

El plan de trabajo empleado en la parte experimental de la tesis puede ser resumida en la Figura 36.

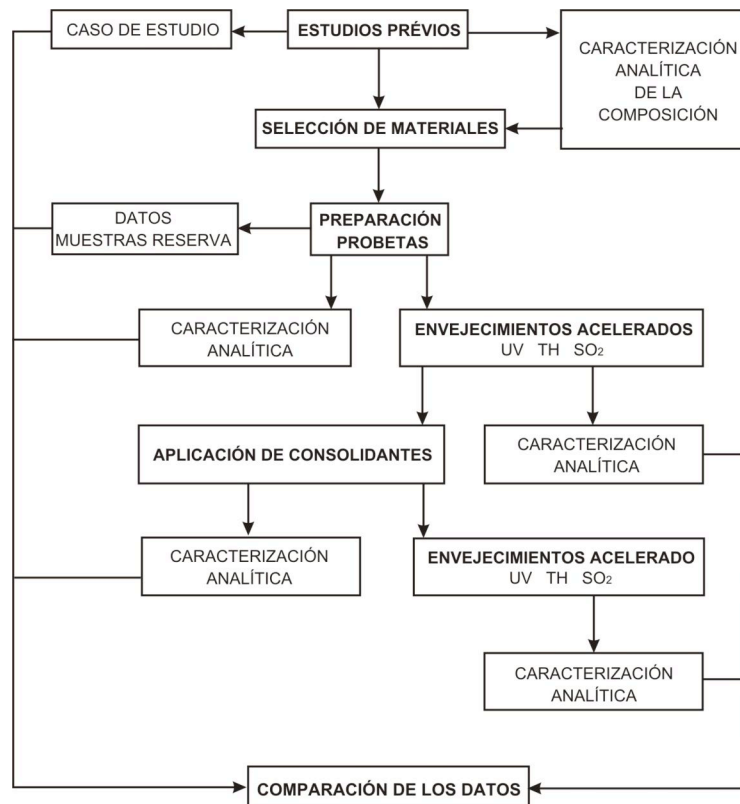


Figura 36 - Plan de trabajo seguido en esta tesis.



CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 RECREACIÓN DE PINTURAS RUPESTRES Y TRATAMIENTOS CONSOLIDANTES

Basándonos en la bibliografía, la observación directa de las pinturas rupestres y las pruebas previas de preparación y aplicación de tintes, han sido seleccionados una serie de materiales con los que se ha hecho una colección de probetas que recrean las pinturas rupestres.

El objetivo principal de las recreaciones fue la reconstrucción de las técnicas empleadas por los hombres prehistóricos, principalmente en lo que se refiere a los materiales de las pinturas encontradas en el Abrigo do Janelão, en Minas Gerais, Brasil, que son descritas en el capítulo 3 de esta tesis doctoral (Estudio de Caso).

Las recreaciones no agotan todas las posibilidades en relación a los materiales, sin embargo consideramos que los materiales elegidos son bastante representativos del universo de productos a disposición del hombre prehistórico.

2.1.1 Substrato Pétreo

La roca seleccionada para la confección de los cuerpos de prueba fue una roca caliza, conocida como Bateig Azul, procedente de Novelda, Alicante, España (Figura 37). La piedra Bateig se define, desde el punto de vista petrológico, como una roca carbonática del tipo calcarenita (Mas i Bárbera, 2006). Posee granulometría fina y porosa. Los granos son parcialmente de

calcita, presentando una cierta proporción de granos de cuarzo. El cemento suele ser predominantemente calcáreo (Tronchoni, 2003).

También se han realizado probetas con roca caliza brasileña que, por razones de transporte, tuvieron que prepararse en número reducido. Para la ejecución de las probetas fue utilizado material procedente del Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, en Minas Gerais, Brasil, que fue cortado en láminas. (Figura 38). La roca es un calcáreo calcítico, con oolitos, de textura fina, compacta y poco porosa, de coloración oscura. Presenta granos de carbonato cálcico pequeños y manchas dispersas, probablemente por la alteración de pirita²⁶.

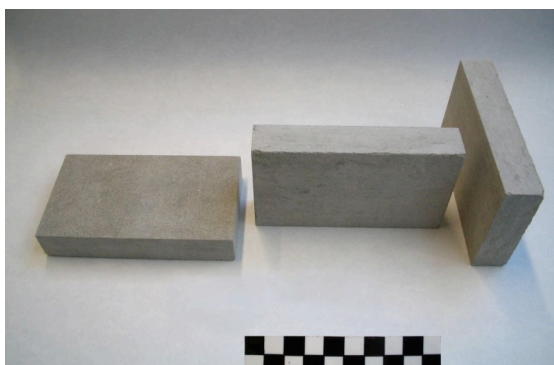


Figura 37 - Probetas de roca española.



Figura 38 - Probeta de roca brasileña.

2.1.2 Pigmentos

Basados en los análisis realizados anteriormente (David, 2001) y en la bibliografía existente los pigmentos seleccionados para la confección de los

²⁶ Descripción hecha por el Dr. César Mendonça Ferreira, profesor del Departamento de Geología de la Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

ensayos fueron: rojo óxido de hierro, ocre amarillo, negro carbón, negro óxido de manganeso y caolín, que son los colores más encontrados en las pinturas rupestres prehistóricas en todo el mundo. La elección de un único tipo de pigmento blanco²⁷ se debe al hecho que el caolín es el mineral que más se diferencia del substrato rocoso utilizado. La utilización de dos tipos de negro se debe al hecho de que el negro carbón es el único material orgánico encontrado en la ejecución de las pinturas hasta el momento, con una composición muy diferente al negro de manganeso y posibilita comparaciones interesantes.

Rojo óxido de hierro

Según Gettens y Stout (1966) el óxido férrico anhidro (Fe_2O_3), conocido como hematita, fue usado como material colorante desde los tiempos prehistóricos. Se obtiene de yacimientos naturales. Los extensos depósitos de óxido de hierro distribuidos por todo el mundo, varían considerablemente de matiz, dependiendo del grado de hidratación y agregación. Su color varía desde el rojo púrpura oscuro hasta el marrón. Es un compuesto muy estable, que no se ve afectado por la luz o por álcalis; solamente es soluble en ácidos altamente concentrados, y cuando se calienta, oscurece con pérdida de luminosidad. Posee gran poder colorante, es duro y compacto.

Para la ejecución de las probetas fue utilizado óxido de hierro procedente del Parque Estadual do Río Preto, en Minas Gerais, Brasil, que se presentaba en dos diferentes formas: en polvo y en bloque (Figura 39).

²⁷ Además del blanco de caolín fueron identificados, en pinturas rupestres de varias regiones, blancos hechos con carbonato o sulfato de calcio.



Figura 39 - Pigmento rojo óxido de hierro.



Figura 40 - Pigmento ocre amarillo.

Ocre amarillo

El óxido de hierro hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), el mineral goetita, se encuentra en el suelo y otros ambientes de bajas temperaturas. Es conocido desde los tiempos prehistóricos por su utilización como pigmento. Se presenta en color amarillo de varias tonalidades. Es frecuentemente encontrado en la cabecera de manantiales, en cuevas y en el fondo de las lagunas y pequeños ríos. Posee gran poder colorante, es opaco, y se presenta en partículas muy pequeñas, redondeadas e irregulares, que cuando se calientan viran a rojo (Gettens y Stout, 1966).

Para la ejecución de las probetas fue utilizado pigmento ocre amarillo recogido en el Parque Estadual do Rio Preto, en Minas Gerais, Brasil, presentándose en dos formas distintas, en polvo y en bloque (Figura 40).

Blanco caolín

El caolín es un Silicato de Aluminio Hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), también conocido como *China Clay* o caolinita. Se trata de una arcilla blanca, muy pura que se utiliza para la fabricación de porcelanas. Su nombre viene del chino *kao* = alta y *ling* = colina, que indicaba, en la provincia de Kiangsi, el lugar donde los chinos encontraron este tipo de arcilla al natural. Este mineral se localiza en vastas capas en muchas partes del mundo. Es semitransparente, finamente dividido, homogéneo e inerte químicamente. Cuando se calienta, como en la cocción de las piezas cerámicas, pierde agua y se torna mas duro. No es afectado por ácidos fuertes o álcalis (Gettens y Stout, 1966).

Para la ejecución de las probetas fue utilizado material en polvo, adquirido en la casa Productos de Conservación S. A., en Madrid. Para la confección del bloque (bastón) fue mezclado con agua destilada y puesto a secar (Figura 41).



Figura 41 - Pigmento blanco caolín.



Figura 42 - Pigmento negro manganoso.

Negro dióxido de manganeso

El dióxido de manganeso (MnO_2) se presenta en diferentes variedades minerales, más frecuentemente encontrada en la naturaleza es la pirolusita. Este pigmento se ha encontrado en muchas pinturas rupestres alrededor del mundo (Gettens y Stout, 1966). Es completamente opaco, integrado por partículas muy pequeñas e irregulares, sólo observables a grandes aumentos. En la variedad natural (pirolusita) hay gran cantidad de partículas de óxido de hierro rojo (Palet i Casas, 2002). Este mineral estaba fácilmente a disposición de los artistas prehistóricos, porque su presencia es frecuente en las alteraciones de las rocas y en el interior de las cuevas calcáreas (Clottes *et al*, 1990).

Para la ejecución de las probetas fue utilizado pigmento recolectado en la Amazonía brasileña, en bloque y una parte fue molida para conseguir el polvo (Figura 42).

Negro carbón vegetal

Pigmento obtenido mediante la combustión de la madera. El carbón vegetal es un producto sólido, con un alto contenido en carbono (del orden del 80%). Es un pigmento muy estable, no siendo afectado por la luz. Como pigmento tiene excelente poder cubriente en todas sus formas. Es luminoso y poroso, retiene la estructura fina de la madera de la cual fue hecho, por esta razón es muy característico en apariencia cuando se observa microscópicamente, presentando partículas pequeñas, opacas, alargadas y astilladas. El carbón vegetal es quizá el primer material de carbón utilizado por el hombre y su uso data probablemente desde el mismo momento en que se comienza a

utilizar el fuego. De hecho, existen pruebas de que en muchas pinturas rupestres se utilizaba para marcar el contorno de las figuras, además de usarse como pigmento de color negro (Gettens y Stout, 1966).

Para la ejecución de las probetas fue utilizado carbón de árbol nativo brasileño, recolectado en el valle del Río Jequitinhonha, en Minas Gerais, Brasil, en bloque (bastón) y una parte fue molida para conseguir el polvo (Figura 43).

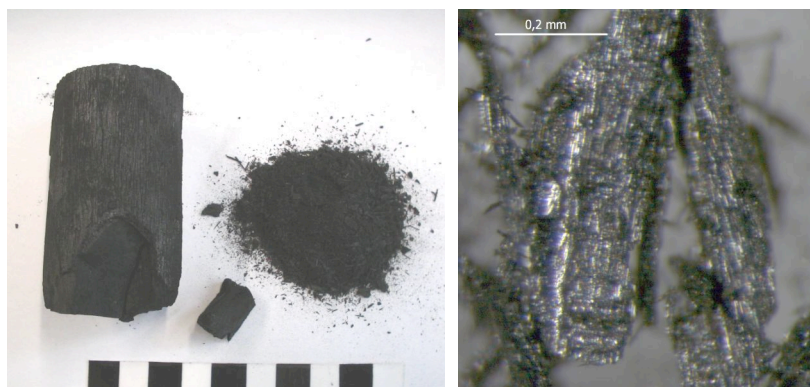


Figura 43 - Pigmento negro, carbón vegetal, a simple vista y a la lupa con 80 aumentos.

2.1.3 Aglutinantes

Para la confección de las probetas, fueron seleccionadas seis sustancias vegetales, (cuatro de ellas de Brasil): Resina de Jatobá, Bálsamo de Copaíba, Aceite de Pequi, Aceite de Babaçu, Resina de Pino y Goma Arábica; y cuatro sustancias de origen animal: Sangre, Orina, Manteca de Cerdo y Huevo. También fueron hechas simulaciones con agua y con los pigmentos aplicados a seco, que llamamos bastón. Todos estos materiales se encontraban fácilmente disponibles en la prehistoria y, por lo tanto, pudieron ser utilizados por los autores de las pinturas.

Resina de Jatobá

A pesar de no haber sido confirmada la utilización de resinas como aglutinantes en las pinturas, sabemos que algunos árboles y frutos eran conocidos, estaban a disposición de las poblaciones primitivas y que en muchos casos formaban parte de su alimentación. Los patrones de desgaste dentario de cráneos exhumados en sitios arqueológicos de Lagoa Santa y Santana do Riacho, en Minas Gerais, indican un consumo elevado de frutos del cerrado²⁸, que se confirma por la presencia de restos de pequi²⁹, jatobá³⁰ y licuri³¹ en los niveles datados entre 10.000 y 8.000 años BP (Dias, 2005).

Según Prous (1992), en el valle del río Peruaçu, Minas Gerais, Brasil, existe una gran preservación, variedad y cantidad de vestigios vegetales. Frutos de

²⁸ Tipo de bioma del centro de Brasil.

²⁹ *Caryocar brasiliense*

³⁰ *Hymenaea stigonocarpa*, *Hymenaea courbaril*

³¹ *Syagrus coronata*

palmeras (como el licuri, babaçu³², etc.) eran consumidos, bien como especies del cerrado o de la selva, como el chichá³³, cagaita³⁴, jatobá, umbu³⁵, cansansão³⁶, pequi, pitanga³⁷, goiaba³⁸, jabuticaba³⁹ y cajui⁴⁰. Los hombres prehistóricos adoptaban medicamentos como la resina de angico⁴¹, y aprovechaban la resina de jatobá, como adhesivo, para fortalecer la unión entre la piedra pulida y el mango de madera del hacha.

Después de los primeros años tras el contacto con las poblaciones indígenas, los europeos percibieron las calidades fitoterapéuticas del aceite de copaíba⁴² y de la resina de jatobá, que eran ampliamente utilizadas con fines medicinales, principalmente en enfermedades respiratorias.

Los viajeros naturalistas Spix y Martius (1817-1820), en su viaje a Brasil en el siglo XIX (1817-1820), presenciaron el comercio de Copaíba, ceras y resinas, desde el centro del país hasta el litoral, y describen la resina Anime, o resina de jatobá (*Hymenea courbaril* L.), mencionando que los Cayapós y otros grupos indígenas empleaban la resina como ornamento, usando trozos endurecidos, cuneiformes o fusiformes, introducidos en agujeros en la nariz o en el labio inferior. Hay referencias de estudios realizados en un ejemplar de este tipo de adorno labial, conocido como *tembetá*, encontrado en una excavación en el sur de São Paulo, Brasil, datado de 1.600 años BP, cuyos

³² *Orbignya phalerata*, *Attalea speciosa*

³³ *Sterculia* St.

³⁴ *Eugenia dysenterica*

³⁵ *Spondias tuberosa*

³⁶ *Cnidoscolus urens*

³⁷ *Eugenia uniflora*

³⁸ *Psidium guajava*

³⁹ *Myrciaria cauliflora*

⁴⁰ *Anacardium spruceanum*

⁴¹ *Anadenanthera colubrina*, *Anadenanthera macrocarpa*

⁴² *Copaifera landsdorffii*

resultados apuntan a una resina similar a la almáciga (resina de árboles de la especie *Pistacia*) (Faria *et al*, 2003).

Auguste de Saint-Hilaire (1975), otro viajero naturalista del siglo XIX, también habla de la resina de jatobá y su utilización en la medicina popular en Brasil. Pero no se hace mención al uso de estos productos en la preparación de tintes.

La resina de jatobá es una resina diterpénica, exudada de la corteza de las especies arbóreas del género *Hymenaea* y cristaliza en masas duras translúcidas, de tonalidad amarillenta. *Hymenaea* es un género de la familia Leguminosae-Caesalpinoideae, integrada por 14 especies, que están distribuidas desde el sur de México hasta el sur de Brasil. Son árboles grandes, llegan a tener 40 metros de altura, con troncos de hasta 1 metro de diámetro. El fruto es una legumbre, cuya pulpa central es comestible, muy nutritiva y contiene almidón. Los troncos tienen una madera densa utilizada en la fabricación de muebles, canoas y otras embarcaciones (Lorenzi, 2002) (Figura 44).

La resina es usada para fabricar barniz, especialmente de la especie *Hymenaea courbaril* Lineu, conocida como copal sudamericano, copal do Brasil y *Jutáísica*. La resina se puede recolectar de los árboles vivos, o del suelo cerca del lugar donde estaba un árbol caído. Los indígenas utilizan la resina como incienso, como adhesivo y en la medicina tradicional para tratar

la tos, el asma y otras molestias. El nombre jatobá proviene de la palabra “yataiwa”, que en lengua Tupí⁴³ significa “árbol de fruto duro”.



Figura 44 - Árbol y resina de jatobá.

Esta resina fue muy apreciada por los europeos desde la llegada de los portugueses a Brasil (inicios del siglo XVI) en usos artísticos, lo que lleva a considerar su posible utilización por las poblaciones prehistóricas. Mencionaremos, como ejemplo, su aplicación como barniz en algunas esculturas y pinturas del período barroco en Minas Gerais (Souza, 1998).

Actualmente, algunos ceramistas del estado de Amazonas, utilizando técnicas tradicionales de ejecución, usan la resina para tapar la parte interna de las piezas antes de la cocción con el objetivo de asegurar un adecuado color y resistencia. En el estado de Pará utilizan esta resina tras la cocción, dentro del proceso de elaboración de réplicas de piezas arqueológicas (Jácome, 2006).

⁴³ Lengua hablada por algunos grupos indígenas nativos de América del Sur.

Las lágrimas de resina utilizada en los experimentos, fueron recolectadas en el valle del Río Peruaçu, Minas Gerais, Brasil, y son de la especie *Hymenaea stigonocarpa* Mart. Para la elaboración de las probetas, fue necesaria la disolución de la resina, previamente pulverizada, en acetona (10g de resina en 100ml de acetona).

Bálsamo de Copaíba

El bálsamo de copaíba está constituido por compuestos diterpénicos. Es un líquido, translucido, de color amarillo pálido, obtenido por incisión en los troncos de diversas especies del árbol *Copaifera*. Al ser almacenado por períodos largos o al ser expuesto al aire, se oscurece y se vuelve menos fluido. *Copaifera* es un género de la familia Leguminosae-Caesalpinioideae, encontrado en América del Sur. Son árboles grandes que llegan a tener 30 metros de alto, tronco recto, copa globosa y amplia, y corteza rugosa. El bálsamo se puede recolectar de los árboles vivos, introduciendo un tubo en el tronco (Lorenzi, 2002) (Figura 45).

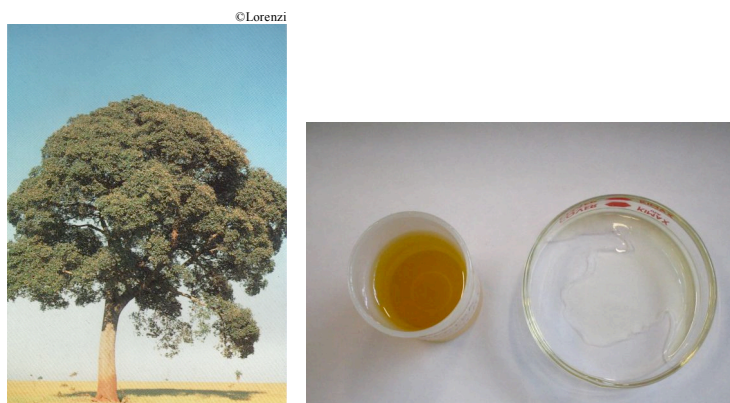


Figura 45 - Árbol y bálsamo de copaíba.

El árbol Copaíba, del Tupi *Kupa'iwa*, es fácilmente encontrado en la selva, porque su corteza emana un fuerte aroma. El bálsamo fue utilizado entre los indígenas, incluso por Incas y Mayas, antes de la llegada de los europeos a América, en el tratamiento de varias enfermedades y por sus propiedades nutritivas, lubricantes, regeneradoras y tónicas. La primera mención al bálsamo de copaíba tal vez haya sido hecha en una carta de Petrus Martius al Papa León X, publicada en 1534, en Estrasburgo, en la que se describe como una droga indígena⁴⁴.

Hay referencias a la utilización del bálsamo de copaíba en antiguos procedimientos de restauración de pinturas en Holanda (Van Der Werf *et al*, 2000). S. Schmitt (2000) describe un “tratamiento de regeneración” de pinturas, inventado en 1863 por Max von Pettenkofer, en Alemania, que utiliza el bálsamo para regenerar barnices y capas pictóricas, patentado en 1867.

Actualmente, además de ser utilizado en la medicina tradicional, es empleado por la industria cosmética como fijador en perfumes y jabones, y en la fabricación de lacas y barnices.

El bálsamo de copaíba utilizado en esta Tesis Doctoral procede de la Amazonía, Brasil, y es de la especie *Copaifera landsdorfii* Desf. Para la elaboración de las probetas el bálsamo fue mezclado con los pigmentos, sin ningún tipo de disolvente.

⁴⁴ <http://www.inova.unicamp.br/inventabrasil/copaiba.htm>

Aceite de Pequi

El aceite de pequi es un aceite amarillo, poco viscoso y transparente, extraído de los frutos del árbol *Caryocar brasiliense*, de la familia Caryocaraceae, nativo de las regiones norte, noreste y centro oeste de Brasil. El árbol posee entre 6 y 10 metros de alto, con tronco tortuoso de 30-40 centímetros de diámetro (Figura 46). Es muy utilizado en la alimentación humana y tiene gran importancia en la dieta de los animales silvestres. También es utilizado en la medicina casera y en perfumería. La madera es moderadamente pesada, blanda, resistente y duradera. Es utilizada en xilografía, construcción civil y naval (Lorenzi, 2002). Las raíces son tóxicas y cuando se machacan sirven para matar peces. De la corteza se extrae un tinte de color castaño, que es usado por artesanos para colorear algodón y lana (Salviano, 2002). La palabra pequi tiene su origen en el Tupi y significa "cáscara espinosa".



Figura 46 - Árbol, fruta y aceite de pequi.

El aceite de pequi utilizado en esta Tesis Doctoral procede de Montes Claros, en el norte del estado de Minas Gerais, Brasil, y es de la especie

Caryocar brasiliense Camb. Para la elaboración de las probetas, el aceite fue mezclado con los pigmentos, sin ningún tipo de disolvente.

Aceite de Babaçu

El aceite de babaçu es un aceite blanco, poco viscoso y transparente, extraído de los frutos de la palmera *Attalea speciosa* u *Orbygnia speciosa*, de la familia Arecaceae (Palmae), que es una de las más importantes representantes de las palmeras brasileñas. El tronco es simple, de hasta 20 metros de altura y 25-40 centímetros de diámetro. Con las hojas se fabrica esteras, canastos, cestos, sombreros, etc., siendo aún utilizadas en la cubierta de casas. Puede también servir en la fabricación de celulosa y papel. El aceite se obtiene de sus semillas y es muy utilizado en Brasil, para usos culinarios e industriales, en la fabricación de jabones y en productos de la cosmética (Lorenzi, 2002) (Figura 47).

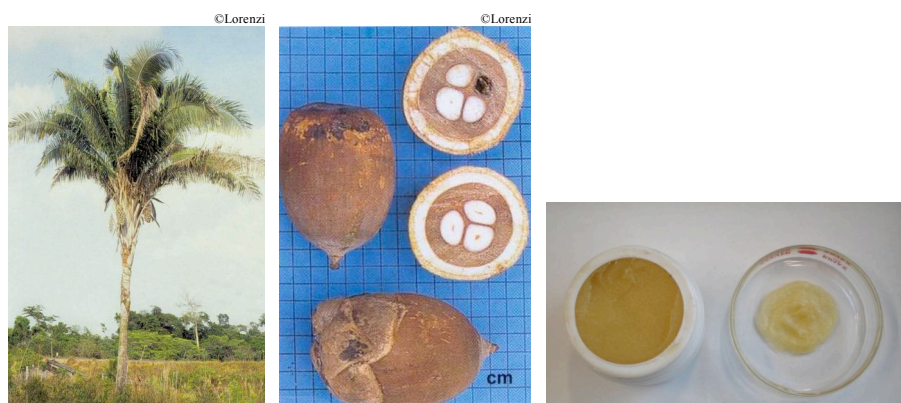


Figura 47 - Árbol, frutas, semillas y aceite de babaçu.

Es muy probable que en Brasil, incluso antes de la llegada de los europeos, ya existiesen palmerales de babaçu de relevante significado para las poblaciones indígenas locales. El nombre babaçu viene de la lengua Tupí “uauaçu”⁴⁵.

El aceite utilizado en esta Tesis Doctoral procede de la Amazonía, Brasil, y es de la especie *Orbygnia speciosa* Mart. Para la elaboración de las probetas el aceite fue mezclado con los pigmentos sin ningún tipo de disolvente.

Resina de Pino

La resina de pino es una resina diterpénica, obtenida por incisión en la corteza de diversas especies de Coníferas, que cristaliza y endurece en forma de lágrimas. Es una resina translúcida e de color amarillo. Las Coníferas son encontradas en las zonas templadas y frías del planeta. El *Pinus spp.*, de la familia de las Pinaceae, se encuentran solamente en el hemisferio norte y es la fuente más abundante de la resina en estas regiones templadas (Mills y White, 1994). Esta especie botánica se distribuye por los países ribereños del Mediterráneo occidental y también en la parte atlántica de Francia y Portugal, formando masas boscosas. Es un árbol que alcanza hasta 30 metros de altura, con corteza gruesa, oscura o negruzca, copa clara y un porte irregular⁴⁶ (Figura 48).

⁴⁵ <http://www.hostdime.com.br/dicionario/uauacu.html>

⁴⁶ <http://es.wikipedia.org/wiki/Pinus>



Figura 48 - Árbol, recolección y la resina de pino.

La resina de pino es una sustancia excelente para aromatizar y antiguamente se empleaba con fines medicinales en emplastos, linimentos, jarabes antisépticos y bálsamos. Actualmente se procesa para obtener brea, aguarrás y aceite; se utiliza en la fabricación de jabones, pinturas, esmaltes, barnices, insecticidas, desinfectantes, hules, etc⁴⁷.

En 2006, fue encontrado por un grupo de arqueólogos, en la República de Irlanda, un cuerpo humano de la Edad de Hierro que llevaba un peinado retocado con aceites vegetales y resina de pino⁴⁸.

En México hay registros sobre la recolección de resina de pino desde la época prehispánica, la cual era utilizada como adhesivo en objetos ceremoniales y como combustible en antorchas para iluminación (Arias Toledo y Chávez López 2006).

⁴⁷ http://www.consumer.es/web/es/salud/investigacion_medica/2007/03/14/160771.php

⁴⁸ <http://www.20minutos.es/Efe>

En el antiguo Egipto, la resina de pino era utilizada, juntamente con otros productos, en el ritual de la momificación, cuyos increíbles resultados son admirados hasta hoy⁴⁹.

El término castellano "pino" deriva del latín *pinus*, que viene del griego *pitus*, que a su vez proviene de una antiquísima palabra indoeuropea, de un pueblo neolítico que vivió alrededor del 4.000 al 2.000 a.C⁵⁰.

Las lágrimas de resina utilizada esta Tesis Doctoral fueron adquiridas en España, y son probablemente de la especie *Pinus pinaster* Aiton. Para la elaboración de las probetas fue necesaria la disolución de la resina, previamente pulverizada, en acetona (10g de resina en 100ml de acetona).

Goma Arábica

La goma arábica es una mezcla de polisacáridos, glicoproteínas y ácidos, que exudan naturalmente varias especies de Acacias, y cristaliza en la corteza en forma de lágrimas redondeadas, amarillas y brillantes. Acacia es un género de la familia Leguminosae, que crece en varias partes del planeta, principalmente en África, Asia y Australia, muy abundante en Arabia. La goma de la *Acacia senegal* es la más utilizada para propósitos artísticos. El árbol, llamada por los nativos *hashab*, crece principalmente en el Sudan y Senegal, con 2 o 3 metros de alto puede alcanzar hasta 15 metros de altura y es frecuente en zonas esteparias. La mayoría del material comercializado es originario del Sudan (Mills y White, 1994) (Figura 49).

⁴⁹ <http://www.comciencia.br/comciencia/?section=8&edicao=28&id=329>

⁵⁰ <http://www.libertaddigital.com/index.php?action=desaopi&cpn=24374>



Figura 49 - Árbol y lágrimas de goma arábica.

La goma arábica se ha utilizado desde hace al menos 4.500 años, en el valle del Nilo, para distintas aplicaciones, como la preparación de las vendas de las momias, la fabricación de cosméticos, y de tintas. Fue objeto de comercio durante toda la historia, desde los tiempos bíblicos hasta la actualidad⁵¹.

Hoy en día la mayor parte se utiliza en la industria alimentaria para fijar aromas, estabilizar espumas y emulsiones, modificar la consistencia de alimentos o clarificar vinos. También se utiliza en la fabricación de medicamentos y en la elaboración de tintes⁵².

La goma arábica utilizada en esta Tesis Doctoral fue adquirida en la Droguería Blesa (Valencia), y probablemente es de la especie *Acacia senegal*. Para la elaboración de las probetas fue necesaria la disolución de la goma, previamente pulverizada, en agua destilada (10g de resina en 100ml de agua).

⁵¹ <http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/azucares/arabiga.html>

⁵² http://es.wikipedia.org/wiki/Goma_ar%C3%A1biga

Manteca de Cerdo

Manteca es el nombre que se aplica a la grasa de los animales, sobre todo a la del cerdo⁵³. Químicamente las grasas son definidas como las mezclas de ésteres triglicéridos mezclados, es decir los ésteres del 1, 2, 3 - propanotriol con una gama de posibles ácidos grasos (Mills y White, 1994).

La manteca utilizada en esta Tesis Doctoral fue producida después de freír capas de tocino de cerdo, a fuego lento. Para la elaboración de las probetas fue utilizado el producto puro y en frío, mezclado a los pigmentos (Figura 50).



Figura 50 - Manteca de cerdo y pigmento rojo.

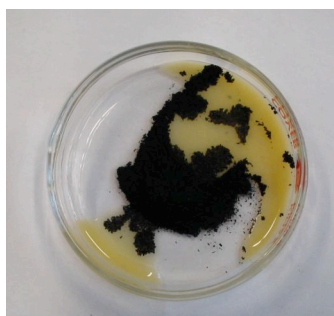


Figura 51 - Huevo y pigmento negro de manganeso.

Huevo

El huevo entero o la clara fueron y son muy usados como medio de pintura al temple. La clara es un aglutinante delicado, fácil de retirar, que mantiene la calidad individual de los pigmentos. El huevo entero, es una emulsión

⁵³ Gran Enciclopedia Planeta. Ed. Planeta S.A. Barcelona. 2005

oleosa en la cual las micro gotas grasas están emulsionadas en albúmina⁵⁴. La composición del huevo de gallina es básicamente: agua, proteínas, ácidos grasos, lípidos y carbohidratos (Mills y White, 1994).

Para la realización en esta Tesis Doctoral fue utilizado huevo entero de gallina, que se mezcló con los pigmentos (Figura 51).

Sangre

La sangre es un tipo de tejido conectivo especializado, con una matriz coloidal de consistencia líquida y constitución compleja. Presenta una fase sólida integrada por elementos formes, que comprende a los glóbulos blancos, los glóbulos rojos y las plaquetas; y una fase líquida, representada por el plasma sanguíneo⁵⁵. Es una sustancia compleja; su componente principal es al agua, pero contiene proteínas, sustancias inorgánicas (sodio, potasio, cloruro de calcio, carbonato y bicarbonato), azúcares, hormonas, enzimas, aminoácidos y productos de degradación, como la urea y la creatinina⁵⁶.

Para la realización de esta Tesis Doctoral fue utilizada la sangre de cerdo, sin separación del suero, mezclada con los pigmentos (Figura 52).

⁵⁴ <http://es.wikipedia.org/wiki/Huevo>

⁵⁵ <http://es.wikipedia.org/wiki/Sangre>

⁵⁶ Gran Enciclopedia Planeta. Ed. Planeta S.A. Barcelona. 2005



Figura 52 - Sangre y pigmento blanco.

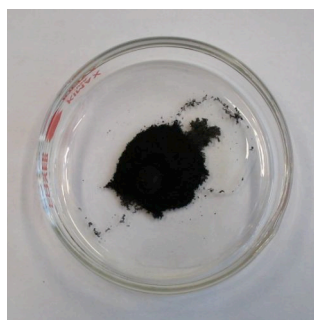


Figura 53 - Orina y pigmento negro carbón.

Orina

La orina es un líquido acuoso transparente y amarillento, de olor característico, excretado por los riñones y llevado al exterior del cuerpo por el aparato urinario. Básicamente consiste en una solución acuosa de urea, creatinina, ácidos (úrico, hipúrico, sulfúrico, fosfórico y oxálico), cloruro sódico, potasio, urobilina y otros pigmentos. Las propiedades físicas y la composición química son variables y están relacionadas con factores alimentarios, metabólicos y constitucionales⁵⁷.

Para la realización de esta Tesis Doctoral fue utilizada la orina humana, mezclada con los pigmentos (Figura 53).

Agua

El agua es una sustancia química formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno (H₂O). A temperatura y presión ordinarias, se encuentra en

⁵⁷ Gran Enciclopedia Planeta. Ed. Planeta S.A. Barcelona. 2005

estado líquido. Es transparente, incolora, inodora e insípida, muy difundida en la naturaleza e indispensable para la vida.⁵⁸

Para la realización de esta Tesis Doctoral fue utilizado agua desionizada mezclada con los pigmentos.

2.1.4 Consolidantes

Entendemos como consolidantes a los productos que, penetrando en las capas que componen la obra, devuelve la cohesión de sus partes, desempeña funciones de adhesión, unión de las capas separadas o descamadas, y de fijación, cohesionando las superficies pulverulentas de las películas pictóricas.

En general, la consolidación de las pinturas rupestres es hecha en casos extremos, cuando el peligro de pérdida de material es grande. Los materiales tradicionales como las colas naturales, resinas o ceras tienen el inconveniente de atraer a los microorganismos, cuyas esporas están presentes en el ambiente de los sitios arqueológicos. La mayoría de los materiales sintéticos, tampoco son indicados, ya que al penetrar en la piedra pueden alterar la porosidad y crear películas impermeables, cambiando las propiedades de las rocas al impedir el tránsito del vapor de agua. No obstante, algunos polímeros sintéticos, específicamente de tipo acrílico, han sido utilizados con éxito en la fijación de pinturas rupestres en España, demostrando buena reversibilidad y óptimo comportamiento al envejecer, sin

⁵⁸ Gran Enciclopedia Planeta. Ed. Planeta S.A. Barcelona. 2005

perder las características ópticas, y ofrecen aceptable resistencia al ataque de los microorganismos (Ballester Casañ, 2003).

Los tratamientos de adhesión y consolidación de materiales pétreos, también han sido realizados con productos inorgánicos, los cuales poseen gran compatibilidad con los soportes pétreos y excelentes propiedades en relación a su envejecimiento y a la conservación de la porosidad natural de la roca, favoreciendo el intercambio del agua con el ambiente (Ballester Casañ, 2003).

Los materiales seleccionados para realizar los ensayos han sido: Paraloid B72 (resina acrílica en disolución), Primal AC33 (resina acrílica en emulsión), Estel 1000 (Silicato de Etilo) y Agua de Cal (Hidróxido Cálcico). Estos productos son ampliamente empleados en la consolidación de pinturas murales con comprobada eficiencia.

Paraloid B72

Resina acrílica termoplástica (Röhm & Haas) (copolímero de Metacrilato de Etilo, 30%, y Acrilato de Metilo, 70%), de dureza mediana, con buena resistencia a la luz y al envejecimiento. Esta resina sintética ha sido utilizada en la conservación de obras de arte, desde hace más de 50 años, como adhesivo para la consolidación, como barniz y como aglutinante en la reintegración. Numerosos tests han demostrado que se puede considerar el Paraloid B72 como una de las resinas más estables para la conservación de obras de arte⁵⁹. En términos generales, ha demostrado tener buena

⁵⁹ <http://www.viso.es/bellas/restaura/paraloid.htm>

reversibilidad y estabilidad, manteniendo sus características ópticas con el envejecimiento.

Dangas *et al* (1993) describe la utilización del Paraloid B72 disuelto en tolueno para fijación de pinturas rupestres de la cueva de Niaux, en Francia, con buenos resultados. También en España fue utilizado con éxito en pinturas del Arco Mediterráneo (Ballester Casañ, 2005).

Para la realización de esta Tesis Doctoral la resina acrílica Paraloid B72, fue disuelta en tolueno al 3% y aplicada con pincel sobre las recreaciones de pinturas rupestres sometidas a envejecimiento acelerado.

Primal AC33

Emulsión acuosa de polímero acrílico (Röhm & Haas) a base de Metacrilato de Etilo (40%) y Acrilato de Etilo (60%). Ofrece excelente durabilidad, flexibilidad y resistencia al envejecimiento. Ha sido utilizada en la consolidación de materiales pétreos, tanto en interiores como en exteriores. Se presenta en forma de líquido blanco lechoso y de baja viscosidad⁶⁰.

Para la realización de esta Tesis Doctoral el Primal AC33, fue utilizado en concentración de 3% en agua destilada, y aplicado con pincel sobre las recreaciones de pinturas rupestres sometidas a envejecimiento acelerado.

Estel 1000

Es un producto organosilíceo compuesto por esteres etílicos del ácido silícico disueltos en aguarrás mineral, producido por CTS España. El silicato

⁶⁰ http://www.conservationresources.com/Main/uk_section_019/019_042.htm

de etilo es un producto consolidante indicado para la restauración de materiales pétreos de naturaleza silícica y carbonática. Posee características similares a las rocas, principalmente las piedras areniscas, que presentan sílice como uno de sus componentes. El producto tras ser aplicado en la piedra se transforma generando sílice amorfa, que constituye un aglomerante natural. Es muy resistente a la intemperie, no obtura la porosidad natural de la roca, mantiene la permeabilidad al paso del vapor de agua y posee buena penetración (Osca, 2004/05).

Para la realización de esta Tesis Doctoral el Estel 1000, fue utilizado sin diluir y aplicado con pincel.

Agua de Cal

Producto inorgánico consistente en una solución acuosa saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Hidróxido Cálculo). Actúa por carbonatación con el CO_2 atmosférico depositando el correspondiente carbonato de calcio en el interior de la piedra. Es adecuado para las piedras calizas. Posee la ventaja de ser análogo al material pétreo de tipo calizo, permite el paso del vapor de agua y permanece inalterable con el tiempo (Osca, 2004/05).

Para la realización de esta Tesis Doctoral fue utilizado el líquido resultante de la mezcla de cal viva (CaO) y agua, en proporción de 1,27 gramos de cal viva por litro de agua. Fueron hechas un total de 10 aplicaciones, en días sucesivos.

2.2 INSTRUMENTACIÓN

En el campo de la conservación de bienes culturales la analítica se aplica fundamentalmente para la identificación de los materiales y el estudio de su comportamiento. La identificación de los materiales resulta muy importante para conocer los compuestos constitutivos, las técnicas de ejecución y los tratamientos más adecuados a aplicar. Los estudios científicos son muy importantes en todo tratamiento de conservación y restauración del patrimonio cultural, artístico o arqueológico. La realización de análisis para la caracterización de los materiales constitutivos de las obras, y de los materiales utilizados en las intervenciones, así como su comportamiento frente a los procesos de degradación, debe contemplarse en cualquier proceso de conservación y restauración de bienes culturales.

Las técnicas instrumentales de análisis constituyen técnicas complejas que permiten un estudio en profundidad, con exactitud, precisión, tanto cualitativo como cuantitativo.

Los métodos de análisis seleccionados han sido: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Cromatografía de Gases, Espectroscopía de Masas (GC/MS), Análisis Microquímicos, Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X (SEM/EDX), Voltamperometría de Micropartículas (VMP), Espectrofotometría, Microscopía Óptica y observaciones organolépticas.

Análisis Microquímico

Es una técnica adicional para la identificación de materiales, sobre todo los pigmentos. Utiliza reactivos químicos específicos que producen reacciones

conocidas, como la disolución, la efervescencia, el cambio de color, la cristalización.

Los exámenes son hecho bajo el microscopio o lupa binocular y, normalmente, se utiliza una gota del reactivo.

En este estudio fue utilizado Ferrocianuro de Potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$) para la comprobación de la presencia de hierro en los pigmentos; ácido clorhídrico (HCl) para la comprobación del carbonato de calcio en la roca de las probetas y en las sales formadas después de los ensayos de envejecimiento; hidróxido de sodio (NaOH) para la comprobación de la presencia de Manganeseo.

Microscopía Óptica

La Microscopía Óptica es una de las herramientas más empleadas y útiles en el campo de la conservación y restauración de bienes culturales, permite observar aspectos referentes a la morfología de las superficies de los materiales y sus cambios.

En el presente estudio fue utilizada la Lupa Binocular marca Leica, modelo MZ APO, con aumentos de 8x hasta 80x, con sistema fotográfico digital acoplado e iluminación por fibra óptica bilateral. También fue utilizado el Microscopio Óptico de la marca Olympus BH-2, con aumentos de 50x hasta 1000x. Con estos equipos fueron hechas observaciones detalladas de los materiales y fotografías de las probetas antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado.

Espectrofotometría Visible o Colorimetría

La Colorimetría es la parte de la Óptica que se ocupa del estudio de las medidas los colores, entendiendo por medir un color, el especificarlo de manera precisa y sin ambigüedades, aportando informaciones necesarias para que un color sea interpretado de la misma forma. Este método de análisis es una importante herramienta en el campo de la conservación y restauración de bienes culturales (Martínez Bazán, 2004/05).

Las medidas de color se efectúan cuando un haz de luz incide sobre la superficie a medir; el aparato recoge la luz que es reflectada, y genera un espectro de longitudes de onda de la luz reflectada, de lo que puede deducir las coordenadas cromáticas CIELab⁶¹.

En este estudio fue utilizado el Espectrofotómetro Minolta CM-2600d, con condiciones de medidas del iluminante estándar CIE tipo D65 (luz del día, temperatura de color 6500°K) y el observador estándar 10°, utilizando área de medida de 8mm de diámetro.

Los datos espectrales y las coordenadas cromáticas fueron importados al software Microsoft Excel para su tratamiento y confección de los gráficos y espectros.

⁶¹ Factor de Luminancia L*: la luminancia es cuantificada en escala de 0 hasta 100, donde 0 = negro, 50 = gris y 100 = blanco. Las coordenadas a*b* definen el grado de rojo (a* positiva), verde (a* negativo), amarillo (b* positiva), y azul (b* negativa). El aumento en los valores absolutos (positivo o negativo) de la a* o de la b* indica una mayor pureza del color.

Para facilitar la toma de medidas y garantizar que fuesen hechas siempre en el mismo punto de las probetas, fue confeccionado un soporte en escayola, que permitió el apoyo del Espectrofotómetro y la protección de la capa de pintura, en algunos casos muy frágiles. Para solucionar los problemas de entrada de luz, fue utilizada cartulina negra (Figura 54).



Figura 54 - Soporte en escayola para las mediciones de color.

Las medidas de color fueron hechas en las probetas antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado y tras la consolidación.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía FTIR es un método de análisis que reconoce los compuestos químicos por el conjunto de longitudes de onda características absorbidas. Se emplea para identificar pigmentos, sustancias inertes, aglutinantes, etc. Todos los compuestos orgánicos y la mayoría de los inorgánicos poseen espectros infrarrojos característicos, por lo que su estudio es muy importante para conocer la estructura de los materiales.

El equipo utilizado fue el Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo VERTEX 70, operando con sistema de reflexión total

atenuada, y contando con un detector FR-DTGS con recubrimiento para la estabilización de la temperatura. Las condiciones operativas fueron: número de barridos acumulados de 32, y resolución de 4 cm^{-1} . Los datos fueron procesados con el software OPUS, versión 5.0.

En el presente estudio se han analizado mediante FTIR todos los materiales utilizados (roca, pigmentos, aglutinantes y consolidantes), antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado. Algunos materiales, como los aceites (pequi y babaçu), la manteca de cerdo y la orina, por sus características de secado muy lenta, fueron analizados mezclados al Bromuro de Potasio (KBr), técnica utilizada para sustancias líquidas.

Cromatografía de Gases/Espectroscopía de Masas (GC/MS)

Las técnicas cromatográficas son métodos de separación de los constituyentes de una mezcla basadas en la movilidad diferencial a través del sistema cromatográfico integrado por una fase móvil y una fase estacionaria. Estas técnicas tienen especial interés en la separación de productos orgánicos constituyentes de las obras de arte, arqueología y etnología, ya que pueden llevarse a cabo con cantidades de materia muy pequeñas (Gómez González, 1994).

La Espectroscopía de Masas es un instrumento importante para el análisis de identificación de los materiales orgánicos de obras de arte. Puede ser combinado con el pre-tratamiento de la muestra a altas temperaturas, (pirólisis, Py), que da como resultado la descomposición de las moléculas en fragmentos pequeños y volátiles. La combinación de pirólisis e GC/MS (Py-

GC/MS) ha sido aplicada a la identificación de aglutinantes y barnices, sintéticos y naturales (Doménech-Carbó, 2008).

El equipo utilizado en este estudio fue el Cromatógrafo de Gases Agilent 6890N acoplado a un Espectrómetro de Masas Agilent 5973N, equipado con sistema de Pirólisis. Para identificación de los compuestos fue utilizado *NIST-92 Mass Spectral Data*.

Fueron hechos análisis mediante Py-GC-MS en muestras de las probetas en portas de vidrio y en roca, antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado. En este estudio se han empleado tres diferentes métodos de análisis cromatográficos: GC/MS utilizando el reactivo MCF (cloroformato de metilo) (mediante una derivatización *off-line*); Py/GC/MS utilizando el reactivo TMAH (hidróxido de tetrametilamonio) (mediante derivatización *on-line* THM⁶²) y Py/GC/MS utilizando el reactivo HMDS (hexametildisilazano) (trimetilsililación *on-line*).

Voltamperometría de Micropartículas (VMP)

Se ha utilizado como técnica analítica de obras de arte debido a su elevada sensibilidad, y a la posibilidad de utilizar cantidades de muestra inferiores al microgramo. Las especiales características de la VMP han propiciado, en los últimos años, su uso para la identificación y cuantificación de pigmentos orgánicos e inorgánicos presentes en los bienes culturales (Doménech-Carbó *et al*, 2006).

⁶² Termal Hydrolysis Metilation

En el presente estudio fueron hechos análisis por VMP en muestras de una selección de probetas antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado.

Se ha utilizado un Analizador Voltamperométrico CH 1420 (Laboratorio de Química Analítica, Universidad de Valencia), bajo la supervisión del Dr. Antonio Doménech Carbó.

Las medidas electroquímicas se realizaron mediante transferencia por abrasión de micromuestras de las resinas sobre la superficie de electrodos de grafito pirolítico impregnado de parafina (*paraffin-impregnated graphite electrodes*, PIGEs) de diámetro 5 mm. Los electrodos fueron preparados como se describe en la literatura (Scholz y Meyer, 1998; Grygar *et al*, 2002). Las experiencias se llevaron a cabo en una celda convencional de 3 electrodos a 298 K bajo atmósfera de Ar tras desoxigenar las disoluciones electrolíticas mediante burbujeo de dicho gas durante 15 min. Como electrodo de referencia se utilizó el de AgCl (3M NaCl)/Ag, completando el circuito con un electrodo auxiliar de platino. Las muestras (1-10 µg) de los especímenes de resina se pulverizaron en un mortero de ágata, disponiéndose después como una capa fina sobre una placa de porcelana. Seguidamente, se transfirió una parte de la muestra sobre la superficie del electrodo de grafito presionando éste sobre la capa de muestra pulverizada. Los voltamperogramas (cíclicos y de onda cuadrada) se registraron utilizando un equipo CH I420 empleando tampón ácido acético (0.50 M)/ acetato de sodio (0.50 M), 0.10 M NaOH, 0.10 M H₂SO₄ y 5 x 10⁻⁴ M KMnO₄ + 0.10 M H₂SO₄, todos ellos disoluciones acuosas (calidad nanopure), como electrolitos soporte. Todos los reactivos fueron Panreac.

Microscopía Electrónica de Barrido/Microanálisis de Rayos X (SEM/EDX)

El examen mediante SEM/EDX proporciona información acerca de la morfología de la muestra con un alto grado de magnificación, además al estar acoplado a un detector de Rayos X por dispersión de energía, es posible establecer la composición elemental de los materiales.

Se ha utilizado el Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL, modelo JSM 6300 con sistema de microanálisis de Rayos X Link-Oxford-Isis, operando a 10-20 kV, corriente de haz de $2 \cdot 10^{-9}$ A y con una distancia de trabajo de 15mm. Las muestras analizadas fueron sombreadas con carbono y oro.

En el presente estudio fueron hechos análisis por SEM/EDX de los pigmentos puros, y de algunas muestras de las probetas antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado.

2.3 ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO

Los ensayos de envejecimiento acelerado son estudios experimentales que permiten conocer o estimar el comportamiento de los materiales con el paso del tiempo en condiciones de exposición a agentes atmosféricos, luz o en condiciones extremos de temperatura y humedad. Se basan en la acción intensa de ciertos factores de deterioro, intentando reproducir los efectos del envejecimiento natural. Entre los fenómenos más estudiados están la degradación por luz ultravioleta, la degradación térmica y por humedad relativa, la degradación en atmósfera saturada de SO_2 .

Los ensayos de envejecimiento acelerado tienen la finalidad de determinar de forma comparativa la mayor estabilidad de materiales o de formulaciones, sin embargo, para tener valores absolutos es preciso establecer una correlación con el envejecimiento natural en un determinado lugar geográfico y en un determinado período temporal.

Ensayos de Envejecimiento Acelerado por Irradiación Ultravioleta

Los ensayos de radiación están indicados para determinar el efecto de la radiación ultravioleta sobre distintos materiales, simulando los efectos nocivos de los rayos solares, con el objetivo de predecir la duración relativa de los materiales expuestos a la intemperie.

En esta investigación fue utilizada una Cámara QUV/Basic, con 8 lámparas UVB 313EL (radiance de 0.77W/m/nm), con equivalencia a lámparas fluorescentes de 40watt. La región espectral de las lámparas UVB (entre 280

y 315nm, con pico de emisión en 313nm)⁶³. La irradiación UVB es responsable de la mayoría de las degradaciones en los polímeros y son muy utilizadas para simular la degradación de la luz solar externa, con resultados rápidos. Según el fabricante el nivel de irradiación de estas lámparas es aproximadamente diez veces mayor que el del ambiente natural⁶⁴.

Las probetas de piedra estuvieron en la cámara un total de 756 horas, efectuando mediciones de 12h, 36h, 84h, 180h, 276h y 756h. Después de este período fue hecha la aplicación de los consolidantes y a continuación volvieron a introducirlas en la cámara durante otras 480h de exposición. En todo el ensayo la temperatura de la cámara fue de 45°C (Figura 55).

Ensayos de Envejecimiento Térmico y por Humedad

Los ensayos térmicos están indicados para determinar el efecto que las variaciones de Temperatura y Humedad Relativa ejerce en los distintos materiales, simulando los efectos nocivos de estos parámetros en materiales expuestos al ambiente exterior.

En esta investigación fue utilizada una Cámara Climática Dycometal DI-100 con rango de Temperatura entre 25°C y 150°C y rango de Humedad Relativa entre 15% y 98%, con gradientes de refrigeración y calentamiento de 1 y 2°C/minuto respectivamente.

⁶³ Norma aplicable: ASTM G 53-96 - Practice for Operating Light and Water Exposure Apparatus (Fluorescent UV- Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials.

⁶⁴ Patrick Brennan & C. Fedor. Sunlight, UV, & Accelerated. The technical Bulletin LU-0822. The Q-Panel Company. Presented at the Society of Plastics Engineers Automotive RETEC. Nov. 1987.

Las probetas fueron mantenidas en la cámara por un total de 1604 horas. Tras las 836h (primeros 32 días) fueron examinadas. Después de este período fue hecha la aplicación de los consolidantes y a continuación volvieron a introducirse en la cámara durante otras 720h (30 días) de exposición (Figura 56). En todo el ensayo las condiciones en la cámara fueron de 65°C de Temperatura y 30% de Humedad Relativa.

Ensayos de envejecimiento acelerado por Atmósfera Saturada con Dióxido de Azufre

Los ensayos de exposición a atmósferas conteniendo agentes contaminantes son útiles para valorar la durabilidad y resistencia de los materiales, mediante la simulación de procesos implicando contaminantes atmosféricos, que consiguen incrementar la velocidad de deterioro de los materiales con respecto a los procesos naturales.

En esta investigación fue utilizada una cámara de corrosión modelo VCK-300 de Dycometal, con condensación general de la humedad según variante SFW de las normas DIN 50.018, Ensayo Kesternich. El ensayo de corrosión Kesternich ha sido concebido para simular atmósferas industriales o urbanas mediante la formación de una atmósfera artificial, añadiendo al aire dióxido de azufre. Consiste en la ejecución de una serie de ciclos de 24 horas. La primera fase del ciclo comprende la introducción de las probetas en el interior de la cámara durante 8 horas, a la temperatura de 40°C, con aire en el cual se ha introducido 0,2-2 l/g de SO₂, y con humedad relativa de 100%. En la siguiente fase de 16 horas, las probetas quedan expuestas a la temperatura ambiente, con ventilación natural.



Figura 55 - Probetas en la cámara de envejecimiento por irradiación por luz UV.



Figura 56 - Probetas en la cámara de envejecimiento acelerado térmico y por humedad.

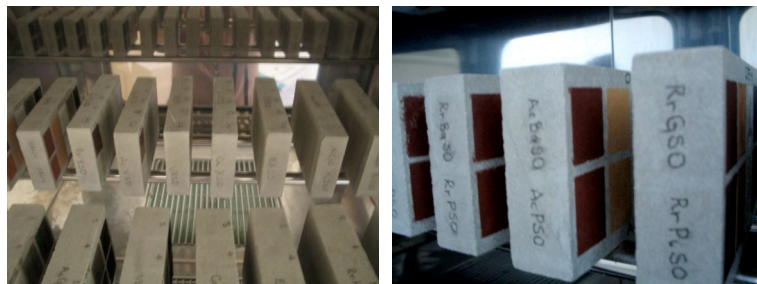


Figura 57 - Probetas en la cámara de envejecimiento acelerado por atmósfera saturada con dióxido de azufre - SO_2

Las probetas estuvieron en cámara por un total de 20 ciclos, siendo 168h de exposición al SO_2 y 320h de ventilación. Después de este período fue hecha la aplicación de los consolidantes y a continuación se aplicaron más 20 ciclos de exposición (Figura 57). En todo el ensayo la temperatura de la cámara fue de 40°C y la humedad relativa de 100%.

2.4 METODOLOGÍA

2.4.1 Estudios Previos

En estudios anteriores realizados en sitios arqueológicos con arte rupestre de Minas Gerais, Brasil, fueron hechas mediciones ambientales de temperatura y humedad del aire y de la superficie de la roca, mediciones de luminosidad sobre las paredes rocosas conteniendo arte rupestre y ensayos de absorción de agua por la roca. Fueron extraídas muestras de pigmentos y de los materiales provenientes de las degradaciones, tales como sales y microorganismos, que fueron identificados por Espectroscopía FTIR, ensayos Microquímicos, SEM/EDX, Difracción de Rayos X, Microscopía Óptica y por Análisis Microbiológicos.

También fueron hechas recreaciones de técnicas de pintura y dibujo aplicando pigmentos naturales de óxido de hierro (rojo y amarillo) sobre placas de roca, con la finalidad de detectar las técnicas de pintura. Fueron utilizadas en la aplicación ramas de árbol (machacadas o no), pluma de ave, el dedo y el bloque, pasados directamente sobre la superficie de la roca.

La revisión bibliográfica fue hecha consultando diversas bibliotecas (Univerddade Federal de Minas Gerais, Universidade de São Paulo, Universidad Politécnica de Valencia, Universidad de Valencia, ICCROM – Internacional Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property, entre otras), así como artículos disponibles en la Internet (Science Direct, IRUG - Infrared and Raman Users Group, Dialnet, The Getty Conservation Institute, Canadian Conservation Institute, entre otros).

2.4.2 Experimental

El desarrollo de la parte experimental de esta Tesis Doctoral ha comprendido diversas etapas, que se han llevado a cabo en diferentes centros de investigación, como se indica a continuación:

- Observaciones “in situ” fueron efectuadas tanto en sitios arqueológicos de Brasil como de España. Algunos sitios con arte rupestre del Arco Mediterráneo visitados: Abrigos del Vall d'Ebó (Alicante); Plá de Petracos (Castell de Castells); Cuevas del Barranco de la Valltorta, Abrigo de Albocàsser, Barranco del Puig (Castellón); Cueva de la Petxina (Xátiva); Abrigo del Rincón del Tío Escribano (Titaguas); Cueva de la Araña (Bicorp); Abrigos de la Sarga (Alcoy); Barranco del Infierno (Alicante); Cueva del Parpalló (Gandia); Abrigos y Cuevas del Cerro Felío (Alarcón); Val del Charco del Agua Amarga (Alcañiz); Abrigo de los Dos Caballos y Abrigo del Ciervo (Albarracín) Prado del Azogue (Jaén).
- Una gran mayoría de los materiales utilizados en las recreaciones fue recogida en parques brasileños (Parque Nacional Cavernas do Peruaçu y Parque Estadual do Rio Preto, ambos en Minas Gerais).
- La preparación de las probetas y los análisis mediante SEM/EDX, Espectroscopía FTIR, Microscopía Óptica, GC/MS y ensayos Microquímicos fueron realizados en el Laboratorio de Análisis Físico-Químico y Control Medioambiental de Obras de Arte del Instituto de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), bajo la supervisión de la Dra. M. Teresa Doménech Carbó.

- Los ensayos de envejecimiento acelerado fueron realizados en el Laboratorio de Materiales Pétreos del Instituto de Restauración del Patrimonio de la UPV, bajo la supervisión de la Dra. M. Teresa Doménech Carbó.
- Los análisis mediante Voltamperometría de Micropartículas fueron hechos en los laboratorios del Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia, bajo la supervisión del Dr. Antonio Doménech Carbó;
- Las mediciones de color fueron hechas en el Laboratorio de Óptica y Colorimetría del Instituto de Restauración del Patrimonio de la UPV, bajo la supervisión de la Dra. María Luisa Martínez Bazán.

El desarrollo de la parte experimental de la Tesis doctoral ha comportado las siguientes etapas:

1. Selección de Materiales

Selección de materiales, sustancias aglutinantes (vegetales e animales), pigmentos y roca, para la confección de las probetas. La preparación previa de simulaciones utilizando diversos tipos de métodos de aplicación de los tintes, posibilitó la elección del pincel y la aplicación de pigmentos puros al seco (para el cual damos el nombre de bastón).

2. Identificación de los materiales

Los materiales seleccionados fueron analizados antes de aplicarlos en las probetas, para obtener una identificación de componentes elementales y de su estructura molecular.

3. Preparación de las Probetas

Preparación de las recreaciones con pigmentos puros y aglutinantes sobre las placas de roca calcarenita.

4. Observaciones y documentación fotográfica

Durante los ensayos las probetas fueron examinadas a simple vista y con el uso Microscopio Óptico y Lupa Binocular. La superficie de la pintura fue fotografiada al natural y con aumentos de 8x hasta 80x.

5. Análisis Instrumental

Después de 2 meses tras su aplicación (tiempo del secado), fueron hechas mediciones colorimétricas, por Espectroscopía FTIR, Py-GC/MS y VMP, para obtención de los datos iniciales.

6. Ensayos de Envejecimiento Acelerado

Cámara de Irradiación de Luz Ultravioleta

Las probetas fueron mantenidas en la cámara por un total de 756 horas.

Cámara Térmica - Temperatura y Humedad Relativa

Las probetas fueron mantenidas en la cámara por 1604 horas.

Cámara de Atmósfera Saturada de Dióxido de Azufre

Las probetas fueron mantenidas en la cámara por un total de 20 ciclos, siendo 168 horas de exposición al SO₂.

7. Análisis Instrumental

Después de los ensayos de envejecimientos acelerados fueron hechas nuevas mediciones con la instrumentación analítica ya mencionada.

8. Observaciones

Tras los ensayos de envejecimiento acelerado fueron hechas observaciones a simple vista y con el Microscopio Óptico y Lupa Binocular. También fueron hechos tests simples de adherencia de la película pictórica a la roca con ayuda de un hisopo seco.

9. Aplicación de consolidantes

La aplicación de las sustancias consolidantes fue hecha con pincel. Después de la aplicación las probetas se mantuvieron en el laboratorio un tiempo de 30 días para garantizar el secado de los productos.

11. Envejecimientos Acelerado

Cámara de Irradiación de Luz Ultravioleta

Las probetas de piedra fueron mantenidas en la cámara por un total de 480 horas.

Cámara Térmica - Temperatura y Humedad Relativa

Las probetas de piedra fueron mantenidas en la cámara por 720 horas.

Cámara de Atmósfera Saturada de Dióxido de Azufre

Las probetas de piedra fueron mantenidas en la cámara por un período de más 20 días, 168 horas de exposición a la atmósfera contaminada.

12. Análisis Instrumental

Después de los ensayos de envejecimientos acelerados en las probetas consolidadas fueron hechas nuevas mediciones espectrofotométricas.

2.4.3 Preparación de las Probetas

Las probetas fueron hechas con bloques de piedra Bateig Azul, cortados en las siguientes dimensiones: 10cm x 6cm x 1,5cm.

Las probetas fueron marcadas con cinta adhesiva para delimitar los espacios a colorear en pequeños rectángulos de 2,2cm x 1,7cm. Cada probeta incluía 10 rectángulos, dispuestos en dos filas, cada una elaborada con un producto diferente mezclado con los cinco pigmentos o los productos puros. Antes de recibir los tintes la superficie de la probeta fue limpiada con acetona. Los tintes y productos puros fueron aplicados con pincel de cerdas artificiales (Figura 58 y 59).

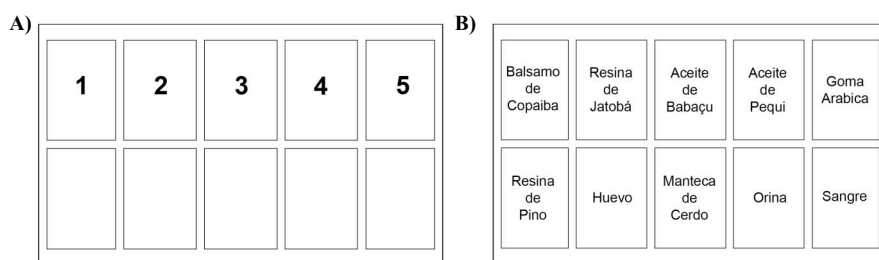


Figura 58 - Esquema de las probetas: **A)** distribución de los colores (1 - rojo óxido de hierro, 2-ocre amarillo, 3-caolín, 4-negro óxido de manganeso, 5-negro carbón) y **B)** aglutinantes puros.

La preparación de las pinturas se realizó combinando el pigmento y el aglutinante en una proporción constante, 1:1, o sea, una parte del pigmento y una parte del aglutinante líquido. Los pigmentos en bloque (bastón) fueron aplicados directamente sobre la roca, al seco, con una ligera presión sobre la superficie de la roca.



Figura 59 - Preparación de las probetas.

También se preparó una serie corta de probetas utilizando rocas brasileñas, donde fueron aplicados solamente el pigmento rojo con agua y en bastón al seco (Figura 60).



Figura 60 - Probeta hecha con roca brasileña.

Para caracterizar adecuadamente los aglutinantes se preparó una serie de probetas en las que los aglutinantes se aplicaron directamente sobre vidrio porta objetos. De este modo se eliminaba el efecto interferente del soporte pétreo.

La Tabla 3 resume los códigos utilizados para la identificación de las probetas preparadas y de los ensayos de envejecimiento practicados.

	Material	Sigla
	Piedra Brasileña	BR
	Pigmento + Agua	A
	Pigmento en Bastón (al seco)	B
Pinturas con Aglutinantes Vegetales	Pigmento + Bálsamo de Copaiba	C
	Pigmento + Resina de Jatobá	J
	Pigmento + Aceite de Babaçu	Ba
	Pigmento + Aceite de Pequi	P
	Pigmento + Goma Arábica	G
	Pigmento + Resina de Pino	Pi
Pinturas con Aglutinantes Animales	Pigmento + Huevo	H
	Pigmento + Manteca de Cerdo	M
	Pigmento + Sangre	Sa
	Pigmento + Orina	O
Consolidantes	Paroloid B72	Ac
	Primal Ac33	V
	Estel 1000	E
	Agua de Cal	Ca
Cámaras de Envejecimiento Acelerado	Cámara Térmica por y Humedad	TH
	Cámara de Irradiación con Luz Ultravioleta	UV
	Cámara de Atmósfera Saturada con Dióxido de Azufre	SO
Pigmentos	Rojo (Óxido de Hierro)	1
	Ocre Amarillo (Óxido de Hierro)	2
	Blanco (Caolín)	3
	Negro (Dióxido de Manganeso)	4
	Negro (Carbón Vegetal)	5
	Referencia	R
	Productos Puros	X
	Productos Puros en Vidrio porta Objetos	v

Tabla 3 - Siglas utilizadas en la marcación de las probetas.

Una probeta de cada tipo no fue sometida a procesos de envejecimiento acelerado y se mantuvo como referencia (R).

Dos meses después de la aplicación de los productos en las probetas (tiempo que fue considerado para que los tintes estuviesen totalmente secos), se iniciaron las mediciones analíticas y a continuación los ensayos de envejecimiento.



CAPÍTULO 3

ESTUDIO DE CASO

ESTUDIO DE CASO

Como caso de estudio fue seleccionado el Abrigo do Janelão, situado en la margen derecha del río Peruaçu, próximo a la entrada de la Gruta do Janelão, que es uno de los principales atractivos del Parque Nacional Cavernas do Peruaçu.

3.1 PARQUE NACIONAL CAVERNAS DO PERUAÇU

El río Peruaçu es uno afluente perenne de la margen izquierda del río São Francisco. Localizase en el norte del estado de Minas Gerais, a 620km de Belo Horizonte, la capital (Figura 61).



Figura 61 - Localización del Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

La gran cantidad de sitios arqueológicos con arte rupestre y las facilidades para diferenciar algunos de los sucesivos momentos de su ejecución, hacen del valle del río Peruaçu un local privilegiado para el estudio del arte rupestre, proporcionando importantes informaciones sobre los aspectos más variados de las culturas precoloniales en el norte del estado de Minas Gerais, Brasil (Prous y Baeta, 2001).

La región es considerada de gran importancia para la preservación, tanto por razones biológicas, por poseer un ambiente único, especies endémicas de fauna y flora, así como por la relevancia del patrimonio natural y cultural, representados por los sitios espeleológicos y arqueológicos, asociados al ambiente cárstico. Por otro lado, sufre grandes presiones antrópicas del turismo, explotación de madera, quemadas y ocupación rural desordenada (Fundação Biodiversitas, 1998).

Desde la década de 1970, el *Setor de Arqueologia* de la *Universidade Federal de Minas Gerais*, viene realizando estudios arqueológicos en el valle del Peruaçu, que evidenciaron la presencia del hombre en la región durante los últimos 12.000 años (Prous y Baeta, 2001).

El valle del río Peruaçu está insertado en el Cratón São Francisco, constituido por el embasamiento Pre-Cambriano, sobre el cual se depositaron secuencias supracrustales (terrígenas y químicas). Destacan las formaciones carbonatadas y arcillosas que afloran en el valle del río São Francisco, pertenecientes al Grupo Bambuí, del Proterozoico Superior. En el valle del Peruaçu, el Grupo Bambuí está representado por las formaciones Januária/Itacarambi (calcáreos y dolomitas) en la base, y

Nhandutiba (esquistos y filitas) en el topo (Piló, 1997). Estas formaciones calcáreas poseen textura fina, con alto contenido en carbonato cálcico y coloración oscura.

La región del valle del Peruaçu posee gran concentración de sitios espeleológicos y arqueológicos de gran importancia científica y cultural. Las entradas de las cuevas y los abrigos rocosos son marcados por la presencia de paneles de arte rupestre de gran diversidad y excepcional expresividad.

El Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, fue creado en 1999, con una extensión de 56.800 hectáreas, dentro de una área de protección (APA - *Área de Proteção Ambiental*) de 150.000 hectáreas, privilegiando la área de mayor ocurrencia de cuevas y sitios arqueológicos y englobando parte de la reserva indígena Xacriabá.

El Parque está situado en la transición de dos biomas - el *cerrado* y la *caatinga*. La vegetación predominante es la de la *caatinga* y las florestas estacionales deciduales (Fundação Biodiversitas, 1998).

El clima de la región es clasificado como tropical caliente caracterizado por dos períodos contrastantes de 6 meses cada uno: el período lluvioso de noviembre hasta abril, y el período seco de mayo hasta octubre.

3.2 ABRIGO DO JANELÃO

El Abrigo do Janelão está localizado en las coordenadas geográficas 15°06.84'S/44°14.56'W, entre las cotas altimétricas de 600 y 700 metros. Es un gran abrigo de roca caliza, con más de 70 metros de extensión y con cerca de 100 metros de altura. La pared de caliza está dispuesta en sentido norte/sur, con exposición hacia el leste. Posee inclinación negativa, de aproximadamente 12° hacia delante, el que proporciona protección eficaz contra la lluvia. El piso, en una franja que varía entre cuatro a seis metros, se mantiene seco todo el año. La pared está parcialmente protegida por vegetación exuberante con árboles de gran porte (Figura 62). El soporte rocoso es un calcáreo calcítico, de color clara, azulada con áreas amarilleadas. En algunos locales existe una pátina natural de coloración anaranjada.



Figura 62 - Localización y vista del Abrigo do Janelão.

Posee amplia variedad de manifestaciones rupestres, ejecutadas en alturas variadas, con figuras muy cerca del suelo, cerca de 20 centímetros, hasta seis metros de altura. Al largo de la pared es posible encontrar representaciones rupestres de diversos tipos, dimensiones y técnicas de ejecución. Figuras

aisladas, en grupos o escenas. Pinturas monocromas y bicromas, en varios tonos de rojo, amarillo, blanco y negro (Figuras 63 y 64). Están representadas figuras geométricas (trazos, puntos, etc.), antropomorfos, zoomorfos (peces, aves, cuadrúpedas, etc.) y algunos fitomorfos. También hay grabados hechos con incisiones y repicado.

El abrigo do Janelão es de extrema importancia para el parque y recibe el impacto directo de la visita, una vez que se encuentra justo en el sendero que conduce a la gruta.

3.3 ESTADO DE CONSERVACIÓN

El examen detallado del abrigo permitió la determinación de diferentes tipos de alteración, tanto de la roca como de la capa pictórica, que pueden ser de origen natural (físico-química y/o biológica) o antrópico. Las alteraciones encontradas fueron: descamación, lixiviación, exfoliación, desgaste y abrasión de las pinturas, descamación de la capa superficial de la roca, eflorescencias y depósitos salinos, manchas de humedad, presencia de capa de microorganismos, de “casas” y nidos de insectos y excrementos de animales, pintadas en forma de incisiones, y suciedades.



Figura 63 - Vista parcial de la pared pintada del Abrigo do Janelão.



Figura 64 - Detalles de pinturas del Abrigo do Janelão.

3.4 IDENTIFICACIÓN DE LOS MATERIALES

La identificación de los pigmentos (Tabla 4), constituyentes de las pinturas rupestres del Abrigo do Janelão fue hecha utilizando Espectroscopía FTIR (Tabla 5 y Figura 65), SEM/EDX y ensayos Microquímicos.

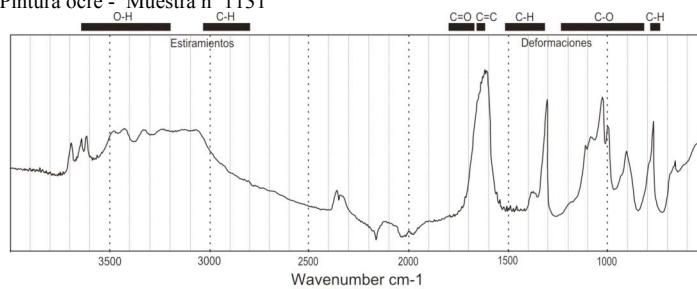
COLOR	MATERIAL	FÓRMULA	NOMBRE QUÍMICO
Rojo	Hematita	Fe ₂ O ₃	Óxido de Hierro
Ocre	Goetita	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	Óxido de Hierro Hidratado
Blanco	Calcita	CaCO ₃	Carbonato Cálcico
Blanco	Caolín	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O	Silicato de Aluminio Hidratado
Negro	Óxido de Manganeso	MnO ₂	Dióxido de Manganeso
Negro	Carbón Vegetal	C	Carbono Amorfo

Tabla 4 - Pigmentos identificados.

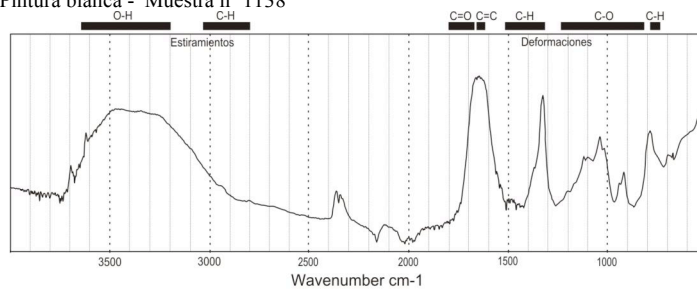
Muestras	Ocre N° 1131	Blanco N° 1138	Negro N° 1114	Rojo N° 1134	COMPUESTOS IDENTIFICADOS
Principales Bandas de Absorción IR (cm ⁻¹)	3698	3695			Caolín - Goetita
	3646				Caolín - Goetita
	3620	3618			Caolín - Goetita
	3484	3490	3500	3500	Caolín - Goetita
	3427		3427	3433	Caolín - Oxalato de Calcio - Goetita
	3340	3357	3325	3325	OH - Caolín- Goetita
	3250	3220	3250	3249	OH - Caolín- Goetita
		1670			Oxalato de Calcio
	1629	1630	1611	1631	Arcillas - Oxalato de Calcio
			1456		Carbonato de Calcio
	1375			1381	Arcillas
	1317	1323	1314	1316	Oxalato de Calcio
	1190	1200		1165	Carbonato de Calcio - Sílice
	1118	1102			Sílice - Caolín
	1093		1085	1084	Sílice - Caolín - Carbón
	1040	1036	1035		Arcillas - Carbón - Sílice - Caolín - Carbón
	1008	1010			Arcillas - Caolín
	913	914			Caolín - Carbón
			875		Carbón - Arcillas - Carbonato de Calcio - Hierro
781	783	780	781	Sílice - Oxalato de Calcio - Hierro	
668	668	667	668	Carbonato y Oxalato de Calcio	
519	523	518	515	Hierro	

Tabla 5 - Principales bandas de absorción IR presentes en algunas muestras extraídas de pinturas rupestres del Abrigo do Janelão.

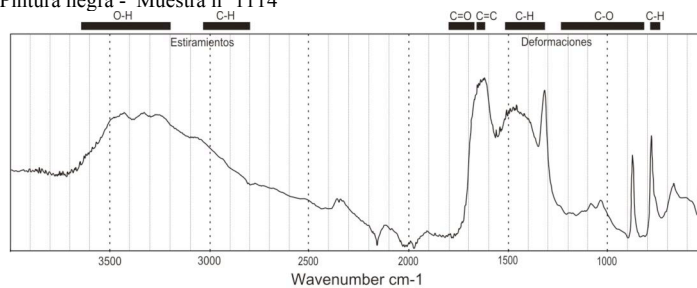
Pintura ocre - Muestra n° 1131



Pintura blanca - Muestra n° 1138



Pintura negra - Muestra n° 1114



Pintura roja - Muestra n° 1134

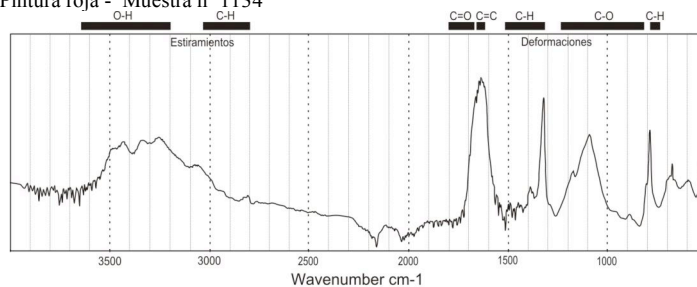


Figura 65 - Espectros de absorción IR de algunas muestras de pinturas del Abrigo do Janelão.

En los análisis realizados no fue posible detectar la presencia de sustancias que podrían haber sido usadas como aglutinante. Análisis realizados en muestras de agua del río Peruaçu demostraron que se trata de agua rica en Carbonato Cálcico (GBPE/FNMA, 1999), lo que sugiere el uso del agua como aglutinante de las pinturas. Pero en algunas pinturas fue observada una capa formada a partir del secado de emulsiones, lo que sugiere que puede haber tenido un aglutinante orgánico.

Con algunas muestras fueron preparadas estratigrafías (Figura 66) en los que, mediante el examen al microscopio estereoscópico, es posible distinguir una fina capa de microcristales sobre la pintura, que las confiere un aspecto blanquecino y que está formada por sales de calcio, incluso donde no hay alteraciones aparentes. En gran parte de las muestras se identifican oxalato de calcio dihidratado (whewelita), carbonato cálcico (calcita y aragonita) y sulfato cálcico dihidratado (gipsita). La presencia de oxalato cálcico sugiere una gran actividad biológica en la superficie de la roca.

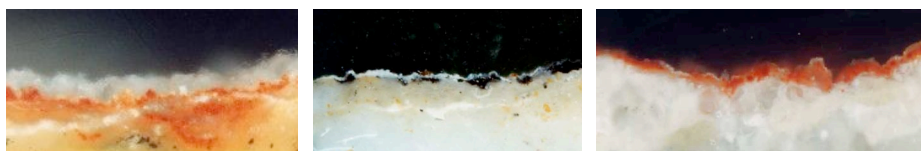


Figura 66 - Estratigrafías de pinturas rupestres donde se puede observar la capa microcristalina de tonalidad blanca sobre la capa de pigmento.

Los análisis de las muestras de la pátina existente sobre la pared rocosa (Figura 67), demostraron que está compuesta de óxido de hierro y carbonato cálcico, apareciendo también oxalato de calcio (CaC_2O_4), probablemente resultante de la actividad biológica. En las partículas de polvo recogidas

sobre las depresiones de la roca, fue identificada la presencia de óxido de hierro, sulfato cálcico, carbonato cálcico y oxalato cálcico (Tabla 6).

Pátina	Óxido de Hierro Carbonato de Calcio Oxalato de Calcio
Polvo	Óxido de Hierro Carbonato de Calcio Oxalato de Calcio Sulfato de Calcio
Sales	Oxalato de Calcio Dihidratado = Whewelita Carbonato de Calcio = Calcita y Aragonita Sulfato de Calcio Dihidratado = Gipsita

Tabla 6 - Materiales asociados con las degradaciones.

En los análisis del material proveniente de las degradaciones, así como en los análisis de los pigmentos y de la pátina, es constante la presencia de oxalato cálcico dihidratado y carbonato cálcico, que aparece en forma de calcita y, escasamente, aragonita. El sulfato cálcico (gipsita) aparece en el 40% de las muestras. El sulfato cálcico dihidratado es una de las sales más presentes en las eflorescencias sobre la roca calcárea y aparece cuando hay un elevado contenido en contaminantes atmosféricos (Amoroso y Fassina, 1983).

En una de las muestras de microorganismos fue identificado un líquen, de tipo costroso, con hifas entrelazadas en algas verdes, situadas en una capa más próxima de la superficie del talo, en elevaciones, identificado como *Aspicilia calcárea*⁶⁵, citada por J. Russ (Russ *et al*, 1999) (Figura 68). Este líquen puede ser el responsable de la producción de la costra de oxalato cálcico dihidratado (whewelita). La presencia de oxalato cálcico es

⁶⁵ Identificación hecha por la Dra. Nelsa Cardoso, del Departamento de Botánica de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

preocupante porque indica un proceso avanzado de degradación de la roca por la acción de los líquenes, que se alimentan, principalmente, del carbonato cálcico. También fueron identificados⁶⁶ hongos de los géneros *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium* y *Criptococcus* (Tabla 7), con la producción de material ácido. Estos géneros de hongos, entre otros, poseen actividad biocorrosiva intensa y pueden producir ácido, entre ellos el ácido oxálico (Warscheid *et al*, 1992).



Figura 67 - Pátina sobre la pared rocosa y eflorescencias salinas sobre las pinturas.

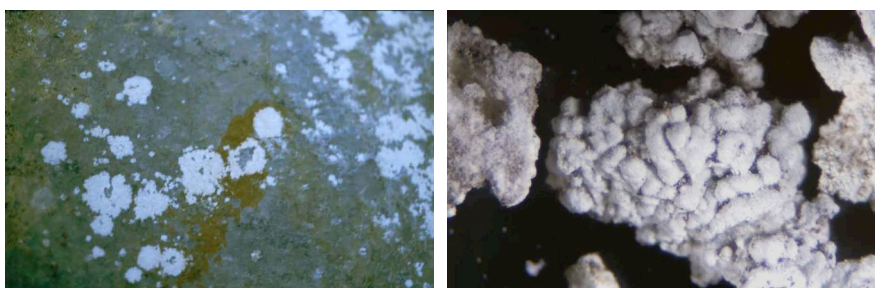


Figura 68 - Líquenes sobre pintura y al microscopio con 65 aumentos.

⁶⁶ Identificación hecha por la Dra. Maria Aparecida de Resende del Departamento de Microbiología de la Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

Hongos	<i>Aspergillus terreus</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus ochraceus</i> <i>Cladosporium sp</i> <i>Penicilium sp</i> <i>Criptococcus sp</i>
Liquen	<i>Aspicilia calcarea</i>

Tabla 7 - Microorganismos identificados.

3.5 MEDIDAS AMBIENTALES

Fueron hechas medidas ambientales de humedad relativa y de temperatura del sitio, de humedad y de temperatura de la superficie de la pared pintada, grabada y de la roca sin intervención prehistórica, con y sin deterioros. También fueron tomados datos de la intensidad de luz sobre la pared pintada.

En el Abrigo del Janelão, de manera general, los valores de temperatura de superficie son más altos que los de temperatura ambiental, confirmando la propiedad de esta roca de conservar el calor, que posee índices de inercia térmica elevados. En los puntos más próximos a la entrada de la gruta, que se encuentran siempre a la sombra, la temperatura de la superficie disminuye cuando la temperatura ambiental aumenta (alrededor del medio día). En general las variaciones entre la temperatura de superficie y la ambiental son proporcionales. Los mayores valores de humedad de superficie fueron registrados en el área del abrigo más cercano a la entrada de la gruta, que no recibe directamente la luz solar y que es donde se encuentran la mayor incidencia de microorganismos. En la parte Norte del abrigo, las eflorescencias salinas son nítidamente más acentuadas, provocando el recubrimiento y la descamación de la capa pictórica. Esa área del abrigo recibe los rayos solares durante más de tres horas al día.

En los sitios estudiados observamos que el film formado por el material microbiológico y las eflorescencias salinas se encuentran mucho integradas a los pigmentos, lo que provoca la disgregación de la capa pictórica. Estas alteraciones están muy vinculadas a la posición de los sitios en relación al sol (Figura 69).

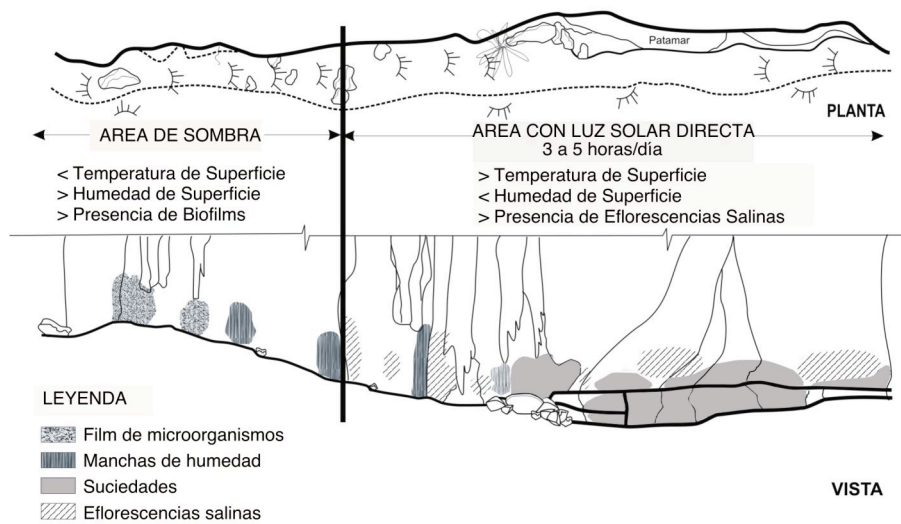


Figura 69 - Esquema del Abrigo do Janelão con la distribución de las principales alteraciones encontradas y los resultados de las medidas ambientales.



CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSSION

4.1 ESTUDIOS EXPERIMENTALES

En este apartado serán descritos los resultados obtenidos en los estudios experimentales hechos sobre las probetas antes y después de ser sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado, y tras haber aplicado productos de consolidación seleccionados y ser sometidos nuevamente a envejecimiento.

Con los ensayos de envejecimiento acelerado se consigue poner de manifiesto los cambios en las propiedades de los materiales en estudio. Algunos de los cambios, como el color y las propiedades químicas pueden ser medidos utilizando instrumentación específica. Otros cambios como fisuras o agrietamientos, descamación, pulverulencia, solamente pueden ser evaluados visualmente, con la ayuda del microscopio y de la lupa binocular. Aunque las inspecciones visuales sean subjetivas, son muy importantes para determinar lo que pasa con las capas de pintura en las probetas.

La comprobación de la adhesión y fijación de la pintura al soporte fue hecha mediante la acción de un hisopo frotado sobre la probeta.

Los cambios de color, además de haber sido observados a simple vista, a la lupa binocular y al microscopio óptico, fueron comprobados mediante las medidas colorimétricas, efectuadas sobre las probetas antes y después de ser sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado (UV, TH y SO₂). También fueron hechas medidas en las probetas consolidadas antes y después de ser envejecidas. Los resultados obtenidos han sido compilados en tablas juntamente con los valores de variación (Δ) de las coordenadas

cromáticas CIEL*a*b*⁶⁷, y la variación del color total (ΔE^*)⁶⁸. Para evaluar los cambios de brillo se ha utilizado la diferencia entre los valores obtenidos con el componente especular incluido (*specular component included*, SCI) y el componente especular excluido (*specular componente excluded*, SCE). Los valores de diferencia mínima perceptible o tolerancia, denominada “percepción humana mínima - phm”, adoptados en la evaluación de los cambios colorimétricos, han sido de dos unidades (Aguillar-Rico y Blanca-Giménez, 1995), y de cinco unidades para los cambios de brillo (Judd y Wyszecki, 1995; Motta, 2004).

Se han adquirido espectros de absorción IR antes y después de cada fase de envejecimiento acelerado. Los espectros IR aportaron gran cantidad de información sobre el comportamiento de los materiales y los cambios químicos ocurridos durante los procesos de envejecimiento acelerado.

En algunos casos se realizaron análisis mediante Py-GC-MS, VMP y SEM/EDX.

⁶⁷ L* = luminosidad, a* y b* = coordenadas del color

⁶⁸ Para el cálculo de la variación del color total se utiliza:

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

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS PICTÓRICAS

A continuación se describen los resultados obtenidos en las recreaciones de pinturas rupestres realizadas con los cinco pigmentos (rojo, ocre, blanco, negro manganeso y negro carbón) y los once aglutinantes (Agua, Resina de Jatobá, Bálsamo de Copaíba, Aceite de Pequi, Aceite de Babaçu, Resina de Pino, Goma Arábica, Manteca de Cerdo, Huevo, Sangre y Orina). Estos resultados se comparan con los obtenidos en los productos puros aplicados sobre roca, sobre portas de vidrio, y sobre roca brasileña.

Para facilitar la discusión de los resultados, así como su comparación, las probetas fueron divididas en 3 grupos:

- **Grupo 1** = Probetas hechas con aglutinantes de origen vegetal: Resina de Pino, Bálsamo de Copaíba, Aceite de Pequi, Aceite de Babaçu, Resina de Pino y Goma Arábica.
- **Grupo 2** = Probetas hechas con aglutinantes de origen animal: Manteca de Cerdo, Huevo, Sangre y Orina.
- **Grupo 3** = Probetas hechas con Agua y Bastón (al seco) sobre roca española y brasileña.

4.2.1 Grupo 1

Resina de Jatobá - J

La resina de jatobá exenta de pigmentos, disuelta en acetona y aplicada sobre vidrio porta objetos, es totalmente transparente e incolora después de seca.

La resina de jatobá aplicada exenta de pigmentos sobre la roca Bateig seca rápidamente. Después de seca solamente se observa un ligero oscurecimiento de la superficie, no uniforme. En las observaciones hechas al microscopio se aprecia un ligero brillo.

La resina de jatobá disuelta en acetona se mezcla muy bien a los pigmentos rojo, ocre, negro manganeso y negro carbón, produciendo un tinte líquido, opaco, con buen poder cubriente, de fácil aplicación. Ninguno de ellos produce cambio de color significativo y el tiempo de secado es corto. La mezcla con el pigmento blanco (J3) es menos homogénea y ligeramente transparente. Después de seco, este tinte blanco muestra un ligero amarilleamiento. La adherencia de la capa pictórica a la roca es buena, salvo para el negro carbón (J5) en el que se apreciaba algunos granos sueltos. En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, es posible identificar burbujas en el rojo, y el negro carbón es menos homogéneo, con fallas.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

La resina pura aplicada sobre vidrio porta objetos, presenta ligero amarillamiento después de las primeras 12 horas, aumentando este en el transcurso del ensayo (Figura 70).

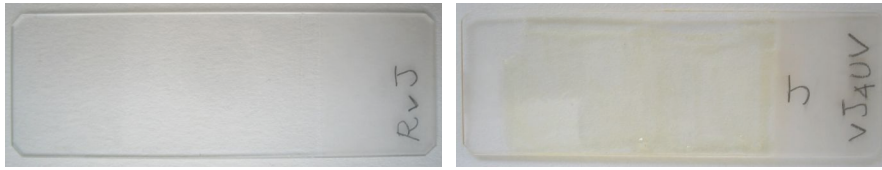


Figura 70 - Probetas realizadas con resina de jatobá en vidrio porta objetos sin envejecer (RvJ) y envejecida por UV (vJUV).

Tras el envejecimiento por luz UV la probeta hecha con resina de jatobá pura sobre roca no muestra alteración apreciable.

Después de 96 horas de exposición en la cámara de luz UV las probetas hechas con resina de jatobá y pigmentos no mostraron alteraciones significativas. A las 276 horas de exposición solamente el color blanco (J3) presentó amarillamiento visible a simple vista. Después de 756 horas las probetas no presentaron cambios apreciables, sólo se observa disminución del amarilleado en J3 (Figura 71). Tampoco se observaron cambios en la adherencia al sustrato.

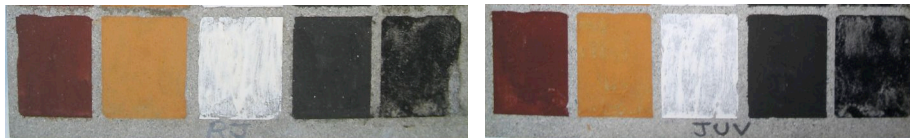


Figura 71 - Probetas realizadas con resina de jatobá, antes (RJ) y después del envejecimiento por luz UV (JUV).

Colorimetría

La Tabla 8 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de resina de jatobá y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y

Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
J 1	16,78	16,94	0,16	29,04	29,89	0,84	20,15	21,86	1,72	1,92
J 2	52,19	53,40	1,21	20,40	19,53	-0,87	44,84	44,43	-0,41	1,54
J 3	85,75	84,97	-0,78	0,49	-0,05	-0,54	7,35	4,52	-2,83	2,98
J 4	0,12	1,64	1,52	0,20	1,28	1,07	0,52	1,02	0,51	1,93
J 5	1,10	2,43	1,33	0,22	1,01	0,80	2,51	3,60	1,09	1,90
X J	53,06	53,31	0,25	0,38	-0,46	-0,84	10,78	8,98	-1,80	2,00

Tabla 8 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con resina de jatobá y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas J1, J2, J4 y J5, incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar a la resina de jatobá pura, XJ, también se observa ligero incremento de la luminosidad. En la probeta J3, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo en las probetas J1, J4 y J5; y hacia el verde y azul en las probetas J2 y J3. La resina pura presenta valores que evidencian un desplazamiento hacia el verde y azul.

Podemos apreciar en la variación total de color (ΔE^*) valores ligeramente perceptibles (> 2) en la probeta J3 y en la resina pura.

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

La resina pura aplicada sobre vidrio porta objetos, XJ, mostró un ligero amarillamiento (Figura 72).



Figura 72 - Probetas realizadas con resina de jatobá pura sobre vidrio porta objetos sin envejecer (RvJ) y tras envejecimiento por TH (vJTH).

Después del envejecimiento la probeta hecha con resina de jatobá pura sobre piedra no presentó alteración perceptible.

Después de 836 horas las probetas hechas con resina de jatobá y pigmentos no mostraron alteraciones, solamente la probeta J3 (blanco) ha mostrado un ligero amarillamiento visible a simple vista. Después de 1604 horas se observa un ligero amarilleamiento de J3 (Figura 73). En cuanto a la adherencia no fueron observados cambios.

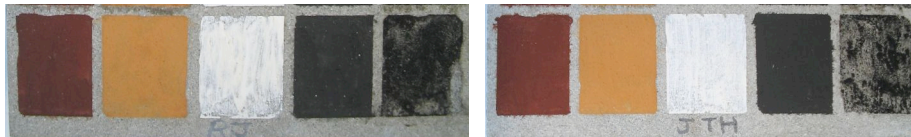


Figura 73 - Probetas realizadas con resina de jatobá, antes (RJ) y después del envejecimiento TH (JTH).

Colorimetría

La Tabla 9 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de resina de jatobá y pigmentos aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y

Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
J 1	16,78	16,87	0,10	29,04	30,10	1,06	20,15	20,36	0,21	1,08
J 2	52,19	51,25	-0,94	20,40	21,42	1,02	44,84	45,76	0,91	1,66
J 3	85,75	81,89	-3,86	0,49	-0,55	-1,04	7,35	6,41	-0,94	4,11
J 4	0,12	0,65	0,53	0,20	0,89	0,69	0,52	1,97	1,46	1,70
J 5	1,10	0,17	-0,92	0,22	0,53	0,31	2,51	1,14	-1,37	1,68
X J	53,06	54,43	1,37	0,38	-0,21	-0,59	10,78	11,08	0,30	1,52

Tabla 9 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con resina de jatobá y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas J1 y J4 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar a la resina de jatobá pura, XJ, también se observa ligero incremento de la luminosidad. En las probetas J2, J3 y J5, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento, con valores más significativos en la probeta J3.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo en las probetas J1, J2 y J4; hacia el verde y azul en la probeta J3; la probeta J5 presenta desplazamiento hacia el rojo y azul. La resina pura presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia el verde y amarillo.

Podemos apreciar que la variación de color total (ΔE^*) está por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2) en la probeta J3.

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

La probeta de resina pura aplicada sobre vidrio porta objetos presenta ligero amarilleado y opacidad. Al microscopio se observa fisuras en la película (Figura 74).

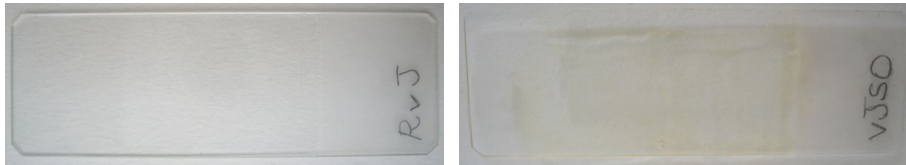


Figura 74 - Probetas realizadas con resina de jatobá en vidrio porta objetos sin envejecer (RvJ) y envejecida por SO₂ (vJSO).

La probeta hecha con la resina pura sobre roca, XJ, presenta pequeños craqueados y fisuras en la superficie.

Después de 168 horas en la Cámara de SO₂ las probetas hechas con resina de jatobá y pigmentos mostraron alteraciones: en J2 se observa algunas fisuras, ampollas y escamas sueltas; en J3 se observa ligero oscurecimiento, manchas y craqueluras; en J4 hay un cambio significativo hacia un tono marrón claro con manchas pardas y escamas sueltas; en J5 se aprecia aparición de puntos blancos (Figura 75).

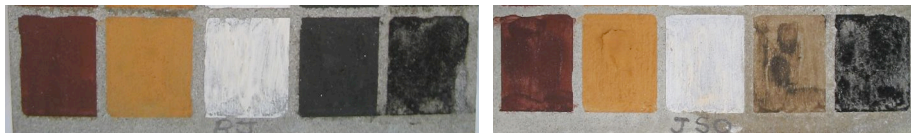


Figura 75 - Probetas realizadas con resina de jatobá, antes (RJ) y después de envejecidas por SO₂ (JSO).

Colorimetría

La Tabla 10 muestra los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas hechas con la resina de jatobá y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
J 1	16,78	15,33	-1,44	29,04	28,05	-0,99	20,15	19,94	-0,21	1,76
J 2	52,19	51,04	-1,15	20,40	21,55	1,15	44,84	45,14	0,30	1,65
J 3	85,75	82,65	-3,10	0,49	0,92	0,43	7,35	7,70	0,35	3,15
J 4	0,12	36,55	36,43	0,20	5,84	5,63	0,52	17,61	17,09	40,63
J 5	1,10	2,53	1,43	0,22	0,95	0,74	2,51	3,69	1,18	1,99
X J	53,06	53,68	0,62	0,38	0,06	-0,33	10,78	9,38	-1,40	1,56

Tabla 10 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con resina de jatobá y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran un ligero oscurecimiento en las probetas J1, J2 y J3. En cambio, se observa incremento de la luminosidad en las probetas J4, J5 y en la resina pura, XJ. El alto valor presentado en la probeta J4, negro de manganeso, corresponde al cambio de color.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo en las probetas J2, J3, J4 y J5; hacia el verde y azul en la probeta J1. La resina pura presenta valores que evidenciaran ligero desplazamiento hacia el verde y azul.

Podemos apreciar un valor de variación de color total (ΔE^*) bastante significativo en la probeta J4, $\Delta E^* = 40,63$; la probeta J3 presenta un valor

ligeramente mayor que el correspondiente al umbral de la percepción humana mínima (> 2).

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier - FTIR

La Figura 76 permite comparar los espectros de absorción IR de la resina de jatobá pura y mezclada con pigmento negro carbón (Rr J 5), aplicada sobre probetas de piedra Bateig, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de irradiación de luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de atmósfera saturada con dióxido de azufre (SO₂).

La resina de jatobá pura muestra bandas características a 2920 cm⁻¹ y 2860 cm⁻¹ (vibraciones de tensión grupos CH₂ y CH₃), a 1680 cm⁻¹ y 1620 cm⁻¹ (vibraciones de tensión grupos C=O y C=C), 1430 cm⁻¹ y 1380 cm⁻¹ (vibraciones de flexión grupos CH₂), 870 cm⁻¹ (de C-H asociado a ciclo hexagonal). Muestra también banda característica insaturación a 3080 cm⁻¹.

Estas bandas, bien diferenciadas en la resina pura, muestran solapamiento en la muestra correspondiente a la probeta con el pigmento (carbón vegetal) y aplicada sobre piedra (Rr J 5). De este modo, las bandas a 1430 cm⁻¹ y 1380 cm⁻¹ se encuentren solapadas con las bandas a 1570 cm⁻¹ correspondiente al pigmento, 1400 cm⁻¹ característica del carbonato de calcio de la roca y 1080 cm⁻¹ y 1040 cm⁻¹ características de los silicatos de la roca.

Tras los envejecimientos se apreciaron cambios similares en los tres tipos envejecimiento:

- Desaparición de la banda a 3080 cm⁻¹.

- Ensanchamiento en la región de 1400 - 1000 cm^{-1} , asociado a polimerización (UV, TH, SO_2).

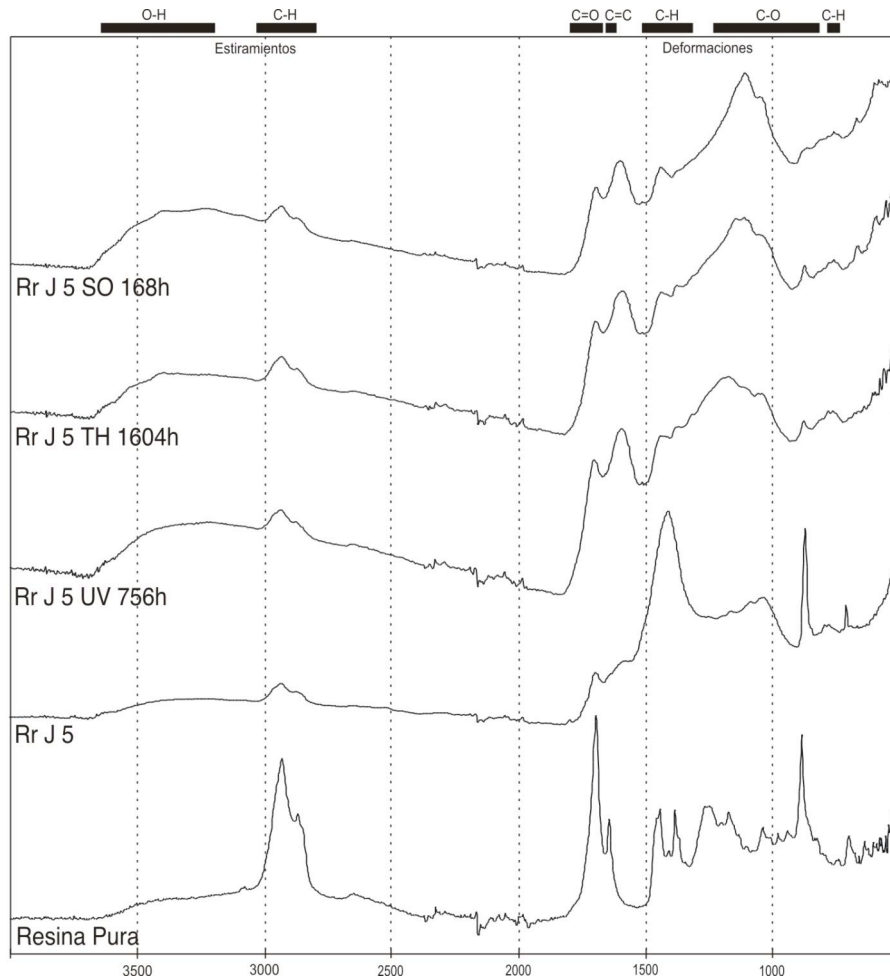


Figura 76 - Espectros de absorción IR de la resina de jatobá pura y mezclada con pigmento negro de carbón aplicada sobre roca Bateig antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO_2 .

- Incremento de la intensidad de las bandas a $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$, asociados a enlaces C=O y C=C en los tres tipos de envejecimiento.

- Incremento de la intensidad de las bandas entre $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ (C-O), $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ (O-H), resultado de la formación de grupos alcohol y éster.
- Incremento de las bandas a $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 910\text{ cm}^{-1}$, asociado a grupos C-O (UV, TH, SO₂).
- Aparición de bandas características de sulfato a 3600 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de tensión de grupos OH, tras los envejecimientos, bandas más intensas en los envejecimientos TH y SO₂.
- Aumento de las bandas $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ (C-O) y $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ características de sulfato, tras el envejecimiento por SO₂.
- Disminución de la banda 870 cm^{-1} (C-O), tras el envejecimiento por SO₂.

Pirólisis/Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas - Py/GC/MS

Con las recreaciones preparadas con la resina de jatobá se ha efectuado un estudio en profundidad mediante Py/GC/MS, que complementa y amplía la información proporcionada por el resto de técnicas analíticas propuestas en esta Tesis. Este estudio analítico se ha considerado interesante por tratarse de una resina poco estudiada y con grandes posibilidades de haber sido utilizada como componente de pinturas prehistóricas e históricas.

Los análisis por GC/MS y Py/GC/MS de las muestras de la resina de jatobá pura muestran una pequeña fracción sesquiterpenoide compuesta, principalmente, de cariofileno y cariofileno óxido (Figura 77). La fracción diterpénica de esta resina consiste en labdanos enantioméricos los cuales son listados en la Tabla 11. Los picos más intensos aparecen en el pirograma representado en la Figura 78, que fue obtenido por medio de THM/Py/GC/MS, el cual corresponde a los derivados ésteres metílicos del

ácido eperuico (3) y sus isómeros $\Delta 7$ (7) y $\Delta 8$ (4), así como los isómeros *cis/trans* del ácido copálico (5, 13) y $\Delta 7$ (9), $\Delta 8$ (6) y otros isómeros (8).

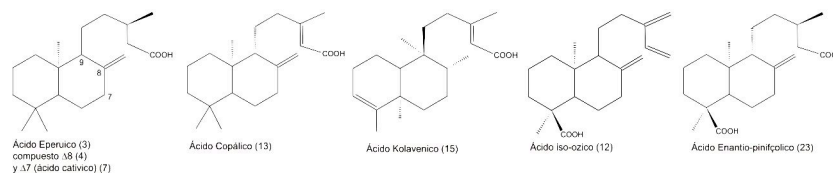


Figura 77 - Estructura de los *enantio*-labdanooides libres identificados en la resina de jatobá y algunos productos secundarios de pirólisis formados por el THM-GC-MS.

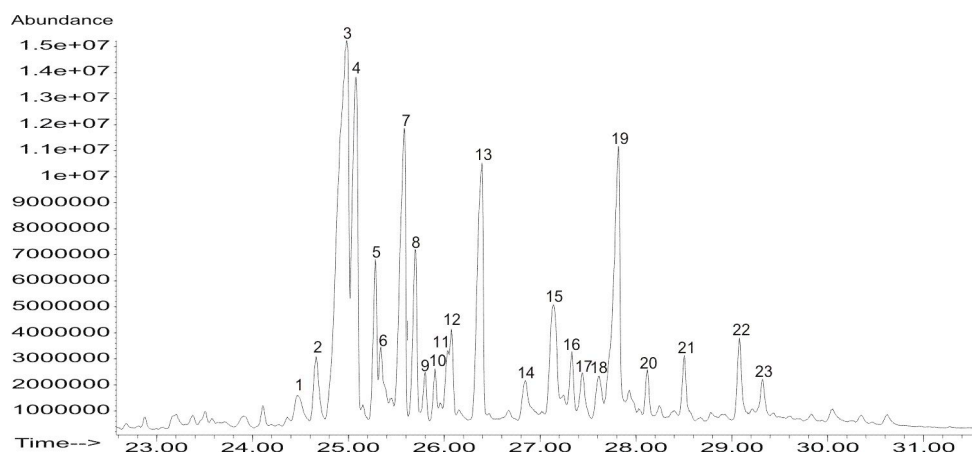


Figura 78 – Pirograma de la resina de jatobá pura, sin envejecer.

Los derivados de los ésteres metílicos del ácido iso-ozico (12) y del ácido kolavenico (15) están presentes en menor grado junto con el diácido *enantio*-pinifólico (23). Además, un número de compuestos de la serie *enantio*-labdanoide podieron ser identificados según el patrón de fragmentación de su espectro de masas, como los isómeros *cis/trans* 15-metoximetil-19-norlabda-8 (20),13-dien (16,17), ácido 19-metoximetil-labd-8(20)-en-15-oico (19), éster metílico de los isómeros *cis/trans* ácido *enantio*-19-hidroximetil-labd-8 (20),13-dien-15-oico (20, 22) y ácido 19-metoximetil-

labd-8 (20), 13-dien-15-oico (21). Finalmente, un número de compuestos no identificados aparecen en el pirograma en pequeña cantidad, que han sido asignados a la serie *enantio*-labdanoide atendiendo a su patrón de fragmentación.

Pico #	Compuestos Identificados	Tiempo de Retención (min)
1	Labdano no identificado	24.47
2	Labdano no identificado	24.67
3	Ácido Labd-8(20)-en-15-oico (ácido eperuico), éster metílico	24.98
4	Ácido Labd-8-en-15-oico, éster metílico ^a	25.08
5	Ácido <i>Cis/trans</i> Labd-8(20),13-dien-15-oico (ácido copálico), éster metílico	25.29
6	Ácido Labd-8,13-dien-15-oico, éster metílico ^a	25.34
7	Ácido Labd-7-en-15-oico (ácido catívico), éster metílico	25.58
8	Isómero de compuesto 5 ^a	25.70
9	Ácido Labd-7,13-dien-15-oico, éster metílico	25.80
10	Isómero de compuesto 5 ^a	25.90
11	Isómero de compuesto 12 ^a	26.04
12	Ácido <i>Enantio</i> -8(20),13(16),14-labdatrieno-18-oico (ácido iso-ozico), éster metílico	26.07
13	Ácido <i>Cis/trans</i> labd-8(20),13-dien-15-oico (ácido copálico), éster metílico	26.39
14	Isómero de compuesto 15 ^a	26.85
15	Ácido Cleroda-3,13-dien-15-oico (ácido kolavenico), éster metílico	27.14
16	<i>Cis/trans</i> 15-metoximetil-19-norlabda-8(20),13-dien ^a	27.33
17	<i>Cis/trans</i> 15-metoximetil-19-norlabda-8(20),13-dien ^a	27.44
18	Labdano no identificado	27.61
19	Ácido 19-metoximetil-labd-8(20)-en-15-oico, éster metílico	27.81
20	Ácido <i>Cis/trans enantio</i> -19-hidroximetil-labd-8(20),13-dien-15-oico, éster metílico	28.11
21	Ácido 19-metoximetil-labd-8(20),13-dien-15-oico, éster metílico	28.50
22	Ácido <i>Cis/trans enantio</i> -19-hidroximetil-labd-8(20),13-dien-15-oico, éster metílico	29.08
23	Ácido <i>Enantio</i> -labd-8(20)-en-15,18-dioico (ácido <i>enantio</i> - pinifolico), éster dimetílico	29.32

^a Designación de estructura basada en el patrón de fragmentación del espectro de masas.

Tabla 11 – Relación de los compuestos identificados de la resina de jatobá pura, sin envejecer, y sus tiempos de retención en el pirograma.

Los análisis de GC/MS realizados en muestras de resina sólida, usando MCF como derivatizante, proporciona cromatogramas sencillos incluyendo los compuestos más relevantes encontrados en el modo THM/GC/MS (Figura 79 y Tabla 12). Son los esteres metílicos del ácido eperuico (3) y sus isómeros $\Delta 7$ (7) y $\Delta 8$ (4), junto con el ácido copálico (13) y ácido kolavenico (15). Adicionalmente, picos de ácido eperuico (3'), y sus isómeros $\Delta 7$ (7') y $\Delta 8$, (4') no derivatizados, fueron identificados en el cromatograma

sugiriendo que este reactivo es menos efectivo que TMAH en pirólisis al producirse derivatización completa de los compuestos de la resina de jatobá.

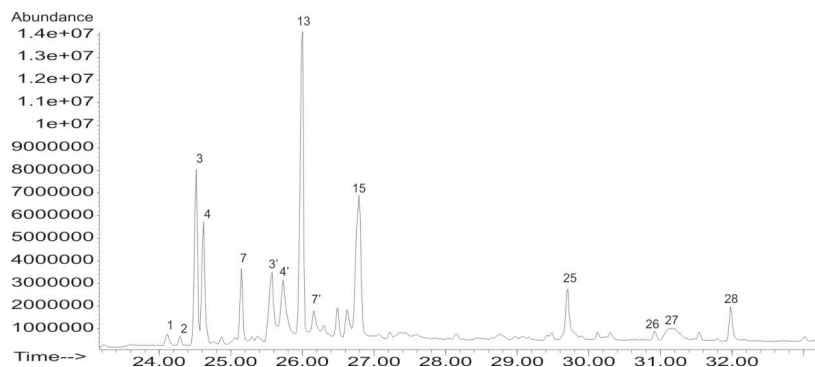


Figura 79 - Pirograma de los ésteres metílicos derivatizantes correspondientes a la muestra de la resina de jatobá utilizando el modo MCF en GC/MS.

La derivatización *on-line* con HMDS mediante Py/GC/MS también suministra un pirograma más sencillo que THM/GC/MS (Tabla 12). Fueron identificados por este método analítico los ésteres trimetilsilílicos (TMS) del ácido eperuico (3'') y sus isómeros $\Delta 7$ (7'') y $\Delta 8$ (4''), ácido copálico (13'') y ácido kolavenico (15''), junto con compuestos de tipo *enantio*-labdanoides no identificados.

Las reacciones secundarias de pirólisis experimentadas por los compuestos diterpénicos libres, en particular, las rupturas de los enlaces hidrolizables, la isomerización, la deshidratación y la recombinación debido a la fuerte alcalinidad de la solución de TMAH han sido descritos en el análisis de resinas diterpénicas de algunas especies Pinaceae usadas como materiales artísticos (Scalarone, 2002). La comparación de los resultados obtenidos mediante los tres métodos analíticos posibilitaron el reconocimiento de estas reacciones que ocurren durante el proceso de pirólisis con el método

THM/GC/MS y así, pudo realizarse una discriminación entre los componentes reales de la resina de jatobá y sus isómeros o productos secundarios la pirólisis (Tabla 12).

La Tabla 13 resume las principales fragmentaciones iónicas identificadas en el espectro de masas de los compuestos *enantio*-labdanoídes de la resina analizada. Su espectro de masas se caracteriza por el ion molecular junto con picos correspondientes a la eliminación de un grupo metilo y, como en algunos casos, la pérdida de la cadena lateral. Dos importantes mecanismos de fragmentación pueden ser distinguidos dependiendo de la posición del grupo carboxílico, de manera similar a la encontrada para la serie labdanoide (Scalarone, 2003). Los compuestos que poseen grupos carboxílicos en la cadena lateral experimentan la eliminación del metil $[M -CH_3]^+$, metoxi $[M -OCH_3]^+$ y a veces, de los grupos metanol $[M -CH_3OH]^+$, frecuentemente seguido por la pérdida de CO resultando en iones de fragmentación $[M-CH_3OH-CO]^+$ y $[M-CH_3-CO]^+$. Adicionalmente, la ruptura en β de los dobles enlaces carbón-carbón en el C13 produce un ion (i), que origina el ion (ii) por pérdida del grupo funcional en C4. La ruptura de los enlaces C6-C7 y C9-C10 seguida por la eliminación de hidrógeno resulta en el fragmento (iii) (Figura 80).

Pico #	Fracción diterpénica identificada	Mw	THM	On line	Off line	Comentarios
			GC MS	trimetilsililación Py-GC-MS	metilación GC-MS	
1	Labdanoide no identificado	318?	✓	-	✓	Diterpenoide libre de la resina
2	Labdanoide no identificado	318	✓	-	✓	Diterpenoide libre de la resina
3	Ácido Labd-8(20)-en-15-oico (ácido eperuico), éster metílico	320	✓	-	✓	Diterpenoide libre de la resina
3 [*]	Ácido Labd-8(20)-en-15-oico (ácido eperuico)	306	-	-	✓	Diterpenoide libre de la resina
3 ^{**}	Ácido Labd-8(20)-en-15-oico (ácido eperuico), éster TMS	378	-	✓	-	Diterpenoide libre de la resina
4	Ácido Labd-8-en-15-oico, éster metílico	320	✓	-	✓	Diterpenoide libre de la resina
4 [*]	Ácido Labd-8-en-15-oico	306	-	-	✓	Diterpenoide libre de la resina
4 ^{**}	Ácido Labd-8-en-15-oico, éster TMS	378	-	✓	-	Diterpenoide libre de la resina
5	Ácido <i>Cis/trans</i> labd-8(20),13-dien-15-oico (ácido copálico), éster metílico	318	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis
6	Ácido Labd-8,13-dien-15-oico, éster metílico	318	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis
7	Ácido Labd-7-en-15-oico (ácido catívico), éster metílico	320	✓	-	✓	Diterpenoide libre de la resina
7 [*]	Ácido Labd-7-en-15-oico (ácido catívico)	306	-	-	✓	Diterpenoide libre de la resina
7 ^{**}	Ácido Labd-7-en-15-oico (ácido catívico), éster TMS	378	-	✓	-	Diterpenoide libre de la resina
8	Isómero de compuestos 5 ^a	318	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis
9	Ácido Labd-7,13-dien-15-oico, éster metílico	318	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis
10	Isómero de compuestos 5 ^a	318	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis
11	Isómero de compuestos 12 ^a	316	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis
12	Ácido Enantio-8(20),13(16),14-labdatrieno-18-oico (ácido iso-ozico), éster metílico	316	✓	-	-	Diterpenoide libre de la resina
13	Ácido <i>Cis/trans</i> Labd-8(20),13-dien-15-oico (ácido copálico), éster metílico	318	✓	-	✓	Diterpenoide libre de la resina
13 ^{**}	Ácido <i>Cis/trans</i> Labd-8(20),13-dien-15-oico (ácido copálico), éster TMS	376	-	✓	-	Diterpenoide libre de la resina
14	Isómero de compuestos 15 ^a	336	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis
15	Ácido Cleroda-3,13-dien-15-oico (ácido kolavenico), éster metílico	336	✓	-	✓	Diterpenoide libre de la resina
15 ^{**}	Ácido Cleroda-3,13-dien-15-oico (ácido kolavenico), éster TMS	376	-	✓	-	Diterpenoide libre de la resina
16	<i>Cis/trans</i> 15-methoxymethyl-19-norlabda-8(20),13-dien	290	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis
17	<i>Cis/trans</i> 15-methoxymethyl-19-norlabda-8(20),13-dien	290	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis
18	Labdanoide no identificado	-	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis
19	Ácido 19-metoximetil-labd-8(20)-en-15-oico, éster metílico	350	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis
20	Ácido <i>Cis/trans</i> enantio -19-hidroximetil-labd-8(20),13-dien-15-oico, éster metílico	334	✓	-	-	Producto secundario de pirólisis

continua

continuación

Pico #	Fracción diterpénica identificada	Mw	THM	On line	Off line	Comentarios
			GC MS	trimetilsililación Py-GC-MS	metilación GC-MS	
21	Ácido 19-metoximetil-labd-8(20),13-dien-15-oico, éster metílico	348	√	-	-	Producto secundario de pirólisis
22	Ácido <i>Cis/trans enantio</i> -19-hidroximetil-labd-8(20),13-dien-15-oico, éster metílico	334	√	-	-	Producto secundario de pirólisis
23	Ácido <i>Enantio</i> -labd-8(20)-en-15,18-dioico (ácido <i>enantio</i> -pinifólico), éster metílico	364	√	-	-	Diterpenoide libre de la resina
24''	Labdanoide no identificado	392	-	√	-	Diterpenoide oxidado de la resina
25	Labdanoide no identificado	334	-	-	√	Diterpenoide oxidado de la resina
25''	Labdanoide no identificado	392	-	√	-	Diterpenoide oxidado de la resina
26	Labdanoide no identificado	334	-	-	√	Diterpenoide oxidado de la resina
26''	Labdanoide no identificado	392	-	√	-	Diterpenoide oxidado de la resina
27	Labdanoide no identificado	332	-	-	√	Diterpenoide oxidado de la resina
28	Labdanoide no identificado	-	-	-	√	Diterpenoide oxidado de la resina
28''	Labdanoide no identificado	-	-	√	-	Diterpenoide oxidado de la resina
29	Ácido <i>Enantio</i> -labda-8(20),13(16),14-trieno-19-oico, 15,16-epoxy, éster metílico	330	√	-	-	Diterpenoide oxidado de la resina o producto secundario de pirólisis

Tabla 12 – Relación de los ésteres metílicos derivatizados y masa molecular correspondiente a muestra de la resina de jatobá analizada por THM/GC/MS *on-line* trimetilsililación Py/GC/MS y *off-line* metilación GC/MS.

Compuestos	3	4	7	12	13	15	23	29
M ⁺	320	320	320	316	318	318	364	330
[M-CH ₃] ⁺	305	305	305	301	303	303	-	315
[M-OCH ₃] ⁺	289	289	289	-	-	-	-	-
[M-CH ₃ OH] ⁺	-	-	-	-	286	-	-	-
[M-CH ₃ -CO] ⁺	277	277	277	-	-	-	-	-
[M-COOCH ₃] ⁺	-	-	-	257	-	-	-	271
[M-CH ₃ OH-CO] ⁺	-	-	-	256	258	-	304	-
[M-HCOOCH ₃ -CH ₃] ⁺	-	-	-	241	-	-	-	255
[M-entire side chain] ⁺	191	191	191	-	-	-	-	-
i	-	-	-	-	205	205	-	249
iii	137	-	-	-	137	-	-	-
iv	-	-	-	175	-	-	-	175

Tabla 13 - Fragmentos iónicos característicos y valores m/z de los ésteres metílicos derivatizados de los ácidos *enantio*-labdanoide.

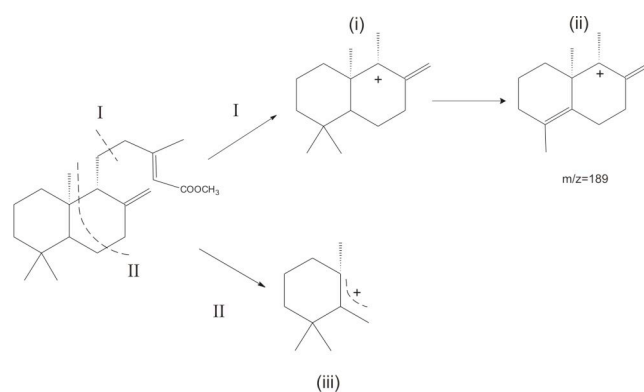


Figura 80 - Estructura y formación de fragmentación iónica i-iii de las moléculas *enantio*-labdanoides.

En cambio, los compuestos *enantio*-labdanoides que exhiben grupos carboxílicos en C4 tienen tendencia a perder un grupo metilo seguido del éster metílico del ácido metanoico y la cadena lateral dando lugar a el ion (iv) (Figura 81).

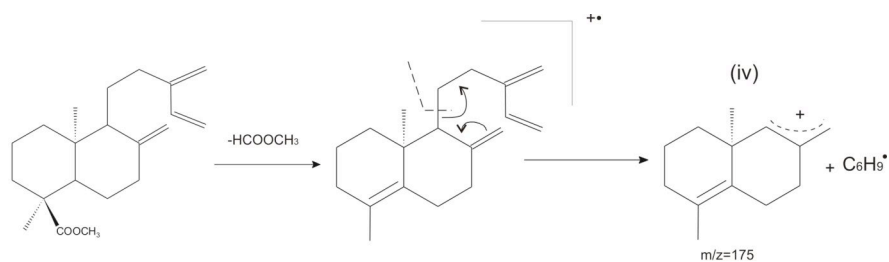


Figura 81 - Estructura y formación de la fragmentación iónica iv de las moléculas *enantio*-labdanoides.

Interesantemente, un número de compuestos aparecen en el pirograma correspondiente al THM/GC/MS asociados al proceso secundario de pirólisis al producirse la sustitución del grupo metil en C4 por H (16, 17), CH_2OCH_3 (19, 21) y CH_2OH (20, 22). La Tabla 14 resume las fragmentaciones más importantes y los valores m/z de los productos

secundarios de pirólisis formados por estos *enantio*-labdanoïdes durante los análisis mediante THM/GC/MS.

Compuesto	9	16	17	19	20	21	22
M ⁺	318	290	290	350	334	348	334
[M-CH ₃] ⁺	303	-	-	335	319	348	319
[M-CH ₃ OH] ⁺	-	-	-	-	303	-	303
[M-CH ₂ OCH ₃] ⁺	-	-	-	305	-	-	-
[M-COOCH ₃] ⁺	-	-	-	-	-	305	-
[M-entire side chain] ⁺	191	-	-	-	-	-	-
i	-	-	-	-	221	-	221
ii	-	189	189	-	189	189	189
iii	-	123	123	-	153	167	153
iv	-	-	-	175	175	175	175

Tabla 14 - Fragmentación iónica característica y valores m/z de productos de pirólisis secundaria de los ácidos *enantio*-labdanoïde formados con THM-GC-MS.

En el análisis efectuado no se detectó fracción polimérica o fragmentos de pirólisis de la fracción polimérica, lo que se puede relacionar con la elevada solubilidad de la resina de Jatobá en acetona. Este comportamiento fue descrito en estudios anteriores para otra especie de *Hymenaea* y contrasta con otras resinas de la familia de las Leguminosae, en las cuales el ácido ozico, presente en mayor cantidad, es responsable debido su elevado grado de polimerización. Los ácidos de la serie ozico son los enantiómeros de la serie comunico exceptuando que el grupo carboxílico es ecuatorial y no axial. El polímero formado a partir de este compuesto presenta más reticulación que el ácido policomunico.

Una distribución similar de picos encontrados en la resina fresca se observa en las muestras extraídas de las películas preparadas sobre las probetas, a parte del significativo aumento en intensidad de algunos picos que aparecen a mayores tiempos de retención en el cromatograma obtenidos con la

derivación *off-line* con MCF y la derivación *on-line* con HMDS (Figura 79). Algunos de ellos exhibieron iones moleculares a 332 y a 334 (derivados metílicos) e iones de fragmentación característicos $[M-CH_3]^+$ y $[M-CH_3OH]^+$ asociados a la pérdida de metanol, por lo cual podrían estar asociados a derivados oxidados de los compuestos *enantio*-labdanoides originales, que contienen grupos cetónicos o hidroxilos, formados como resultado del proceso de oxidación llevado a cabo durante el secado. Esta hipótesis se apoya en el incremento significativo de las bandas de absorción de IR que aparecen a 3300 y 1021 cm^{-1} descritas como vibraciones de tensión de OH y C-O de los grupos alcohol, respectivamente.

El análisis realizado en las probetas envejecidas por luz UV manifiesta que los *enantio*-labdanoides experimentan un proceso de degradación similar al que fue observado en otras resinas de la familia Leguminosae (Scalarone, 2003).

Los cromatogramas y pirogramas obtenidos de las películas delgadas de resina expuestas a la luz UV muestran algunos cambios en la intensidad relativa de los picos correspondientes a los principales componentes *enantio*-labdanoides libres. Sin embargo, no son observados cambios significativos en la intensidad de los *enantio*-labdanoides (24, 28) oxidados que aparecen a tiempos de retención más altos. Figura 82 muestra un histograma resumiendo los valores normalizados de área de picos de los compuestos *enantio*-labdanoides libres de la película delgada seca y de la película envejecida por luz UV de la resina de jatobá. Es interesante notar que el contenido de derivados tipo eperuico se incrementa significativamente desde la película seca hasta la película envejecida por luz UV, y, en

paralelamente, el contenido del ácido copálico disminuye con la exposición a la luz UV. Esto sugiere que una ruptura oxidativa del doble enlace carbono-carbono en C13 podría haberse producido durante el envejecimiento resultando en la saturación de las moléculas labdanoides en la posición C13.

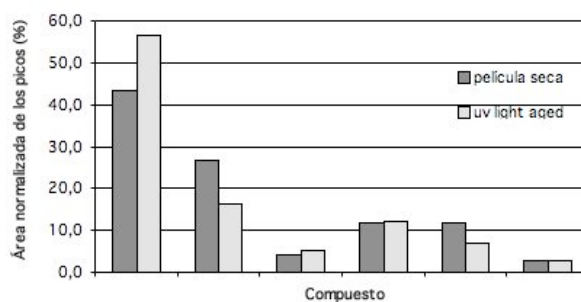


Figura 82 - Histograma correspondiente a los valores normalizados de las áreas de picos de los labdanoides libres que componen la película seca y envejecida por luz UV de las probetas de resina de jatobá.

Fueron observados, también, cambios en el contenido relativo de los diferentes isómeros del ácido eperuico, el principal *enantio*-labdanoide presente en la resina de jatobá. La Figura 83 muestra un histograma correspondiente a los valores normalizados del área de pico de los derivados TMS del ácido eperuico y sus compuestos isómeros en la resina sólida, la película seca y las películas de las probetas envejecidas por luz UV. Es notable la disminución significativa en el contenido del isómero $\Delta 7$ del ácido de eperuico observado en la película seca, lo cual evidencia la gran reactividad de este compuesto cuando la resina es expuesta a la atmósfera durante el tiempo de secado de la película. A su vez, algunas reacciones de isomerización adicionales ocurren durante el secado y los procesos de envejecimiento como sugiere el aumento en intensidad de un hombro en el

pico del isómero $\Delta 8$ del ácido eperuico a los 26.754 min. El espectro de masas obtenido de este nuevo pico es similar al del ácido eperuico.

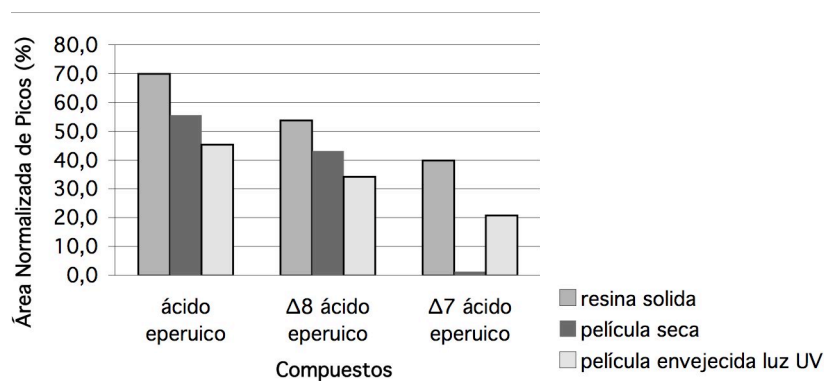


Figura 83 - Histograma correspondiente a los valores normalizados de los áreas de los picos por derivados TMS del ácido eperuico sus isómeros $\Delta 7$ y $\Delta 8$ componentes de la resina sólida, la película seca y envejecida por luz UV.

En el análisis efectuado en las probetas envejecidas por luz UV, no se detectó fracción polimérica o fragmentos de pirólisis de la fracción polimérica, a pesar del ensanchamiento de las bandas exhibido por el espectro de absorción de IR de la película de resina envejecida.

Los cromatogramas y pirogramas de las probetas no envejecidas y envejecidas por luz UV, preparadas con mezcla de pigmentos y resina de jatobá, en general, son similares a los de resina pura, en los cuales se observan cambios en los labdanoides libres de la serie *enantio* producidos durante el secado de las películas de pintura y su envejecimiento por luz UV. No obstante, películas de pintura secas preparadas con los pigmentos rojo de óxido de hierro y ocre amarillo presentan un nuevo pico (29) en el pirograma THM/GC/MS (Figura 84), que no fue encontrado ni en la resina pura no

envejecida, ni envejecida, ni en las probetas que contienen pigmento de dióxido de manganeso. El espectro de masas del compuesto (29) (Figura 85), presenta un ion molecular con m/z 330, y fragmento iónicos a 315, 271 y 255 asociados a la pérdida de grupo metilo, del grupo COOCH_3 y del éster metílico del ácido metanoico seguido por eliminación de un grupo metilo $[\text{M-HCOOCH}_3\text{-CH}_3]^+$ (Tabla 3). El fragmento a m/z 249 es asociado la ruptura en β del doble enlace carbono-carbono en C13 y el fragmento a m/z 175, asociado a la pérdida de éster metílico del ácido metanoico seguido por la ruptura de la cadena lateral, es encontrada también en el espectro de masas de este compuesto, lo que lleva a identificarlo como éster metílico del ácido 15,16-epoxy-*enantio*-labda-8(20), 13(16),14-trieno-19-oico. La aparición de este compuesto en las probetas preparadas con óxido de hierro, sugiere que ocurre un proceso de catálisis en fase sólida, en el cual, las moléculas de la serie de ácido ozico, presentes en la resina de jatobá, experimentan un proceso de oxidación produciendo la transformación del dien conjugado 13C-16C y 14C-15C *enantio*-labdanoide presente en la resina pura, en el compuesto 15C, 16C-epoxy. La ausencia del compuesto 29 en los pirogramas/cromatogramas de las probetas preparadas con el pigmento dióxido de manganeso manifiesta la aptitud específica de las partículas sólidas del óxido de hierro como fase catalizadora sólida de esta reacción.

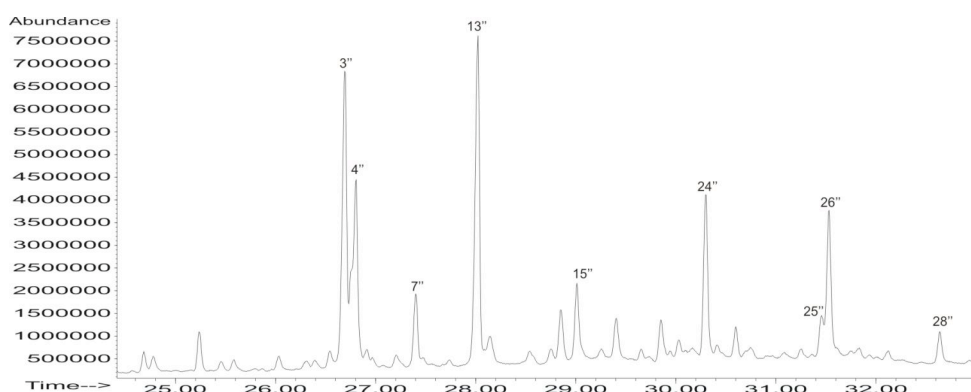


Figura 84 - Pirograma de los derivatizantes del éster de metilo correspondiente a muestra de película seca de resina de jatobá mezclada con pigmento rojo óxido de hierro por el modo THM-GC-MS.

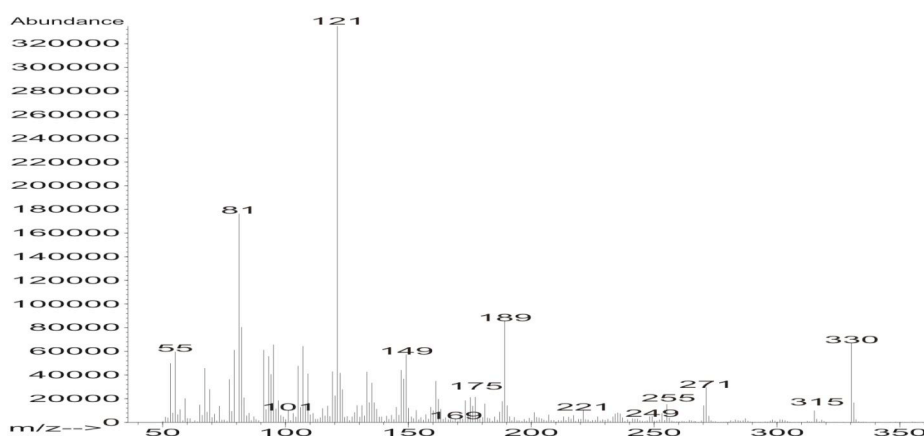


Figura 85 - Espectro de masas del compuesto 29.

Es interesante resaltar que este compuesto, como los ácidos iso-ozico y *enantio*-pinifolico, solamente están presentes en los pirogramas THM/GC/MS. La ausencia de dos compuestos posteriores en el pirograma “trimetilsililación *on-line*” y en el cromatograma “metilación *off-line*” ha sido atribuida a la menor sensibilidad y límite de detección de estos dos métodos analíticos si son comparados con el THM/GC/MS. Así, la

formación del 15C, 16C-epoxy- labdano durante el proceso de secado de la película podría ser considerada como una primera hipótesis para explicar la presencia de este compuesto en la película y en las probetas envejecidas. No obstante, una segunda hipótesis a ser considerada es que la epoxidación catalizada por el óxido de hierro podría tener lugar durante el proceso de pirólisis. Esta segunda hipótesis es sostenida por el hecho de que un número de productos secundarios de pirólisis fueron identificados en el análisis realizado con la resina de jatobá.

Voltamperometría de micropartículas

Se empleó la denominada voltamperometría de micropartículas (Scholz y Meyer, 1998; Grygar *et al*, 2002) para el estudio de la respuesta electroquímica de micromuestras sólidas de la resina de jatobá transferidos sobre la superficie de electrodos de grafito. Las respuestas obtenidas en contacto con electrolitos convencionales (tampón acetato, 0.10 M H₂SO₄, 0.10 M NaOH) fueron extremadamente débiles, por lo que se optó por emplear un electrolito electroactivo, constituido por una disolución 5 x 10⁻⁴ M en KMnO₄ y 0.10 M en H₂SO₄. Se pretendía contrastar la alteración en la respuesta voltamperométrica del ión MnO₄⁻ debida a la presencia del depósito microheterogéneo de resina sobre el electrodo de grafito. Con objeto de promover la reactividad de los grupos insaturados de la resina con los iones permanganato, se aplicó una etapa de potencial constante de +1.45 V durante diferentes tiempos (5-30 min). Se trata de una estrategia similar a la utilizada previamente en el análisis de pigmentos pictóricos (Doménech *et al*, 2005).

Los resultados más significativos se recogen en la Figura 86, en la que se muestran los voltamperogramas de onda cuadrada correspondientes a una resina tratada con óxido de hierro a) antes y b) después de envejecimiento.

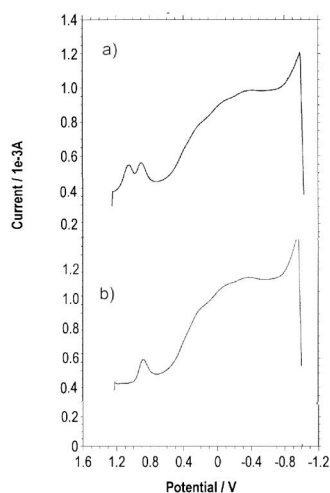
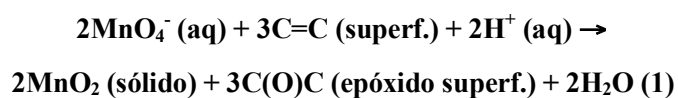


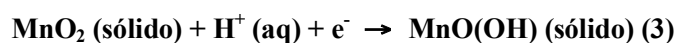
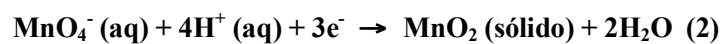
Figura 86 - Voltamperogramas de onda cuadrada correspondientes a resina de jatobá mezclada con óxido de hierro a) antes y b) después del envejecimiento.

Se trata de voltamperogramas de onda cuadrada iniciados a potenciales de +1.25 en sentido de potenciales negativos que se registran tras aplicar un potencial constante de +1.45 V durante 10 min. Como puede observarse en la Figura 86a, la muestra sin envejecer presenta dos picos catódicos a +0.97 y +0.86 V atribuibles, respectivamente, a la reducción electroquímica de los iones permanganato retenidos sobre la superficie del electrodo y al MnO_2 formado en la reacción entre el permanganato y los grupos insaturados de la resina.

Esta reacción puede formularse como:



De manera que los procesos electroquímicos a +0.97 y +0.86 V podrían describirse, respectivamente, como:



El resultado que nos interesa destacar es que en las muestras envejecidas de resina de jatobá desaparece enteramente el primero de los picos de reducción señalados. Esto debe considerarse indicativo de que la presencia de óxido de hierro cataliza las reacciones de epoxidación de los grupos insaturados de la resina con el permanganato, de acuerdo con resultados recientes (Wang *et al*, 2006).

Bálsamo de Copaíba - C

El bálsamo de copaíba se mezcla muy bien a los pigmentos, produciendo un tinte líquido, viscoso, opaco, con buen poder cubriente y de fácil aplicación.

El bálsamo de copaíba aplicado puro sobre vidrio porta objetos tuvo un tiempo de secado de tres días. Después de seco es transparente y ligeramente amarillo.

Las mezclas con el pigmento ocre y blanco son translúcidas en el momento de la aplicación y después de seco se vuelven opacos. El tiempo de absorción no es muy corto, y la capa pictórica formada es bastante frágil, no presentando buena fijación.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

Después de los ensayos de envejecimiento por luz UV, la probeta hecha con el bálsamo de copaíba aplicado puro sobre vidrio porta objetos presenta cierto grado de amarilleamiento (Figura 87).

Sin embargo, después del envejecimiento por luz UV la probeta hecha con bálsamo de copaíba puro sobre la roca no muestra alteración perceptible.

Después de 12 horas de irradiación las probetas hechas con bálsamo de copaíba y pigmentos no mostraron alteraciones. A las 96 horas solamente el color blanco (C3) presenta cambio, con amarillamiento visible a simple vista. Después de 756 horas se observó decoloración en las probetas C1, C2

y C3 (Figura 88). En cuanto a la adherencia no fueron observados cambios significativos.

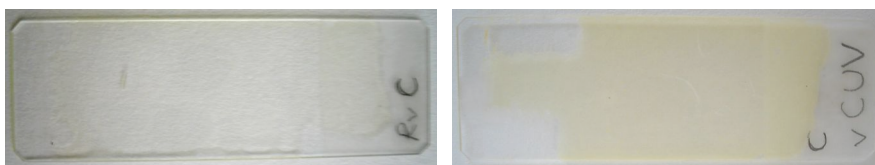


Figura 87 - Probetas realizadas con bálsamo de copaiba en vidrio porta objetos sin envejecer (RvC) y envejecida por UV (vCUV).

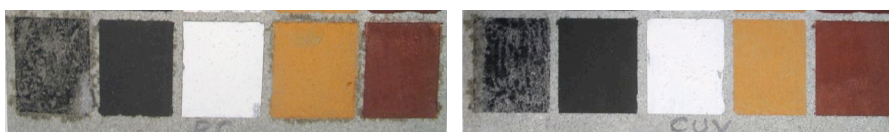


Figura 88 - Probetas realizadas con bálsamo de copaiba, antes (RC), y después de envejecidas por luz UV (CUV).

Colorimetría

La Tabla 15 muestra los valores de las coordenadas cromáticas, correspondientes a las probetas hechas con el bálsamo de copaiba y pigmentos, aplicado sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
C 1	18,35	20,78	2,42	30,54	29,45	-1,09	31,48	34,26	2,79	3,85
C 2	53,78	54,64	0,86	19,02	18,45	-0,57	43,20	39,77	-3,43	3,58
C 3	90,49	90,88	0,39	0,19	1,80	1,61	4,59	6,26	1,66	2,35
C 4	3,57	4,38	0,81	3,60	3,75	0,15	5,91	7,57	1,66	1,85
C 5	21,45	22,51	1,06	1,09	0,80	-0,29	10,42	9,18	-1,24	1,66
X C	52,29	53,88	1,59	-0,19	-0,47	-0,28	7,53	6,66	-0,87	1,83

Tabla 15 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con el bálsamo de copaiba y pigmentos, aplicado roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas incrementaron ligeramente su valor de luminosidad, con mayores valores para la probeta C1 (> 2). De modo similar en la probeta del bálsamo de copaíba aplicado puro, XC, también se observa incremento de la luminosidad.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en la probeta C1; hacia el verde y azul en la probetas C2 y C5; hacia el rojo y amarillo en las probetas C3 y C4. La resina pura presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia el verde y azul.

Podemos apreciar en la variación total de color (ΔE^*) valores perceptibles en las probetas C1, C2 y C3 (> 2).

Envejecimiento Acelerado por Térmico y por Humedad - TH

La resina pura aplicada sobre vidrio porta objetos, presentó amarillamiento (Figura 89).

Después del envejecimiento por TH la probeta hecha con bálsamo de copaíba puro sobre roca no presentó alteración perceptible.

Después de 836 horas en la cámara de TH, las probetas hechas con bálsamo de copaíba y pigmentos no mostraron alteraciones. Después de 1604 horas fueron observadas alteraciones en C2, que se presenta ligeramente más claras, C3 más amarillenta, y C5 más clara con aspecto de pasmado (Figura 90). En cuanto a la adherencia no fueron observados cambios.

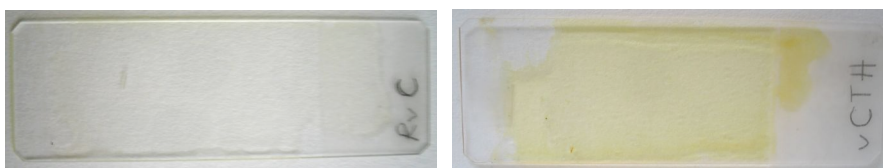


Figura 89 - Probetas realizadas con bálsamo de copaiba en vidrio porta objetos sin envejecer (RvC) y envejecida por TH (vCTH).

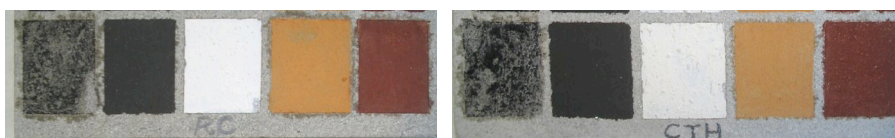


Figura 90 - Probetas realizadas con bálsamo de copaiba, antes (RC) y después de envejecidas por TH (CTH).

Colorimetría

La Tabla 16 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes las probetas hechas con el bálsamo de copaiba y pigmentos, aplicado sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
C 1	18,35	18,04	-0,31	30,54	30,32	-0,22	31,48	30,95	-0,53	0,65
C 2	53,78	55,75	1,97	19,02	18,48	-0,54	43,20	40,14	-3,07	3,68
C 3	90,49	88,21	-2,28	0,19	1,76	1,57	4,59	5,58	0,98	2,94
C 4	3,57	3,76	0,19	3,60	3,50	-0,10	5,91	7,77	1,86	1,88
C 5	21,45	23,19	1,74	1,09	1,21	0,11	10,42	9,10	-1,31	2,18
X C	52,29	52,44	0,15	-0,19	-1,19	-1,00	7,53	8,72	1,19	1,56

Tabla 16 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con el bálsamo de copaiba y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) demuestran que las probetas C1 y C3 se alteraron, exhibiendo cierto oscurecimiento, mayor en C3. Las probetas C2, C4 y C5 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar a la probeta del bálsamo de copaíba aplicado puro, XC, también se observa ligero incremento de la luminosidad.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un desplazamiento de color hacia el verde y azul en las probetas C1 y C2; hacia el rojo y amarillo en la probeta C3; hacia el verde y amarillo en C4; y hacia al rojo y azul en la probeta C5. El bálsamo aplicado puro presenta valores que indican ligero desplazamiento hacia al verde y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2), en las probetas C2, C3, C5.

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Después de los ensayos de envejecimiento con SO₂ la probeta hecha con el bálsamo de copaíba aplicado puro sobre vidrio porta objetos mostró cierto amarilleamiento (Figura 91).

La probeta realizada con el bálsamo puro presentó manchas redondeadas y al microscopio se observa agregados cristalinos aciculares.

Después de 168 horas en la Cámara de SO₂ las probetas hechas con bálsamo de copaíba y pigmentos mostraron alteraciones: en C1 aparecieron algunas fisuras; en C3 ligero amarillamiento; en C4 se observó un gran cambio hacia

tonalidades marrón claro con manchas y, también, surgieron fisuras (Figura 92). Las probetas también presentaban poca adherencia a la roca.

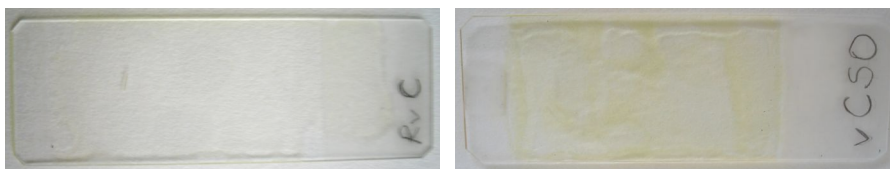


Figura 91 - Probetas realizadas con bálsamo de copaiba en vidrio porta objetos sin envejecer (RvC) y envejecida con SO₂ (vCSO).

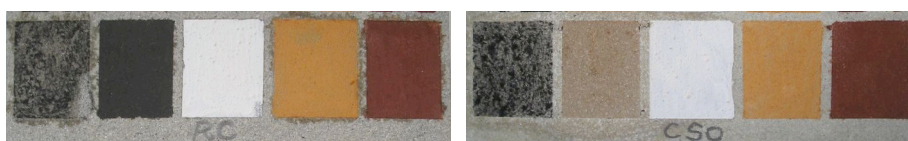


Figura 92 - Probetas realizadas con bálsamo de copaiba, antes (RC) y después de envejecidas con SO₂ (CSO).

Colorimetría

La Tabla 17 muestra los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas hechas con el bálsamo de copaiba y pigmentos, aplicado sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas en la cámara de envejecimiento, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
C 1	18,35	18,59	0,24	30,54	29,19	-1,35	31,48	31,88	0,40	1,42
C 2	53,78	52,31	-1,47	19,02	18,30	-0,72	43,20	42,71	-0,49	1,71
C 3	90,49	87,17	-3,32	0,19	1,34	1,15	4,59	6,57	1,98	4,03
C 4	3,57	41,71	38,14	3,60	7,85	4,25	5,91	21,24	15,33	41,32
C 5	21,45	21,68	0,23	1,09	2,07	0,98	10,42	9,19	-1,22	1,58
X C	52,29	52,49	0,20	-0,19	0,23	0,42	7,53	6,63	-0,90	1,01

Tabla 17 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con el bálsamo de copaiba y pigmentos, aplicado roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran incremento de la luminosidad en las probetas C1, C4, C5 y XC, con valor muy alto para C4; En cambio, se observa oscurecimiento en las probetas C2 y C3, con valor más alto para C3.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en la probeta C1; hacia el verde y azul en C2; hacia al rojo y amarillo en las probetas C3 y C4; y hacia el rojo y azul en C5. La resina pura presenta valores muy bajos, que evidenciaran ligero desplazamiento hacia al rojo y azul.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores significativos para las probetas C3 y C4, con valores muy altos para la probeta C4.

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 93 permite comparar los espectros de absorción IR del bálsamo de copaíba puro y mezclado con pigmento negro carbón (Rr C 5), aplicado sobre probetas de piedra Bateig, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de envejecimiento acelerado por irradiación de luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento por atmósfera saturada con dióxido de azufre (SO_2).

El bálsamo de copaíba muestra bandas características a 2920 cm^{-1} y 2860 cm^{-1} (vibraciones de tensión grupos de CH_2 y CH_3), a 1680 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} (vibraciones de tensión grupos $C=C$ y $C=O$), 1440 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} (vibraciones de flexión de grupos CH_2), y 880 cm^{-1} (región de C-O asociada

a ciclo hexagonal). Muestra también banda característica de insaturación en 3080 cm^{-1} .

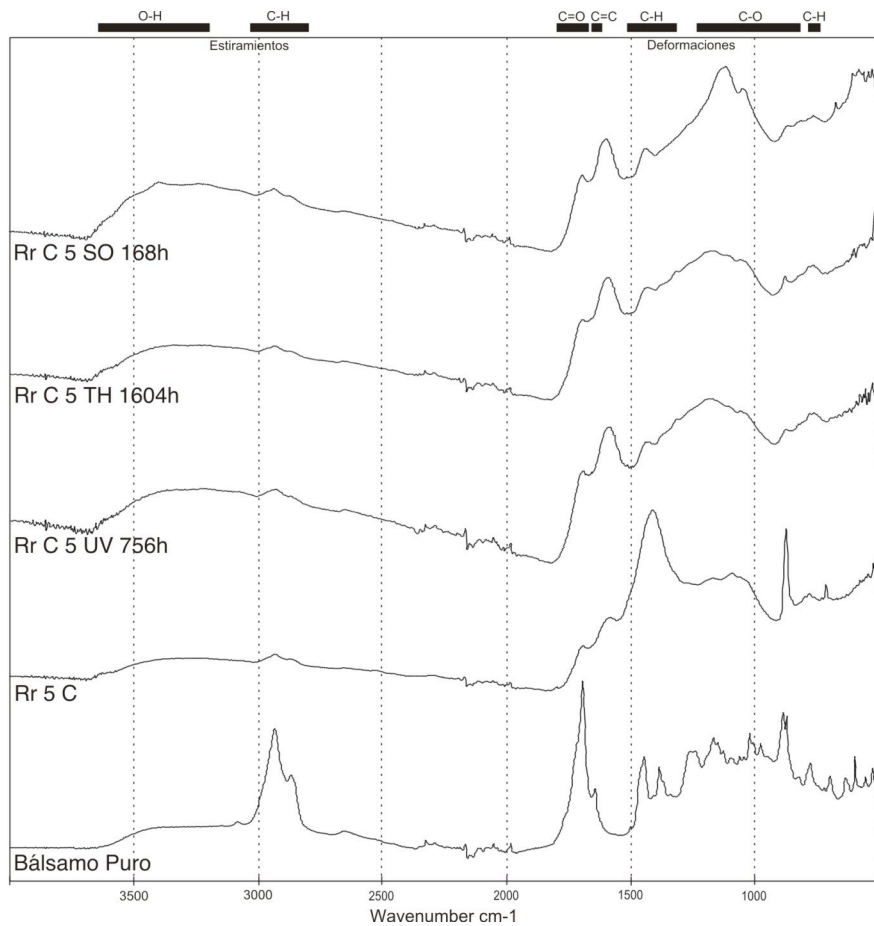


Figura 93 - Espectros de absorción IR del bálsamo de copaiba puro y mezclado con pigmento negro de carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO_2 .

Estas bandas, bastante marcadas en el bálsamo puro, presentan una acentuada disminución en la mezcla con el pigmento (carbón vegetal) y la

aplicación en la probeta de piedra (Rr C 5). Asimismo desaparece la banda a 3080 cm^{-1} , asociada con insaturaciones.

Se observa también aparición de una banda a 860 cm^{-1} , característica del carbonato de calcio componente de la roca y del carbón. Las bandas a 1440 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} se encuentran solapadas por la banda a 1570 cm^{-1} correspondiente al pigmento negro carbón y por la banda a 1400 cm^{-1} característica del carbonato de calcio de la roca. También se reconocen las bandas a 1080 cm^{-1} y 1040 cm^{-1} correspondientes a los minerales silíceos de la roca. Finalmente se identifica una pequeña banda a 1780 cm^{-1} (C=O), correspondiente al carbonato de calcio.

Tras los envejecimientos podemos decir que los cambios fueron similares en todos ellos:

- Ensanchamiento en la región de $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, pudiendo ser el resultado de polimerización (UV, TH, SO_2).
- Incremento de bandas $\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ (enlaces C=O y C=C conjugados) (UV, TH, SO_2).
- Incremento de bandas entre $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ (C-O), $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ (O-H), resultado de la formación de alcohol y éster (UV, TH, SO_2).
- Aparición de bandas características de sulfatos a $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (O-H), $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ (C-O) y $\sim 600\text{ cm}^{-1}$, tras el envejecimiento por SO_2 .
- Disminución de la banda a 880 cm^{-1} (C-O), tras el envejecimiento por SO_2 .

Pirolisis/Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas - Py/GC/MS

La Figura 94 muestra el pirograma correspondientes a la recreación del bálsamo de copaiba mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr C UV 4) y envejecido por irradiación de luz UV por 756 horas, analizada por THM-Py-GC-MS. La numeración de los picos corresponde a los esterés metílicos de los compuestos identificados, que se detallan, junto con los tiempos de retención, en la Tabla 18.

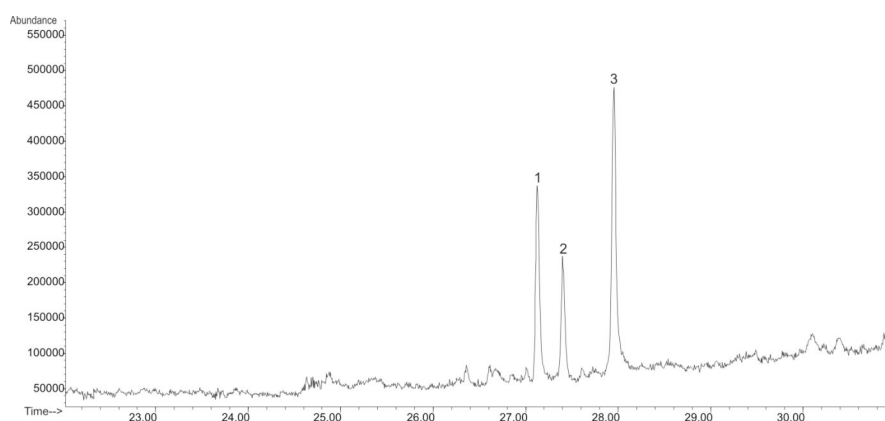


Figura 94 – Pirograma de la muestra del bálsamo de copaiba, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr C UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.

Picos #	Compuestos Identificados	Tiempo de Retención (min)
1	Ácido sandaracopimárico trimetilsilil éster	27.13
2	Compuesto diterpénico no identificado	27.49
3	Compuesto diterpénico no identificado	28.00

Tabla 18 – Relación de los picos de la muestra del bálsamo de copaiba, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr C UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y su tiempo de retención en el pirograma.

El pico más importante en el pirograma fue identificado como el ácido sandaracopimárico (1), que es un diterpeno de tipo labdano. Este resultado

están en buen acuerdo con estudios realizados sobre este tipo de resinas diterpénicas mediante Py/GC/MS (Scalarone *et al*, 2002; Osete-Cortina y Doménech-Carbó, 2006).

Aceite de Pequi - P

El aceite de pequi se mezcla muy bien con los pigmentos produciendo un tinte líquido, viscoso, opaco, con buen poder cubriente y de fácil aplicación. Los colores ocre y blanco son transparentes en el momento de la aplicación y después de seco cambian a opaco. El tiempo de absorción es lento. La adherencia de la capa pictórica a la roca es frágil, los pigmentos se presentan sueltos.

En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, es posible identificar algunas grietas de retracción en el negro de manganeso mientras que el negro carbón presenta muchas pérdidas.

El aceite de pequi fue aplicado con pincel sobre la piedra y tiene una absorción lenta. Después de seco solamente se aprecia un ligero oscurecimiento de la superficie. En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, se detecta un ligero cambio en la morfología de la superficie, con una fina capa blanquecina.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

Después de 756 horas de irradiación UV las probetas presentaron pequeñas alteraciones: en P1 y P5 se observa ligero oscurecimiento y P3 muestra un ligero amarilleamiento (Figura 95). Los tintes en las probetas siguen presentando poca adherencia a la roca.

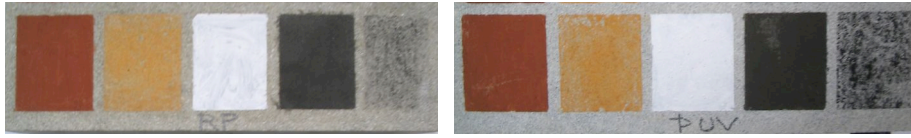


Figura 95 - Probetas realizadas con aceite de pequi, antes (RP) y después de envejecidas por UV (PUV).

Después del envejecimiento por luz UV, la probeta realizada con Aceite de pequi sobre roca no presenta alteración perceptible.

Colorimetría

La Tabla 19 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas hechas con el aceite de pequi y pigmentos, aplicado sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
P 1	27,31	25,24	-2,07	29,55	31,26	1,72	45,34	43,17	-2,17	3,46
P 2	58,10	57,97	-0,14	13,57	12,91	-0,66	32,10	31,20	-0,90	1,12
P 3	84,72	83,35	-1,37	-0,51	-0,13	0,39	-0,19	1,97	2,15	2,58
P 4	9,13	8,39	-0,75	2,13	3,03	0,90	9,54	10,92	1,38	1,81
P 5	38,94	34,72	-4,22	0,63	0,41	-0,21	6,86	5,03	-1,83	4,60
X P	62,88	63,47	0,59	0,28	-0,31	-0,59	6,94	5,49	-1,45	1,67

Tabla 19 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con aceite de pequi y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran ligero oscurecimiento, con mayores valores para P5. En la probeta hecha con el aceite aplicado puro, en cambio, se observa ligera tendencia a aclarar.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y azul en la probeta P1; hacia el verde y azul en P2 y P5; hacia al rojo y amarillo en las probetas P3 y P4. El aceite puro presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y azul.

Podemos apreciar en la variación total de color (ΔE^*) valores perceptibles a simple vista (> 2) para las probetas P1, P3 y P5.

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

Después de 1604 horas de ensayo las probetas hechas con aceite de pequi y pigmentos mostraron pequeñas alteraciones: P1, P2 y P4 presentan ligera decoloración y P5 exhibe oscurecimiento (Figura 96). Los tintes presentan poca adherencia a la roca.

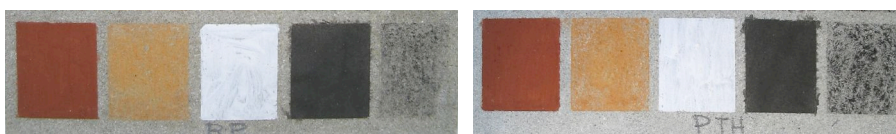


Figura 96 - Probetas realizadas con aceite de pequi, antes (RP) y después de envejecidas por TH (PTH).

Después del envejecimiento la probeta hecha con aceite de pequi puro sobre roca no presenta alteración.

Colorimetría

La Tabla 20 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas hechas con el aceite de pequi y pigmentos aplicado sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias

(Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
P 1	27,31	28,83	1,52	29,55	31,58	2,03	45,34	42,88	-2,45	3,53
P 2	58,10	60,17	2,06	13,57	10,74	-2,83	32,10	31,66	-0,43	3,53
P 3	84,72	84,50	-0,22	-0,51	-0,08	0,43	-0,19	1,29	1,47	1,55
P 4	9,13	10,53	1,40	2,13	2,30	0,16	9,54	6,77	-2,77	3,11
P 5	38,94	36,32	-2,62	0,63	0,82	0,20	6,86	7,85	1,00	2,81
X P	62,88	62,06	-0,82	0,28	-0,57	-0,85	6,94	7,23	0,29	1,21

Tabla 20 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con aceite de pequi y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas P1, P2 y P4 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad. En las probetas P3 y P5, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento; de modo similar al aceite puro, XP, también presenta ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y azul en la probeta P1; hacia el verde y azul en P2; hacia al rojo y amarillo en las probetas P3 y P5; y hacia el rojo y azul en P4. El aceite puro presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y amarillo.

Podemos apreciar que la variación total de color (ΔE^*) está por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2) en las probetas P1, P2, P4 y P5.

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Después de 168 horas de ensayo las probetas producidas con aceite de pequi y pigmentos mostraron alteraciones: en P1 se observó un ligero oscurecimiento y surgieron algunas fisuras; en P2 y P3 aparecen algunos puntos blancos; y en P4 hay un gran cambio hacia el marrón claro con manchas distribuidas irregularmente (Figura 97). Los tintes presentan bajo poder de adherencia a la roca.

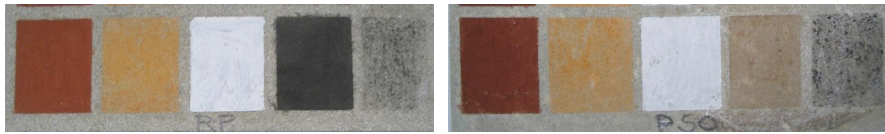


Figura 97 - Probetas realizadas con aceite de pequi, antes (RP) y después de envejecidas por SO₂ (PSO).

La probeta hecha con aceite de pequi puro sobre roca presentó manchas blancas redondeadas.

Colorimetría

La Tabla 21 muestra los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas hechas con el aceite de pequi y pigmentos, aplicado sobre la roca, recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran un ligero oscurecimiento en la probeta P1; las probetas P2, P3, P4 y P5 presentan un incremento de la luminosidad, siendo el valor de P4 bastante significativo ($\Delta L^*=44,57$). La probeta producida con el aceite puro, evidencia cierto aclarado.

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
P 1	27,31	25,60	-1,71	29,55	30,82	1,27	45,34	40,46	-4,88	5,32
P 2	58,10	59,86	1,76	13,57	14,80	1,24	32,10	37,03	4,94	5,38
P 3	84,72	86,66	1,95	-0,51	-0,38	0,13	-0,19	0,19	0,38	1,99
P 4	9,13	53,71	44,57	2,13	4,79	2,66	9,54	16,18	6,64	45,14
P 5	38,94	39,65	0,71	0,63	1,20	0,58	6,86	7,73	0,87	1,27
X P	62,88	64,96	2,08	0,28	-0,24	-0,52	6,94	7,38	0,44	2,19

Tabla 21 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con aceite de pequi y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y azul en la probeta P1; hacia el rojo y amarillo en P2, P3, P4 y P5. El aceite puro presenta valores muy bajos, que evidenciaran un ligero desplazamiento hacia al verde y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores que indican cambios significativos en las probetas P1, P2, P4 y el aceite puro, con valor muy alto para P4.

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 98 permite comparar los espectros de absorción IR del aceite de pequi puro y mezclado con pigmento negro carbón (Rr P 5), aplicado sobre probetas de piedra Bateig, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de envejecimiento por irradiación de luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento por atmósfera saturada con dióxido de azufre (SO₂).

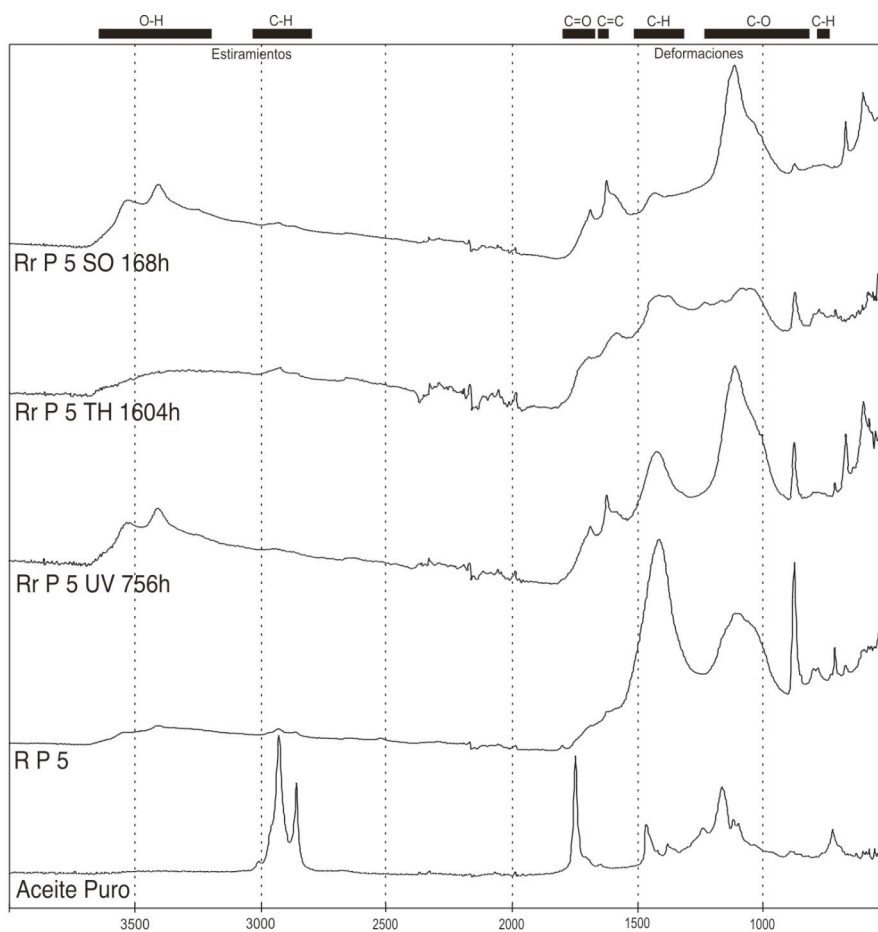


Figura 98 - Espectros absorción IR del aceite de pequi puro y mezclado con pigmento Negro de Carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO₂.

El aceite de pequi muestra bandas características a 2920 cm^{-1} y 2840 cm^{-1} (vibraciones de tensión grupos CH₂ y CH₃); a 1730 cm^{-1} y 1690 cm^{-1} (éster y ácido carboxílico respectivamente); a 1450 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} (vibraciones de flexión grupos CH₂ y CH₃); a 1150 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} (región de C-O); y a 710 cm^{-1} (región de C-H). También muestra bandas a 3004 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} , características de compuestos insaturados.

Estas bandas, bastante intensas y bien resueltas en el aceite puro, presentan una acentuada disminución de su intensidad en la mezcla con el pigmento (carbón vegetal) y la aplicación sobre el sustrato pétreo (Rr P 5), con excepción de la banda 710 cm^{-1} (C-H).

El espectro de absorción IR del tinte aplicado sobre el sustrato pétreo está dominado por las bandas correspondientes a la calcita (1410 , 860 y 710 cm^{-1}) y los minerales silíceos del sustrato (1090 cm^{-1}).

Tras los envejecimientos podemos decir que los cambios fueron similares en todos ellos:

- Ensanchamiento de bandas en la región de $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, asociado a polimerización (UV, TH, SO_2).
- Incremento de bandas $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, asociado a la aparición de grupos carboxílico y carboxilato (-COOH, -COO-) que evidenciaron la formación de complejos metálicos (UV, TH, SO_2).
- Aumento de la intensidad de las bandas a $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 910\text{ cm}^{-1}$, producto de la auto-oxidación (UV, TH, SO_2).
- Aparición de bandas características de sulfatos a 3550 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} (O-H), tras el envejecimiento (UV y SO_2).
- Aumento de la intensidad de las bandas a 1100 cm^{-1} (C-O), 660 cm^{-1} y 600 cm^{-1} características de sulfato, tras el envejecimiento (UV y SO_2).
- Incremento de la intensidad de las bandas entre $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ (C-O), y en la región entre $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ (O-H), resultado de la formación de grupos alcohol y éster (UV, TH y SO_2).

Pirólisis/Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas - Py/GC/MS

La Figura 99 muestra el pirograma correspondientes al aceite de pequi puro, sin envejecer, analizada por THM-Py-GC-MS (Thermally assisted hydrolysis and methylation). La numeración de los picos corresponde a los esteres metílicos de los compuestos identificados, que se detallan, junto con los tiempos de retención, en la Tabla 22.

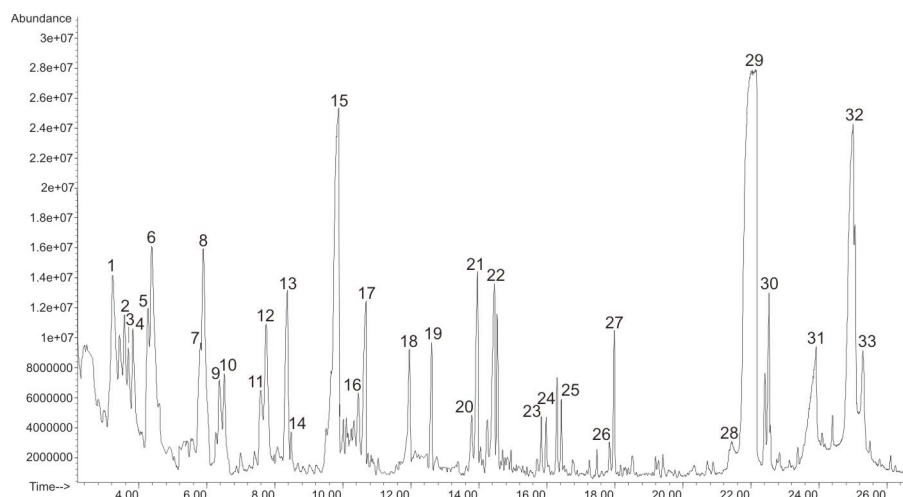


Figura 99 – Pirograma del aceite de pequi puro, sin envejecer.

En los cromatogramas no fue se observó ausencia de ácidos grasos con dos o tres insaturaciones y solo se identificó ácido 11-cis-octadecanoico en baja proporción, lo que indica que el aceite de pequi posee un bajo poder secante. Este resultado se vio confirmado por el comportamiento de las muestras preparadas en vidrio porta objetos, que fueron mantenidas en reserva en el laboratorio por 16 meses y, todavía, no se han secado

Picos #	Compuestos Identificados	Tiempo de Retención (min)
1	Ácido hexanoico trimetilsilil éster	3.23
2	2-undeceno	3.57
3	3-undeceno	3.68
4	1,4-undecadieno	3.82
5	Ácido heptenoico trimetilsilil éster	4.26
6	Ácido heptanoico trimetilsilil éster	4.38
7	Ácido octenoico trimetilsilil éster	5.81
8	Ácido octanoico trimetilsilil éster	5.90
9	1-trideceno	6.37
10	Tridecano	6.52
11	Ácido nonenoico trimetilsilil éster	7.59
12	Ácido nonanoico trimetilsilil éster	7.74
13	1-tetradeceno	8.37
14	Ácido tetradecano trimetilsilil éster	8.46
15	Ácido decanoico trimetilsilil éster	9.86
16	1-pentadeceno	10.45
17	Pentadecano	10.67
18	Ácido undecenoico	11.95
19	1-hexadeceno	12.61
20	Ácido dodecenoico trimetilsilil éster	13.79
21	Ácido dodecanoico trimetilsilil éster	13.95
22	8-heptadeceno	14.45
23	Ácido tridecenoico trimetilsilil éster	15.83
24	Ácido tridecanoico trimetilsilil éster	15.97
25	7-octadeceno	16.42
26	Ácido tetradecenoico trimetilsilil éster	17.84
27	Ácido tetradecanoico trimetilsilil éster	17.98
28	Ácido palmitelaidico trimetilsilil éster	21.44
29	Ácido hexadecanoico trimetilsilil éster	22.04
30	Oleanitrilo ?	22.54
31	Ácido octadecenoico	23.92
32	Ácido 11-cis-octadecenoico trimetilsilil éster	25.00
33	Ácido octadecanoico trimetilsilil éster	25.30

Tabla 22 – Relación de los compuestos identificados del aceite de pequi puro, sin envejecer, y sus tiempos de retención en el pirograma.

Un método ampliamente utilizado para la caracterización de aceites secantes consiste en calcular la cantidad relativa de ácidos grasos presentes en la muestra (Mills y White, 1994). El resultado del cálculo de la relación entre el área de los picos correspondientes al ácido palmitico P (ácido hexadecanoico) y al ácido esteárico S (ácido octadecanoico) es $P/S = 13,40$. Este valor es significativamente superior al que habitualmente exhiben

aceites utilizados en la preparación de pinturas, como los aceites de linaza, de nuez o de adormidera.

La Figura 100 muestra el pirograma correspondientes a la recreación del aceite de pequi mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr P UV 4) y envejecido por irradiación de luz UV por 756 horas, analizada por THM-Py-GC-MS. La numeración de los picos corresponde a los esteres metílicos de los compuestos identificados, que se detallan, junto con los tiempos de retención, en la Tabla 23.

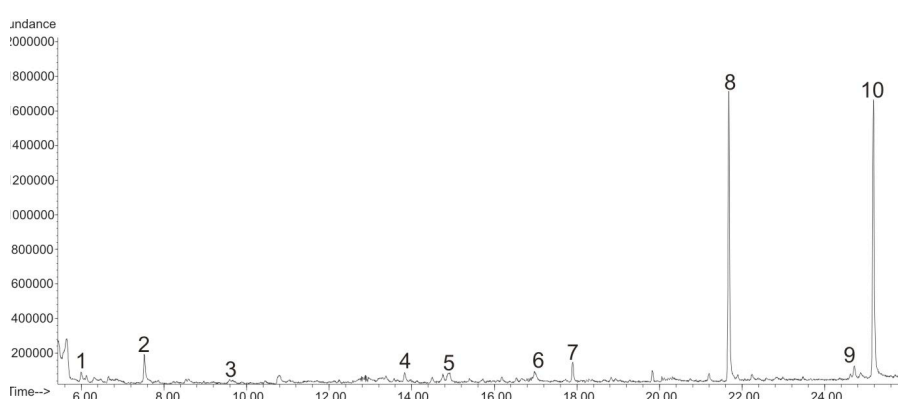


Figura 100 – Pirograma de la muestra de Aceite de Pequi, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr P UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.

Picos #	Compuestos Identificados	Tiempo de Retención (min)
1	Glicerol trimetilsilil éster	6.00
2	Ácido nonanoico trimetilsilil éster	7.52
3	Ácido decanoico trimetilsilil éster	9.59
4	Ácido docecanoico trimetilsilil éster	13.84
5	Ácido octanedioico bis trimetilsilil éster	14.29
6	Ácido nonanedioico bis trimetilsilil éster	16.97
7	Ácido tetradecanoico trimetilsilil éster	17.90
8	Ácido hexadecanoico trimetilsilil éster	21.69
9	Ácido 11-cis-octadecenoico trimetilsilil éster	24.72
10	Ácido octadecanoico trimetilsilil éster	25.18

Tabla 23 – Relación de los compuestos identificados de la muestra aceite de pequi, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr P UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y sus tiempos de retención en el pirograma.

El resultado del cálculo de la relación entre el área de los picos correspondientes al ácido palmítico P (ácido hexadecanoico) y al ácido esteárico S (ácido octadecanoico) es $P/S = 0,99$ lo que representa una disminución acentuada en relación al valor encontrado antes de la mezcla con el pigmento y del ensayo de envejecimiento por irradiación de luz UV (13,40) y pone en evidencia que ha tenido lugar el secado parcial del aceite. Otro aspecto significativo de los resultados obtenidos se refiere a la escasa formación de diácidos grasos de cadena corta tras el proceso de envejecimiento. Este resultado es consistente con la escasa presencia de ácidos grasos insaturados en este aceite.

Aceite de Babaçu - Ba

El aceite de babaçu se mezcla muy bien con los pigmentos, produciendo un tinte plástico, opaco, con buen poder cubriente y de fácil aplicación. El tinte blanco es transparente en el momento de la aplicación y después de seco se torna opaco. La adherencia de la capa pictórica a la roca es escasa de modo que la película pictórica se separa del substrato fácilmente.

En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, las películas pictóricas aparecen uniformes excepto en el negro de manganeso donde se observan algunas grietas de retracción y pérdidas en el negro carbón.

El aceite de babaçu aplicado puro sobre la piedra después de seco solamente es posible ver un ligero oscurecimiento de la superficie.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

Después de 756 horas del ensayo las probetas no presentaron alteraciones, solamente la probeta Ba2 exhibe cierta decoloración (Figura 101). Los tintes muestran con poca adherencia a la roca.

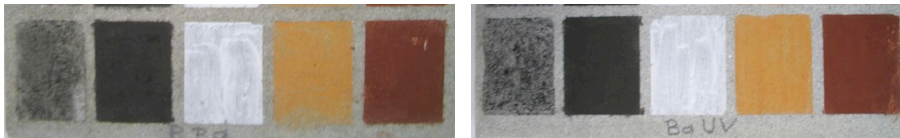


Figura 101 - Probetas realizadas con aceite de babaçu, antes (Rba) y después de envejecidas por UV (BaUV).

Después del envejecimiento por luz UV la probeta producida con aceite de babaçu puro sobre roca no presenta alteración.

Colorimetría

La Tabla 24 los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de aceite de babaçu y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
Ba 1	18,64	19,34	0,70	32,90	32,05	-0,85	31,98	33,19	1,20	1,63
Ba 2	54,01	55,50	1,49	17,75	15,70	-2,05	41,61	39,42	-2,18	3,34
Ba 3	84,33	83,67	-0,66	-0,51	-0,27	0,24	0,39	0,81	0,42	0,82
Ba 4	3,96	3,47	-0,48	3,50	3,60	0,10	6,52	6,38	-0,14	0,51
Ba 5	30,95	29,69	-1,26	0,86	0,63	-0,23	7,94	4,36	-3,58	3,80
X Ba	57,58	58,18	0,60	-0,10	-0,56	-0,46	6,87	5,44	-1,43	1,61

Tabla 24 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con aceite de babaçu y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas Ba1 y Ba2 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar al aceite aplicado puro, XBa, también se observa ligero incremento de la luminosidad. Las probetas Ba3, Ba4 y Ba5, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en la probeta Ba1; hacia el verde y azul en Ba2 y Ba5; hacia al rojo y amarillo en Ba3; y hacia el rojo y azul en Ba4. El aceite puro presenta valores muy bajos, que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y azul.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores significativos en las probetas Ba3 y Ba5, por encima del umbral la de percepción humana mínima (> 2).

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

Después de 1604 horas del ensayo las probetas producidas con aceite de babaçu y pigmentos mostraron alteraciones: Ba1 y Ba4 se apreciaban más claras mientras que Ba2 y Ba3 se mostraban más oscuras (Figura 102). Los tintes exhibieron, en general, baja adherencia a la roca.

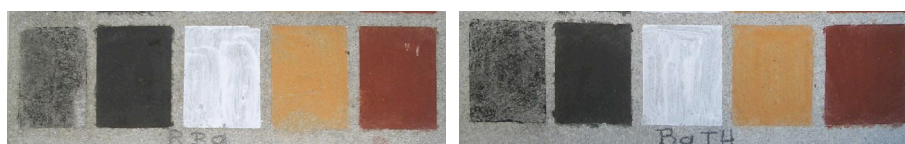


Figura 102 - Probetas realizadas con aceite de babaçu, antes (RBa) y después de envejecidas por TH (BaTH).

Después del envejecimiento por TH la probeta hecha con aceite de babaçu puro sobre roca no presenta alteración.

Colorimetría

La Tabla 25 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de aceite de babaçu y pigmentos aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
Ba 1	18,64	21,06	2,42	32,89	33,63	0,74	31,98	33,28	1,29	2,84
Ba 2	54,01	52,81	-1,19	17,75	15,97	-1,78	41,61	38,73	-2,88	3,59
Ba 3	84,33	82,32	-2,01	-0,50	0,30	0,81	0,39	1,36	0,97	2,37
Ba 4	3,96	5,56	1,60	3,43	3,70	0,27	6,52	8,69	2,17	2,71
Ba 5	30,95	31,95	1,00	1,32	1,46	0,14	7,94	8,27	0,33	1,06
X Ba	57,58	58,30	0,72	-0,10	-0,39	-0,29	6,87	7,06	0,19	0,80

Tabla 25 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con aceite de babaçu y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas Ba1, Ba4 y Ba5 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar al aceite aplicado puro, XBa, también se observa ligero incremento de la luminosidad. En las probetas Ba2 y Ba3, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo en las probetas Ba1, Ba3, Ba4 y Ba5; hacia el verde y azul en Ba2. El aceite puro presenta valores muy bajos, que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y amarillo.

Podemos apreciar en la variación total de color (ΔE^*) valores significativos en las probetas Ba1, Ba2, Ba3 y Ba4. La probeta Ba5 y XBa presentan valores por debajo del límite de percepción humana (< 2).

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Después de 168 horas de ensayo la probeta producida con aceite de babaçu y pigmento negro manganeso (Ba4) mostró un gran cambio hacia el marrón claro con manchas y la probeta Ba3 presentó ligero oscurecimiento (Figura 103). Todos los tintes presentan escasa adherencia a la roca.

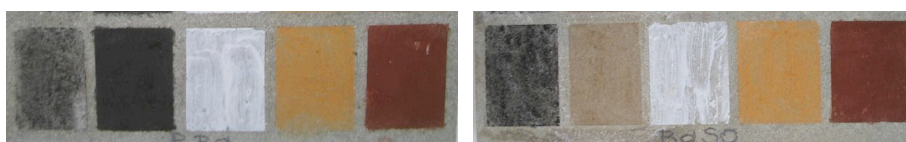


Figura 103 - Probetas realizadas con aceite de babaçu, antes (Rba) y después de envejecidas por SO₂ (BaSO).

La probeta hecha con aceite puro no presentó alteraciones.

Colorimetría

La Tabla 26 muestra los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas hechas con aceite de babaçu y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
Ba 1	18,64	19,05	0,40	32,89	31,47	-1,42	31,98	32,67	0,69	1,63
Ba 2	54,01	54,68	0,68	17,75	17,26	-0,48	41,61	40,06	-1,55	1,76
Ba 3	84,33	81,79	-2,54	-0,50	-0,39	0,11	0,39	0,70	0,31	2,56
Ba 4	3,96	52,95	48,99	3,43	4,60	1,17	6,52	16,77	10,25	50,07
Ba 5	30,95	32,04	1,09	1,32	1,56	0,24	7,94	7,66	-0,29	1,15
X Ba	57,58	57,67	0,09	-0,10	-0,21	-0,11	6,87	7,40	0,53	0,55

Tabla 26 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con aceite de babaçu y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas Ba1, Ba2, Ba4 y Ba5 presentan incremento de la luminosidad, con valores muy significativos para Ba4. La probeta Ba2, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento. La probeta hecha con el aceite puro, presenta ligero incremento de la luminosidad.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en la probeta Ba1; hacia el verde y azul en Ba2; hacia al rojo y amarillo en Ba3 y Ba4; y hacia al rojo y azul en Ba5. El aceite puro presenta valores muy bajos, que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores bastante alto para Ba4 y significativos para Ba3, mientras que las otras probetas presentan valores por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2).

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 104 permite comparar los espectros de absorción IR del aceite de babaçu puro y mezclado con pigmento negro carbón (Rr Ba 5), aplicado sobre probetas de piedra Bateig, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de irradiación de luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de atmósfera saturada con dióxido de azufre (SO₂).

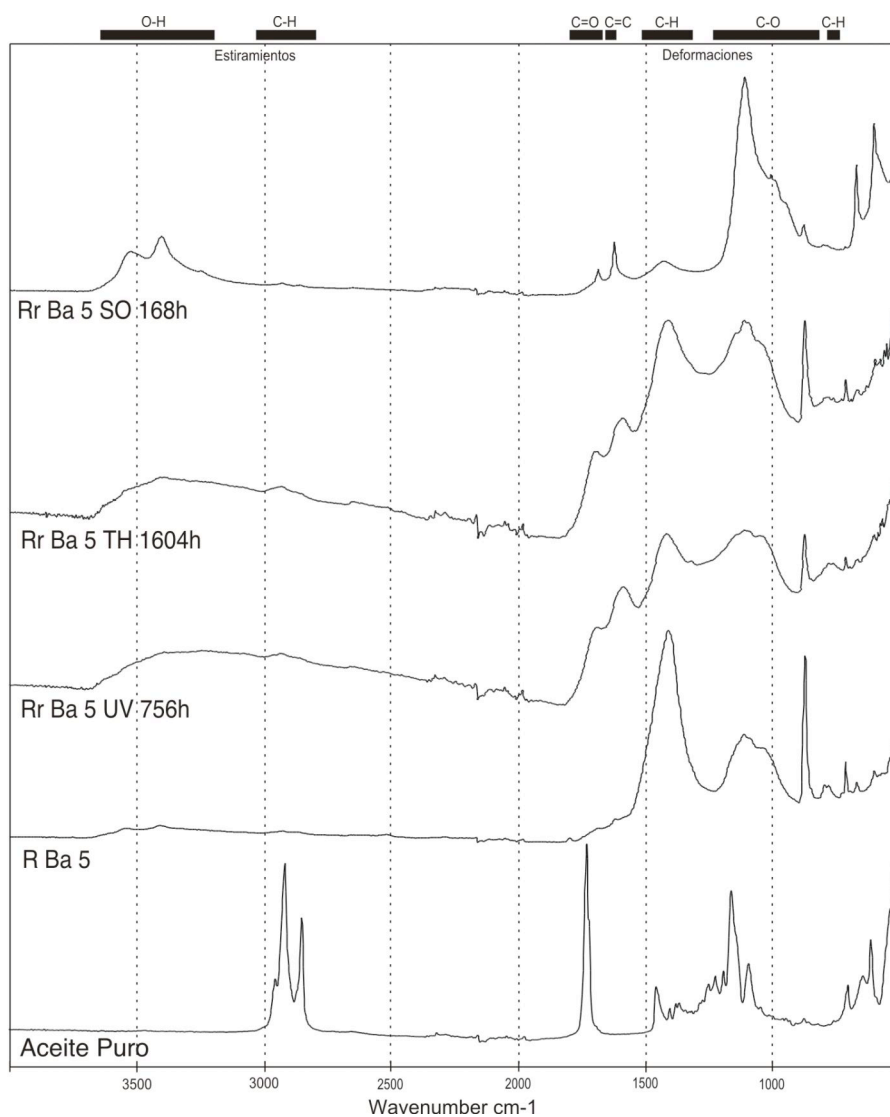


Figura 104 - Espectros de absorción IR del aceite de babaçu puro y mezclado con pigmento negro de carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO₂.

El aceite de babaçu muestra bandas características a 2950 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ y 2850 cm⁻¹ (vibraciones de tensión grupos CH₂ y CH₃); a 1690 cm⁻¹ (vibraciones de tensión grupos C=O); a 1460 cm⁻¹ y 1370 cm⁻¹ (vibraciones

de flexión grupos CH₂ y CH₃), a 1170 cm⁻¹ y 1100 cm⁻¹ (región de C-O) y 720 cm⁻¹ (región de C-H). También aparece pequeña banda a 1670 cm⁻¹ características de compuestos insaturados.

Estas bandas, bien resueltas en el aceite puro, presentan una acentuada disminución de la resolución en la mezcla con el pigmento (carbón vegetal) aplicado en la probeta de piedra (Rr Ba 5).

El espectro de absorción IR del tinte aplicado sobre el substrato pétreo está dominado por las bandas correspondientes a la calcita (1410, 860 y 710 cm⁻¹) y los minerales silíceos del substrato (1090 cm⁻¹).

Tras los envejecimientos podemos decir que los cambios fueron similares en todos ellos:

- Ensanchamiento de bandas en la región de ~1700 cm⁻¹ y ~1000 cm⁻¹, asociado a polimerización (UV, TH, SO₂).
- Incremento de bandas ~1680 cm⁻¹ y ~1580 cm⁻¹, asociado a la aparición de grupos carboxílico y carboxilato (-COOH, -COO-) que evidenciaron la formación de complejos metálicos (UV, TH, SO₂);
- Aumento de la intensidad de las bandas a ~1050 cm⁻¹ y ~910 cm⁻¹, producto de la auto-oxidación (UV, TH, SO₂);
- Aparición de bandas características de sulfatos a 3550 cm⁻¹ y 3400 cm⁻¹ (O-H), tras el envejecimiento (UV y SO₂).
- Aumento de la intensidad de las bandas a 1100 cm⁻¹ (C-O), 660 cm⁻¹ y 600 cm⁻¹ características de sulfato, tras el envejecimiento (UV y SO₂).

· Incremento de la intensidad de las bandas entre $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ (C-O), y en la región entre $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ (O-H), resultado de la formación de grupos alcohol y éster (UV, TH y SO_2).

Pirolisis/Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas - Py/GC/MS

La Figura 105 muestra el pirograma correspondientes al aceite de babaçu puro, sin envejecer, analizada por THM-Py-GC-MS (Thermally assisted hydrolysis and methylation). La numeración de los picos corresponde a los esteres metílicos de los compuestos identificados, que se detallan, junto con los tiempos de retención, en la Tabla 27.

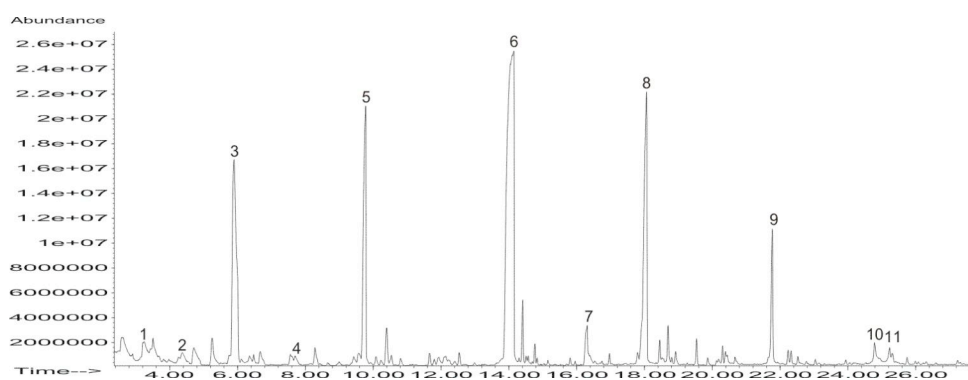


Figura 105 – Pirograma del aceite de babaçu puro, sin envejecer.

Pico #	Compuestos Identificados	Tiempo de Retención (min)
1	Ácido hexanoico trimetilsilil éster	3,42
2	Ácido heptanoico trimetilsilil éster	4,37
3	Ácido octanoico trimetilsilil éster	5,89
4	Ácido nonanoico trimetilsilil éster	7,69
5	Ácido decanoico trimetilsilil éster	9,77
6	Ácido dodecanoico trimetilsilil éster	14,10
7	Dodecanamida ?	16,31
8	Ácido tetradecanoico trimetilsilil éster	18,07
9	Ácido hexadecanoico trimetilsilil éster	21,77
10	Ácido 11-cis-octadecenoico trimetilsilil éster	24,79
11	Ácido octadecanoico trimetilsilil éster	25,23

Tabla 27 – Relación de los compuestos identificados del babaçu puro, sin envejecer, y sus tiempos de retención en el pirograma.

En los cromatogramas se aprecia la presencia escasa de ácidos grasos insaturados (únicamente 11-cis-octadecanoico), lo que indica que el aceite de babaçu posee un bajo poder secante. Este resultado se vio confirmado por el comportamiento de las muestras preparadas en vidrio porta objetos, que fueron mantenidas en reserva en el laboratorio por 16 meses y, todavía, no se han secado.

Un método ampliamente utilizado para la caracterización de aceites secantes consiste en calcular la cantidad relativa de ácidos grasos presentes en la muestra (Mills y White, 1994). El resultado del cálculo de la relación entre el área de los picos correspondientes al ácido palmitico P (ácido hexadecanoico) y al ácido esteárico S (ácido octadecanoico) es $P/S = 6,98$. Como se han indicado para el aceite de pequi, este valor es significativamente superior al que habitualmente exhiben aceites utilizados en la preparación de pinturas, como los aceites de linaza, de nuez o de adormidera.

La Figura 106 muestra el pirograma correspondientes a la recreación del aceite de babaçu mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr Ba UV 4) y envejecido por irradiación de luz UV por 756 horas, analizada por THM-Py-GC-MS. La numeración de los picos corresponde a los esteres metílicos de los compuestos identificados, que se detallan, junto con los tiempos de retención, la Tabla 28.

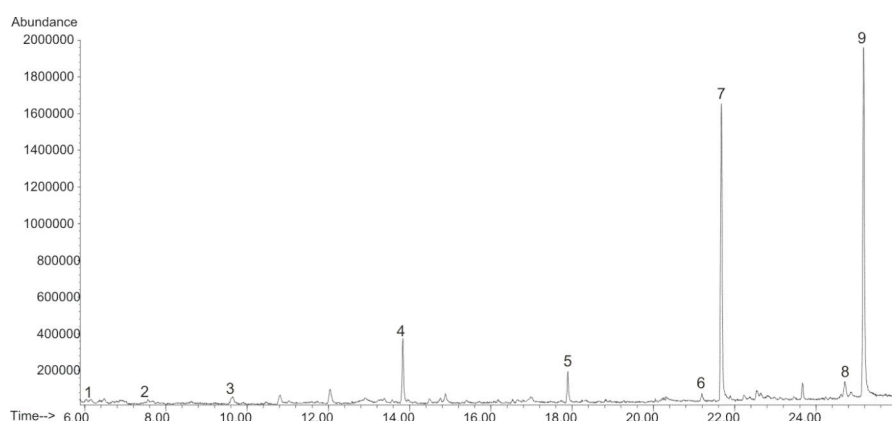


Figura 106 – Pirograma de la muestra de aceite de babaçu, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr Ba UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.

Picos #	Compuestos Identificados	Tiempo de Retención (min)
1	Glicerol trimetilsilil éster	6.17
2	Ácido nonanoico trimetilsilil éster	7.55
3	Ácido decanoico trimetilsilil éster	9.65
4	Ácido docecanoico trimetilsilil éster	13.82
5	Ácido tetradecanoico trimetilsilil éster	17.89
6	Ácido palmitilaidico trimetilsilil éster	21.17
7	Ácido hexadecanoico trimetilsilil éster	21.67
8	Ácido 11-cis-octadecenoico trimetilsilil éster	24.71
9	Ácido octadecanoico trimetilsilil éster	25.18

Tabla 28 – Relación de los compuestos identificados de la muestra aceite de babaçu, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr Ba UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y sus tiempos de retención en el pirograma.

El resultado del cálculo de la relación entre el área de los picos correspondientes al ácido palmítico P (ácido hexadecanoico) y al ácido esteárico S (ácido octadecanoico) es $P/S = 0,82$, lo que representa una disminución acentuada en relación al valor encontrado antes de la mezcla con el pigmento y del ensayo de envejecimiento por irradiación de luz UV (6,98). Asimismo cabe señalar la ausencia de diácidos grasos de cadena corta tras el proceso de envejecimiento.

Resina de Pino - Pi

La resina de pino disuelta en acetona se mezcla muy bien con los pigmentos, produciendo un tinte líquido, viscoso, opaco, con buen poder cubriente y de fácil aplicación. El tiempo de absorción es rápido. El color blanco es transparente y algo amarillento en el momento de la aplicación, y después de seco sigue amarillento y transparente. La adherencia de la capa pictórica a la roca es buena.

En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, el tinte rojo se presenta oscuro y homogéneo, el ocre y los negros tienen un ligero brillo, y el blanco es amarillento y transparente.

La resina de pino disuelta en acetona fue aplicada con pincel sobre la piedra y el tiempo de absorción es rápido. Después de seco presenta amarilleamiento y ligero brillo.

La resina de pino aplicada pura sobre vidrio porta objetos tuvo un tiempo de secado rápido. Después de seca es transparente y ligeramente amarilla.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

La resina pura aplicada sobre vidrio porta objetos, después de las primeras 12 horas, presentó intensificación del amarilleamiento, aumentando con el paso de las horas del ensayo (Figura 107).

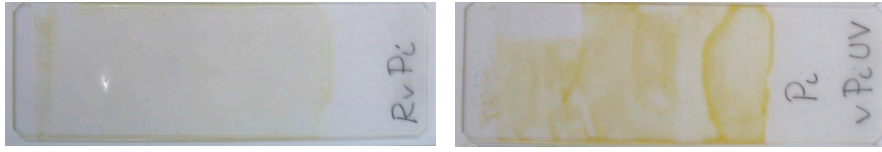


Figura 107- Probetas realizadas con resina de pino en vidrio porta objetos sin envejecer (RvPi) y envejecida por UV (vPiUV).

Después del envejecimiento por luz UV la probeta producida con resina de pino pura sobre roca presenta alteración, mostrando se más amarillenta.

Después de 96 horas del ensayo las probetas hechas con resina de pino y pigmentos no mostraron alteraciones, con excepción de Pi3 que se presenta más amarillenta. Después de 756 horas se observa ligeras alteraciones en la intensidad de los colores. Además en la probeta Pi3 (blanco) se aprecia un cambio de la tonalidad amarilla que se torna blanquecina (Figura 108). No fueron observados cambios en la adherencia al substrato pétreo.

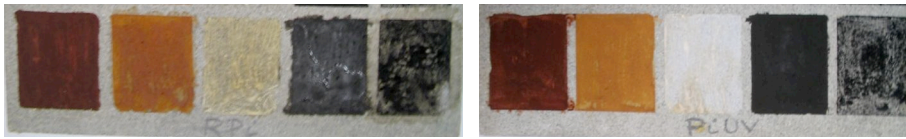


Figura 108 - Probetas realizadas con resina de pino, antes (RvPi) y después de envejecidas por UV (PiUV).

Colorimetría

La Tabla 29 muestra valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de resina de pino y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
Pi 1	8,86	8,54	-0,32	26,69	26,61	-0,08	15,12	18,02	2,90	2,92
Pi 2	30,41	28,81	-1,59	23,36	20,44	-2,93	42,71	40,30	-2,41	4,11
Pi 3	54,25	58,64	4,39	0,74	1,44	0,70	20,49	18,13	-2,37	5,04
Pi 4	10,64	9,73	-0,92	1,15	2,03	0,88	3,46	1,09	-2,37	2,69
Pi 5	10,32	9,09	-1,22	2,03	0,67	-1,36	3,94	5,93	1,99	2,70
X Pi	49,97	48,53	-1,44	0,57	2,15	1,58	18,75	22,79	4,04	4,57

Tabla 29 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con resina de pino y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas Pi1, Pi2, Pi4 y Pi5 presentan ligero oscurecimiento; de modo similar a la resina de pino pura, XPi, también se observa ligero oscurecimiento. En la probeta Pi3, en cambio, se observa incremento de luminosidad.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en la probeta Pi1; hacia el verde y azul en Pi2; hacia al rojo y amarillo en Pi3 y Pi4; y hacia al verde y amarillo en Ba5. La resina pura presenta valores que evidencian desplazamiento hacia al rojo y amarillo.

Podemos apreciar en la variación total de color (ΔE^*) valores bastante significativos para todas las probetas, con mayores valores para Pi2, Pi3 y XPi.

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

La resina pura aplicada sobre vidrio porta objetos, presentó intensificación del amarilleamiento, fisuras y manchas redondeadas, con formación de

agregados cristalinos aciculares cuando se examinó al microscopio (Figura 109).



Figura 109 - Probetas realizadas con resina de pino en vidrio porta objetos sin envejecer (RvPi) y envejecida por TH (vPiTH).

Después del envejecimiento la probeta hecha con resina de pino pura sobre roca presentó más amarilleada.

Después de 836 horas las probetas hechas con resina de pino y pigmentos no mostraron alteraciones. Después de 1604 horas se observa un ligero amarilleamiento en Pi3 (blanco) y ligero oscurecimiento en Pi2 y Pi5 (Figura 110). En cuanto a la adherencia no fueron observados cambios.

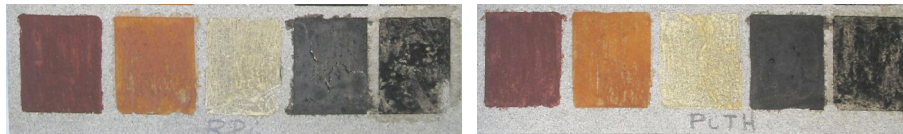


Figura 110 - Probetas realizadas con resina de pino, antes (RvPi) y después de envejecidas por TH (vPiTH).

Colorimetría

La Tabla 30 los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de resina de pino y pigmentos aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
Pi 1	8,86	9,09	0,23	26,69	25,10	-1,59	15,12	16,20	1,08	1,94
Pi 2	30,41	29,08	-1,33	23,36	24,12	0,75	42,71	46,26	3,55	3,86
Pi 3	54,25	51,65	-2,60	0,74	3,21	2,46	20,49	21,53	1,04	3,73
Pi 4	10,64	12,25	1,60	1,15	0,90	-0,25	3,46	2,87	-0,59	1,73
Pi 5	10,32	9,02	-1,29	2,03	2,21	0,17	13,30	11,84	-1,46	1,96
X Pi	49,97	48,31	-1,66	0,57	1,46	0,90	18,75	23,65	4,90	5,25

Tabla 30 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con resina de pino y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de ΔL^* muestran que las probetas Pi1 y Pi4 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar a la resina de pino pura, XPi, también se observa ligero incremento de la luminosidad. En las probetas Pi2, Pi3 y Pi5, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento, con valores más significativos en la probeta Pi3.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en la probeta Pi1; hacia el rojo y amarillo en Pi2 y Pi3; hacia al verde y azul en Pi4; hacia al rojo y azul en Pi5. La resina pura presenta valores que evidencian desplazamiento hacia al rojo y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2) en las probetas Pi2, Pi3 y la resina pura, XPi.

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

La probeta de resina pura aplicada sobre vidrio porta objetos presenta ligero amarilleado y opacidad, con craquelado. Al microscopio se observa fisuras en la película (Figura 111).



Figura 111 - Probetas realizadas con resina de pino en vidrio porta objetos sin envejecer (RvPi) y envejecida por SO₂ (vPiSO).

La probeta hecha con la resina sobre roca presenta aspecto más amarilleado tras el ensayo de envejecimiento.

Después de 168 horas las probetas producidas con resina de pino y pigmentos mostraron alteraciones: Pi1 y Pi2 se encuentran nítidamente más claras, surgieron algunos cristales en la superficie; Pi3 surgieron micro fisuras y se presenta más blanquecino; en Pi4 surgieron puntos blancos, cristales y fisuras (Figura 112). También fueron observados disminución de la adherencia de los tintes al substrato pétreo.

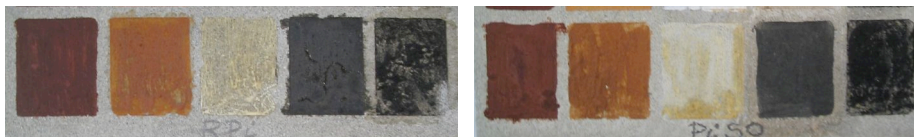


Figura 112 - Probetas realizadas con resina de pino, antes (RPi) y después de envejecidas por SO₂ (PiSO).

Colorimetría

La Tabla 31 muestra los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas hechas con la resina de pino y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
Pi 1	8,86	11,52	2,66	26,69	27,45	0,76	15,12	16,00	0,89	2,91
Pi 2	30,41	33,01	2,60	23,36	21,46	-1,90	42,71	43,11	0,41	3,25
Pi 3	54,25	59,04	4,79	0,74	-0,04	-0,78	20,49	17,76	-2,73	5,57
Pi 4	10,64	12,68	2,03	1,15	1,15	0,00	3,46	4,51	1,04	2,28
Pi 5	10,32	11,31	1,00	2,03	1,80	-0,23	13,30	11,40	-1,91	2,16
X Pi	49,97	48,63	-1,34	0,57	0,40	-0,17	18,75	20,58	1,83	2,27

Tabla 31 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con resina de pino y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; con mayores valores para Pi3. En la probeta de la resina pura, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo en la probeta Pi1; hacia el verde y amarillo en Pi2; hacia al verde y azul en Pi3; hacia al amarillo en Pi4; y hacia al verde y azul en Pi5. La resina pura presenta valores que evidencian desplazamiento hacia al verde y amarillo.

Podemos apreciar en la variación total de color (ΔE^*) valores bastante significativos por encima del límite de percepción humana mínima (> 2), con valores más altos para Pi2 y Pi3.

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 113 permite comparar los espectros de absorción IR de la resina de pino pura y mezclada con pigmento negro carbón (Rr Pi 5), aplicada sobre probetas de piedra Bateig, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de envejecimiento por irradiación de luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento en atmósfera saturada con dióxido de azufre (SO₂).

La resina de pino muestra bandas características a 2920 cm⁻¹ y 2870 cm⁻¹ (vibraciones de tensión grupos CH₂ y CH₃); a 1680 cm⁻¹ y 1610 cm⁻¹ (vibraciones de tensión grupos C=C y C=O); a 1450 cm⁻¹ y 1380 cm⁻¹ (vibraciones de flexión grupos CH₂ y CH₃), y en 870 cm⁻¹ (región de C-O, asociada a ciclo hexagonal). Muestra también pequeña banda característica de insaturación a 3070 cm⁻¹.

Estas bandas, bien resueltas en la resina pura, presentan una acentuada disminución de la resolución y ensanchamiento en la mezcla con el pigmento (carbón vegetal) y la aplicación en la probeta de piedra (Rr Pi 5).

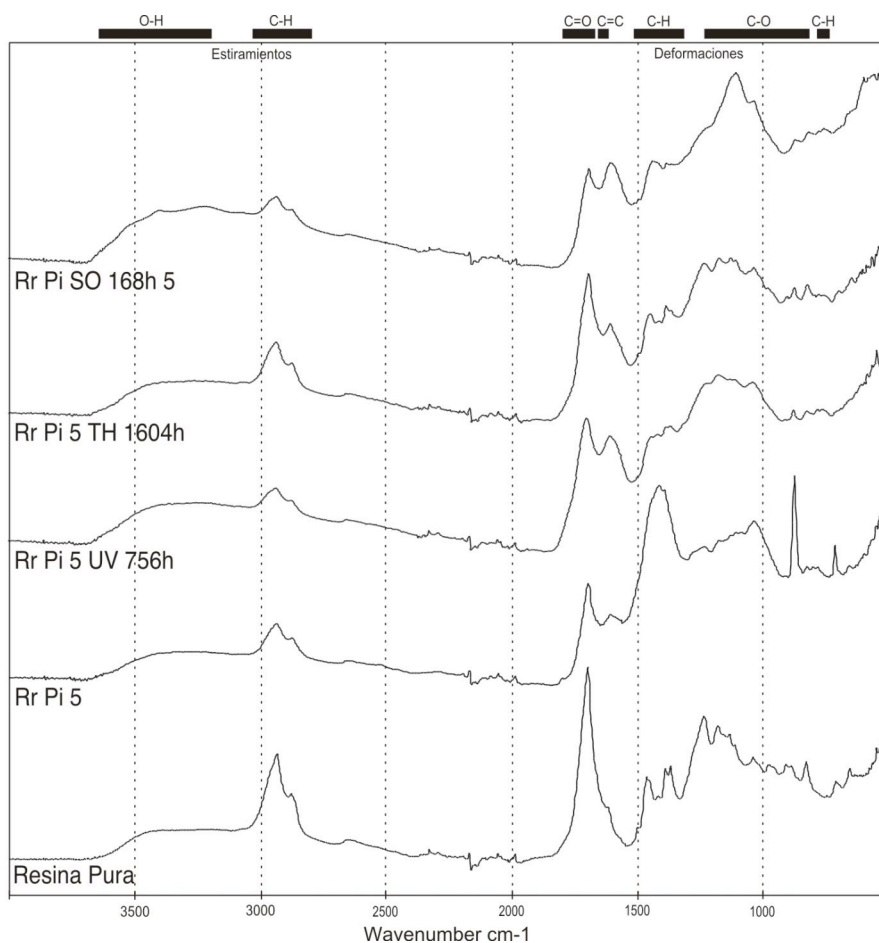


Figura 113 - Espectros de absorción IR de la resina de pino pura y mezclada con pigmento negro de carbón aplicada sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO₂.

Las bandas 1450 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} se encuentran solapadas por la banda 1400 cm^{-1} , correspondiente al carbonato de calcio de la roca. Tras la mezcla aparece una pequeña banda en 1780 cm^{-1} (C=O), también correspondiente al carbonato de calcio. Se observa, también, bandas a 860 y 710 cm^{-1} características de carbonato de calcio y banda a 1080 cm^{-1} característica de minerales silíceos.

Tras los envejecimientos podemos decir que los cambios fueron similares:

- Ensanchamiento de bandas en la región de $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, resultado de polimerización (UV, TH, SO_2).
- Incremento de intensidad de las bandas a $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ (enlaces C=O y C=C conjugados) y a $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ asociada al pigmento (UV, TH, SO_2).
- Incremento de la intensidad de las bandas entre $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ (C-O), resultado de la formación de alcohol y éster (UV, TH, SO_2).
- Aumento de la intensidad de las bandas asociadas a los enlaces C-O, a $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 910\text{ cm}^{-1}$, producto de la auto-oxidación (UV, TH, SO_2).
- Aparición de bandas a 1100 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} (C-O), características del silicato de la roca.
- Aparición de bandas características de sulfato a 3600 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} (O-H), en el envejecimiento en cámara saturada con SO_2 .
- Aumento de la intensidad de las bandas a 1100 cm^{-1} (C-O) y 600 cm^{-1} características de sulfato, tras el envejecimiento con SO_2 .
- Disminución de la banda 870 cm^{-1} , asociada a la calcita, tras el envejecimiento con SO_2 .

Pirolisis/Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas - Py/GC/MS

La Figura 114 muestra el pirograma correspondientes a la recreación de la resina de pino, mezclada con pigmento negro de manganeso (Rr Pi UV 4) y envejecido por irradiación de luz UV por 756 horas, analizada por THM-Py-GC-MS. La numeración de los picos corresponde a los ésteres metílicos de los compuestos identificados, que se detallan, junto con los tiempos de retención, la Tabla 32.



Figura 114 – Pirograma de la muestra de la resina de pino, mezclada con pigmento negro de manganeso (Rr Pi UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.

Picos #	Compuestos Identificados	Tiempo de Retención (min)
1	Ácido sandaracopimárico trimetilsilil éster	26.51
2	Ácido isopimárico trimetilsilil éster	26.74
3	Ácido dehidro-dehidroabiético trimetilsilil éster	27.17
4	Ácido dehidroabiético trimetilsilil éster	27.63
5	Ácido abiético trimetilsilil éster	28.06
6	Ácido 2,8,11,13,15-abietapentenoico trimetilsilil éster	28.64
7	Ácido abieta-8,11,13,15-tetraenoico trimetilsilil éster	29.15
8	Ácido 7 β -hidroxidehidroabiético trimetilsilil éster, trimetilsilil éster	29.54
9	Ácido 7 α -hidroxidehidroabiético trimetilsilil éster, trimetilsilil éster	29.95
10	Ácido 7-oxo-dehidroabiético hidroxidehidroabiético trimetilsilil éster	30.83

Tabla 32 – Relación de los compuestos identificados de la muestra de la resina de pino, mezclada con pigmento negro de manganeso (Rr Pi UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y sus tiempos de retención en el pirograma.

Tras el proceso de envejecimiento acelerado, se observa la presencia de pinaromas a baja concentración (sandaracopimárico e isopimárico). Asimismo los picos más intensos corresponden a ácido dehiabiético y ácido dehidro-dehidroabiético que son productos de oxidación de los ácidos abióticos originales presentes en la resina de pino. La presencia de 7 α -hidroxidehidroabiético trimetilsilil éster, trimetilsilil éster, 7 β -

hidroxidehidroabiético trimetilsilil éster, trimetilsilil éter y 7-oxo-dehidroabiético hidroxidehidroabiético trimetilsilil éster pone en evidencia que el tratamiento de envejecimiento acelerado ha producido cierto grado de oxidación en la resina (Osete-Cortina y Doménech-Carbó, 2006).

Goma Arábica - G

La goma arábica disuelta en agua, produce un tinte líquido, viscoso y de fácil aplicación. El tiempo de absorción es lento. El color blanco es transparente en el momento de la aplicación y sigue transparente después de seco. El negro carbón no se mezcla muy bien de modo que la película pictórica aparece irregular y grumosa. La adherencia de la capa pictórica a la roca es buena.

En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, el tinte rojo se muestra homogéneo, el ocre y los negros presentan burbujas y brillo, y el blanco es transparente de modo que solo se aprecia un oscurecimiento de la superficie de la roca.

La goma arábica disuelta en agua fue aplicada con pincel sobre la piedra y el tiempo de absorción es lento. Después de seco se observa un ligero brillo de la superficie y algunas burbujas.

La goma arábica disuelta en agua fue aplicada con pincel sobre vidrio porta objetos y presentó un tiempo de secado lento. Después de seca la película formada es muy transparente.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

La goma pura aplicada sobre vidrio porta objetos, después de 758 horas, presenta craqueados si bien sigue transparente (Figura 115).



Figura 115 - Probetas realizadas con Goma Arábica en vidrio porta objetos sin envejecer (RvG) y envejecida por UV (vGUV).

Después de las 96 horas envejecimiento con luz UV la probeta hecha con goma arábica pura, XG, sobre roca muestra intensificación del color. Sin embargo, después de 756 horas se presenta más blanquecina.

Después de 96 horas de ensayo las probetas hechas con goma arábica y pigmentos no mostraron alteraciones, aunque la probeta G3 (blanco) sigue transparente. Después de 756 horas las alteraciones observadas fueron: G3 sigue transparente, pero aparece ligeramente blanquecino; G1 y G5 ligeramente más oscuras (Figura 116). No fueron observados cambios en la adherencia de la capa pictórica al substrato pétreo.

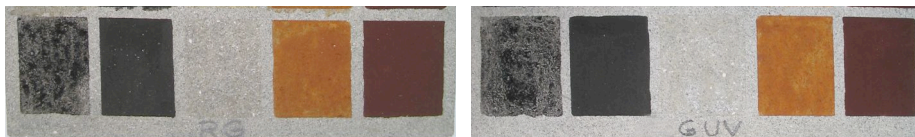


Figura 116 - Probetas realizadas con goma arábica, antes (RG) y después de envejecidas por UV (GUV).

Colorimetría

La Tabla 33 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de goma arábica y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
G 1	8,13	6,77	-1,36	27,08	25,78	-1,30	13,86	12,07	-1,36	2,32
G 2	33,25	33,53	0,28	25,17	23,73	-1,43	53,83	52,05	-1,30	1,96
G 3	55,35	58,26	2,91	0,46	-0,28	-0,74	9,18	5,98	-3,20	4,38
G 4	0,35	0,24	-0,11	1,30	0,78	-0,52	0,45	0,26	-0,19	0,56
G 5	6,85	7,18	0,34	1,91	1,10	-0,81	9,67	7,97	-1,70	1,92
X G	55,19	58,49	3,30	0,07	-0,54	-0,61	9,01	7,53	-1,48	3,67

Tabla 33 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con goma arábica y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas G1 y G4 presentan oscurecimiento. En cambio, las probetas G2, G3 y G5 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar a la goma aplicada pura, XG, también se observa ligero incremento de la luminosidad.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y azul en las probetas. La resina pura también presenta valores que evidencian desplazamiento hacia al verde y azul.

Podemos apreciar en la variación total de color (ΔE^*) valores bastante significativos por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2), en las probetas G1, G3 y XG. Las probetas G2, G4 y G5 presentan valores por debajo de la percepción humana (< 2).

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

La Goma Arábica pura, aplicada sobre vidrio porta objetos después de 836 horas presenta craqueados con desprendimientos, y oscurecimiento. A las 1604 horas se presenta ligeramente marrón, con craqueados y pérdidas (Figura 117).



Figura 117 - Probetas realizadas con goma arábica en vidrio porta objetos sin envejecer (RvG) y envejecida por TH (vGTH).

Después del envejecimiento por TH la probeta hecha con goma arábica pura, XG, sobre roca no presenta alteración.

Después de 1604 horas en la Cámara de TH las probetas hechas con goma arábica y pigmentos no mostraron alteraciones, aunque la probeta G3 sigue transparente (Figura 118). No fueron observados cambios en la adherencia de la capa pictórica al substrato pétreo.

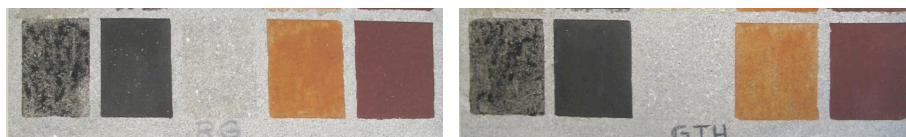


Figura 118 - Probetas realizadas con goma arábica, antes (RG) y después de envejecidas por TH (GTH).

Colorimetría

La Tabla 34 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de goma arábica y pigmentos aplicada sobre

la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
G 1	8,13	7,92	-0,21	27,08	26,48	-0,60	13,86	13,50	-0,36	0,73
G 2	33,25	34,72	1,48	25,17	24,16	-1,01	53,83	52,98	-0,85	1,98
G 3	55,35	56,29	0,93	0,46	0,49	0,02	9,18	8,15	-1,03	1,39
G 4	0,35	0,09	-0,26	1,30	0,34	-0,96	0,45	1,02	0,57	1,15
G 5	6,85	8,26	1,42	1,91	1,65	-0,27	9,67	9,99	0,32	1,48
XG	55,19	57,09	1,90	0,07	-0,47	-0,54	9,01	8,81	-0,20	1,99

Tabla 34 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con resina de goma arábica y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas G1 y G4 presentan ligero oscurecimiento. En cambio las probetas G2, G3 y G5 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar a la probeta de la goma pura, XG, también se observa ligero incremento de la luminosidad.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y azul en las probetas G1 y G2; hacia el rojo y azul en G3; y hacia el verde y amarillo en G4 y G5. La resina pura presenta valores que evidencian desplazamiento hacia al verde y azul.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) está por debajo del umbral de la percepción humana mínima (< 2).

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Tras los ensayos de envejecimiento la probeta hecha con goma arábica pura sobre vidrio porta objetos no presenta alteraciones, pero a la lupa fueron observadas formas redondeadas con agujas muy finas.

La película de aglutinante puro aplicado puro, XG, es casi imperceptible, pero a la lupa fueron observados agregados cristalinos y cristales aciculares.

Después de 168 horas de ensayo las probetas hechas con goma arábica y pigmentos mostraron alteraciones de la película pictórica: G1 (rojo) y G2 (ocre) más claras; G3 (blanco) se presenta opaco; G4 (negro manganeso) se observa un gran cambio a marrón claro con manchas (Figura 119). Los tintes siguen fijos.

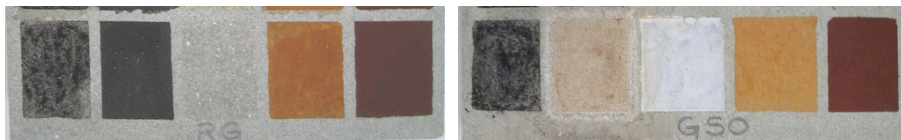


Figura 119 - Probetas realizadas con goma arábica, antes (RG) y después de envejecidas por SO₂ (GSO).

Colorimetría

La Tabla 35 muestra los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas hechas con la goma arábica y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	Δ L*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δ a*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δ b*	Δ E*
G 1	8,13	10,96	2,84	27,08	28,88	1,80	13,86	16,20	2,34	4,09
G 2	33,25	36,53	3,28	25,17	19,75	-5,42	53,83	52,92	-0,91	6,40
G 3	55,35	79,56	24,21	0,46	-0,75	-1,21	9,18	0,02	-9,17	25,91
G 4	0,35	52,94	52,59	1,30	6,46	5,16	0,45	17,51	17,06	55,53
G 5	6,85	7,73	0,89	1,91	1,76	-0,15	9,67	10,14	0,47	1,01
X G	55,19	55,17	-0,02	0,07	-0,14	-0,21	9,01	7,93	-1,08	1,10

Tabla 35 - Coordenadas L* a* b* y ΔL*, Δa*, Δb* y ΔE*, de las probetas hechas con goma arábica y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL*) muestran que las probetas incrementaron ligeramente su valor de luminosidad, con mayores valores para las probetas G3 y G4; de modo similar a la probeta hecha con la goma aplicada pura, XG, también se observa ligero incremento de la luminosidad.

Desde el punto de vista cromático (Δa* y Δb*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo en las probetas G1, G4 y G5; hacia el verde y azul en G2 y G3. La resina pura presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y azul.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE*) valores bastante significativos en probetas G1, G2, G3 y G4. La probeta G5 y la goma pura, XG, presentan valores por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2).

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 120 permite comparar los espectros absorción IR de la goma arábica pura y mezclada con pigmento negro carbón (Rr J 5), aplicada sobre probetas de piedra Bateig, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de envejecimiento por irradiación de luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento en atmósfera saturada con dióxido de azufre (SO₂).

La goma arábica muestra bandas características a 3300 cm⁻¹ y 3220 cm⁻¹ (región de O-H); a 2930 cm⁻¹ y 2890 cm⁻¹ (vibraciones de tensión grupos CH₂ y CH₃); a 1600 cm⁻¹ (vibración de tensión grupos C=O); a 1420 cm⁻¹ y 1350 cm⁻¹ (vibración de flexión grupos CH₂ y CH₃); y a 1030 cm⁻¹, 980 cm⁻¹ y 800 cm⁻¹ (región de C-O).

Estas bandas, bien resueltas en la goma pura, no presentan muchos cambios tras la mezcla con el pigmento negro (carbón vegetal) y la aplicación en la probeta de piedra (R G 5). De este modo, las bandas a 1430 cm⁻¹ y 1380 cm⁻¹ se encuentren solapadas con las bandas a 1570 cm⁻¹ correspondiente al pigmento, 1400 cm⁻¹ característica del carbonato de calcio de la roca y 1080 cm⁻¹ y 1040 cm⁻¹ características de los silicatos de la roca.

Tras los envejecimientos se apreciaron cambios pequeños y similares en los envejecimientos por luz UV y TH, y algunos más intensos en los ensayos con SO₂:

- Ensanchamiento de bandas en la región de ~1420 cm⁻¹ y ~1000 cm⁻¹, resultado de la polimerización (SO₂).

· Aparición de bandas características de sulfato en $\sim 3520\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (O-H); 1100 cm^{-1} (C-O); 660 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , tras el envejecimiento por SO_2 .

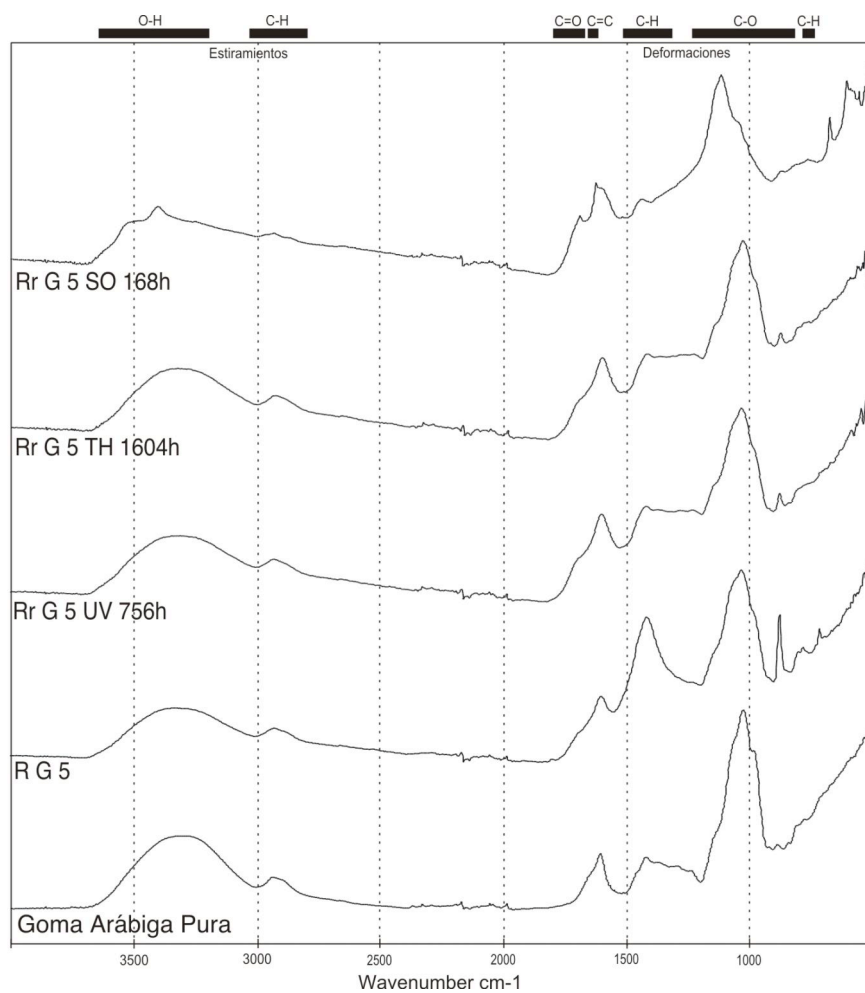


Figura 120 - Espectros absorción IR de la goma arábica pura y mezclada con pigmento negro de carbón aplicada sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO_2 .

4.2.2 Resumen de los Resultados del Grupo 1

		Resina de Jatobá						Bálsamo de Copaiba						Aceite de Pequi						
Colores		1	2	3	4	5	X	1	2	3	4	5	X	1	2	3	4	5	X	
Probeta sin envejecer	Cambios de Color	-	-	√	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Adherencia a la roca	BUENA						REGULAR						MALA						
ENVEJECIMIENTOS	UV	Cambios de Color ΔE*	<2	<2	3	<2	<2	2	4	4	2,3	<2	<2	<2	4	<2	3	<2	5	<2
		Adherencia a la roca	BUENA						REGULAR						MALA					
	TH	Cambios de Color ΔE*	<2	<2	4	<2	<2	<2	<2	4	3	<2	2,2	<2	4	4	<2	3	3	<2
		Adherencia a la roca	BUENA						REGULAR						MALA					
	SO ₂	Cambios de Color ΔE*	<2	<2	3	40	<2	<2	<2	<2	4	41	<2	<2	5	5	<2	45	<2	2
		Adherencia a la roca	MALA						REGULAR						MALA					

		Aceite de Babaçu						Resina de Pino						Goma Arábica						
Colores		1	2	3	4	5	X	1	2	3	4	5	X	1	2	3	4	5	X	
Probeta sin envejecer	Cambios de Color	-	-	-	-	-	-	-	-	√	-	-	√	-	-	√	-	-	-	
	Adherencia a la roca	MALA						BUENA						BUENA						
ENVEJECIMIENTOS	UV	Cambios de Color ΔE*	<2	3	<2	<2	4	<2	3	4	5	3	3	5	2,3	<2	4	<2	<2	4
		Adherencia a la roca	MALA						BUENA						BUENA					
	TH	Cambios de Color ΔE*	3	4	2,5	3	<2	<2	<2	4	4	<2	<2	5	<2	<2	<2	<2	<2	2
		Adherencia a la roca	MALA						BUENA						BUENA					
	SO ₂	Cambios de Color ΔE*	<2	<2	3	50	<2	<2	3	3	6	2,3	2,2	2,3	4	6,4	26	56	<2	<2
		Adherencia a la roca	MALA						REGULAR						BUENA					

Tabla 36 - Resumen de los cambios observados en las probetas del Grupo 1, antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado.

Colores: 1 = Rojo óxido de hierro; 2 = Ocre óxido de hierro; 3 = Blanco caolín; 4 = Negro óxido de manganeso; 5 = Negro carbón.
X = Producto aplicado puro sobre substrato rocoso.

La Tabla 36 muestra un resumen de los resultados obtenidos en las probetas del Grupo 1, en relación a los cambios de color total, ΔE^* , y adherencia observados después del período de secado y de los ensayos de envejecimiento acelerado.

Como podemos observar, los productos vegetales aplicados como aglutinantes de las pinturas presentan características diferentes e inherentes a cada sustancia.

Los cambios de color más significativos, después de la aplicación son observados en las probetas hechas con el color blanco, caolín (probetas con referencia 3), en los tintes obtenidos con las resinas de jatobá y pino y con la goma arábica: ligero amarilleado en J3; pérdida de poder cubriente y amarilleado en Pi3; y total pérdida de poder cubriente en G3. Los productos aplicados puros penetran en el sustrato pétreo y casi no son perceptibles, con excepción de la resina de pino que, tras el secado se torna ligeramente amarilla.

En cuanto a la adhesión al sustrato, las probetas hechas con los aceites de pequi y babaçu presentan mala fijación al sustrato pétreo; el bálsamo de copaíba presenta adhesión regular, mientras que las probetas hechas con las resinas de jatobá y pino, y la goma arábica presentan una buena adhesión.

Después del envejecimiento por luz UV, los productos que presentan menores cambios son la resina de jatobá y el aceite de babaçu. En las

probetas hechas con la resina de pino todos los colores presentan cambios, que se asocian al amarilleamiento que experimenta esta resina diterpénica expuesta a la radiación UV.

El envejecimiento térmico y por humedad afecta a las probetas realizadas con los aceites de pequi y babaçu, produciendo cambios significativos en algunos colores. La resina de pino y el bálsamo de copaíba presentan cambios en los colores más claros, ocre (2) y blanco (3), lo que puede ser un reflejo de los cambios de estos productos, que presentan un acentuado amarilleamiento cuando aplicados puros. La resina de jatobá solamente presenta cambios apreciables en la probeta hecha con caolín. La goma arábica no presenta alteraciones, pero la probeta hecha con caolín (3) carece de poder cubriente.

Las alteraciones más visibles y drásticas son observadas tras el envejecimiento con SO₂ y, principalmente, afecta a las probetas hechas con el negro de manganeso en todas las mezclas, en las cuales el negro pasa a marrón claro, con excepción de la mezcla con la resina de pino. El envejecimiento también afecta, en menor medida, a otros colores, principalmente el blanco que, incluso en la probeta hecha con la goma arábica, se torna opaco.

En cuanto al poder de fijación de las capas pictóricas a la roca, cabe señalar que los envejecimientos por luz UV y TH no afectan las probetas, pero la exposición a la atmósfera saturada con SO₂ produce desprendimientos y agrietamientos en los tintes.

Los espectros de absorción de la radiación infrarroja por las muestras de las probetas manifiestan la presencia de los compuestos orgánicos y son muy similares entre sí y con respecto a los envejecimientos. Aparecen las bandas características correspondientes a la absorción de radiación por parte de los distintos enlaces presentes en los materiales orgánicos de naturaleza vegetal.

La Tabla 37 muestra las bandas de absorción de radiación IR de las probetas preparadas con carbón vegetal y los productos vegetales que fueron observadas tras los ensayos de envejecimiento acelerado.

Aglutinantes	Resina de Jatobá	Resina de Pino	Bálsamo de Copaíba	Aceite de Pequi	Aceite de Babaçu	Goma Arábica
Principales Bandas de Absorción IR (cm ⁻¹)						3320
	2920	2920	2920	2920	2920	2930
	2860	2870	2860	2840	2850	2850
	1680	1680	1680	1690	1690	1600
	1435	1450	1440	1450	1460	1420
	1371	1380	1370	1370	1370	1350
						1029
	871	870	880	710	720	800

Tabla 37 - Principales bandas de absorción de IR de las probetas preparadas con los aglutinantes vegetales y pigmento negro (carbón vegetal), tras los ensayos de envejecimiento acelerado.

Podemos apreciar que están presentes en todas las probetas las bandas a $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$, que sugieren la presencia de alcanos (azúcares). Las bandas a $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ sugieren la presencia de alquenos (hidrocarburos con doble enlace carbono-carbono, carboxilos) y las bandas a $\sim 880\text{ cm}^{-1}$, sugieren la presencia de anillos de fenilo que están presentes en las sustancias vegetales. En los aceites observa se bandas a $\sim 710\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 720\text{ cm}^{-1}$, que son características de los aceites vegetales. La goma arábica presenta bandas a $\sim 3320\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1029\text{ cm}^{-1}$ que sugieren las

deformaciones de los grupos hidroxilos; y a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ características de estiramiento C-H de los aromáticos.

El estudio profundizado de la resina de jatobá por Py-GC/MS fue muy eficiente en la caracterización de los principales compuestos de esta resina muy poco estudiada y con grandes probabilidades de utilización en pinturas históricas y prehistóricas.

La Py-GC/MS se ha mostrado poco eficiente en la caracterización de la goma arábica y del bálsamo de copaíba, sin embargo en los pirogramas de la resina de pino fue posible identificar sus compuestos característicos.

Los aceites de pequi y babaçu presentan pirogramas similares con presencia de los ácidos grasos saturados palmitico y esteárico.

4.2.3 Grupo 2

Manteca de Cerdo - M

La manteca de cerdo se mezcla muy bien a los pigmentos, produce un tinte plástico, opaco y con buen poder cubriente. La mezcla solidifica rápidamente, lo que dificulta su aplicación. El tiempo de absorción es lento. El color blanco, M3, es transparente en el momento de la aplicación, y sigue transparente después de seco. La adherencia de la capa pictórica a la roca es buena. En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, los tintes forman películas homogéneas, presentando un aspecto mate.

La manteca de cerdo aplicada pura sobre la piedra, XM, solidifica rápidamente, lo que dificulta la aplicación. El tiempo de absorción es lento. Después de seco es posible identificar un ligero cambio en la película que se torna mate.

En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, la película de aglutinante es casi imperceptible, solamente se observa una fina capa, mate y transparente.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

Después de 12 horas de ensayo las probetas hechas con manteca de cerdo y pigmentos no mostraron alteraciones, solamente M3 (blanco) experimentó un ligero amarilleamiento, aunque siguió transparente. A las 96 horas M1 (rojo), M2 (ocre) y M4 (negro manganeso) se presentan más claras; M3 (blanco) se torna opaca. Después de 756 horas fue posible observar cambios

en M1 y M2 que se presentan más claras; M3 más opaco; M4 más clara y con descamación (Figura 121 y 122).

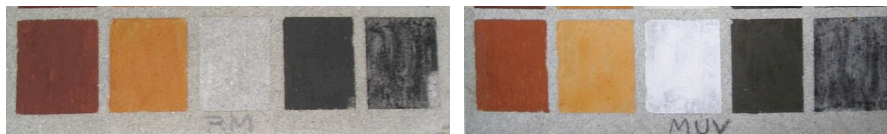


Figura 121 - Probetas producidas con manteca de cerdo, antes (RM) y después de envejecidas por UV (MUV).

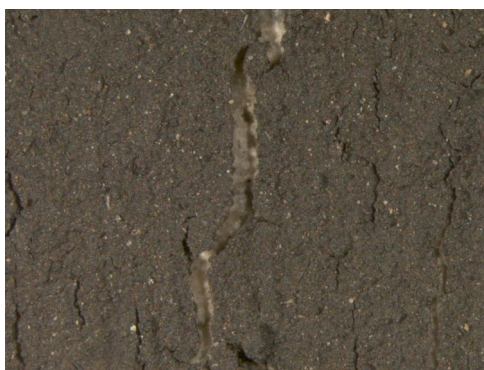


Figura 122 - Detalle de la probeta M4 después de 756 horas en la cámara de UV.

Después de 96 horas, la probeta hecha con manteca de cerdo pura sobre la roca, XM, exhibe un ligero blanqueamiento. A las 756 horas el blanqueamiento se intensifica.

Colorimetría

La Tabla 38 los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas hechas de manteca de cerdo y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
M 1	14,53	17,15	2,63	27,52	28,06	0,54	24,88	27,94	3,06	4,07
M 2	39,97	41,89	1,92	23,48	20,17	-3,32	43,83	42,04	-1,79	4,23
M 3	56,22	78,40	22,18	0,66	-0,32	-0,99	7,78	4,23	-3,55	22,48
M 4	4,12	6,84	2,72	2,38	5,01	2,63	6,43	9,65	3,22	4,97
M 5	10,34	11,71	1,37	1,70	0,93	-0,77	5,76	4,53	-1,23	2,00
X M	57,01	66,75	9,74	0,32	-0,12	-0,44	8,11	5,42	-2,69	10,12

Tabla 38 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con manteca de cerdo y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) demuestran que las probetas incrementaron su valor de luminosidad, con mayores valores para la probeta M3.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo en las probetas M1 y M4; hacia el verde y azul en M2 y M3 y M5. La manteca pura presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y azul.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores bastante significativos en todas las probetas, excepto M5; correspondiendo los más elevados a M3.

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

Después de 836 horas las probetas de manteca de cerdo y pigmentos mostraron alteraciones: M1 y M2 se presentan más claras, y M3 más opaca. Después de 1604 horas no fueron observadas alteraciones (Figura 123). No fueron observados cambios en la adherencia al substrato pétreo.

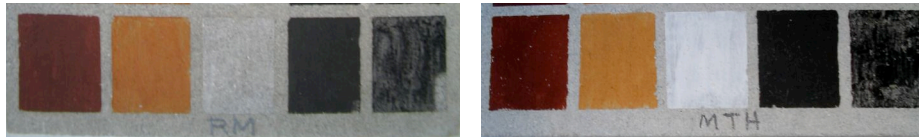


Figura 123 - Probetas realizadas con manteca de cerdo, antes (RM) y después de envejecidas por TH (MTH).

Después del envejecimiento por TH la probeta de manteca de cerdo pura sobre roca no presentó alteración.

Colorimetría

La Tabla 39 os valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de manteca de cerdo y pigmentos aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
M 1	14,53	15,89	1,37	27,52	30,26	2,74	24,88	25,52	0,64	3,13
M 2	39,97	43,21	3,23	23,48	22,90	-0,59	43,83	41,14	-2,69	4,25
M 3	56,22	79,33	23,11	0,66	-0,59	-1,25	7,78	0,10	-7,69	24,38
M 4	4,12	6,13	2,02	2,38	3,29	0,91	6,43	7,07	0,65	2,30
M 5	10,34	9,43	-0,91	1,70	1,46	-0,24	5,76	6,14	0,38	1,01
X M	57,01	58,19	1,18	0,32	-0,41	-0,72	8,11	8,49	0,38	1,44

Tabla 39 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con manteca de cerdo y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas M1, M2, M3 y M4 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad, con valores bastante significativos para M4; de modo similar el producto puro, XM, también se

observa ligero incremento de la luminosidad. En la probeta M5, en cambio, se observa ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo en las probetas M1 y M4; hacia el verde y azul en M2 y M3; hacia el verde y amarillo en M5. La manteca pura presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores bastante significativos en las probetas M1, M2, M3 y M4, con valores muy altos para M4. Las probetas M5 y XM, presentan valores que se encuentran por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2).

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Después de 168 horas las probetas preparadas con manteca de cerdo y pigmentos mostraron alteraciones: M1 y M2 ligeramente más claras; M3 más opaca; M4 experimenta un gran cambio hacia el gris con fisuras y escamas sueltas; en M5 se aprecian fisuras (Figura 124 y 125).

La probeta preparada con la manteca pura, XM, se presenta ligeramente más opaca.

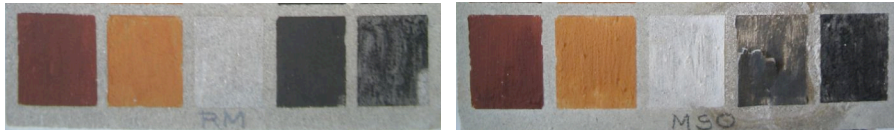


Figura 124- Probetas realizadas con manteca de cerdo, antes (RM) y después de envejecidas por SO₂ (MSO).



Figura 125 - Detalle de la probeta M4 después de 168 horas en la cámara de SO₂.

Colorimetría

La Tabla 40 los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas de manteca de cerdo y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
M 1	14,53	16,89	2,36	27,52	28,61	1,09	24,88	28,34	3,46	4,33
M 2	39,97	45,74	5,77	23,48	21,57	-1,91	43,83	42,92	-0,92	6,15
M 3	56,22	75,58	19,36	0,66	-0,30	-0,96	7,78	3,99	-3,80	19,75
M 4	4,12	28,09	23,97	2,38	1,24	-1,14	6,43	5,62	-0,80	24,01
M 5	10,34	9,11	-1,23	1,70	1,94	0,24	5,76	5,11	-0,65	1,42
X M	57,01	58,79	1,78	0,32	-0,30	-0,62	8,11	6,53	-1,57	2,46

Tabla 40 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con manteca de cerdo y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas M1, M2, M3 y M4 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad, con mayores valores para M3 y M4; de modo similar la manteca aplicada pura presenta incremento de la luminosidad. La probeta M5, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo en la probeta M1; hacia el verde y azul en las probetas M2, M3 y M4; y hacia al rojo y azul en la probeta M5. La manteca pura presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y azul.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores bastante significativos en las probetas M1, M2, M3, M4 y XM. La probeta M5 presenta un valor por debajo del umbral de que percepción humana mínima (< 2).

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 126 permite comparar los espectros de absorción IR correspondiente a la manteca de cerdo pura y mezclada con pigmento negro carbón (Rr J 5), aplicada sobre probetas de piedra Bateig, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de envejecimiento por irradiación de luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento en atmósfera saturada con dióxido de azufre (SO_2).

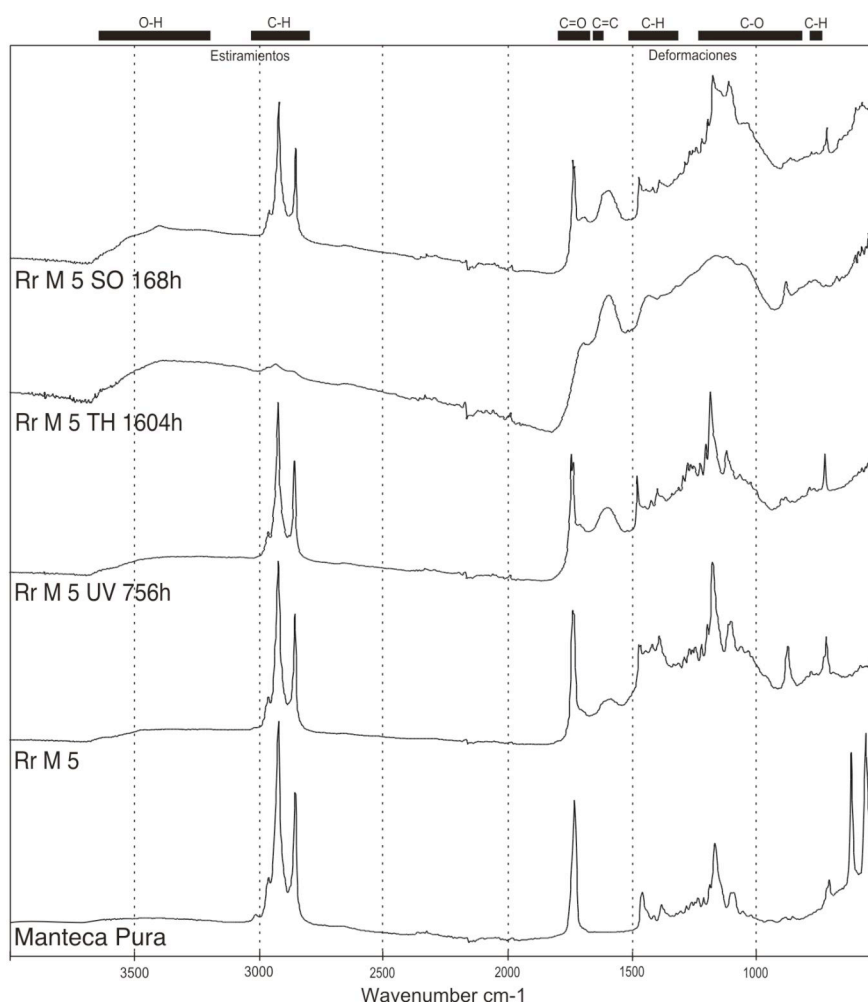


Figura 126 - Espectros de absorción IR de la manteca de cerdo pura y mezclada con pigmento negro de carbón aplicada sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO₂.

La manteca de cerdo muestra bandas características a 2960 cm^{-1} , $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ y 2850 cm^{-1} (vibraciones de tensión grupos CH₂ y CH₃), a 1740 cm^{-1} (vibraciones de tensión grupos C=O), 1460 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} (vibraciones de flexión grupos CH₂ y CH₃), y 1180 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} (región de C-O).

Muestra también banda a 3008 cm^{-1} característica de compuestos insaturados.

Estas bandas, también aparecen bien resueltas en la mezcla con el pigmento (carbón vegetal) y la aplicación en la probeta de piedra (Rr M 5). Asimismo, tras la mezcla se observa bandas 1590 cm^{-1} (C=C), característica del carbón y 870 cm^{-1} (C-O) y 710 cm^{-1} (C-H) características del carbonato de calcio de la roca, así como una banda ancha a 1410 cm^{-1} asociada al carbonato de calcio.

Tras los envejecimientos podemos decir que los cambios fueron similares en todos ellos:

- Desaparición de la banda a 3008 cm^{-1} (C=O) tras los envejecimientos (UV, TH y SO_2).
- Incremento de la intensidad de las bandas a 3600 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} , características de grupos OH (TH y SO_2).
- Aparición de banda a 600 cm^{-1} , correspondiente a sulfato (SO_2).
- Ensanchamiento de bandas en la región $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, asociadas a polimerización, en particular en el envejecimiento por UV.
- Incremento de la intensidad de las bandas entre $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ (O-H); y $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ (C-O), resultado de la formación de grupos alcohol y éster (TH y SO_2).

Pirolisis/Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas - Py/GC/MS

La Figura 127 muestra el pirograma correspondientes a la recreación de la manteca de cerdo mezclada con pigmento negro de manganeso (Rr M UV 4) y envejecido por irradiación de luz UV por 756 horas, analizada por THM-

Py-GC-MS. La numeración de los picos corresponde a los esteres metílicos de los compuestos identificados, que se detallan, junto con los tiempos de retención, en la Tabla 41.

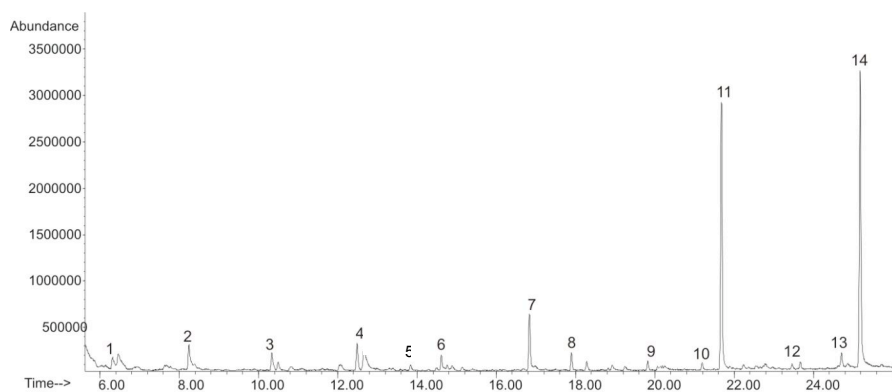


Figura 127 – Pirograma de la muestra de manteca de cerdo, mezclada con pigmento negro de manganeso (Rr M UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.

Picos #	Compuestos Identificados	Tiempo de Retención (min)
1	1-Pentadecane	6.32
2	1-Tetradecane	8.39
3	1-Pentadecane	10.49
4	1-Hexadecene	12.50
5	Ácido dodecanoico trimetilsilil éster	13.84
6	1-Heptadecane	14.76
7	Ácido azelaico trimetilsilil éster	16.97
8	Ácido tetradecanoico trimetilsilil éster	17.90
9	Ácido pentadecanoico trimetilsilil éster	19.83
10	Ácido palmitelaidico trimetilsilil éster	21.19
11	Ácido hexadecanoico trimetilsilil éster	21.68
12	Ácido heptadecanoico trimetilsilil éster	23.46
13	Ácido 11-cis-octadecenoico trimetilsilil éster	24.71
14	Ácido octadecanoico trimetilsilil éster	25.18

Tabla 41 – Relación de los compuestos identificados de la muestra de manteca de cerdo, mezclada con pigmento negro de manganeso (Rr M UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y sus tiempos de retención en el pirograma.

Los picos identificados en el pirograma evidencian la presencia de ácidos palmítico (ácido hexadecanoico C16), esteárico (ácido octadecanoico C18), además de los ácidos pentadecanoico (C15) y heptadecanoico (C17). También fue identificado el ácido graso insaturado 11-cis-octadecenoico (C18:1) en baja concentración.

El el valor del área de los picos correspondientes al ácido palmítico P y al ácido esteárico S es $P/S = 0,86$

Huevo - H

El huevo entero se mezcla muy bien con los pigmentos, produciendo un tinte líquido, viscoso y de fácil aplicación. El tiempo de absorción es lento. El color ocre y el blanco son transparentes en el momento de la aplicación, y después de seco el blanco sigue ligeramente transparente, mientras que el ocre se torna opaco. La adherencia a la roca es buena.

En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, es posible identificar que los tintes son homogéneos, sin brillo y con algunas burbujas.

El huevo entero aplicado puro, XH, sobre la piedra presenta tiempo de absorción lento. Después de seco hay un ligero amarillamiento de la superficie. En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, se confirma el ligero amarilleamiento de la superficie y se reconocen craqueados y burbujas.

El huevo puro, aplicado sobre vidrio porta objetos, posee tiempo de secado lento. Después de seco presenta un ligero amarilleamiento de la superficie.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

Después de 96 horas de los ensayos de envejecimiento por luz UV la probeta hecha con huevo aplicado puro sobre vidrio porta objetos se presenta más amarilla y con fisuras. A las 756 horas las fisuras aumentan y se intensifica el tono ocre (Figura 128).

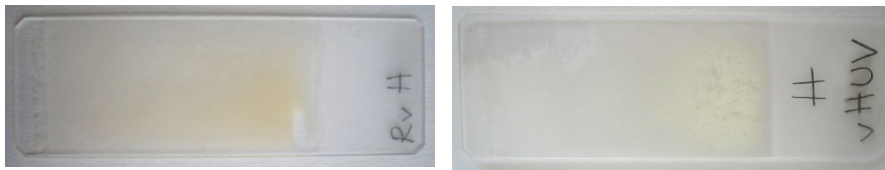


Figura 128 - Probetas realizadas con huevo en vidrio porta objetos sin envejecer (RvH) y envejecida por UV (vHUV).

Después del 96h envejecimiento por luz UV la probeta hecha con huevo puro sobre la roca se presenta más amarillenta. Sin embargo, después de 756 horas se muestra más blanquecina.

Después de 12 horas de ensayo las probetas hechas con huevo y pigmentos no mostraron alteraciones, solamente en H3 se observa un ligero amarilleamiento, aunque la película mantiene la transparencia. A las 96 horas solamente el blanco (H3) intensifica el amarilleamiento. Después de 756 horas H3 se torna opaco, y H1, H2 y H4 presentan crecimiento de microorganismos en forma de agregados fibrosos blancos (Figura 129 y 130).

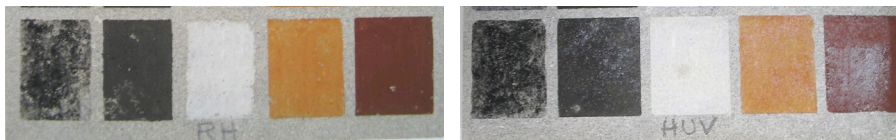


Figura 129 - Probetas realizadas con huevo, antes (RH) y después de envejecidas por luz UV (HUV).

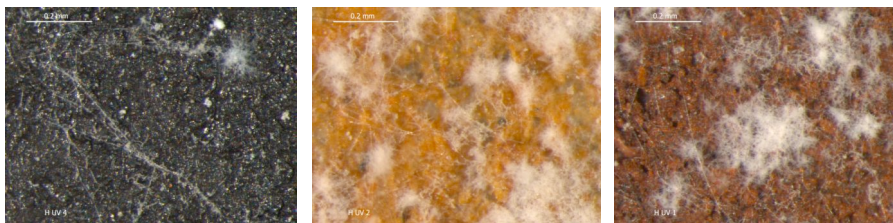


Figura 130 - Detalles de las probetas H4, H2 y H1, vistas a la lupa binocular, después de envejecidas en la cámara de luz UV.

Colorimetría

La Tabla 42 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de huevo y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
H 1	12,42	14,41	1,99	29,80	26,63	-3,17	21,26	23,76	2,50	4,50
H 2	42,54	43,49	0,95	22,36	20,48	-1,88	47,21	44,54	-2,67	3,40
H 3	71,51	73,06	1,55	-0,58	-1,23	-0,65	3,29	6,14	2,85	3,31
H 4	13,64	14,52	0,88	0,59	2,07	1,48	2,03	4,45	2,42	2,97
H 5	15,29	14,70	-0,59	0,34	1,22	0,88	1,41	3,32	1,90	2,18
X H	58,89	61,19	2,30	0,58	-1,78	-2,36	10,25	12,91	2,65	4,23

Tabla 42 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con huevo y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas H1, H2, H3 y H4 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar la probeta hecha con huevo aplicado puro, XH, también se observa ligero incremento de la luminosidad. En la probeta H5, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en la probeta H1 y H3; hacia el verde y azul en la probeta H2; y hacia al rojo y amarillo en las probetas H4 y H5. El huevo puro presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores significativos, para todas las probetas, en particular, para H1 y XH.

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

El huevo puro aplicado sobre vidrio porta objetos, a las 836 horas, presenta amarillamiento, con intensificación a las 1604 horas (Figura 131).

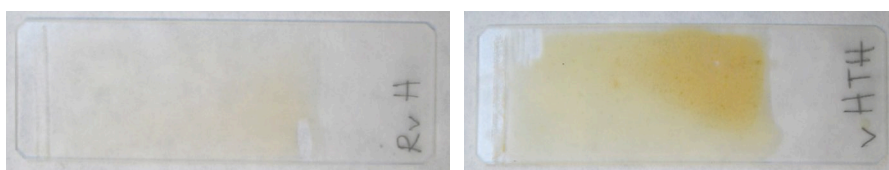


Figura 131 - Probetas realizadas con huevo en vidrio porta objetos sin envejecer (RvH) y envejecida por TH (vHTH).

Después del envejecimiento por TH la probeta hecha con huevo puro sobre roca no mostró cambios.

Después de 836 horas de ensayo las probetas de huevo y pigmentos no mostraron alteraciones. Después de 1604 horas se observó decoloración en H1, H2 y H5, mientras que H3 amarilleó (Figura 132). No fueron observados cambios en la adherencia al substrato pétreo.

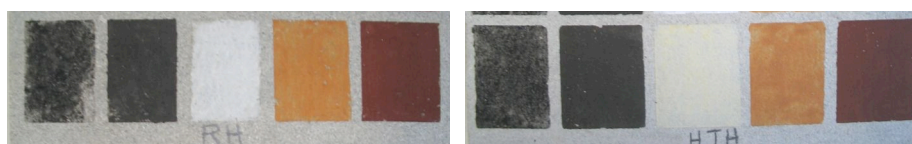


Figura 132 - Probetas realizadas con huevo, antes (RH) y después de envejecidas por TH (HTH).

Colorimetría

La Tabla 43 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de huevo y pigmentos aplicados sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
H 1	12,42	14,37	1,95	29,80	29,64	-0,17	21,26	24,62	3,36	3,89
H 2	42,54	44,48	1,94	22,36	19,70	-2,66	47,21	43,24	-3,97	5,16
H 3	71,51	73,44	1,93	-0,58	-1,27	-0,69	3,29	8,55	5,25	5,64
H 4	13,64	12,31	-1,32	0,59	2,24	1,65	2,03	2,11	0,07	2,12
H 5	15,29	14,93	-0,36	0,34	1,48	1,13	1,41	3,58	2,16	2,47
X H	58,89	63,71	4,82	0,58	-0,17	-0,75	10,25	15,72	5,46	7,33

Tabla 43 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con huevo y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas H1, H2 y H3 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar a la probeta de huevo puro, presenta incremento de la luminosidad. En las probetas H4 y H5, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en la probeta H1 y H3; hacia el verde y azul en la probeta H2; y hacia al rojo y amarillo en las probetas H4 y H5. El huevo puro presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores superiores a los correspondientes al umbral de percepción humana mínima (< 2) en todas las probetas, en particular para XH.

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Después de los ensayos de envejecimiento por SO₂ la probeta de huevo aplicado puro sobre vidrio porta objetos, presenta alteraciones principalmente con la formación de escamas, aumento de la opacidad e intensificación del amarilleamiento (Figura 133).



Figura 133 - Probetas realizadas con huevo en vidrio porta objetos sin envejecer (RvH) y envejecida por SO₂(vHSO).

La probeta preparada con el huevo puro, XH, presento ligero oscurecimiento, algunas fisuras y desprendimientos.

Después de 168 horas del ensayo las probetas de huevo y pigmentos mostraron alteraciones: en H1 y H2 surgieron algunas fisuras; en H3 hay amarilleamiento y también fisuras; en H4 hay un gran cambio a tonalidad marrón claro con manchas y aparición de escamas sueltas (Figura 134).

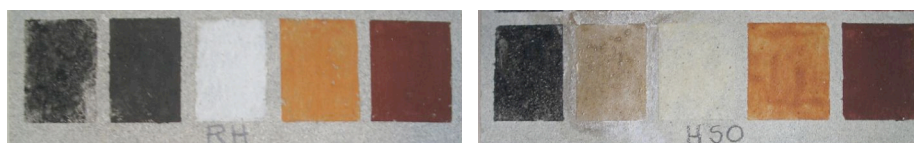


Figura 134 - Probetas realizadas con huevo, antes (RH) y después de envejecidas por SO₂(HSO).

Colorimetría

La Tabla 44 muestra los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas de huevo y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
H 1	12,42	10,85	-1,57	29,80	28,13	-1,67	21,26	20,10	-1,16	2,57
H 2	42,54	41,53	-1,02	22,36	22,96	0,59	47,21	48,19	0,97	1,53
H 3	71,51	68,50	-3,01	-0,58	-0,06	0,52	3,29	9,93	6,64	7,31
H 4	13,64	43,15	29,52	0,59	6,17	5,58	2,03	20,32	18,29	35,17
H 5	15,29	14,09	-1,20	0,34	0,15	-0,19	1,41	3,77	2,35	2,65
X H	58,89	57,70	-1,19	0,58	-0,04	-0,62	10,25	8,97	-1,29	1,86

Tabla 44 - Coordenadas L* a* b* e ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con huevo y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas H1, H2, H3 y H5 oscurecimiento; de modo similar, la probeta de huevo puro, XH, también se observa ligero oscurecimiento. En la probeta H4, en cambio, se observa gran incremento de luminosidad.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y azul en la probeta H1; hacia el rojo y amarillo en las probetas H2, H3, H4 y H5. El huevo puro presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y azul.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores significativos en H3 y H4, por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2).

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 135 permite comparar los espectros de absorción IR del huevo puro y mezclado con pigmento negro carbón (Rr H 5), aplicado sobre probetas de piedra, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de envejecimiento por irradiación de luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento en atmósfera saturada con dióxido de azufre (SO_2).

El huevo muestra bandas características a 3280 cm^{-1} (región de O-H), 2960 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} (vibraciones de tensión grupos CH_2 y CH_3), a 1740 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} (vibraciones de tensión grupos C=O, asociado a grupos éster y a cetona, respectivamente), 1530 cm^{-1} (grupos NH), 1450 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} (vibraciones de flexión grupos CH_2 y CH_3), 1230 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} y 960 cm^{-1} (grupos C-O y CC-C-O).

Estas bandas, bien resueltas en el huevo puro, siguen observando se en la mezcla con el pigmento (carbón vegetal) y la aplicación en la probeta de piedra (Rr H 5). Tras la mezcla se observa las bandas a 1780 cm^{-1} (C=O), $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ (C-H) y 710 cm^{-1} características del carbonato de calcio de la roca; y $870 - 860 \text{ cm}^{-1}$ (C-O), características del carbón y del carbonato de calcio.

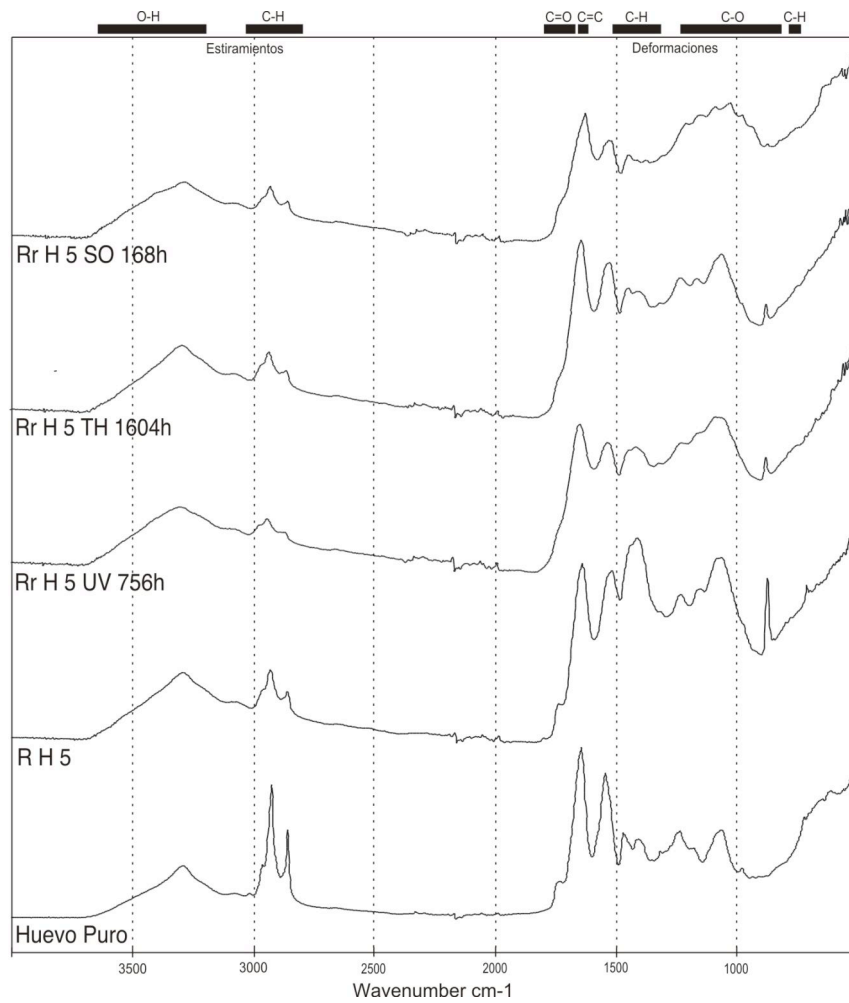


Figura 135 - Espectros de absorción IR del huevo puro y mezclado con pigmento negro de carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO₂.

Tras los envejecimientos se observan pocos cambios:

- Disminución de la intensidad de las bandas a 2920 cm⁻¹ y 2850 cm⁻¹ (C-H), tras los envejecimiento por UV, TH y SO₂.
- Aparición de bandas a 3550 cm⁻¹ y 3400 cm⁻¹ (O-H); y 600 cm⁻¹, correspondientes a sulfato (SO₂).

- Ensanchamiento de bandas en la región de $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, resultado de polimerización (UV, TH y SO_2).
- Incremento de la intensidad de las bandas entre $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ (UV, TH y SO_2).
- Incremento de la intensidad de las bandas entre $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ (C-O), resultado de la formación de grupos alcohol y éster (UV, TH y SO_2).
- Aumento de la intensidad de las bandas asociadas a grupos C-O $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 910\text{ cm}^{-1}$, producto de la auto-oxidación (UV, TH y SO_2).

Pirolisis/Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas - Py/GC/MS

La Figura 136 muestra el pirograma correspondientes a la recreación del huevo mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr H UV 4) y envejecido por irradiación de luz UV por 756 horas, analizada por THM-Py-GC-MS. La numeración de los picos corresponde a los esteres metílicos de los compuestos identificados, que se detallan, junto con los tiempos de retención, en la Tabla 45.

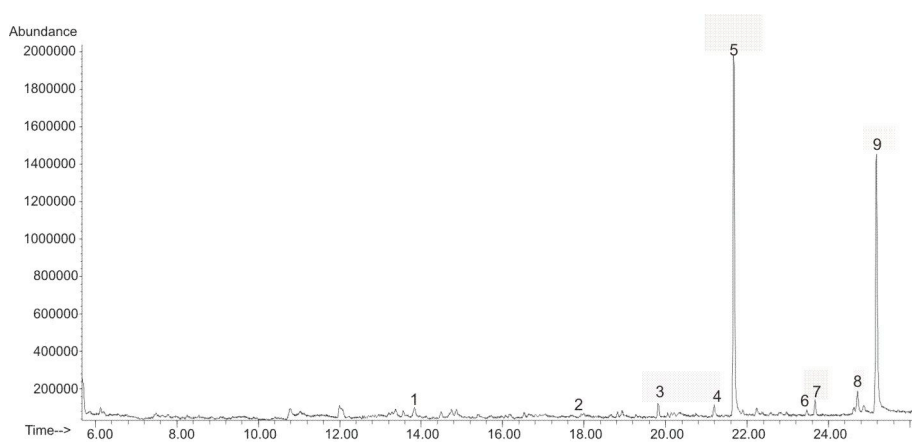


Figura 136 – Pirograma de la muestra de huevo mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr H UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.

Picos		Tiempo de
#	Compuestos Identificados	Retención (min)
1	Ácido octadecatrienoico trimetilsilil éster	13.83
2	Ácido tetradecanoico trimetilsilil éster	17.89
3	Ácido pentadecanoico trimetilsilil éster	19.83
4	Ácido palmitelaidico trimetilsilil éster	21.21
5	Ácido hexadecanoico trimetilsilil éster	21.68
6	Ácido heptanoico trimetilsilil éster	23.46
7	Ácido octadecanoico-1-ol trimetilsilil éster	23.67
8	Ácido 11-cis-octadecenoico trimetilsilil éster	24.71
9	Ácido octadecanoico trimetilsilil éster	25.17

Tabla 45 – Relación de los compuestos identificados de la muestra huevo, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr H UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y sus tiempos de retención en el pirograma.

Los picos identificados en el pirograma evidencian la presencia de ácidos palmítico (ácido hexadecanoico C16), esteárico (ácido octadecanoico C18), además de los ácidos pentadecanoico (C15) y heptadecanoico (C17). También es identificado el ácido graso insaturado 11-cis-octadecenoico (C18:1) en baja concentración. No se observó ningún compuesto de tipo aminoácido ni ningún fragmento de pirólisis asociado a dichos compuestos.

El valor del área de los picos correspondientes al ácido palmítico P y al ácido esteárico S es $P/S = 1,22$

Sangre - Sa

La sangre se mezcla muy bien a los pigmentos, y produce un tinte líquido, viscoso, opaco, con buen poder cubriente y de fácil aplicación. El tiempo de absorción es lento. En su aplicación provoca cambio en todos los colores: el rojo oscurece; el ocre deriva a marrón; el blanco cambia hacia el rosado; el negro manganoso y el negro carbón adquiere una tonalidad rojiza. Estos cambios se mantienen después de seco. La adherencia de la capa pictórica a la roca es buena.

En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, se aprecia cierto brillo y burbujas en los tintes.

La sangre pura aplicada sobre la piedra posee tiempo de absorción lento. Después de seco hay un ligero oscurecimiento y adquiere brillo. En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, se aprecia brillo, craquelado, aspecto vítreo, transparente, aparentemente fijo, no uniforme.

La sangre pura aplicada sobre vidrio porta objetos posee tiempo secado lento.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

La sangre pura aplicada sobre vidrio porta objetos, después de las primeras 96 horas, adquiere tono verdoso. A las 756 horas hay intensificación del tono verdoso (Figura 137).

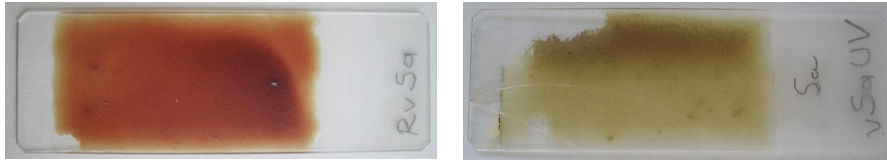


Figura 137 - Probetas realizadas con sangre en vidrio porta objetos sin envejecer (RvSa) y envejecida por luz UV (vSaUV).

Después de 12 horas del envejecimiento por luz UV la probeta de sangre pura sobre roca no presenta alteración. A las 96 horas hubo cambio de color y se torna verdosa. A las 756 horas hubo más decoloración (Figura 138).

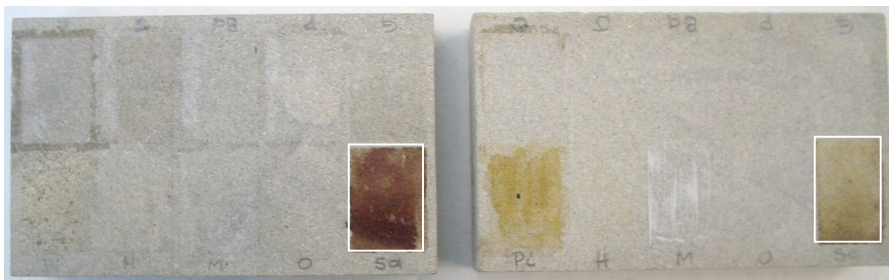


Figura 138 - Probetas realizadas con productos puros sobre probetas de roca Bateig, antes y después de envejecidas por luz UV.

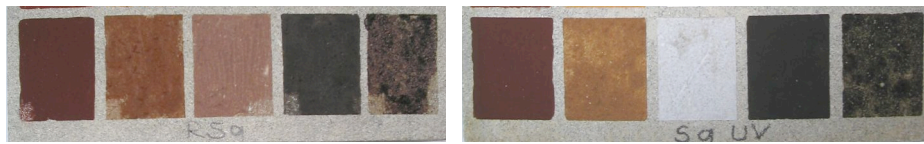


Figura 139 - Probetas realizadas con sangre, antes (RSa) y después de envejecidas por UV (SaUV).

Después de 12 horas de ensayo las probetas hechas con sangre y pigmentos no mostraron alteraciones: Sa2 sigue amarillento, Sa3 sigue rosa oscuro, Sa5 sigue rojizo. A las 96 horas Sa3 adopta un aspecto blanquecino, y Sa5 cambia a amarillento. Después de 756 horas se observó ligero cambio en la tonalidad del rojo y amarillo (Sa1 y Sa2), el negro manganeso (Sa4) parece más intenso y el negro carbón (Sa5) más amarillento (Figura 139).

Colorimetría

La Tabla 46 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de sangre y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
Sa 1	8,79	9,87	1,09	27,36	28,27	0,91	14,99	16,87	1,87	2,35
Sa 2	22,28	31,28	9,00	23,81	14,15	-9,66	36,88	31,38	-5,50	14,30
Sa 3	32,19	74,94	42,76	13,62	-0,73	-14,35	18,23	0,06	-18,17	48,62
Sa 4	3,18	3,67	0,49	3,44	3,27	-0,17	4,98	3,02	-1,96	2,03
Sa 5	13,17	15,90	2,73	13,36	11,19	-2,17	18,61	13,78	-4,83	5,95
X Sa	31,69	36,05	4,36	11,49	10,29	-1,20	10,91	17,91	6,99	8,33

Tabla 46 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con sangre y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas incrementaron ligeramente su valor de luminosidad, con mayores valores para Sa3; de modo similar la probeta de sangre pura, también se observa ligero incremento de la luminosidad.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo en la probeta Sa1; y hacia el verde y azul en las otras probetas. La sangre pura también presenta valores que evidencian desplazamiento hacia al verde y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores bastante significativos, apreciables a simple vista en todas las probetas, con mayores valores para Sa2 y Sa3.

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

La sangre pura aplicada sobre vidrio porta objetos, después de 1604 horas de envejecimiento exhibió oscurecimiento (Figura 140).

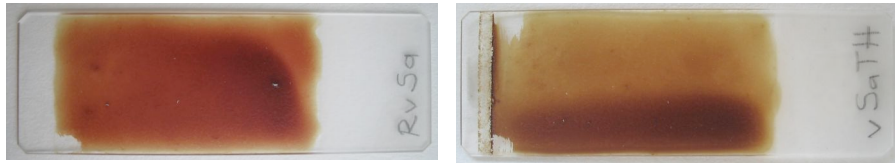


Figura 140 - Probetas realizadas con sangre en vidrio porta objetos sin envejecer (RvSa) y envejecida por TH (vSaTH).

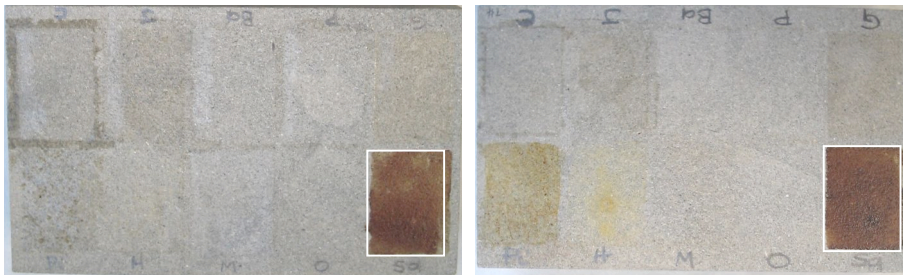


Figura 141 - Probetas realizadas con productos puros sobre probetas de roca Bateig, antes y después de envejecidas por TH.

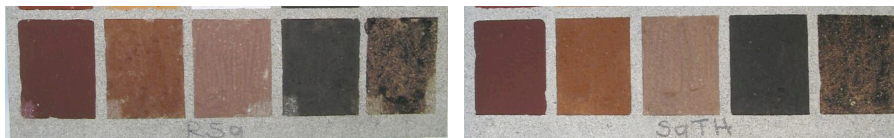


Figura 142 - Probetas realizadas con sangre, antes (RSa) y después de envejecidas por TH (SaTH).

Tras envejecimiento la probeta de sangre pura, XSa, sobre roca presentó cambio de tonalidad (Figura 141).

Después de 836 horas en la Cámara de TH las probetas hechas con sangre y pigmentos mostraron alteraciones: Sa3 presentaba blanqueamiento y Sa5 decoloración (Figura 142).

Colorimetría

La Tabla 47 los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de sangre y pigmentos aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
Sa 1	8,79	8,03	-0,76	27,36	26,82	-0,54	14,99	13,68	-1,31	1,61
Sa 2	22,28	23,95	1,68	23,81	22,96	-0,86	36,88	37,40	0,53	1,95
Sa 3	32,19	34,05	1,87	13,62	11,57	-2,05	18,23	17,23	-1,00	2,95
Sa 4	3,18	3,10	-0,08	3,44	2,24	-1,20	4,98	4,77	-0,21	1,22
Sa 5	13,17	12,48	-0,69	13,36	11,33	-2,03	18,61	17,29	-1,32	2,52
X Sa	31,69	28,45	-3,24	11,49	15,95	4,46	10,91	22,94	12,03	13,23

Tabla 47 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con sangre y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas Sa1, Sa4 y Sa5 presentan ligero oscurecimiento; de modo similar la probeta de sangre pura también se observa ligera pérdida de luminosidad. En las probetas Sa2 y Sa3, en cambio, se observa un ligero incremento de la luminosidad.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un desplazamiento de color hacia el verde y azul en las probetas Sa1, Sa3, Sa4 y Sa5; y hacia el verde amarillo en Sa2. La sangre pura también presenta valores que evidencian desplazamiento hacia al rojo y amarillo.

Podemos apreciar en la variación total de color (ΔE^*) valores significativos, en las probetas Sa3, Sa5 y XSa, por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2).

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Después de los ensayos de envejecimiento de SO₂ la probeta de sangre pura sobre vidrio porta objetos cambió la tonalidad hacia un tono marrón (Figura 143).

La probeta preparada con la sangre pura (XSa), sobre roca, exhibe más amarilleamiento, con craquelados y desprendimientos (Figura 144 y 145).

Después de 168 horas de ensayo las probetas de sangre y pigmentos mostraron alteraciones: Sa1 presenta craquelados; Sa2 cambio de tonalidad; Sa3 se presenta ligeramente más transparente; Sa4 muestra un gran cambio de tonalidad hacia el marrón claro con manchas oscuras; y Sa5 presenta amarilleamiento (Figura 146).



Figura 143 - Probetas realizadas con sangre en vidrio porta objetos sin envejecer (RvSa) y envejecida por SO₂ (vSaSO).

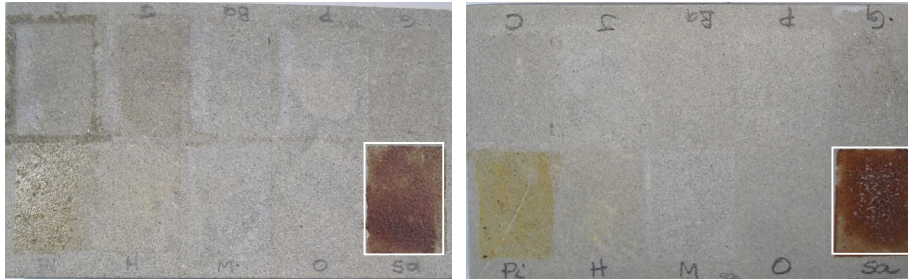


Figura 144 - Probetas realizadas con productos puros sobre probetas de roca Bateig, antes y después de envejecidas por SO₂.

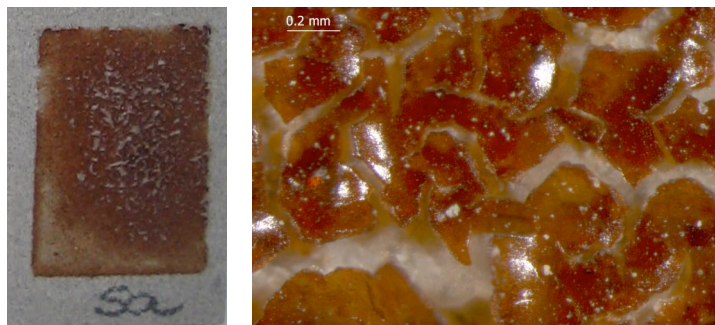


Figura 145 - Detalles de la probeta preparada con la sangre pura sobre roca, después de envejecida por SO₂.

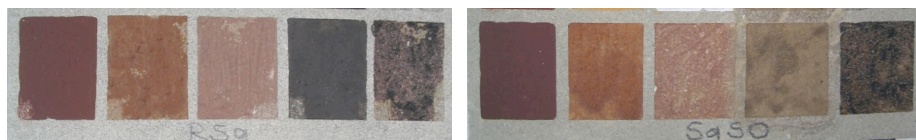


Figura 146 - Probetas realizadas con sangre, antes (RSa) y después de envejecidas por SO₂ (SaSO).

Colorimetría

La Tabla 48 muestra los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas de sangre y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
Sa 1	8,79	7,75	-1,04	27,36	26,60	-0,75	14,99	13,20	-1,80	2,21
Sa 2	22,28	24,30	2,02	23,81	21,01	-2,81	36,88	38,46	1,58	3,80
Sa 3	32,19	33,05	0,87	13,62	14,01	0,38	18,23	20,38	2,15	2,35
Sa 4	3,18	44,89	41,71	3,44	4,36	0,92	4,98	25,50	20,52	46,49
Sa 5	13,17	16,96	3,79	13,36	10,40	-2,96	18,61	19,31	0,70	4,86
X Sa	31,69	32,57	0,89	11,49	12,31	0,82	10,91	11,94	1,02	1,59

Tabla 48 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con sangre y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran ligero oscurecimiento en las probetas Sa1 y X Sa. En las probetas Sa2, Sa3, Sa4 y Sa5, en cambio, se observa incremento de la luminosidad.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y azul en la probeta Sa1; las probetas Sa2 y Sa5 presentan desplazamiento hacia el verde y amarillo; las probetas Sa3 y Sa4 presentan desplazamiento hacia al rojo y amarillo. La sangre pura presenta valores que evidencian desplazamiento hacia al rojo y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores poco significativos, salvo en la probeta Sa4. La probeta XSa presenta valor por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2).

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 147 permite comparar los espectros de absorción IR de la sangre pura y mezclada con pigmento negro carbón (Rr Sa 5), aplicada sobre probetas de piedra Bateig, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de irradiación por luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento en atmósfera saturada con dióxido azufre (SO₂).

La sangre muestra bandas características a 3280 cm⁻¹ (región de grupos O-H), 3060 cm⁻¹, 2960 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ y 2870 cm⁻¹ (vibraciones de tensión grupos CH₂ y CH₃), a 1630 cm⁻¹ (región de grupos C=O), a 1520 cm⁻¹ (región de grupos NH), a 1440 cm⁻¹ y 1390 cm⁻¹ (vibraciones de flexión grupos CH₂ y CH₃), y 1240 cm⁻¹, 1160 cm⁻¹ y 1080 cm⁻¹ (región de grupos C-O).

Estas bandas, bien resueltas en la sangre pura, mantienen su intensidad tras la mezcla con el pigmento (carbón vegetal) y la aplicación en la probeta de piedra (Rr Sa 5).

Tras la mezcla se observa, también, la aparición de bandas a 3520 cm⁻¹ y 3390 cm⁻¹ (O-H), 1110 cm⁻¹, 660 cm⁻¹ y 600 cm⁻¹, características de sulfatos; 1730 cm⁻¹ (C=O) y ~710 cm⁻¹ características del carbonato de calcio de la roca.

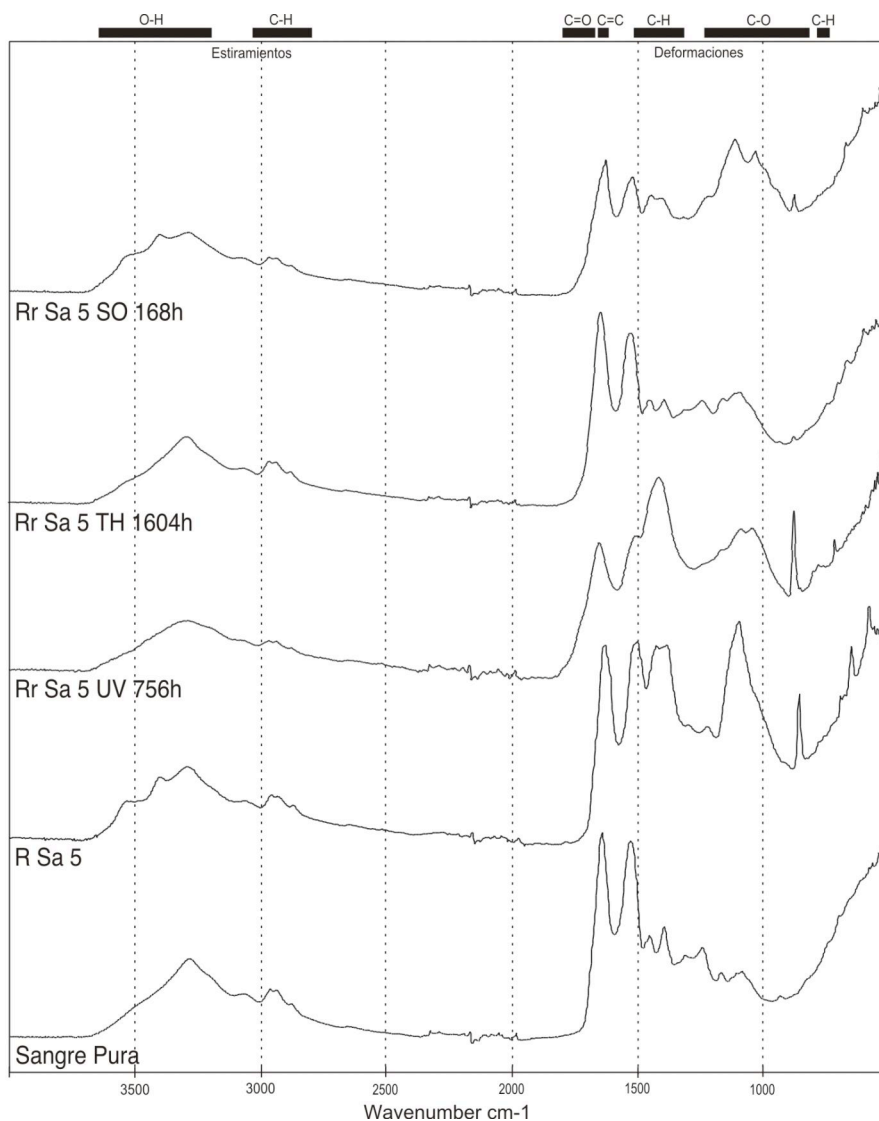


Figura 147 - Espectros de absorción IR de la sangre pura y mezclada con pigmento negro carbón aplicada sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO₂.

Tras los envejecimientos podemos decir que los cambios fueron similares:

- Disminución de la intensidad las bandas a 3520 cm^{-1} y 3390 cm^{-1} (O-H) tras el envejecimiento por UV y TH.

- Disminución de la intensidad de las bandas a 660 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , correspondientes a sulfato tras el envejecimiento por UV.
- Ensanchamiento de bandas en la región de $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, asociado a polimerización (UV, TH y SO_2).
- Disminución de la intensidad de banda a $\sim 1790\text{ cm}^{-1}$ (C=O), tras los envejecimientos por TH y SO_2 .
- Incremento de intensidad de las bandas entre $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ (C-O), resultado de la formación de grupos alcohol y éster (UV, TH y SO_2).
- Incremento de la intensidad de las bandas asociadas a los enlaces C-O $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 910\text{ cm}^{-1}$, producto de la auto-oxidación (UV, TH y SO_2).

Orina - O

La orina se mezcla muy bien con los pigmentos, y produce un tinte líquido, opaco, con buen poder cubriente y de fácil aplicación. No hay cambios en los colores tras la aplicación. El tiempo de absorción es medio. La adherencia de la capa pictórica a la roca es frágil.

En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, las películas pictóricas se muestran homogéneas.

La orina pura, aplicada sobre la piedra, posee tiempo de absorción medio y después de seca, la película es imperceptible. En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, tampoco es visible en la superficie de la roca.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

Después 756 horas de ensayo las probetas de orina pura y mezclada con pigmentos no mostraron alteraciones (Figura 148).

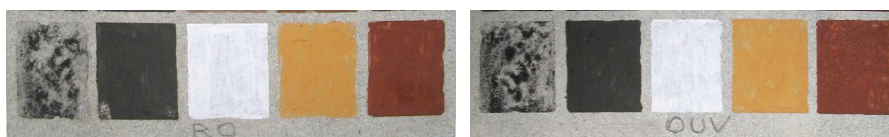


Figura 148 - Probetas realizadas con orina, antes (RO) y después de envejecidas por UV (OUV).

Colorimetría

La Tabla 49 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de orina y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de

los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
O 1	17,97	19,52	1,55	33,34	32,72	-0,62	30,83	31,18	0,35	1,71
O 2	54,58	53,32	-1,26	18,64	19,15	0,51	41,89	41,41	-0,48	1,44
O 3	84,14	82,72	-1,41	-0,71	-0,50	0,21	-0,84	-0,22	0,62	1,56
O 4	3,39	4,61	1,22	2,99	2,47	-0,52	5,59	6,98	1,40	1,93
O 5	33,67	33,30	-0,37	0,32	0,54	0,22	3,88	5,35	1,47	1,53
X O	61,08	61,25	0,16	-0,17	-0,19	-0,03	6,59	5,29	-1,30	1,31

Tabla 49 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con orina y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas O1 y O4 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar la probeta de orina pura, XO, también se observa ligero incremento de la luminosidad. En las probetas O2, O3 y O5, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en la probeta O1; la probeta O2 presenta ligero desplazamiento hacia el rojo y azul; las probetas O3 y O5 presentan ligero desplazamiento hacia al rojo y amarillo; la probeta O4 presenta ligero desplazamiento hacia al verde y amarillo. La orina pura presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y azul.

Podemos apreciar en la variación total de color (ΔE^*) valores que se encuentran por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2).

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

Después de 1604 horas de ensayo las probetas de orina pura y mezclada con pigmentos no mostraron alteraciones (Figuras 149).

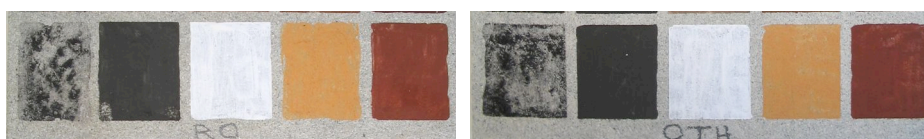


Figura 149 - Probetas realizadas con orina, antes (RO) y después de envejecidas por TH (OTH).

Colorimetría

La Tabla 50 los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas de y pigmentos aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
O 1	17,97	18,80	0,83	33,34	32,24	-1,10	30,83	31,98	1,14	1,79
O 2	54,58	53,05	-1,54	18,64	18,76	0,13	41,89	42,29	0,40	1,60
O 3	84,14	82,60	-1,54	-0,71	-0,86	-0,15	-0,84	-1,15	-0,32	1,58
O 4	3,39	2,24	-1,16	2,99	3,11	0,12	5,59	4,97	-0,61	1,31
O 5	33,67	34,35	0,68	0,32	1,09	0,77	3,88	5,50	1,62	1,92
X O	61,08	61,31	0,23	-0,17	-0,53	-0,36	6,59	7,07	0,48	0,64

Tabla 50 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con orina y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas O1 y O5 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad; de modo similar la orina pura, OX, también se observa ligero incremento de la luminosidad. En las probetas O2, O3 y O4 en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en la probeta O1; las probetas O2 y O5 presentan ligero desplazamiento hacia el rojo y amarillo; la probeta O3 presenta ligero desplazamiento hacia al verde y azul; la probeta O4 presenta ligero desplazamiento hacia al rojo y azul. La orina pura presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al verde y amarillo.

Podemos apreciar en la variación total de color (ΔE^*) valores por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2).

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Después de 168 horas de ensayo las probetas de orina y pigmentos mostraron alteraciones: en O3 surgieron algunas fisuras; en O4 un gran cambio para marrón claro con manchas (Figura 150). Tras el ensayo la probeta de orina pura sobre roca no presenta alteración.

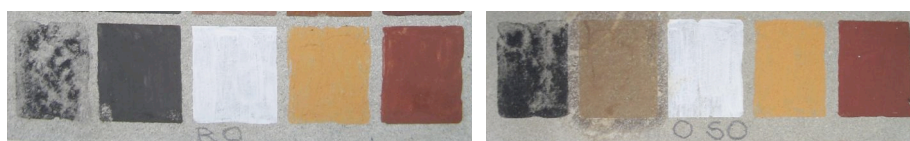


Figura 150 - Probetas realizadas con orina, antes (RO) y después de envejecidas por SO₂ (OSO).

Colorimetría

La Tabla 51 los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas de orina y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
O 1	17,97	16,99	-0,98	33,34	32,99	-0,35	30,83	29,58	-1,25	1,63
O 2	54,58	53,08	-1,51	18,64	18,02	-0,62	41,89	41,85	-0,04	1,63
O 3	84,14	83,75	-0,38	-0,71	-0,51	0,20	-0,84	0,46	1,29	1,36
O 4	3,39	34,19	30,79	2,99	8,84	5,85	5,59	23,78	18,19	36,24
O 5	33,67	33,05	-0,62	0,32	0,50	0,18	3,88	4,72	0,84	1,06
X O	61,08	60,08	-1,00	-0,17	0,04	0,21	6,59	7,77	1,18	1,56

Tabla 51 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con orina y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas O1, O2, O3, O5 y XO presentan pérdida de la luminosidad. En cambio se observa incremento bastante significativo de la luminosidad en la probeta O4, presenta valor bastante significativo con fuerte incremento de la claridad.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y azul en las probetas O1 y O2; las probetas O3, O4 y O5 presentan desplazamiento hacia el rojo y amarillo. La orina pura presenta valores que evidencian ligero desplazamiento hacia al rojo y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2) en las probetas O1, O2, O3 y O5. En cambio, en la probeta O4 se observa valor por encima del umbral de percepción humana mínima.

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 151 permite comparar los espectros de absorción IR de la orina pura y mezclada con pigmento negro carbón (Rr O 5), aplicada sobre probetas de piedra Bateig, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de envejecimiento por irradiación con luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento en atmósfera saturada con dióxido azufre (SO₂).

La orina muestra bandas características a 3430 cm⁻¹, 3340 cm⁻¹ y 3200 cm⁻¹ (región de O-H), a 1650 cm⁻¹ y 1620 cm⁻¹ (vibración de tensión grupos C=C y C=O), a 1450 cm⁻¹ (región de CH₂), a 1150 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹ y 1070 cm⁻¹ (región de C-O), y 780 cm⁻¹ (región de C-H).

El espectro de absorción IR del tinte aplicado sobre el sustrato pétreo está dominado por las bandas correspondientes a la calcita (1410, 860 y 710 cm⁻¹) y los minerales silíceos del sustrato (1090 cm⁻¹).

Tras los envejecimientos podemos decir que los cambios fueron similares en todos ellos:

- Ensanchamiento de las bandas en la región de ~ 1600 cm⁻¹ y ~ 1000 cm⁻¹, asociado a polimerización (UV, TH, SO₂).

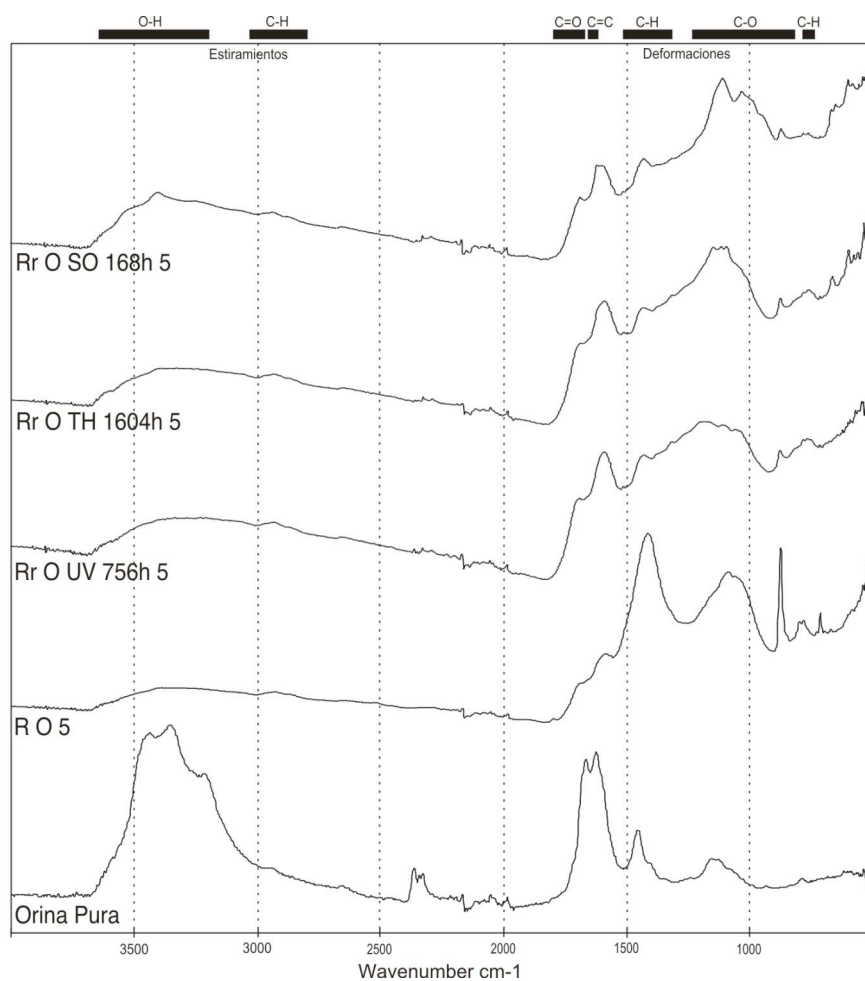


Figura 151 - Espectros de absorción IR de la orina pura y mezclada con pigmento negro carbón aplicada sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO₂.

- Incremento de la intensidad de bandas a $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 910\text{ cm}^{-1}$ (asociadas a los enlaces C-O), producto de la auto-oxidación (UV, TH, SO₂).
- Disminución de la intensidad de bandas a 3600 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} (O-H), tras los envejecimientos.

· Incremento de la intensidad de bandas a 1100 cm^{-1} (C-O), 660 cm^{-1} y 600 cm^{-1} características de sulfato, tras el envejecimiento por SO_2 .

4.2.4 Resumen de los Resultados del Grupo 2

La Tabla 52 muestra un resumen de los resultados de las probetas del Grupo 2, en relación a los cambios de color y adherencia observados después del período de secado y de los ensayos de envejecimiento acelerado.

		Colores	Manteca de Cerdo						Huevo					
			1	2	3	4	5	X	1	2	3	4	5	X
Probetas sin envejecer	Cambios de Color	-	-	√	-	-	-	-	-	√	-	-	-	
	Adherencia a la roca	BUENA						BUENA						
ENVEJECIMIENTOS	UV	Cambios de Color ΔE*	4	4	23	5	2	10	5	4	3	3	2	4
		Adherencia a la roca	BUENA						REGULAR					
	TH	Cambios de Color ΔE*	3	4	24	2	<2	<2	4	5	6	2	2,5	7
		Adherencia a la roca	BUENA						REGULAR					
	SO ₂	Cambios de Color ΔE*	4	6	20	24	<2	2,5	3	<2	7	35	3	<2
		Adherencia a la roca	MALA						REGULAR					
		Colores	Sangre						Orina					
			1	2	3	4	5	X	1	2	3	4	5	X
Probetas sin envejecer	Cambios de Color	√	√	√	√	√	√	-	-	-	-	-	-	
	Adherencia a la roca	BUENA						REGULAR						
ENVEJECIMIENTOS	UV	Cambios de Color ΔE*	2	14	49	2	6	8	<2	<2	<2	<2	<2	<2
		Adherencia a la roca	BUENA						REGULAR					
	TH	Cambios de Color ΔE*	<2	<2	3	<2	3	13	<2	<2	<2	<2	<2	<2
		Adherencia a la roca	BUENA						REGULAR					
	SO ₂	Cambios de Color ΔE*	2	4	3	47	5	<2	<2	<2	<2	36	<2	<2
		Adherencia a la roca	REGULAR						MALA					

Tabla 52 - Resumen de los cambios observados en las probetas del Grupo 2, antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado.

Colores: 1 = Rojo óxido de hierro; 2 = Ocre óxido de hierro; 3 = Blanco caolin; 4 = Negro óxido de manganeso; 5 = Negro carbón.
X = Producto aplicado puro sobre substrato rocoso.

Como podemos observar, los productos animales aplicados como aglutinantes de las pinturas presentan características diferentes e inherentes a cada sustancia.

Los cambios de color más significativos después de la aplicación son observados en las probetas hechas con el color blanco, caolín (3), mezclado con la manteca de cerdo y el huevo, que se tornan transparentes. La sangre modifica el tono en todos los colores, en particular en el blanco que se torna rosa. Las probetas hechas con orina, por el contrario, no presentan cambios.

En cuanto a la adherencia de las películas pictóricas, cabe señalar, que de las probetas de manteca, huevo y sangre presentan buena fijación de los pigmentos al substrato pétreo. En las probetas de orina, sin embargo, la adherencia es regular.

Tras el envejecimiento por luz UV las probetas preparadas con orina no presentan cambios, mientras que las demás probetas presentan alteraciones significativas. Es de destacar que las probetas preparadas con huevo presentaron colonias de microorganismos blancos, más evidentes en los colores rojo, ocre y negro de manganeso. Todos los colores de las probetas preparadas con sangre presentaron alteraciones, incluso la probeta Sa3, que exhibió decoloración. En las probetas preparadas con los aglutinantes aplicados puros sobre la roca cabe señalar los cambios en la manteca que pasa de un aspecto translúcido a ligeramente opaco, y la probeta preparada con sangre que pierde color y adquiere tono verdoso.

Tras el envejecimiento térmico se observó decoloración en las probetas preparadas con manteca de cerdo, huevo y sangre. La probeta M3, blanco, se vuelve opaca. Las probetas preparadas con orina, sin embargo, no presentan cambios.

Las alteraciones más visibles y drásticas son observadas tras el envejecimiento con SO₂ que afecta a las probetas preparadas con el negro de manganeso en todas las mezclas, cambiando a tono marrón intenso en H4, Sa4 y O4; y a gris en M4. Este envejecimiento también afecta a otros colores, con excepción de los tintes realizados con orina.

En cuanto a la fijación de las capas pictóricas al substrato pétreo, señalamos que el envejecimiento por luz UV solamente afecta las probetas preparadas con la manteca de cerdo. Tras el envejecimiento térmico no se observa cambios de adherencia, pero la exposición a la atmósfera saturada con SO₂ produce descamación y agrietamientos en todos los tintes.

Los espectros de absorción de la radiación infrarroja por las muestras de las probetas manifiestan la presencia de los compuestos orgánicos característicos y con cierta semejanza con respecto a los envejecimientos. Aparecen las bandas características correspondientes a la absorción de radiación por parte de los distintos enlaces presentes en los materiales orgánicos de naturaleza animal.

La Tabla 53 muestra las bandas de absorción de radiación IR de las probetas preparadas con carbón vegetal y los productos animales que fueron observadas tras los ensayos de envejecimiento acelerado.

Aglutinantes	Manteca de Cerdo	Huevo	Sangre	Orina
Principales Bandas de Absorción IR (cm ⁻¹)				3430
				3340
		3280	3280	3200
			3060	
	2960	2960	2960	
	2920	2920	2920	
	2850	2850	2870	
	1740	1740		
		1630	1630	1650
		1530	1520	
	1460	1450	1440	1450
	1380	1390	1390	
		1230	1240	
	1180	1170	1160	1150
1100	1060	1080	1070	

Tabla 53 - Principales bandas de absorción de IR de las probetas preparadas con los aglutinantes animales y pigmento negro (carbón vegetal), tras los ensayos de envejecimiento acelerado.

Podemos apreciar que están presentes en las probetas preparadas con manteca de cerdo, huevo y sangre las bandas a $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ (estiramientos de ligaciones C-H), que sugieren la presencia de compuestos alifáticos, principalmente hidrocarburos y esteres; y a $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ y 1080 , que pueden estar asociadas los ácidos grasos presentes en estas sustancias. La presencia de bandas a $\sim 3280\text{ cm}^{-1}$ en las probetas preparadas con huevo, sangre y orina, sugieren la existencia de proteínas; y las bandas a ~ 1530 y $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$ en el huevo y la sangre configura este último supuesto. Presentan bandas a $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$, que se asocian al esqueleto hidrocarbonato de los compuestos orgánicos constituyentes de estas sustancias. Las bandas $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$ están también asociadas a

la presencia de ácidos grasos. La orina presenta banda a $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3340\text{ cm}^{-1}$ que sugieren las deformaciones de los grupos hidroxilos.

La PY/GC/MS se ha mostrado poco eficiente en la caracterización de sangre y orina, debido a su alto contenido proteico y a la compleja fragmentación de las moléculas de proteína durante el proceso de pirólisis.

De modo similar, en los pirogramas correspondientes a huevo y manteca de cerdo no se observaron señales característicos de aminoácidos. Sin embargo, en ambos casos se obtuve un satisfactorio patrón de fragmentación de ésteres biglicéridos de ácidos grasos. En ambos casos, además de los ácidos grasos saturados e insaturados de cadena larga C16 y C18 se reconocieron, en baja concentración, los ácidos grasos C15 y C17 que se asocian al origen animal de estas sustancias. Asimismo, se ha identificado ácidos grasos de cadena corta, resultado del proceso de envejecimiento acelerado al que se sometieron estos productos.

4.2.5 Grupo 3

Agua - A

El agua se mezcla muy bien con los pigmentos (rojo, ocre, blanco y negro manganeso), produciendo un tinte líquido, opaco, con buen poder cubriente y de fácil aplicación. La mezcla con el negro carbón es menos homogénea. Ninguno de ellos produce cambio de color y el tiempo de absorción es lento. Después de seco no presentan alteraciones, pero la adherencia de la capa pictórica a la roca es escasa.

En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, es posible identificar burbujas, microfisuras y ausencia de brillo.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

Después de 756 horas de ensayo las probetas hechas con agua y pigmentos no mostraron alteraciones (Figura 152).

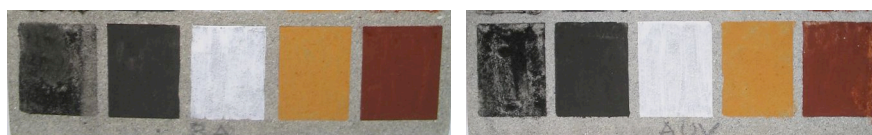


Figura 152 - Probetas realizadas con agua y pigmentos, antes (RA) y después de envejecidas por luz UV (AUV).

Colorimetría

La Tabla 54 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas preparadas con agua y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y

Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
A 1	16,95	16,97	0,02	32,96	32,01	-0,95	29,07	29,10	0,03	0,95
A 2	52,93	51,59	-1,34	18,93	19,39	0,46	42,95	42,90	-0,05	1,41
A 3	81,88	80,50	-1,38	-0,70	-0,51	0,19	-0,72	-0,11	0,61	1,52
A 4	4,57	3,98	-0,59	2,73	3,19	0,46	10,04	9,90	-0,14	0,76
A 5	4,20	3,40	-0,80	1,19	1,15	-0,04	8,25	7,27	-0,98	1,26

Tabla 54 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con agua y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que la probeta A1 incrementó ligeramente su valor de luminosidad; en las otras probetas, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en la probeta A1; las probetas A2 y A4 presentan ligero desplazamiento hacia el rojo y azul; la probeta A3 hacia al rojo y amarillo; y la probeta A5 muestra ligero desplazamiento hacia al verde y azul.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2).

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

Después de 1604 horas de ensayo las probetas preparadas con agua y pigmentos no mostraron alteraciones (Figura 153).

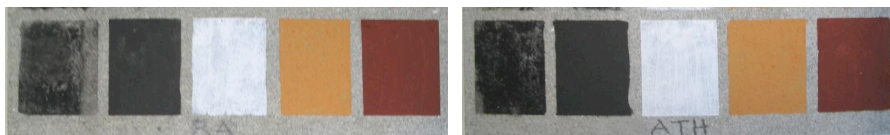


Figura 153 - Probetas realizadas con agua, antes (RA) y después de envejecidas por TH (ATH).

Colorimetría

La Tabla 55 los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas preparadas con agua y pigmentos aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
A 1	16,95	15,85	-1,10	32,96	31,90	-1,06	29,07	28,18	-0,89	1,76
A 2	52,93	51,14	-1,79	18,93	19,53	0,60	42,95	43,16	0,21	1,90
A 3	81,88	80,90	-0,98	-0,70	-0,55	0,15	-0,72	-0,06	0,66	1,19
A 4	4,57	3,87	-0,70	2,73	2,61	-0,12	10,04	11,35	1,31	1,49
A 5	4,20	3,70	-0,50	1,19	1,50	0,31	8,25	7,45	-0,80	0,99

Tabla 55 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con agua y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas presentan un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y azul en la probeta A1; las probetas A2 y A3 presentan ligero desplazamiento hacia al rojo y amarillo; la probeta A4 ligero desplazamiento hacia el verde y amarillo; y la probeta A5 muestra ligero desplazamiento hacia al rojo y azul.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2).

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Después de 168 horas de ensayo se observó en la probeta A4 un cambio significativo hacia un tono marrón claro con manchas (Figura 154).

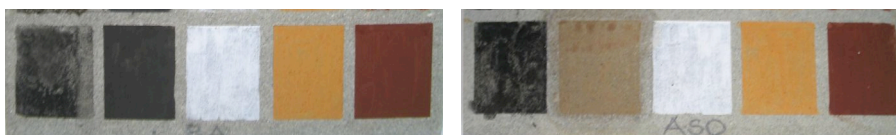


Figura 154 - Probetas realizadas con agua y pigmentos, antes (RA) y después de envejecidas por SO₂ (ASO).

Colorimetría

La Tabla 56 muestra los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas preparada con agua y pigmentos, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	Δ L*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δ a*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δ b*	Δ E*
A 1	16,95	16,67	-0,28	32,96	31,85	-1,11	29,07	27,85	-1,21	1,67
A 2	52,93	53,08	0,14	18,93	18,77	-0,15	42,95	42,28	-0,67	0,70
A 3	81,88	82,37	0,49	-0,70	-0,06	0,64	-0,72	0,93	1,66	1,84
A 4	4,57	26,88	22,31	2,73	6,68	3,95	10,04	20,66	10,62	25,02
A 5	4,20	5,51	1,31	1,19	0,73	-0,46	8,25	7,06	-1,19	1,83

Tabla 56 - Coordenadas L* a* b* y ΔL*, Δa*, Δb* y ΔE*, de las probetas realizadas con agua y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL*) muestran un ligero oscurecimiento en la probeta A1. En cambio, se observa incremento de la luminosidad en las probetas A2, A3, A4 y A5, con mayor valor para A4.

Desde el punto de vista cromático (Δa* y Δb*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y azul en las probetas A1, A2 y A5; las probeta A3 y A4 presentan desplazamiento hacia el rojo y amarillo, con mayor destaque para A4.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE*) valor bastante significativo para la probeta A4, por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2).

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 155 permite comparar los espectros de absorción IR del agua mezclado con pigmento negro carbón (Rr A 5), aplicado sobre probetas de piedra Bateig, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de envejecimiento por irradiación de luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la

cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento en atmósfera saturada por dióxido azufre (SO₂).

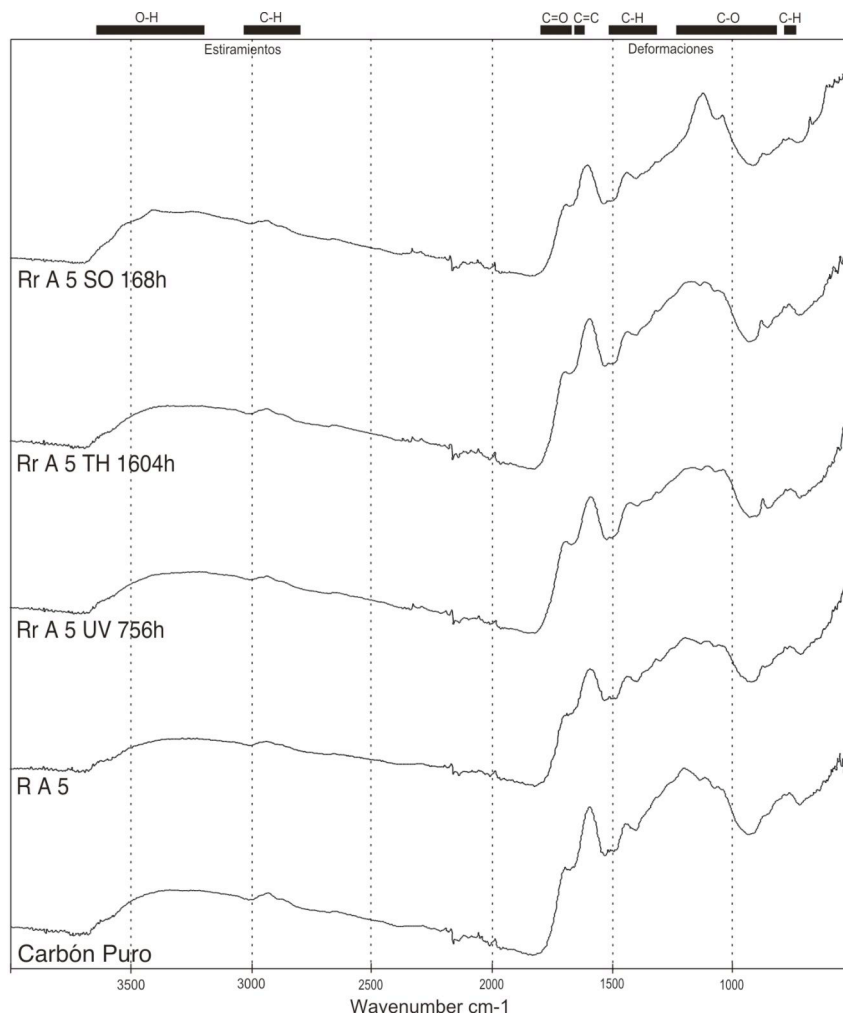


Figura 155 - Espectros de absorción IR del agua mezclado con pigmento negro carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO₂.

El carbón vegetal puro muestra bandas características a 3330 cm⁻¹ (región de O-H); 2930 cm⁻¹ y 2860 cm⁻¹ (vibraciones de tensión grupos CH); 1610 cm⁻¹

(vibraciones de tensión grupos C=O); 1580 cm^{-1} (región de -COO-); 1450 cm^{-1} (vibraciones de flexión grupos CH_2); 1180 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} (región de C-O); y 760 cm^{-1} (región de CH).

En los espectros de absorción IR podemos observar que no hay cambios apreciables en los tintes obtenidos con agua y pigmento negro carbón antes (R A 5) y después de los envejecimientos.

Los cambios más significativos se observa tras el envejecimiento en cámara de SO_2 (Rr A 5 SO 168h) con aparición de bandas débiles a 3530 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} (O-H); y a 660 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , correspondientes a sulfato; y un ligero incremento de la intensidad de la banda a 1110 cm^{-1} (C-O) características de los minerales silíceos de la roca.

Bastón - B

Los productos aplicados en seco son de muy fácil utilización, sin embargo la aplicación sobre el substrato pétreo es más parecida a un dibujo que a una pintura. El negro manganeso exhibe un color gris oscuro y el negro carbón un marrón muy oscuro. La adherencia al substrato pétreo la roca es buena.

En las observaciones hechas al microscopio es posible identificar algunos fallos y en el negro manganeso se puede ver dos tipos de negro: uno más brillante y otro más opaco.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

Después de 756 horas del ensayo las probetas preparadas con pigmentos en seco no mostraron alteraciones (Figura 156).

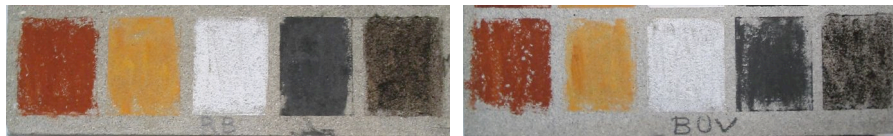


Figura 156 - Probetas realizadas con bastón, pigmentos aplicados a seco, antes (RB) y después de envejecidas por UV (BUV).

Colorimetría

La Tabla 57 los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas preparadas con bastón de pigmentos, aplicado al seco sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
B 1	24,44	24,84	0,40	36,31	34,55	-1,76	41,97	42,63	0,66	1,92
B 2	53,96	52,96	-1,01	16,56	16,74	0,18	43,47	42,76	-0,71	1,25
B 3	79,37	78,42	-0,95	-0,18	-0,30	-0,13	1,05	0,36	-0,70	1,18
B 4	4,66	5,11	0,46	-0,16	0,64	0,80	2,83	4,58	1,75	1,98
B 5	5,02	5,75	0,73	13,09	12,36	-0,73	8,49	9,00	0,51	1,16

Tabla 57 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con bastón de pigmentos a seco, aplicados sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas B1, B4 y B5 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad. En las probetas B2 y B3, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en las probetas B1 y B5; la probeta B2 presenta desplazamiento hacia el rojo y azul; B3 hacia el verde y azul; y la probeta B4 hacia el rojo y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2).

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

Después de 836 horas del ensayo las probetas hechas con pigmentos aplicados a seco no mostraron alteraciones (Figura 157).

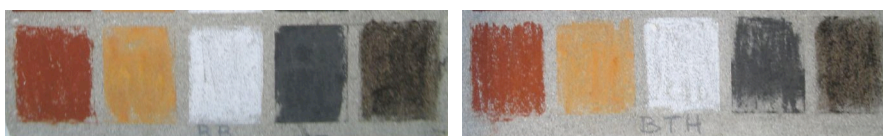


Figura 157 - Probetas realizadas con bastón, pigmentos aplicados a seco, antes (RB) y después de envejecidas por TH (BTH).

Colorimetría

La Tabla 58 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas preparadas con bastón de pigmentos, aplicado al seco sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
B 1	24,44	25,43	0,99	36,31	35,23	-1,08	41,97	42,99	1,02	1,79
B 2	53,96	53,25	-0,71	16,56	15,22	-1,34	43,47	42,59	-0,88	1,75
B 3	79,37	77,66	-1,71	-0,18	-0,28	-0,11	1,05	0,91	-0,14	1,72
B 4	4,66	6,26	1,60	-0,16	0,36	0,52	2,83	2,75	-0,08	1,69
B 5	5,02	5,95	0,94	13,09	11,83	-1,26	8,49	9,05	0,56	1,66

Tabla 58 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con bastón de pigmentos en seco, aplicados sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas B1, B4 y B5 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad. En las probetas B2 y B3, en cambio, se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en las probetas B1 y B5;

las probetas B2 y B3 presentan desplazamiento hacia al verde y azul; la probeta B4 presenta ligero desplazamiento hacia el rojo y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores por debajo del umbral de la percepción humana mínima (< 2).

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Después de 168 horas de ensayo las probetas preparadas con pigmentos secos, bastón, no mostraron alteraciones, con excepción de B4, que presenta un cambio significativo hacia un tono marrón claro con manchas (Figura 158).

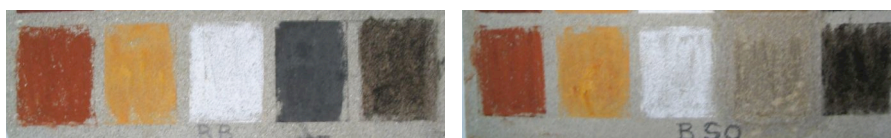


Figura 158 - Probetas realizadas con bastón, pigmentos aplicados a seco, antes (RB) y después de envejecidas por SO₂ (BSO).

Colorimetría

La Tabla 59 muestra los valores de las coordenadas cromáticas de las probetas preparadas con bastón de pigmentos, aplicado al seco sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	Δ L*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δ a*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δ b*	Δ E*
B 1	24,44	24,55	0,11	36,31	35,59	-0,71	41,97	42,95	0,99	1,22
B 2	53,96	52,66	-1,30	16,56	17,24	0,68	43,47	44,31	0,84	1,69
B 3	79,37	79,93	0,56	-0,18	-0,16	0,02	1,05	1,34	0,29	0,63
B 4	4,66	36,16	31,50	-0,16	4,40	4,56	2,83	17,37	14,54	35,00
B 5	5,02	6,11	1,09	13,09	12,78	-0,31	8,49	9,04	0,55	1,26

Tabla 59 - Coordenadas L* a* b* y ΔL*, Δa*, Δb* y ΔE*, de las probetas preparadas con bastón de pigmentos en seco, aplicados sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL*) muestran que las probetas B1, B3, B4 y B5 incrementaron ligeramente su valor de luminosidad, con valores muy altos para B4. En cambio, en la probeta B2 se observa un ligero oscurecimiento.

Desde el punto de vista cromático (Δa* y Δb*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo en las probetas B1 y B5; las probetas B2, B3 y B4 presentan desplazamiento hacia al rojo y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE*) valores por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2).

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 159 permite comparar los espectros de absorción IR del bastón de pigmento negro carbón (Rr B 5), aplicado sobre probetas de piedra Bateig, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de envejecimiento por irradiación con luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento en atmósfera saturada con dióxido azufre (SO₂).

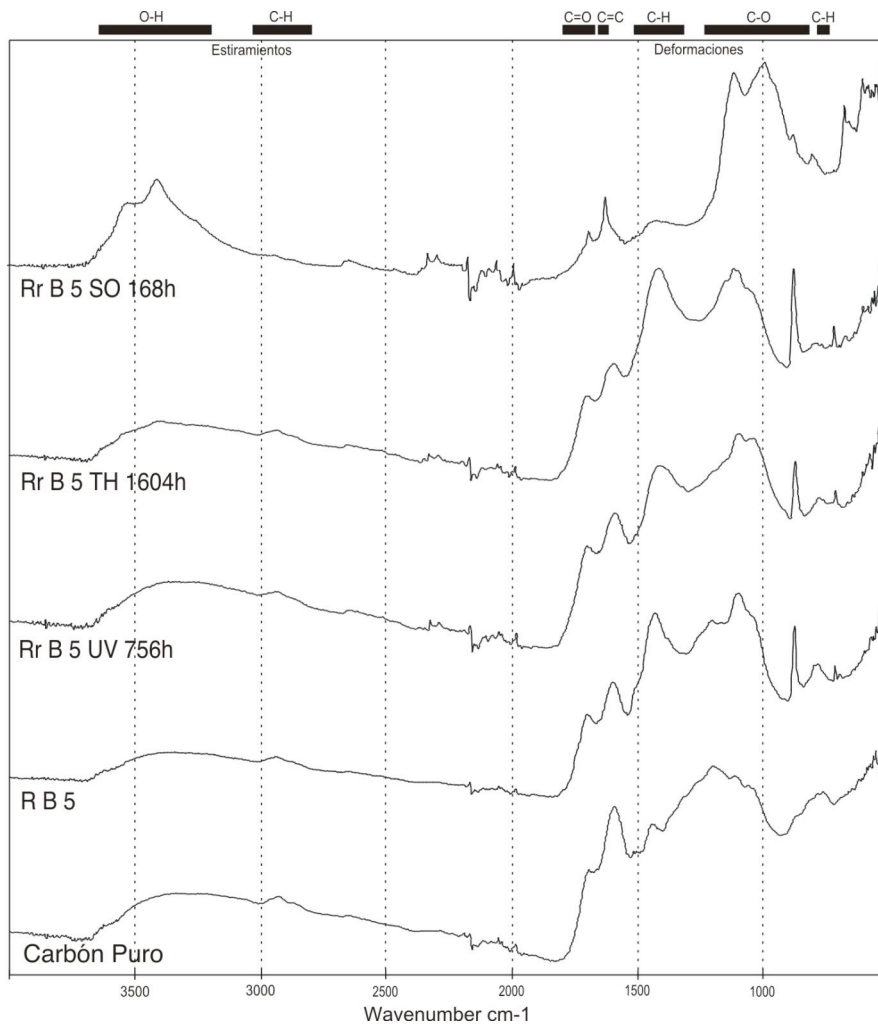


Figura 159 - Espectros de absorción IR del bastón de pigmento negro carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO₂.

El carbón vegetal puro muestra bandas características a 3330 cm⁻¹ (región de O-H); 2930 cm⁻¹ y 2860 cm⁻¹ (vibraciones de tensión grupos CH₂ y CH₃); 1610 cm⁻¹ (región de CH); 1580 cm⁻¹ (región de -COO-); 1450 cm⁻¹

(vibraciones de flexión grupos CH₂); 1180 cm⁻¹, 1110 cm⁻¹ y 1050 cm⁻¹ (región de C-O); y 760 cm⁻¹ (región de CH).

Tras la aplicación del carbón sobre la roca (RB5) se observa cambios con la aparición de banda a 1400, 860 y 760 cm⁻¹, característica del carbonato de calcio.

En los espectros de absorción IR no se aprecia cambios significativos en las probetas antes (R B 5) y después de ser sometidas a envejecimientos.

Tras los envejecimientos no se observa modificaciones apreciables:

- Aumento de la intensidad de bandas 3520 cm⁻¹ y 3400 cm⁻¹ (O-H), características del sulfato (TH y SO₂).
- Incremento de las bandas a 660 cm⁻¹ y 600 cm⁻¹, correspondientes al sulfato (SO₂).
- Incremento de la banda ~1000 cm⁻¹ (C-O) asociada a minerales silíceos de la roca y a 1100 cm⁻¹ asociada a sulfatos.

Agua sobre piedra brasileña - BR A

Las probetas de roca brasileña, como dicho anteriormente, fueron preparadas solamente con el pigmento rojo. El agua se mezcla muy bien al pigmento, produciendo un tinte líquido, opaco, con buen poder cubriente y de fácil aplicación. No se produce cambio de color apreciable y el tiempo de absorción es medio. Después de seco no presenta alteraciones, pero la adherencia de la capa pictórica a la roca es escasa.

En las observaciones hechas al microscopio, después de seco, se reconocen burbujas, micro fisuras y ausencia de brillo.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

Después de 756 horas de ensayo las probetas preparadas con agua y pigmento rojo sobre roca brasileña no mostraron alteraciones (Figura 160).



Figura 160 - Probetas realizadas con agua y pigmento rojo óxido de hierro sobre piedra brasileña, antes (RBRA) y después de envejecidas por UV (BRAUV).

Colorimetría

La Tabla 60 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas preparadas con agua y pigmento rojo, aplicada sobre la roca. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
BR A 1	21,15	19,94	-1,21	33,36	33,5	0,14	36,30	34,21	-1,09	1,63

Tabla 60 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de la probeta realizada con agua mezclada al pigmento rojo aplicado sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran un ligero oscurecimiento. Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y verde en la probeta.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores por debajo del umbral de la percepción humana mínima (< 2).

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

Después de 1604 horas de ensayo la probeta preparada con agua y pigmento rojo sobre roca brasileña no mostró alteración (Figura 161).



Figura 161 - Probetas realizadas con agua y pigmento rojo óxido de hierro sobre piedra brasileña, antes (RBRA) y después de envejecidas por TH (BRATH).

Colorimetría

La Tabla 61 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a la probeta preparada con agua y pigmento rojo, aplicado sobre la roca brasileña. La tabla recoge los valores absolutos y las

diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
BR A 1	21,15	21,09	-0,06	33,36	33,96	0,60	36,30	36,19	-0,11	0,61

Tabla 61 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de la probeta preparada con agua y pigmento rojo aplicado sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de Luminosidad (ΔL^*) muestran que la probeta no presentó alteraciones. Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores por debajo del umbral de la percepción humana mínima (< 2).

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Después de 168 horas de ensayo la probeta preparada con agua y pigmento rojo sobre roca brasileña, se observa un tono blanquecino en la superficie pictórica (Figuras 162 y 163).



Figura 162 - Probetas realizadas con agua sobre piedra brasileña, antes (RBRA) y después de envejecidas por SO₂ (BRASO).

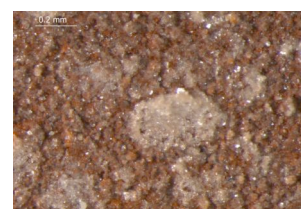


Figura 163 - Detalle de la capa de calcita en la probeta BRASO.

En observaciones a la lupa fueron observados agregados cristalinos en la superficie del tinte (Figura 163). En análisis de SEM/EDX fue identificado CaCO_3 (Calcita).

Colorimetría

La Tabla 62 muestra los valores de las coordenadas cromáticas de la probeta preparada con agua y pigmento rojo, aplicado sobre la roca brasileña. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
BR A 1	21,15	24,63	3,48	33,36	30,00	-3,36	36,30	34,76	-1,54	5,08

Tabla 62 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de la probeta realizada con agua y pigmento rojo aplicado sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que la probeta presenta incremento de luminosidad. Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y azul.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valor por encima de la percepción humana mínima (> 2).

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 164 permite comparar los espectros de absorción IR del agua y pigmento rojo (R BR A 1), aplicado sobre probetas de piedra brasileña, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de envejecimiento por

irradiación de luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento en atmósfera saturada con dióxido azufre (SO₂).

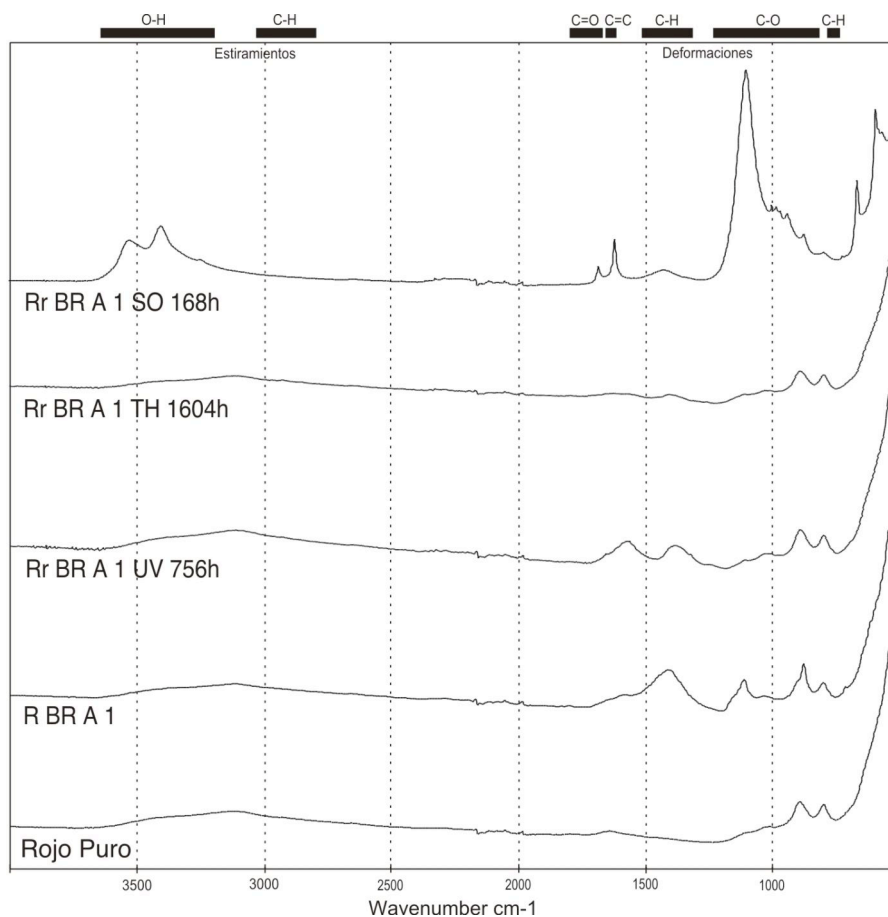


Figura 164 - Espectros de absorción IR del pigmento rojo puro y mezclado con agua aplicado sobre piedra brasileña, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO₂.

El espectro del pigmento rojo puro muestra bandas características del óxido de hierro a 890 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ y a 510 cm⁻¹.

Estas bandas no presentan cambios cuando el pigmento fue mezclado con el agua y aplicado en la probeta de piedra brasileña (R BR A 1). Se puede observar la aparición de banda a 1400 cm^{-1} , característica del carbonato de calcio de la roca y a 1020 cm^{-1} , correspondientes a minerales silíceos de la roca.

Los cambios más significativos se observan tras el envejecimiento con SO_2 :

- Aparición de bandas a 3520 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} (O-H) y a 660 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , correspondientes al sulfato.
- Incremento de la banda 1100 cm^{-1} asociada a los grupos silicato de los minerales silíceos de la roca.
- Se identifica un *doblet* a 1680 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} que pueden estar asociado a grupos OH. Estas bandas evidenciaran un proceso de hidratación del óxido de hierro.

Bastón en piedra brasileña - BR B

Las probetas de roca brasileña fueron preparadas con pigmento rojo en bloque aplicado por fricción sobre la superficie del substrato pétreo. La adherencia de la capa pictórica al substrato pétreo es buena.

En las observaciones hechas al microscopio es posible identificar algunas discontinuidades.

Envejecimiento Acelerado por Irradiación con luz Ultravioleta - UV

Después de 756 horas de ensayo la probeta preparada con pigmento rojo sobre roca brasileña no mostró alteraciones (Figura 165).



Figura 165 - Probetas realizadas con bastón, pigmento rojo óxido de hierro, aplicado a seco sobre piedra brasileña, antes (RBRB) y después de envejecidas por UV (BRBUV).

Colorimetría

La Tabla 63 los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a la probeta preparada con bastón de pigmento rojo, aplicado al seco sobre la roca brasileña. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 756 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 756h UV	ΔL^*	a* Inicial	a* 756h UV	Δa^*	b* Inicial	b* 756h UV	Δb^*	ΔE^*
BR B 1	29,43	30,21	0,78	34,57	35,10	0,53	50,32	52,75	2,43	2,61

Tabla 63 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de la probeta realizada con bastón de pigmento rojo óxido de hierro, aplicado a seco sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que la probeta incrementó ligeramente su valor de luminosidad. Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el rojo y amarillo en la probeta.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valor ligeramente por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2).

Envejecimiento Acelerado Térmico y por Humedad - TH

Después de 1604 horas en la Cámara de TH la probeta preparada con pigmento rojo sobre roca brasileña no presentó alteración (Figura 166).



Figura 166 - Probetas realizadas con bastón, pigmento rojo óxido de hierro, aplicado a seco sobre piedra brasileña, antes (RBRB) y después de envejecidas por TH (BRBTH).

Colorimetría

La Tabla 64 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a la probeta preparadas con bastón de pigmento rojo, aplicado a seco sobre la roca brasileña. La tabla recoge los valores absolutos

y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 1604 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 1604h TH	ΔL^*	a* Inicial	a* 1604h TH	Δa^*	b* Inicial	b* 1604h TH	Δb^*	ΔE^*
BR B 1	29,43	30,76	1,33	34,57	34,07	-0,50	50,32	51,10	0,78	1,62

Tabla 64 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de la probeta realizada con bastón de pigmento rojo de hierro, aplicado a seco sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que la probeta incrementó ligeramente su valor de luminosidad. Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y amarillo.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valor por debajo del umbral de percepción humana mínima (< 2).

Envejecimiento Acelerado en Atmósfera Saturada con SO₂

Después de 168 horas de ensayo la probeta hecha con bastón, pigmento rojo, aplicado a seco sobre roca brasileña presenta alteración con la aparición de manchas redondeadas, blancas y círculos de cristales, que en análisis de SEM/EDX fueron identificados como CaCO₃ (Calcita) (Figuras 167 y 168).

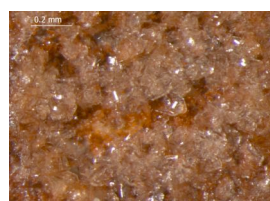


Figura 167 - Probetas realizadas con bastón, pigmento rojo óxido de hierro, aplicado a seco sobre piedra brasileña, antes (RBRB) y después de envejecidas por SO₂ (BRBSO).

Figura 168 - Capa de calcita sobre la probeta BRBSO.

Colorimetría

La Tabla 65 los valores de las coordenadas cromáticas de la probeta preparada con bastón de pigmento rojo aplicado a seco sobre la roca brasileña. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes de los ensayos de envejecimiento acelerado y después de 168 horas, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Inicial	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Inicial	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
BR B I	29,43	32,20	2,77	34,57	33,15	-1,42	50,32	49,89	-0,43	3,14

Tabla 65 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de la probeta realizada con bastón, pigmento rojo óxido de hierro, aplicado a seco sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO₂.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que la probeta incrementó su valor de luminosidad. Desde el punto de vista cromático (Δa^* y Δb^*), se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y azul.

Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valor por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2).

Espectroscopía Infrarroja - FTIR

La Figura 169 permite comparar los espectros de absorción de IR del bastón de pigmento rojo (R BR B 1), aplicado sobre probetas de piedra brasileña, sin envejecer y después de 756 horas en la cámara de envejecimiento por irradiación con luz ultravioleta (UV), 1604 horas en la cámara de envejecimiento térmico y por humedad (TH), y 168 horas en la cámara de envejecimiento en atmósfera saturada con dióxido azufre (SO₂).

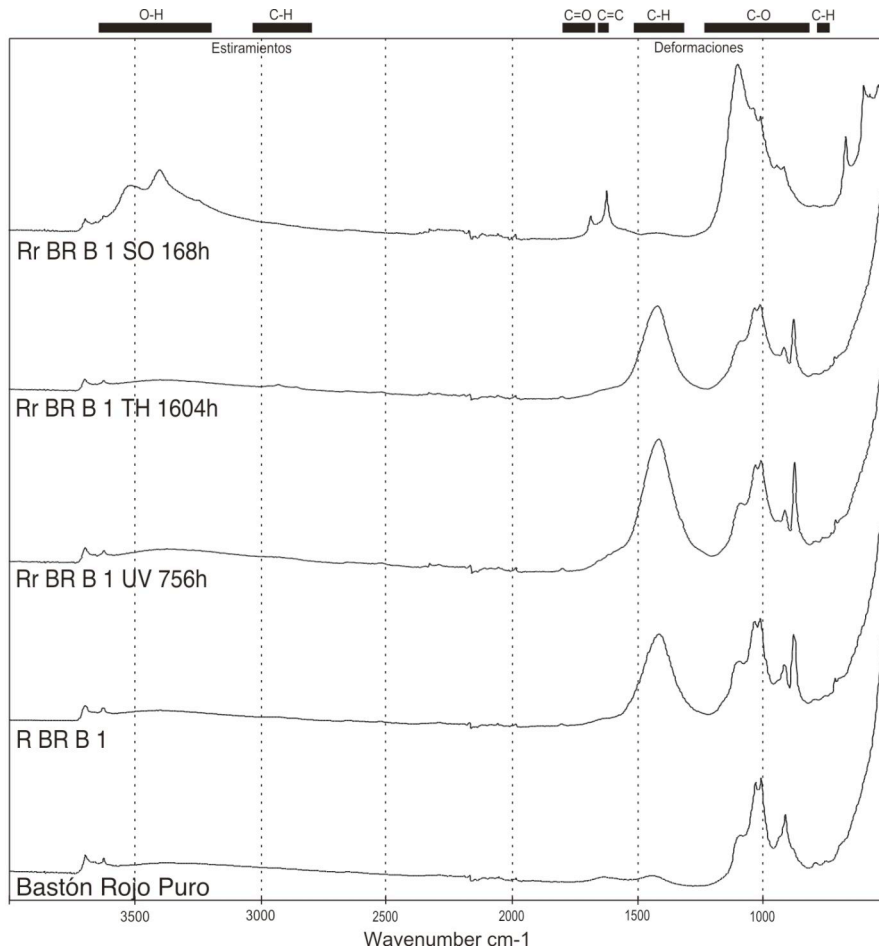


Figura 169 - Espectros de absorción IR del bastón, pigmento rojo óxido de hierro, aplicado a seco sobre piedra brasileña, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO₂.

Estas bandas no presentan cambios tras la aplicación en seco sobre la probeta de piedra brasileña (R BR B 1), pero puede ser observado el incremento de las bandas a 1400cm^{-1} (C-H) y 860 cm^{-1} (C-O), característica del carbonato de calcio de la roca.

Los cambios más significativos se observa tras el envejecimiento en la cámara con SO_2 (Rr BR B 1 SO 168h):

- Aparición de bandas a 3520 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} (vibraciones tensión O-H).
- Incremento de la intensidad de bandas a 1640 cm^{-1} y 1610 cm^{-1} (vibraciones flexión grupos OH) y a 1100 cm^{-1} , correspondientes al sulfato de calcio dihidratado;
- Aparición de bandas a 660 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , correspondientes al sulfato de calcio dihidratado;
- Incremento de la intensidad de banda a 710 cm^{-1} , característica del carbonato de calcio.

4.2.6 Resumen de los Resultados del Grupo 3

La Tabla 66 muestra un resumen de los resultados correspondientes a las probetas del Grupo 3, en relación a los cambios de color y adherencia observados después del período de secado y de los ensayos de envejecimiento acelerado.

		Agua					Bastón					Agua BR	Bastón BR					
		Colores					1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	1
Probeta sin envejecer	Cambios de Color	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Adherencia a la roca	REGULAR					BUENA					REGULAR	BUENA					
ENVEJECIMIENTOS	UV	Cambios de Color ΔE*	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
		Adherencia a la roca	REGULAR					BUENA					REGULAR	BUENA				
	TH	Cambios de Color ΔE*	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
		Adherencia a la roca	REGULAR					BUENA					REGULAR	BUENA				
	SO ₂	Cambios de Color ΔE*	<2	<2	<2	25	<2	<2	<2	<2	35	<2	4	3	4	3	4	3
		Adherencia a la roca	REGULAR					BUENA					REGULAR	BUENA				

Tabla 66 - Resumen de los cambios observados en las probetas del Grupo 3, antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado.

Colores: 1 = Rojo óxido de hierro; 2 = Ocre óxido de hierro; 3 = Blanco caolín; 4 = Negro óxido de manganeso; 5 = Negro carbón.
X = Producto aplicado puro sobre sustrato rocoso.

Podemos observar que el comportamiento de las probetas aplicadas con agua y en seco es bastante similar.

Después de la aplicación no son observados cambios significativos en las probetas. En cuanto a la fijación cabe señalar que no es muy buena en las películas con pigmento aplicado con agua, tanto en la piedra española, como

en la piedra brasileña. Los pigmentos aplicados a seco poseen una mayor adherencia al sustrato pétreo.

Después del envejecimiento por luz UV y TH las probetas no presentan cambios significativos.

Tras el envejecimiento con SO₂ se observa alteración fuerte en las probetas hechas con el negro manganeso, sobre la roca española. Las probetas hechas sobre roca brasileña presentaron alteraciones con la aparición de fina capa de calcita sobre la superficie del tinte.

En cuanto al poder de fijación de las capas pictóricas al sustrato pétreo, los envejecimientos, parece no afectar el comportamiento de las probetas.

Los espectros de absorción de la radiación infrarroja por las muestras de las probetas manifiestan semejanza con respecto a los envejecimientos. Aparecen las bandas características correspondientes a la absorción de radiación por parte de los distintos enlaces presentes en los materiales inorgánicos de los pigmentos y de la roca.

Las Tabla 67 recoge las bandas de absorción de radiación IR de las probetas preparadas con pigmento negro de carbón vegetal, aplicado a seco y mezclado con agua sobre la roca Bateig, que pueden ser apreciadas tras los ensayos de envejecimiento acelerado.

Probetas	Roca Bateig	
	Agua + Negro Carbón	Carbón a seco
Principales Bandas de Absorción IR (cm ⁻¹)	3330	3330
	2930	2930
	2860	2860
	1610	1610
	1580	1580
	1450	1450
	1180	1180
	1110	1110
	1050	1050
	760	760
	660	660
	600	600

Tabla 67 - Principales bandas de absorción de IR de las probetas preparadas con pigmento negro (carbón vegetal) aplicado a seco y mezclado con agua, sobre roca Bateig, tras los ensayos de envejecimiento acelerado.

Podemos apreciar que las bandas son iguales para los dos tipos de aplicación y son bandas características del carbón, del agua y de los componentes de la roca, carbonato de calcio y silicatos.

Probetas	Roca Brasileña	
	Agua + Rojo Hierro	Rojo a seco
Principales Bandas de Absorción IR (cm ⁻¹)		3700
		3620
	3520	3520
	3400	3400
	1680	1640
	1620	1610
	1400	1400
	1100	1100
	1020	1000
	890	860
	800	
		710
	660	660
	600	600
	510	550

Tabla 68 - Principales bandas de absorción de IR de las probetas preparadas con pigmento rojo óxido de hierro aplicado a seco y mezclado con agua, sobre roca brasileña, tras los ensayos de envejecimiento acelerado.

La Tabla 68 recoge las bandas de absorción IR de las probetas preparadas con pigmento rojo óxido de hierro, aplicado a seco y mezclado con agua sobre la roca brasileña, que pueden ser apreciadas tras los ensayos de envejecimiento acelerado.

Podemos apreciar que las bandas son bastante parecidas para los dos tipos de aplicación, y son bandas características del hierro, del agua y de los componentes de la roca, carbonato de calcio y silicatos.

4.3 MUESTRAS REALES

4.3.1 Comparaciones entre recreaciones y muestras reales - FTIR

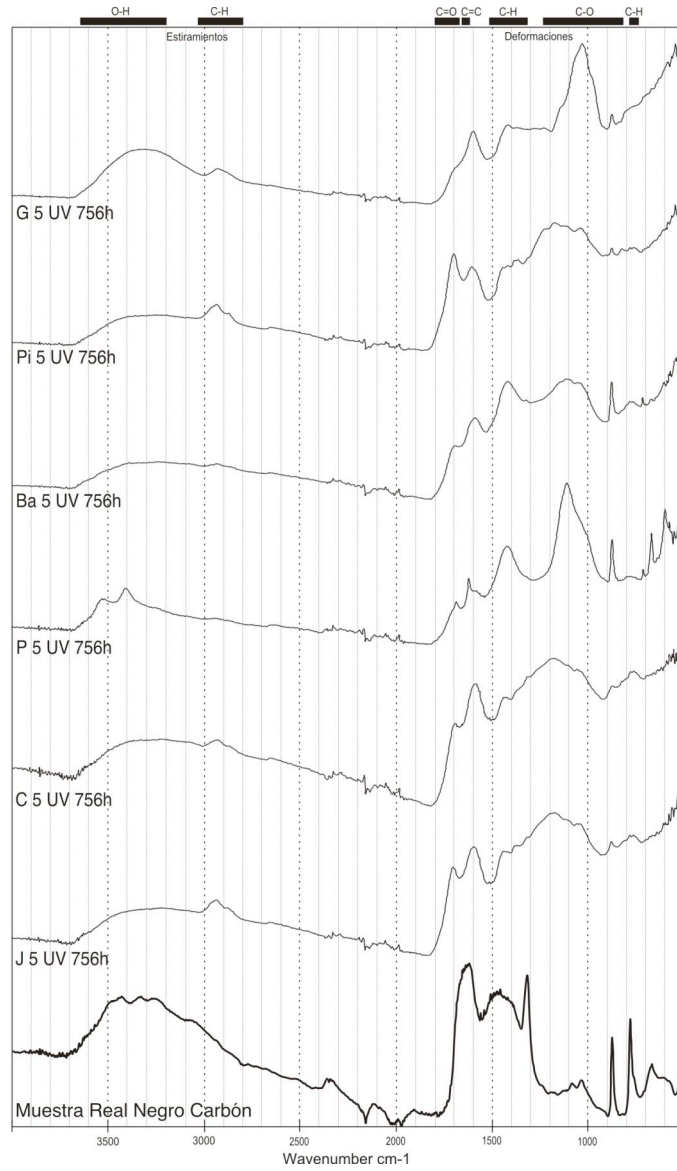


Figura 170 - Espectros de absorción IR de una muestra real, negro carbón, y probetas preparadas con pigmento negro carbón y aglutinantes de origen vegetal, después de envejecidas por luz UV.

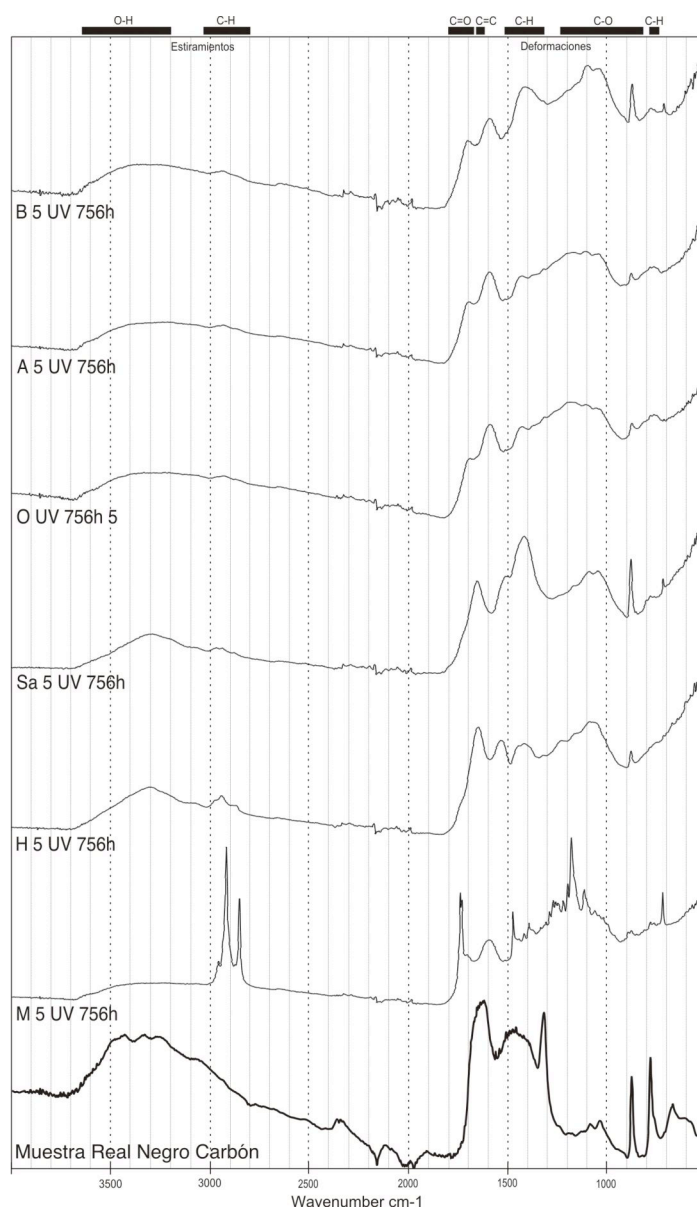


figura 171 - Espectros de absorción IR de una muestra real, negro carbón, y probetas preparadas con pigmento negro carbón y aglutinantes de origen animal, agua y aplicado a seco, después de envejecidas por luz UV.

En las Figuras 170 y 171 podemos apreciar los espectros de absorción IR de la muestra real de una figura negra del Abrigo do Janelão, nº 1114, y de muestras de las recreaciones preparadas con pigmento negro carbón mezclado con los aglutinantes de origen vegetal y animal, con agua y aplicado a seco sobre la roca.

En estas figuras podemos apreciar, a modo de comparación, que, hay coincidencia entre muestra real y recreaciones en la banda a 1580 cm^{-1} (grupos C=O), asociada al pigmento negro carbón, así como en las bandas intensas asociadas al carbonato de calcio del substrato pétreo (~ 860 y $\sim 710\text{ cm}^{-1}$).

A diferencia de las recreaciones, en la muestra real se identifica la presencia de oxalato de calcio por la aparición de banda aguda e intensa a $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$.

4.3.2 Pirólisis/Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas

La Figura 172 muestra el pirograma correspondiente a la muestra 1116, extraída de una pintura de color amarilla (óxido de hierro) del Abrigo do Janelão. La numeración de los picos corresponde a los ésteres metílicos de los compuestos identificados junto con los tiempos de retención, descritos en la Tabla 69.

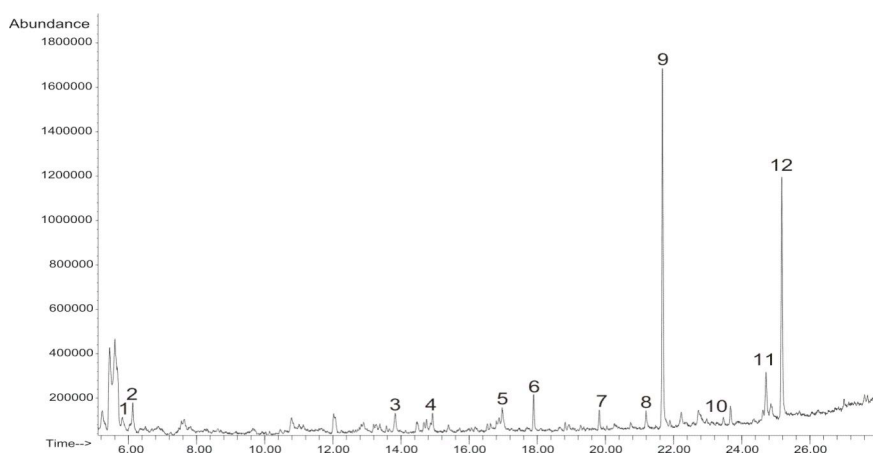


Figura 172 – Pirograma de la muestra 1116 del Abrigo do Janelão, Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Picos #	Compuestos Identificados	Tiempo de Retención (min)
1	Ácido octanoico trimetilsilil éster	5.83
2	Glicerol trimetilsilil éster	6.13
3	Ácido dodecanoico trimetilsilil éster	13.83
4	Ácido octanedioico bis trimetilsilil éster	14.93
5	Ácido nonanedioico bis trimetilsilil éster	16.97
6	Ácido tetradecanoico trimetilsilil éster	17.89
7	Ácido pentadecanoico trimetilsilil éster	19.82
8	Ácido palmitelaidico trimetilsilil éster	21.19
9	Ácido hexadecanoico trimetilsilil éster	21.67
10	Ácido heptadecanoico trimetilsilil éster	23.16
11	Ácido 11-cis-octadecanoico trimetilsilil éster	24.71
12	Ácido octadecanoico trimetilsilil éster	25.18

Tabla 69 – Relación de los compuestos identificados de la muestra 1116 y sus tiempos de retención en el pirograma.

La Figura 173 muestra el pirograma correspondiente a la muestra 1131, extraída de una pintura de color negro (carbón vegetal) del Abrigo do Janelão. La numeración de los picos corresponde a los ésteres metílicos de los compuestos identificados, que se detallan, junto con los tiempos de retención, en la Tabla 71.

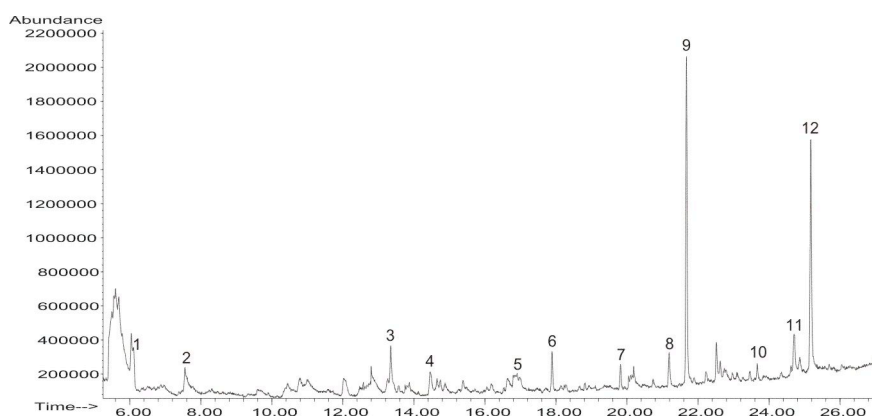


Figura 173 – Pirograma de la muestra 1131 del Abrigo do Janelão, Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Picos #	Compuestos Identificados	Tiempo de Retención (min)
1	Glicerol trimetilsilil éster	6.09
2	Ácido nonanoico trimetilsilil éster	7.55
3	Ácido dodecanoico trimetilsilil éster	13.83
4	Ácido octanedioico bis trimetilsilil éster	14.93
5	Ácido nonanedioico trimetilsilil éster	16.97
6	Ácido tetradecanoico trimetilsilil éster	17.89
7	Ácido pentadecanoico trimetilsilil éster	19.82
8	Ácido palmelaidico trimetilsilil éster	21.18
9	Ácido hexadecanoico trimetilsilil éster	21.67
10	Ácido heptadecanoico trimetilsilil éster	23.42
11	Ácido 11-cis-octadecenoico trimetilsilil éster	24.70
12	Ácido octadecanoico trimetilsilil éster	25.18

Tabla 70 – Relación de los compuestos identificados de la muestra 1131 y sus tiempos de retención en el pirograma.

La Figura 174 muestra el pirograma correspondiente a la muestra 1222, extraída de una pintura de color negro (dióxido de manganeso) del Abrigo do Piolho de Urubu. La numeración de los picos corresponde a los ésteres metílicos de los compuestos identificados, que se detallan, junto con los tiempos de retención, en la Tabla 71.

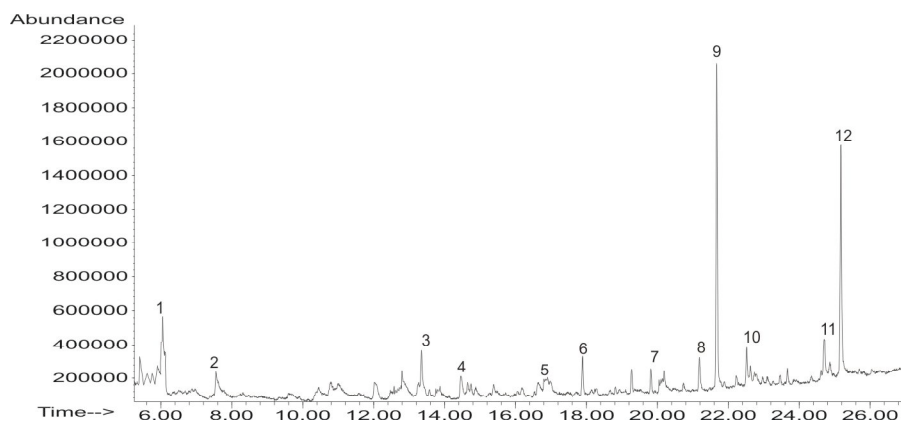


Figura 174 - Pirograma de la muestra 1222 del Abrigo Piolho de Urubu en el Parque Nacional cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.

Picos #	Compuestos Identificados	Tiempo de Retención (min)
1	Glicerol trimetilsilil éster	6.09
2	Ácido nonanoico trimetilsilil éster	7.61
3	Ácido dodecanoico trimetilsilil éster	13.82
4	Ácido octanedioico bis trimetilsilil éster	14.93
5	Ácido nonanedioico bis trimetilsilil éster	16.97
6	Ácido tetradecanoico trimetilsilil éster	17.89
7	Ácido pentadecanoico trimetilsilil éster	19.82
8	Ácido palmítelaidico trimetilsilil éster	21.18
9	Ácido hexadecanoico trimetilsilil éster	21.67
10	Ácido heptadecanoico trimetilsilil éster	23.42
11	Ácido 11-cis-octadecenoico trimetilsilil éster	24.71
12	Ácido octadecanoico trimetilsilil éster	25.18

Tabla 71 – Relación de los compuestos identificados de la muestra 1222 y sus tiempos de retención en el pirograma.

Los tres pirogramas de las muestras reales presentan picos muy semejantes entre sí, a pesar de que las muestras provenían de pinturas diferentes de un mismo abrigo o de abrigos diferentes, y estaban realizadas con pigmentos diferentes.

Se identificó ácidos grasos saturados, de los cuales aparecen en mayor cantidad, los ácidos palmítico (ácido hexadecanoico C16) y esteárico (ácido octadecanoico C18), y en menor cantidad los ácidos mirístico (tetradecanoico C14), pentadecanoico (C15) y ácido heptadecanoico (C17), y ácidos insaturados palmitelaídico (C16:1) y 11-cis-octadecenoico (oleico C18:1).

La presencia de ácido pentadecanoico y ácido heptadecanoico (C17) permite establecer el origen animal del aglutinante utilizado en estas pinturas rupestres.

En la bibliografía especializada se puede encontrar un gran número de autores que realizan la identificación y diferenciación de aglutinantes basándose en las razones del área de los picos correspondientes a los ácidos grasos de cadena larga (Doménech-Carbó, 2008). Adoptando este criterio en el presente estudio se ha calculado las razones de los ácidos grasos pentadecanoico/palmítico, oleico/esteárico y palmítico/esteárico, obtenidos en las muestras reales, las cuales se han comparado con los obtenidos en las recreaciones de huevo y manteca de cerdo.

La Tabla 72 muestra los valores de las razones encontrados en las muestras reales y en las recreaciones preparadas con la manteca de cerdo y el huevo. Estos mismos valores de la Tabla 72 se ha representado gráficamente en la Figura 175 a y b.

Muestras	C15/C16	C18:1/C18	C16/C18
1116	0,06	0,20	1,28
1131	0,02	0,16	1,22
1222	0,09	0,16	1,15
Manteca de cerdo	0,03	0,06	0,86
Huevo	0,01	0,08	1,21

Tabla 72 - Valores de las razones del área de los picos correspondientes de los ácido pentadecanoico (C15) y palmítico (C16); los ácidos oleico (C18:1) y esteárico (C18) y palmítico (C16) y esteárico (C18) encontrados en las muestras reales y en las recreaciones preparadas con la manteca de cerdo y el huevo.

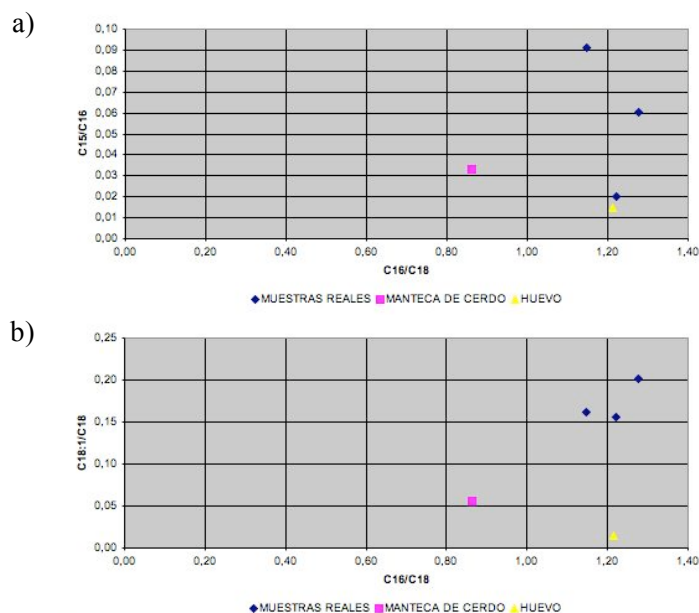


Figura 175 - Valores de las razones del área de los picos correspondientes los ácido pentadecanoico (C15) y palmítico (C16) y los ácidos oleico (C18:1) y esteárico (C18) en relación a los valores de los ácidos palmítico (C16) y esteárico (C18) encontrados en las muestras reales y en las recreaciones preparadas con la manteca de cerdo y el huevo.

Ambos diagramas muestran que los valores correspondientes a las muestras reales parecen ajustarse al huevo. Sin embargo no se ha identificado los productos de pirólisis de proteínas, que permitirían una confirmación de esta hipótesis. Por consiguiente, únicamente se puede asegurar la procedencia animal de los aglutinantes en las muestras estudiadas.

4.4 TRATAMIENTOS DE CONSOLIDACIÓN

Para la realización de las pruebas con los productos consolidantes fueron seleccionadas las probetas hechas con el pigmento rojo, mezclado con agua y aplicado a seco, sobre probetas de piedra brasileña. Después de aplicación de los productos, las probetas se mantuvieron almacenadas durante un período de 30 días, posteriormente se efectuaron las medidas de color y a continuación las probetas fueron sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado. Finalmente se efectuaron nuevas medidas de color después de los ensayos de envejecimiento.

Paraloid B72 - Ac

La aplicación del Paraloid B72 fue hecha con pincel y la absorción y el tiempo de secado son rápidos. Después de seco el producto no cambia el aspecto visual de la probeta y la capa pictórica se presenta bien adherida al sustrato rocoso.

Colorimetría

La Tabla 73 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas consolidadas con Paraloid B72. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes y después de la aplicación del producto, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* Consolidada Ac	ΔL^*	a* Inicial	a* Consolidada Ac	Δa^*	b* Inicial	b* Consolidada Ac	Δb^*	ΔE^*
Ac BR A	21,15	21,86	0,71	33,36	31,50	-1,86	36,30	35,03	-1,27	2,36
Ac BR B	29,43	29,88	0,45	34,57	34,50	-0,07	50,32	48,55	-1,77	1,83

Tabla 73 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmento rojo a seco) antes y después de consolidadas con Paraloid B72.

Los datos de Luminosidad (ΔL^*) demuestran que las probetas Ac BR A y Ac BR B presentan ligero incremento de luminosidad. Desde el punto de vista cromático, se observa un ligero desplazamiento de color hacia el verde y azul en las probetas. Podemos apreciar en la variación total de color (ΔE^*) valores ligeramente mayores que la percepción humana mínima (> 2) en la probeta preparada con agua. Estas variaciones son apreciadas en los espectros de reflectancia (Figura 176), de las probetas BR A y BR B antes y después de la aplicación del consolidante Paraloid B72.

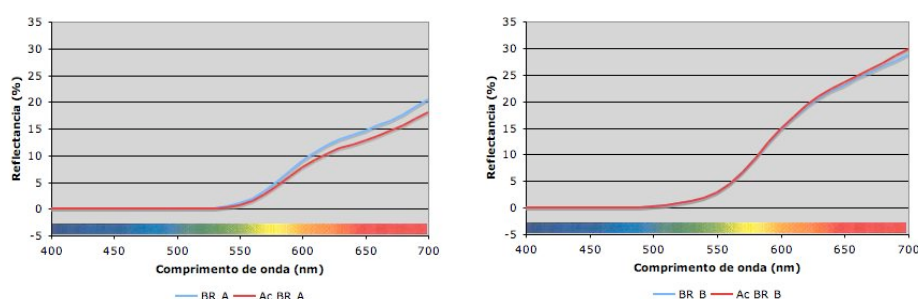


Figura 176 - Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B antes y después de la aplicación del consolidante Paraloid B72.

En la Tabla 74 se muestran los valores correspondientes a la diferencia de las medidas de color entre el componente especular incluido, SCI, y el componente especular excluido, SCE, que viene asociado a las alteraciones relacionadas al brillo de las medidas espectrofotométricas. Los valores demuestran que las variaciones en el brillo están por debajo de la percepción humana mínima (< 5).

PROBETAS	SCI - SCE		
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
R BR A	0,57	-0,48	0,96
Ac BR A	0,58	-0,42	0,98
R BR B	0,45	-0,68	0,59
Ac BR B	0,45	-0,81	-0,03

Tabla 74 - Valores obtenidos para la diferencia entre las medidas espectrofotométricas SCI y SCE, relativas al brillo, antes y después de la aplicación del Paraloid B72.

La Tabla 75 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas consolidadas con Paraloid B72. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado (UV, TH, SO₂), así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Consolidada Ac	L* 480h UV	ΔL^*	a* Consolidada Ac	a* 480h UV	Δa^*	b* Consolidada Ac	b* 480h UV	Δb^*	ΔE^*
Ac BR A	21,86	20,36	-1,50	31,50	32,92	1,42	35,03	34,94	-0,09	2,07
Ac BR B	29,88	31,03	1,15	34,50	33,41	-1,09	48,55	50,40	1,85	2,44
Probeta	L* Consolidada Ac	L* 720 TH	ΔL^*	a* Consolidada Ac	a* 720 TH	Δa^*	b* Consolidada Ac	b* 720 TH	Δb^*	ΔE^*
Ac BR A	21,86	20,86	-1,00	31,50	33,42	1,92	35,03	35,79	0,76	2,30
Ac BR B	29,88	29,65	-0,23	34,50	34,78	0,28	48,55	50,56	2,01	2,04
Probeta	L* Consolidada Ac	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Consolidada Ac	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Consolidada Ac	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
Ac BR A	21,86	24,35	2,49	31,50	28,24	-3,26	35,03	33,35	-1,68	4,43
Ac BR B	29,88	32,78	2,90	34,50	35,31	0,81	48,55	45,66	-2,89	4,17

Tabla 75 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) consolidadas con Paraloid B72 y sometidas a los envejecimientos acelerados.

En los datos obtenidos para la luminosidad (ΔL^*) podemos apreciar que las probetas consolidadas con Paraloid B72 y sometidas a los diferentes

envejecimientos presentaron cambios ligeros. Los valores más significativos fueron presentados por las probetas que estuvieron en la cámara de SO₂, que presentaron incremento de la luminosidad.

Todas las probetas presentaron valores significativos en la variación de color total (ΔE^*), por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2), presentando los valores más altos, las probetas que fueron sometidas a envejecimiento con SO₂. Estas variaciones también se aprecian en los espectros de reflectancia (Figura 177).

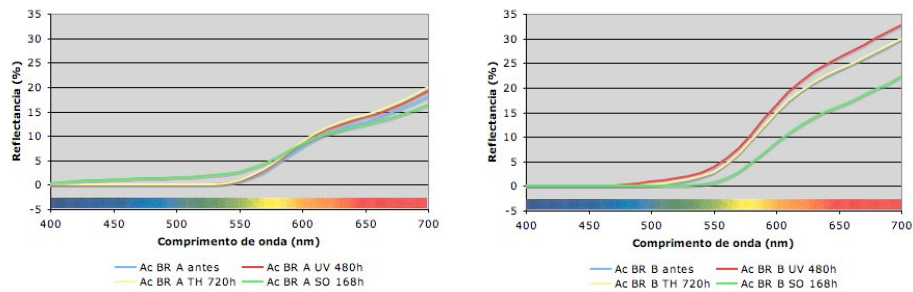


Figura 177 - Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B consolidadas con Paraloid B72 y sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado.

En cuando a la adherencia, las probetas consolidadas con Paraloid B72 no presentaron alteraciones después de los envejecimientos, los tintes siguen bien adheridos y resistentes a la fricción. Las probetas presentan ligeros cambios de tonalidad, pero no se aprecia brillo (Figura 178).



BRA y BRB



AcBRAUV480h y AcBRBUV480h



AcBRATH720h y AcBRBTH720h



AcBRASO168h y AcBRBSO168h

Figura 178 - Probetas preparadas con agua y pigmento rojo (BR A) y bastón de pigmento (BR B) aplicados a seco sobre roca brasileña, antes y después de consolidadas con Paraloid B72 y sometidas a ensayos de envejecimiento.

Primal AC 33 -V

La aplicación del Primal AC 33 fue hecha con pincel y fue necesario el uso de papel japonés para facilitar el proceso. La absorción y el tiempo de secado son lentos. Después de seco el producto no cambió el aspecto visual de la probeta y la capa pictórica se presenta adherida al substrato rocoso.

Colorimetría

La Tabla 76 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas consolidadas con Primal AC33. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), de las probetas antes y después de la aplicación del producto, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* Consolidada V	ΔL^*	a* Inicial	a* Consolidada V	Δa^*	b* Inicial	b* Consolidada V	Δb^*	ΔE^*
V BR A	21,15	22,02	0,87	33,36	30,30	-3,07	36,30	34,52	-1,78	3,65
V BR B	29,43	27,81	-1,62	34,57	33,24	-1,33	50,32	46,40	-3,92	4,44

Tabla 76 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) antes y después de consolidadas con Primal AC33.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que la probeta V BR A presentó ligero incremento de la luminosidad y V BR B presentó ligero oscurecimiento. Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2) en las probetas. Estas variaciones también son apreciadas en los espectros de reflectancia (Figura 179).

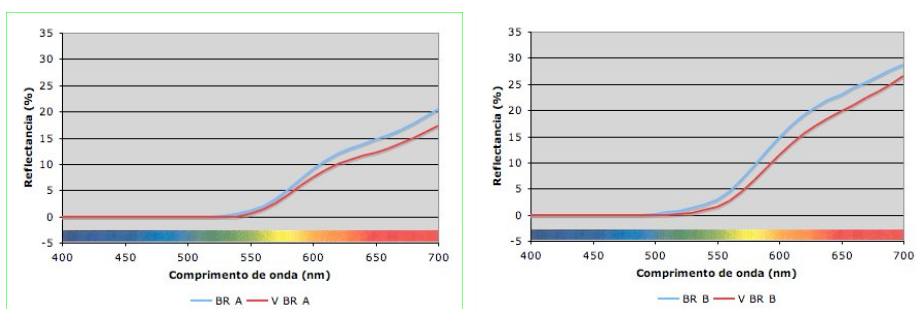


Figura 179 - Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B antes y después de la aplicación del consolidante Primal AC33.

La Tabla 77 se muestran los valores correspondientes a la diferencia de las medidas de color entre el componente especular incluido, SCI, y el componente especular excluido, SCE, que viene asociado a las alteraciones relacionadas al brillo de las medidas espectrofotométricas. Los valores demuestran que las variaciones en el brillo están por debajo de la percepción humana mínima (< 5).

PROBETAS	SCI - SCE		
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
R BR A	0,57	-0,48	0,96
V BR A	0,57	-0,37	0,96
R BR B	0,45	-0,68	0,59
V BR B	0,51	-0,89	-0,40

Tabla 77 - Valores obtenidos para la diferencia entre las medidas espectrofotométricas SCI y SCE, relativas al brillo, antes y después de la aplicación del Primal AC33.

La Tabla 78 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas consolidadas con Primal AC33. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado (UV, TH, SO_2), así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Consolidada V	L* 480h UV	Δ L*	a* Consolidada V	a* 480h UV	Δ a*	b* Consolidada V	b* 480h UV	Δ b*	Δ E*
V BR A	22,02	19,48	-2,54	30,30	32,98	2,68	34,52	33,42	-1,10	3,86
V BR B	27,81	30,75	2,94	33,24	32,42	-0,82	46,40	49,40	3,00	4,28

Probeta	L* Consolidada V	L* 720 TH	Δ L*	a* Consolidada V	a* 720 TH	Δ a*	b* Consolidada V	b* 720 TH	Δ b*	Δ E*
V BR A	22,02	21,39	-0,63	30,30	32,65	2,35	34,52	36,71	2,19	3,27
V BR B	27,81	26,15	-1,66	33,24	33,58	0,34	46,40	44,54	-1,86	2,51

Probeta	L* Consolidada V	L* 168h SO₂	Δ L*	a* Consolidada V	a* 168h SO₂	Δ a*	b* Consolidada V	b* 168h SO₂	Δ b*	Δ E*
V BR A	22,02	25,19	3,17	30,30	25,26	-5,04	34,52	33,44	-1,08	6,06
V BR B	27,81	32,52	4,71	33,24	32,72	-0,52	46,4	43,26	-3,14	5,68

Tabla 78 - Coordenadas L* a* b* y ΔL*, Δa*, Δb* y ΔE*, de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) consolidadas con Primal AC33 y sometidas a los envejecimientos acelerados.

En los datos obtenidos para la luminosidad (ΔL^*) podemos apreciar que las probetas consolidadas con Primal AC33 y sometidas a los diferentes envejecimientos presentaron cambios ligeros. Los valores más significativos fueron presentados por las probetas que estuvieron en la cámara de SO₂, que presentaron incremento de la luminosidad.

Podemos apreciar que la variación de color total (ΔE^*) está por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2) en las probetas, presentando los valores más altos en las probetas que fueron sometidas a envejecimiento con SO₂. Estas variaciones también se aprecian en los espectros de reflectancia (Figura 180).

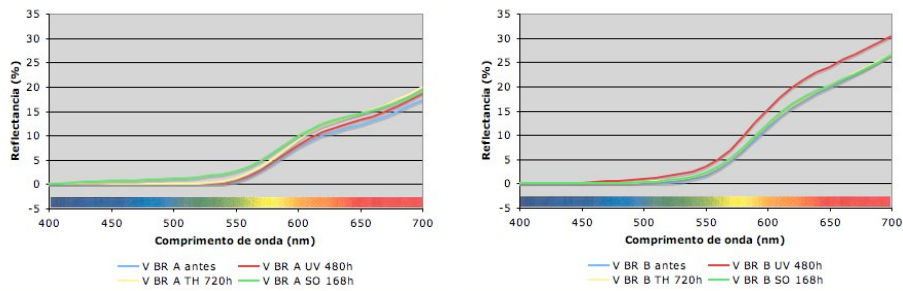


Figura 180 - Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B consolidadas con Primal AC33 y sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado.

En cuando a la adherencia, las probetas consolidadas con Primal AC33 no presentaron alteraciones después de los envejecimientos, los tintes siguen adheridos y resistentes a la fricción. Las probetas presentan ligeros cambios de tonalidad, pero no se aprecia brillo (Figura 181).

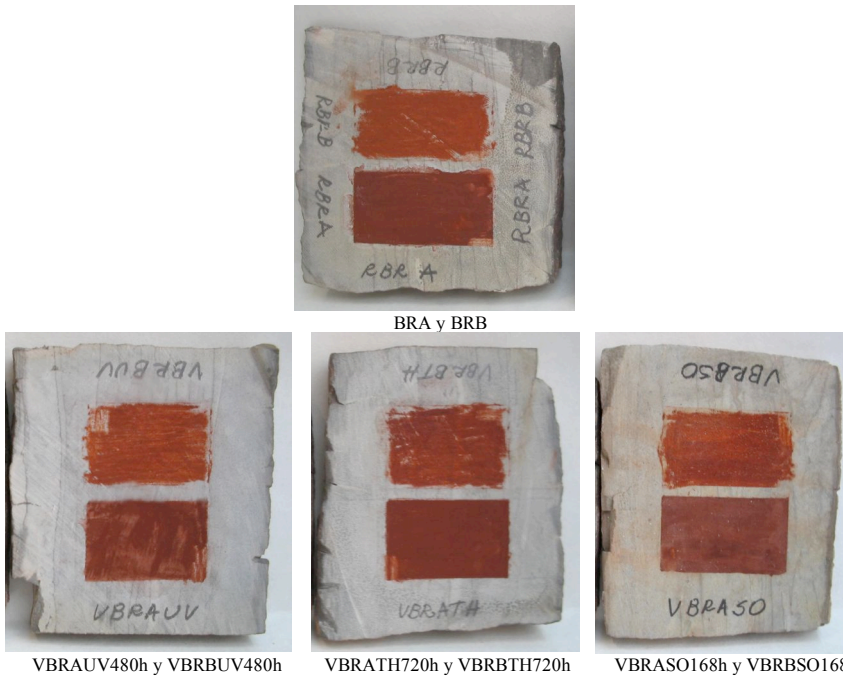


Figura 181 - Probetas preparadas con agua y pigmento rojo (BR A) y bastón de pigmento (BR B) a seco sobre roca brasileña, antes y después de consolidadas con Primal C33 y sometidas a ensayos de envejecimiento.

Estel 1000 - E

La aplicación del Estel 1000 fue hecha con pincel y la absorción y tiempo de secado son rápidos. Después de seco el producto no cambió el aspecto visual de la probeta y la capa pictórica se presenta bien adherida al sustrato rocoso.

Colorimetría

La Tabla 79 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas consolidadas con Estel 1000. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), de las probetas antes y después de la aplicación del producto, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* Consolidada E	ΔL^*	a* Inicial	a* Consolidada E	Δa^*	b* Inicial	b* Consolidada E	Δb^*	ΔE^*
E BR A	21,15	21,79	0,64	33,36	32,73	-0,64	36,30	32,86	-3,43	3,55
E BR B	29,43	31,94	2,51	34,57	31,54	-3,03	50,32	46,04	-4,28	5,81

Tabla 79 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) antes y después de consolidadas con Estel 1000.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que las probetas incrementaron su valor de luminosidad. Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2). Estas variaciones también se aprecian en los espectros de reflectancia (Figura 182).

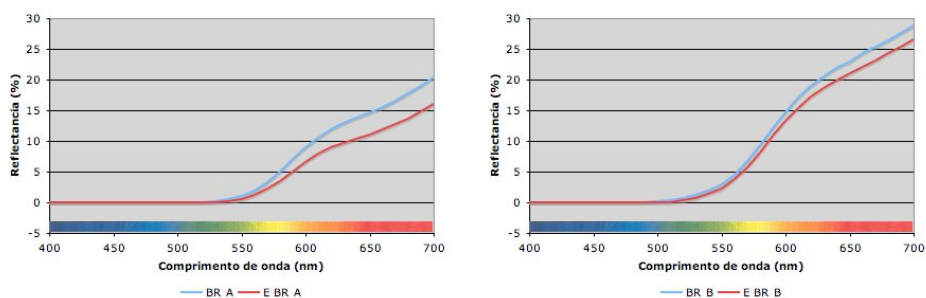


Figura 182 - Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B antes y después de la aplicación del consolidante Estel 1000.

La Tabla 80 recoge los valores correspondientes a la diferencia de las medidas de color entre el componente especular incluido, SCI, y el componente especular excluido, SCE, que viene asociada a las alteraciones relacionadas al brillo de las medidas espectrofotométricas. Los valores indican que las variaciones en el brillo están por debajo de la percepción humana mínima (< 5).

PROBETAS	SCI - SCE		
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
R BR A	0,57	-0,48	0,96
E BR A	0,55	-0,31	0,95
R BR B	0,45	-0,68	0,59
E BR B	0,42	-0,68	0,54

Tabla 80 - Valores obtenidos para la diferencia entre las medidas espectrofotométricas SCI y SCE, relativas al brillo, antes y después de la aplicación del Estel 1000.

La Tabla 81 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas consolidadas con Estel 1000. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado (UV, TH, SO_2), así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Consolidada E	L* 480h UV	ΔL^*	a* Consolidada E	a* 480h UV	Δa^*	b* Consolidada E	b* 480h UV	Δb^*	ΔE^*
E BR A	21,79	17,09	-4,70	32,73	31,53	-1,20	32,86	29,30	-3,56	6,02
E BR B	31,94	27,29	-4,65	31,54	34,98	3,44	46,04	40,01	-6,03	8,36

Probeta	L* Consolidada V	L* 720 TH	ΔL^*	a* Consolidada V	a* 720 TH	Δa^*	b* Consolidada V	b* 720 TH	Δb^*	ΔE^*
E BR A	21,79	15,52	-6,27	32,73	31,75	-0,98	32,86	26,60	-6,26	8,91
E BR B	31,94	21,86	-10,08	31,54	34,03	2,49	46,04	40,01	-6,03	12,01

Probeta	L* Consolidada V	L* 168h SO ₂	ΔL^*	a* Consolidada V	a* 168h SO ₂	Δa^*	b* Consolidada V	b* 168h SO ₂	Δb^*	ΔE^*
E BR A	21,79	10,47	-11,32	32,73	27,56	-5,17	32,86	17,89	-14,97	19,47
E BR B	31,94	16,88	-15,06	31,54	30,75	-0,79	46,04	28,94	-17,10	22,80

Tabla 81 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmento a seco) consolidadas con Estel 1000 y sometidas a los envejecimientos acelerados.

En los datos obtenidos para la luminosidad (ΔL^*) se observa que las probetas sometidas a los diferentes envejecimientos presentaron oscurecimiento. Podemos apreciar que la variación de color total (ΔE^*) está por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2), con mayores valores para las probetas que fueron sometidas a atmósfera saturada con SO₂. Estas variaciones también se aprecian en los espectros de reflectancia (Figura 183).

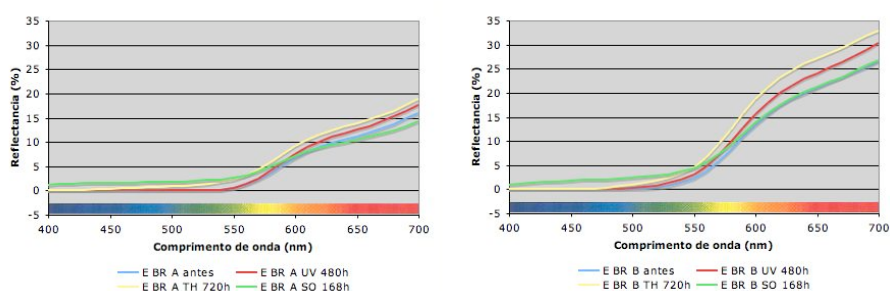


Figura 183 - Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B consolidadas con Estel 1000 y sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado.

En cuando a la adherencia, las probetas consolidadas con Estel 1000 no presentaron alteraciones después de los envejecimientos, los tintes siguen bien adheridos y resistentes a fricción. Las probetas presentan ligero cambio de tonalidad, pero no se aprecia brillo (Figura 184).



BRA y BRB



EBRAUV480h y EBRBUV480h



EBRATH720h y EBRBTH720h



EBRASO168h y EBRBSO168h

Figura 184 - Probetas preparadas con agua y pigmento rojo (BR A) y bastón de pigmento (BR B) a seco sobre roca brasileña, antes y después de consolidadas con Estel 1000 y sometidas a ensayos de envejecimiento.

Agua de Cal - Ca

La aplicación del Agua de Cal fue hecha con pincel y fue necesario el uso de papel japonés para facilitar el proceso, principalmente en las primeras aplicaciones. La absorción y tiempo de secado son lentos. Después de seco la probeta hecha con el pigmento aplicado a seco presenta aspecto blanquecino. La adherencia de la capa pictórica al sustrato rocoso no es buena.

Colorimetría

La Tabla 82 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas consolidadas con Agua de Cal. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), de las probetas antes y después de la aplicación del producto, así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Inicial	L* Consolidada Ca	ΔL^*	a* Inicial	a* Consolidada Ca	Δa^*	b* Inicial	b* Consolidada Ca	Δb^*	ΔE^*
Ca BR A	21,15	20,96	-0,19	33,36	33,33	-0,03	36,30	35,98	-0,32	0,37
Ca BR B	29,43	31,00	1,57	34,57	33,37	-1,20	50,32	49,70	-0,62	2,07

Tabla 82 - Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) antes y después de consolidadas con Agua de Cal.

Los datos de luminosidad (ΔL^*) muestran que la probeta Ca BR B presenta un ligero incremento de luminosidad. Podemos apreciar en la variación de color total (ΔE^*) valores en el límite del umbral de percepción humana mínima (> 2) en la probeta preparada con el pigmento aplicado en seco (Ca BR B). Estas variaciones también se aprecian en los espectros de reflectancia (Figura 185).

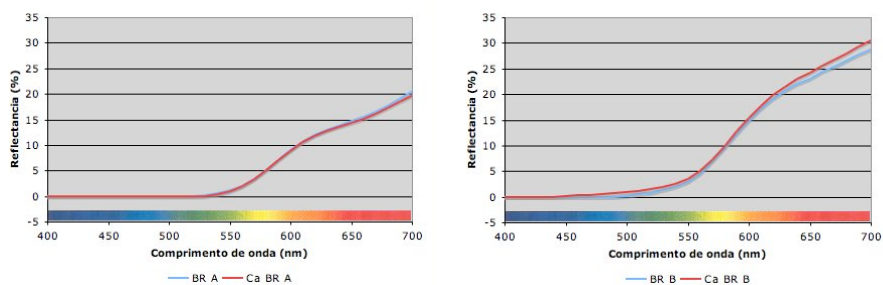


Figura 185 - Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B antes y después de la aplicación del consolidante Agua de Cal.

La Tabla 83 recoge los valores correspondientes a la diferencia de las medidas de color entre el componente especular incluido, SCI, y el componente especular excluido, SCE, que viene asociada a las alteraciones relacionadas al brillo de las medidas espectrofotométricas. Los valores indican que las variaciones en el brillo están por debajo de la percepción humana mínima (< 5).

PROBETAS	SCI - SCE		
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
R BR A	0,57	-0,48	0,96
Ca BR A	0,51	-0,46	0,86
R BR B	0,45	-0,68	0,59
Ca BR B	0,36	-0,70	-0,81

Tabla 83 - Valores obtenidos para la diferencia entre las medidas espectrofotométricas SCI y SCE, relativas al brillo, antes y después de la aplicación del Agua de Cal.

La Tabla 84 muestra los valores de las coordenadas cromáticas correspondientes a las probetas consolidadas con Agua de Cal. La tabla recoge los valores absolutos y las diferencias (Δa^* y Δb^*), antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado (UV, TH, SO₂), así como la variación de color total (ΔE^*).

Probeta	L* Consolidada Ca	L* 480h UV	Δ L*	a* Consolidada Ca	a* 480h UV	Δ a*	b* Consolidada Ca	b* 480h UV	Δ b*	Δ E*
Ca BR A	20,96	21,42	0,46	33,33	33,68	0,35	35,98	36,76	0,79	0,97
Ca BR B	31,00	32,76	1,77	33,37	32,80	-0,58	49,70	50,30	0,59	1,95

Probeta	L* Consolidada Ca	L* 720 TH	Δ L*	a* Consolidada Ca	a* 720 TH	Δ a*	b* Consolidada Ca	b* 720 TH	Δ b*	Δ E*
Ca BR A	20,96	18,05	-2,92	33,33	33,66	0,33	35,98	30,96	-5,02	5,82
Ca BR B	31,00	33,37	2,37	33,37	29,65	-3,72	49,70	45,63	-4,08	6,01

Probeta	L* Consolidada Ca	L* 168h SO₂	Δ L*	a* Consolidada Ca	a* 168h SO₂	Δ a*	b* Consolidada Ca	b* 168h SO₂	Δ b*	Δ E*
Ca BR A	20,96	26,06	5,10	33,33	21,38	-11,95	35,98	26,77	-9,21	15,93
Ca BR B	31,00	23,19	-7,81	33,37	35,88	2,51	49,70	39,81	-9,89	12,85

Tabla 84 - Coordenadas L* a* b* y ΔL*, Δa*, Δb* y ΔE*, de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) consolidadas con Agua de Cal y sometidas a los envejecimientos acelerados.

En los datos obtenidos para la luminosidad (ΔL^*) podemos apreciar que las probetas sometidas a los diferentes envejecimientos presentan ligeros cambios, con valores más significativos en las probetas que estuvieron en la cámara de SO_2 .

Podemos apreciar que la variación de color total (ΔE^*) está por encima del umbral de percepción humana mínima (> 2) en las probetas que estuvieron en las cámaras TH y SO_2 . Estas variaciones también se aprecian en los espectros de reflectancia (Figura 186).

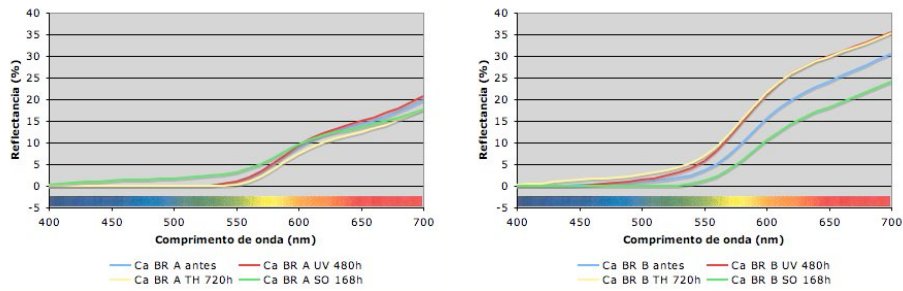
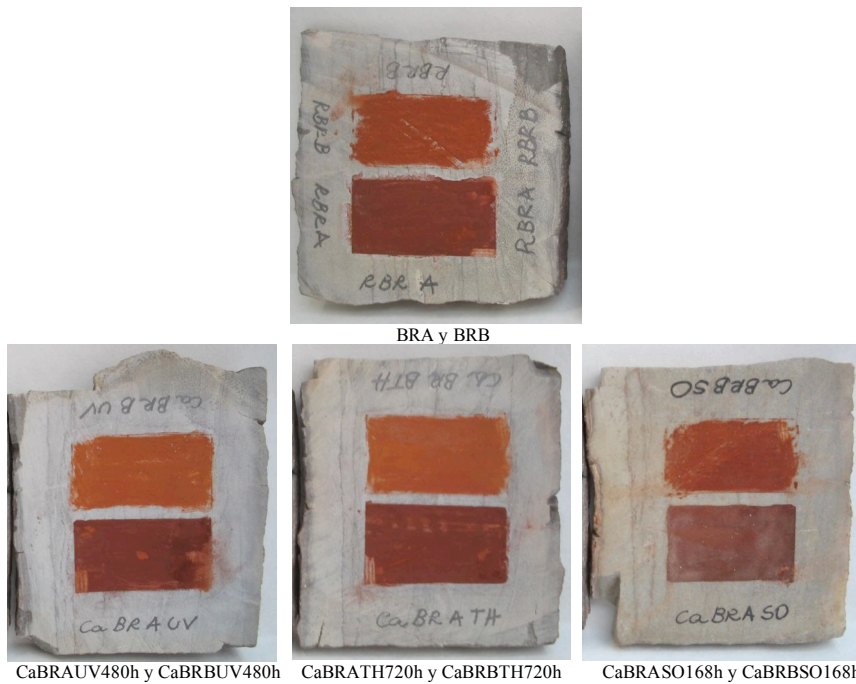


Figura 186 - Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B consolidadas con Agua de Cal y sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado.

En cuando a la adherencia, las probetas consolidadas con Agua de Cal no presentaron alteraciones después de los envejecimientos, los tintes siguen con poca adherencia al sustrato rocoso. Las probetas presentan ligeros cambios de tonalidad, pero no se aprecia brillo (Figura 187).



CaBRAUV480h y CaBRBUV480h CaBRATH720h y CaBRBTH720h CaBRASO168h y CaBRBSO168h

Figura 187 - Probetas preparadas con agua y pigmento rojo (BR A) y bastón de pigmento (BR B) a seco sobre roca brasileña, antes y después de consolidadas con Agua de Cal y sometidas a ensayos de envejecimiento.

4.4.1 Resumen de los Resultados de la Consolidación

La Tabla 85 muestra un resumen de los resultados obtenidos en las probetas tras la consolidación, en relación a la aplicación de los productos, los cambios de color y adherencia observados después del período de secado y de los ensayos de envejecimiento acelerado.

		Consolidantes	Paraloid B72		Primal AC33		Estel 1000		Agua de Cal	
		Probetas	BR A	BR B	BR A	BR B	BR A	BR B	BR A	BR B
Probeta sin envejecer	Aplicación	Fácil	Fácil	Difícil	Difícil	Fácil	Fácil	Difícil	Difícil	
	Tiempo de secado	Rápido	Rápido	Lento	Lento	Rápido	Rápido	Lento	Lento	
	Cambios de Color ΔE^*	2,4	< 2	3,7	4,5	3,6	5,8	< 2	2	
	Adherencia a la roca	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Mala	Mala	
	Brillo	No	No	No	No	No	No	No	No	
ENVEJECIMIENTOS	UV	Cambios de Color ΔE^*	2	2,5	3,9	4,3	3,6	6,9	< 2	< 2
		Adherencia a la roca	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Mala	Mala
		Brillo	No	No	No	No	No	No	No	No
	TH	Cambios de Color ΔE^*	2,3	2	3,3	2,5	7,8	3	5,9	6
		Adherencia a la roca	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Mala	Mala
		Brillo	No	No	No	No	No	No	No	No
	SO ₂	Cambios de Color ΔE^*	4,3	4,2	6	5,7	7,5	8,3	16	13
		Adherencia a la roca	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Mala	Mala
		Brillo	No	No	No	No	No	No	No	No

Tabla 85 - Resumen de los cambios observados en las probetas tras la aplicación de los consolidantes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado.

Como podemos observar, los resultados de las aplicaciones de los productos consolidantes en las probetas ponen en evidencia algunas diferencias en su comportamiento.

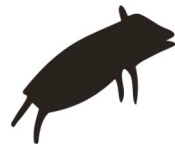
El primer aspecto analizado fue el propio procedimiento de aplicación, el cual se mostró muy satisfactorio con Paraloid B72 y Estel 1000, sin ninguna pérdida de material y con secado rápido. En cambio, Primal AC33 y Agua de Cal exhibieron cierta dificultad de aplicación, observándose arrastre de pigmentos y dificultad de penetración del consolidante en la capa pictórica, probablemente causada por la tensión superficial, siendo necesaria la utilización de papel japonés para proteger la capa pictórica. Cabe señalar que el procedimiento habitual de aplicación de Agua de Cal como consolidante es de, por lo mínimo, 10 aplicaciones sucesivas, lo que no deja de ser un factor dificultador.

En cuanto al poder de adherencia de la capa pictórica al sustrato rocoso, los consolidantes Paraloid B72, Primal AC33 y Estel 1000, se mostraron eficientes y, después de secos, resistentes a fricción. Las probetas consolidadas con el Agua de Cal no presentaron buenos resultados cuanto a fijación, con ninguna resistencia al mínimo frotado de la superficie.

Las probetas que presentaron mejores respuestas cuanto a los valores de cambios de color total, ΔE^* , fueron aquellas consolidadas con Paraloid B72 y con Agua de Cal. Las probetas consolidadas con Primal AC33 y Estel, en cambio, presentaron el valor de ΔE^* por encima del umbral de la percepción humana mínima (> 2). Ninguna de las probetas presentó brillo.

Tras los envejecimiento por luz UV y térmico y por humedad se observa cambios de color en las probetas, por encima de la percepción humana mínima (> 2), con mayores valores presentado por las probetas consolidadas con Estel 1000. El envejecimiento con SO_2 afecta todas las probetas en relación a los cambios de colores.

En cuanto al brillo y al poder de fijación de las capas pictóricas a la roca, cabe señalar que los envejecimientos no afectan las probetas.



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en la investigación se ha llegado a cumplir los objetivos formulados inicialmente. El estudio del comportamiento de una selección de sustancias orgánicas, posiblemente utilizadas por los hombres prehistóricos como aglutinante en la confección de las pinturas rupestres, así como el comportamiento de algunos productos consolidantes y su aplicación en la conservación de las pinturas.

Cada sustancia que actúa como aglutinante exhibe un comportamiento específico en cuanto a la fuerza adhesiva y a sus propiedades, el cual se justifica en gran medida por su procedencia, vegetal, animal o mineral.

El estudio llevado a cabo ha demostrado las significativas diferencias existentes entre los productos vegetales y animales, en particular, a los cambios de color, adherencia y resistencia tras a los ensayos de envejecimiento acelerado. Por otra parte las experiencias con los consolidantes han puesto de manifiesto las cualidades de estos productos de amplio uso en el área de conservación de pinturas.

Seguidamente desglosamos las conclusiones obtenidas atendiendo a los diferentes aspectos y propiedades consideradas en este estudio experimental:

Aglutinantes

Casi todos los aglutinantes testados son fácilmente aplicables y proporcionan buenas mezclas con los pigmentos, incluso la aplicación de los pigmentos a seco. Como excepción señalaremos la mezcla de pigmentos con la manteca de cerdo, la cual ofrece una cierta dificultad en la aplicación y extensión del

tinte, ya que se solidifica muy pronto. Los tintes preparados con las resinas de jatobá y pino, que fueron previamente disueltas en acetona, también presentaron una cierta dificultad de aplicación, por la rápida evaporación del disolvente.

Los análisis de Py/CG/MS realizados con la resina de jatobá han puesto de manifiesto su carácter de resina diterpénica, constituida por *enatio*-labdanos, principalmente ácido eperuico y ácido copálico, un cierto contenido en ácido iso-ozico y ausencia de ácido ozico, lo cual está en buen acuerdo con el carácter “blando” de esta resina, por su bajo contenido en ácido ozico responsable por los procesos de polimerización. En relación a la influencia ejercida por los pigmentos no se ha encontrado cambios significativos en la composición de la resina. Cabe señalar, sin embargo, que los resultados obtenidos tras la pirólisis en condiciones térmicas “drásticas”, los pigmentos con elevado contenido en óxido de hierro podrían actuar como catalizadores en fase sólida de los procesos de oxidación de algunos componentes de la resina.

Los tintes preparados con el pigmento blanco (caolín) presentaron drástico cambio de color en la mezcla con la sangre, transformándose en color rosa. Asimismo, se observó un notable cambio de color y escaso poder cubriente en las mezclas con las resinas de jatobá y pino, la goma arábiga, la manteca de cerdo y el huevo. Los tintes preparados con los demás pigmentos presentaron cambios ligeros de tonalidad, principalmente en las mezclas con la sangre. Las mezclas preparadas con orina, agua y los pigmentos aplicados a seco, mostraron mayor estabilidad.

En cuanto a la adherencia al substrato rocoso de las películas pictóricas, transcurridos dos meses de su aplicación, podemos valorar que: las resinas de jatobá y pino, la goma arábica, la manteca de cerdo, el huevo, la sangre y el pigmento aplicado a seco (bastón) presentaron buena resistencia a la fricción; el bálsamo de copaíba, la orina y el agua presentaron resistencia moderada a la fricción; y los aceites de pequi y de babaçu mostraron escasa resistencia a la fricción. Estas características se han seguido manteniendo en las probetas de referencia, que no fueron sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado, transcurridos 16 meses después de las aplicaciones. Cabe señalar que estas probetas fueron mantenidas en condiciones ambientales de laboratorio las cuales distan mucho de las condiciones a la intemperie.

Ensayos de envejecimiento acelerado

Es importante destacar que no existe una relación directa entre los resultados de los ensayos de envejecimiento acelerado y el envejecimiento natural por exposición a la intemperie, pero si es posible identificar tendencias similares entre ellos. Es evidente que una serie de procesos que tienen lugar en el envejecimiento natural de los materiales no son reproducidos en las condiciones aceleradas. Por consiguiente, los ensayos de envejecimiento acelerado deben ser considerados únicamente a título orientativo del comportamiento del material en condiciones naturales (White y Turnbull, 1994). Otro hecho importante a destacar es el cambio climático experimentado de modo global en el planeta en el decurso de los años desde que las pinturas rupestres fueron plasmadas en las paredes de los abrigos.

El envejecimiento por irradiación de luz UV afecta el color de los tintes preparados con la resina de pino, la manteca de cerdo, el huevo y la sangre. Puesto que los pigmentos utilizados son altamente resistentes a la acción de la luz ultravioleta, las alteraciones observadas deben venir asociadas a los cambios experimentados por las sustancias aglutinantes.

La exposición a la irradiación con luz UV de la resina de jatobá pura ha producido, principalmente, procesos de isomerización de los componentes mayoritarios. En concordancia con la composición que se ha obtenido para la resina fresca, no se ha encontrado fracción polimérica en las muestras irradiadas con luz UV.

En particular, cabe señalar que las probetas preparadas con la sangre pura, tanto sobre la roca cuanto sobre vidrios porta objetos, pierden color y adquieren un tono verdoso.

Este tipo de envejecimiento no ha producido cambios de importancia en la adherencia de las capas pictóricas al sustrato rocoso, con la salvedad de la mezcla preparada con manteca de cerdo y negro de manganeso, en la que surgieron algunas descamaciones y fisuras.

Se puede concluir que las mezclas que se mostraron más resistentes al envejecimiento por irradiación de luz UV fueron las preparadas con resina de jatobá, bálsamo de copaíba, aceites de pequi y babaçu, goma arábica, orina, agua y el pigmento aplicado a seco.

El envejecimiento térmico y por humedad afecta los tintes preparados con los aceites de pequi y babaçu, las resinas de pino y jatobá, el bálsamo de copaíba, la manteca de cerdo, el huevo y la sangre. En particular, cabe señalar que las probetas preparadas con la sangre pura, tanto sobre la roca como sobre vidrio porta objetos, presentaron cambios significativos en su tonalidad.

El envejecimiento no produce cambios en la adherencia de las capas pictóricas al substrato rocoso.

Podemos concluir que las mezclas que se mostraron más resistentes al envejecimiento térmico y por humedad fueron la goma arábica, orina, agua e el pigmento aplicado a seco.

El envejecimiento en atmósfera saturada con SO_2 afecta a todos los productos, principalmente las mezclas con negro de manganeso que exhiben una significativa decoloración del pigmento asociado a procesos redox.

En particular, cabe señalar que las probetas preparadas con la sangre pura, tanto sobre la roca cuanto sobre portas de vidrio, presentaron craquelados, desprendimientos y cambios en su tonalidad.

El envejecimiento produce cambios en la adherencia de las capas pictóricas al substrato rocoso, con la aparición de desprendimientos y agrietamientos en los tintes.

En las probetas preparadas con el pigmento rojo, mezclado con agua y aplicado a seco, sobre roca brasileña fue posible observar una capa de microcristales de calcita formada sobre los tintes.

Podemos concluir que todas las mezclas con negro de manganeso se mostraron afectadas por el envejecimiento en atmósfera saturada de SO₂, lo que lleva a creer que es un fenómeno redox que experimenta el pigmento en dicha exposición. Las mezclas de rojo, ocre amarillo y blanco también son afectadas en menor medida. Las probetas preparadas con orina, agua y los pigmentos aplicados a seco no presentaron cambios.

Los resultados de esta tesis y las observaciones hechas en los sitios arqueológicos demuestran el poder cubriente de las mezclas, la durabilidad de los colores y la adecuada adherencia. Sin embargo, no se debe rechazar tampoco la posible utilización de la orina, que ha demostrado en los ensayos de laboratorio un buen comportamiento, pero que contiene en su composición más de 90% de agua. Al igual que los pigmentos, hay una gran facilidad de obtención tanto de agua como de orina en el medio natural.

Podemos concluir que la sangre pura, indicada por algunos autores como utilizada por los hombres prehistóricos como responsable por los tintes rojos, no presentó estabilidad de color y de fijación al substrato rocoso, tras los ensayos de envejecimientos acelerado.

Muestras Reales

La información obtenida a partir de los espectros de absorción en el infrarrojo no se mostró muy útil en el estudio y en la identificación de las estructuras moleculares de los compuestos orgánicos presentes en las muestras reales, dado que los compuestos minerales presentes dominan significativamente el espectro IR.

Los datos obtenidos a partir de los análisis mediante Py-GC/MS de las muestras reales sugieren la utilización de sustancias orgánicas provenientes de animales. Estos resultados poseen una gran semejanza con los obtenidos en las recreaciones de laboratorio realizadas con huevo y manteca de cerdo.

Este resultado está en buen acuerdo con otros autores en el ámbito mundial que han reportado la presencia de aglutinantes de origen animal en el arte rupestre.

Sin embargo, dado el escaso número de muestras reales analizados en esta tesis, no se puede descartar la hipótesis de algunos autores, mencionados anteriormente, de que las pinturas prehistóricas fueron preparadas con los pigmentos mezclados con agua y/o aplicados directamente sobre la roca, que podrían ser a seco o ligeramente húmedos.

Uno de los más significativos resultados de esta investigación es el hecho de que las pinturas rupestres pueden contener cantidades razonables de compuestos orgánicos de origen animal.
--

Los resultados de esta investigación son los primeros reportados, hasta hoy día, sobre los aglutinantes orgánicos de las pinturas rupestres de Minas Gerais y del Brasil, y creemos que representan una gran contribución al estudio del patrimonio arqueológico.

Productos de consolidación

Los consolidantes que han mostrado más fácil aplicación han sido Paraloid B72 y Estel 1000. Los consolidantes Primal AC33 y Agua de Cal presentaron problemas en cuanto a tensión superficial, inherentes a la composición de estos productos, dificultando la aplicación y provocando la pérdida de material. No se produce cambios de brillo en las probetas tras la aplicación de los consolidantes.

Los consolidantes Paraloid B72, Primal AC33 y Estel 1000 presentaron buenos resultados en cuanto a la adherencia de la capa pictórica al soporte pétreo. Los consolidantes Primal AC33 y Estel 1000 presentaron un reseñable cambio de color tras la aplicación. Tras los ensayos de envejecimiento los consolidantes que se mantuvieron más estables en cuanto a cambios de color fueron el Paraloid B72 y Agua de Cal.

Podemos concluir que la experimentación práctica desarrollada en este estudio hace ver la conveniencia de emplear como consolidante de las pinturas rupestres el Paraloid B72. Este producto presentó buenos resultados cuanto la aplicación, fijación de las capas pictóricas al sustrato rocoso y estabilidad mediante a los ensayos de envejecimiento acelerado.

Por último cabe decir que esta investigación ha permitido establecer interesantes conclusiones a respecto de la composición de las pinturas rupestres prehistóricas. Sin embargo, los resultados extraídos de dichos ensayos, no agotan las posibilidades de utilización de materiales orgánicos en la confección de las pinturas rupestres y hacen surgir nuevas cuestiones que formaran parte de investigaciones futuras. Consideramos, de esta forma, abierta la posibilidad de futuros experimentos con la utilización de otros productos y métodos que complementen los empleados en los trabajos expuestos en esta tesis, debido al interés que, sin duda, suscita el tema.

La conservación de pinturas rupestres presenta complejos problemas relacionados, debido en gran parte, al desconocimiento tanto de los materiales de la obra, como de los factores degradantes que afectan los sitios arqueológicos. Por este motivo, es de gran interés la toma de conciencia de la importancia que supone un estudio de materiales y del estado de conservación de estas obras, analizando la naturaleza de sus materiales, las causas y factores de degradación, así como, las alteraciones y daños existentes.

Los sitios arqueológicos con arte rupestre prehistórico, forman parte de un patrimonio muy vulnerable frente a los elementos modeladores del relieve de las rocas, como el sol, el viento, el agua o el hielo, y los procesos químicos originados por ellos, que evidentemente les han afectado desde el mismo día de su realización hasta la actualidad. La alteración de las rocas es un

fenómeno normal, que sucede continuamente y es observado en toda la superficie del planeta.

Los sitios con arte rupestre forman parte de los lugares naturales que el hombre prehistórico utilizó para vivir, realizar sus rituales y plasmar sus creaciones. Su preservación depende de los procesos naturales que afectan estos lugares. Cada sitio tiene sus particularidades según su situación geográfica, su climatología, su meteorología, sus datos geológicos, ecológicos, arqueológicos e históricos.

En 1982, el Rock Art and Museology Congress organizado por el ICOM - International Council of Museums, en conjunto con el ICOMOS - International Council of Monuments and Sites, y el CCSP - Centro Camuno di Studi Preistorici, realizado en Milano, Italia, establece recomendaciones para la preservación de sitios con arte rupestre. Una de las recomendaciones es que la visita solamente debería ser permitida después de que hayan sido definidas y adoptadas medidas de salvaguarda y conservación apropiadas.

La conservación de arte rupestre prehistórico debe privilegiar las intervenciones mínimas y extraordinarias, en casos de estado avanzado de degradación. Deberá ser precedida de estudios de los agentes de deterioro y del ambiente, con la finalidad de planear la intervención y deberá ser complementada con planes de información y divulgación de la importancia del acervo junto a los gestores de los parques y lugares con sitios arqueológicos, así como involucrar a las comunidades locales para que protejan las pinturas y orientación al visitante.

El trabajo de conservación debe se pautar en estudios que demandan investigaciones hechas en colaboración con diferentes especialistas (conservadores/restauradores, arqueólogos, químicos, geólogos, geomorfólogos, microbiólogos, entre otros). Cada sitio y su medioambiente debe ser tratado como un caso particular. Otro ítem importante es la monitorización con inspecciones periódicas para evaluación de las intervenciones y del estado de conservación general del sitio.

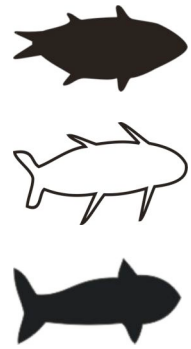
Las paredes de los abrigos y de las cuevas presentan, con mucha frecuencia, iniciales, fechas, dibujos y toda otra serie de signos que podemos identificar porque utilizan un código conocido por nosotros. Pero estos “artistas” actuales poseen otros soportes para dejar sus mensajes, en cuanto que los hombres prehistóricos no tenían, en su tiempo, la posibilidad de usar los soportes que hoy en día son tan comunes, como el papel, la tela, y hasta mismo los muros de las ciudades. Cabe resaltar la importancia de la remoción de las pintadas en los sitios con arte rupestre, una vez que al mirarlas, los visitantes son estimulados a añadir su propia pintada, como una forma de también plasmar su “marca”. Estos actos de vandalismo, son una de las principales amenazas para el arte rupestre en todo el mundo.

Mientras existan diferencias sustanciales en relación a la aparición del *Homo Sapiens* y la consecuente población del planeta, podemos constatar que sus manifestaciones a través del arte rupestre son muy semejantes en todas partes. Los materiales, tanto de los soportes cuanto de las pinturas son los mismos, así como los problemas de conservación de sitios arqueológicos donde se ubican. La mayor causa de degradación, sin duda alguna, es

provocada, directa o indirectamente, desde su descubrimiento, por el propio hombre.

*El tiempo envejece, pero no destruye las materias:
es el mal ambiente quien deteriora los objetos.*

Fernández Arenas, 1996



BIBLIOGRAFÍA

- AGUILAR RICO, M. y BLANCA GIMÉNEZ, V. *Iluminación y color*. Ed. UPV. Valencia: 1995. 358p.
- AMOROSO, G. G. y FASSINA, V. *Stone decay and conservation*. Elsevier Science Publisher, Amsterdam: 1983. 453p.
- ANATI, E. *World rock art – The primordial language*. Centro Camuno di Studi Preistorici. Val Camonica: 1993. 160p.
- ARCO, L. del. *Descubrimiento de pinturas rupestres del Barranco de la Valltorta*. B.R.H.A. LXXI. 1917.
- ARGUELLO G., P. *Diferenciación técnica como diferenciador cultural: del caso del arte rupestre del suroccidente de Cundinamarca*. Rupestreweb. In: <http://rupestreweb.tripod.com/arguello.html>. 2000
- ARIAS TOLEDO, A. A. y CHÁVEZ LÓPEZ, A. *Resina de Pino*. In: Revista Bio Diversitas nº 65. Mexico: 2006. p.1-7.
- ARNOLD, A. e ZEHNDER, K. *Monitoring wall paintings affected by soluble salts*. In: The Conservation of Wall Paintings Proceedings. GCI, London: 1987. p.103-135.
- ARQUEOLOGIA DO VALE DO RIO PERUAÇU, JANUÁRIA, MG. *Relatório Final UFMG/MHNJB/ FNMA*. Belo Horizonte: 1997. 251p.
- ARQUIVOS DO MUSEU DE HISTÓRIA NATURAL. v. XVII/XVIII. UFMG. Belo Horizonte: 1996/1997. 523p.
- ARROYO, I. *Estudio de la biodeterioración en cavernas con arte rupestre*. XV Congreso Nacional de Microbiología. Madrid: 1995.
- ARTE Y PAISAJE EN CUEVA DE LAS MANOS. Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano. Buenos Aires:1999. 40p.
- ARTE RUPESTRE DEL ARCO MEDITERRÁNEO DE LA PENÍNSULA IBERICA. Generalidad Valenciana, Valencia: 1999. 91p.
- ASCHERO, C. *Notas sobre el uso de pigmentos minerales en el sitio CCP-5, Prov. de Santa Cruz, Argentina*. Jornadas de Arte y Arqueología, 1. Museo Chileno de Arte Precolombino. Santiago: 1985.
- AUJOULAT, N.; CHALMIN, E.; VIGNAUD, C.; GENESTE, J. M.; MENU, M. *Lascaux: les pigments noirs de la scène du puits*. In: L'art avant l'histoire. La conservation de l'art préhistorique. 10^{es} journées d'études de la Section Française de l'Institut International de Conservation, Paris: 2002. p.5-14.
- BAETA, A. *A memória indígena no médio vale do rio Doce. Arte rupestre e identidade Krenak*. Dissertação de Mestrado. UFMG, Belo Horizonte: 1998. 190p.
- BAETA, A. *Arte rupestre no centro mineiro: a região arqueológica de Lagoa Santa*. In: Revista de História, vol. 2, Ouro Preto: 1991. p.196-207.
- BAHN, P. G. *Some new developments in ice age art*. Complutum, Cambridge University Press: 1994. p.197-202.
- BAHN, P. G. *Prehistoric art*. Cambridge Illustrated History, Cambridge University Press: 1998. 493p.
- BALLESTER CASAÑ, L. *Conservación de las pinturas rupestres del levante español*. UPV. Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Tesis doctoral. Valencia: 2003. 276p.
- BALLESTER CASAÑ, L. y PÉREZ GARCÍA, C. *Conservación de pinturas rupestres prehistóricas*. UPV. Valencia: 2005. 148p.
- BALLET, O. et al. *Étude techniques des poudres colorées de Lascaux*. In: Lascaux Inconnu, XII^a Suplement à Gallia Préhistorique. CNRS, Paris: 1979. p.171-174
- BALDELLOU MARTÍNEZ, Vicent. *Algunas consideraciones sobre el arte rupestre en Castellón*. Quad. Preh. Arq. Cast. 22, 2001.

- BATARDA FERNANDES, A. P. *O sistema de visita e a preservação da arte rupestre em dois sítios de ar livre do nordeste português: o Vale do Côa e Mazouco*. Revista Portuguesa de Arqueologia, V. 6, Nº 2. 2003, p.5-47
- BEDNARIK, R. G. *Conservación del arte rupestre en Australia*. In: Contribuciones al Estudio del Arte Rupestre Sudamericano, n. 4, SIARB. La Paz: 1995. p.9-21.
- BEDNARIK, R. G. *Pictogram deterioration*. In: <http://mc2.vicnet.net.au/home/conserv/web/pic.html>
- BEDNARIK, R. G. *The first stirrings of creation*. UNESCO Courier: 1998. 51p.
- BELLELLI, C. et al. *La comarca Andina del Paralelo 42º: Protección y Conservación del Arte Rupestre, Buenos Aires*. In: www.rupestre.com.ar
- BELTRÁN, A., ROYO LASARTE, J. *Las pinturas rupestres del cerro Felío. Alacón (Teruel)*. Ayuntamiento de Alacón: 2005. 104p.
- BELTRÁN, A. *El arte prehistórico español. Problemas y estado de la cuestión en 1999*. In: Actas del XXI Congreso Nacional de Arqueología, Ed. Disputació de Valencia, Valencia: 1999. p.196-203
- BELTRÁN MARTÍNEZ A. *Arte Prehistórico en la Península Ibérica*. Servei d'Investigacions Arqueològiques i Prehistòriques. Castelló: 1998. 103p.
- BILBO, B. y BILBO, M. *Management implications of historic writings and rock art in caves*. In: National Cave Management Symposium Proceedings, Carlsbad: 1993, p.233-264.
- BIODIVERSIDADE EM MINAS GERAIS, UM ATLAS PARA SUA CONSERVAÇÃO. Fundação Biodiversitas, Belo Horizonte: 1998. 94p.
- BOLLE, E., FAGGIANO, M. e CHAROLA, E. *The rock art at Cerro Intihuasi, Córdoba, Argentine: Deterioration of stone support*. In: 10th Triennial Meeting ICOM CC Preprints, v. II, 1993. p.821-823.
- BONILLA MARTOS, A. L. *Manifestaciones de arte rupestre esquemático en Fuensanta (Jaén)*. In: Revista electrónica "Arqueología y Territorio". Nº 3. 2006. <http://www.ugr.es/~masterarqueologia/ArqyT/Indice3.htm>
- BOURDEAU, J. *A further examination of the barrier properties of Tinuvin 327 ultraviolet absorber in the protection of dammar films*. In: Preprints of the Contributions to the Brussels Congress of IIC. London: 1990. p.165-167.
- BRACCI, S. y MELLO, M. J. *Correlation natural ageing and xenon irradiation of Paraloid B72 applied on stone*. Science Direct. Polymer degradation and stability 80. 2003. p.533-541
- BRAGA, M. D. *Projeto de conservação de sítios arqueológicos com pintura rupestre no Alto Sertão Baiano*. Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro: 1999, 228p.
- BRANDI, C. *Teoría de la restauración*. Alianza Forma, Madrid:1989. 134p.
- BREUIL, Henri. *L'art et l'homme*. Larousse, Paris: 1957
- BRUNET J. *Conservation et protection de l'art préhistorique*. In: La protección y conservación del arte rupestre paleolítico. Colombes: 1991. p.35-49
- BRUNET, J. *Presentación de la conservación del arte rupestre prehistórico en Francia*. In: Contribuciones al Estudio del Arte Rupestre Sudamericano, no.4, SIARB. La Paz: 1995. p.29-45.
- BRUNET, J. y LAGE, M. C. S. M. *Premiers resultats de l'étude des peintures de la Toca do Boqueirão do sítio da Pedra Furada, Piauí, Brésil*. In: 9th Triennial Meeting ICOM CC Preprints, v. II, Dresden: 1990. p.787-792
- BRUNET, J., VIDAL, P. y VOUVÉ, J. *Conservation de l'art rupestre: deux études, glossaire illustré*. UNESCO, Paris: 1985. 232p.
- BRUNET, J. y VOUVE, J. *La Conservation des grottes ornées*. CNRS Editions, Paris: 1996. 264p.
- BRUNET, J.; MALAURENT, P. y LASTENNET, R. *Évolution de l'état hydrique d'une paroi de la Salle des Taureaux de la grotte de Lascaux: conséquences pour la conservation*. Studies in Conservation, nº51, London:2006. p. 241-251

- BRUNET, J., GUILLAMET, E., PLASSARD, J., VIDAL, P. M. *Elimination de surcharges des tracés préhistoriques: quelques exemples de la grotte du Cro de Granville à Rouffignac (France)*. In: Comité de l'ICOM pour la Conservation. Washington: 1993. p.837-841
- CABRERA GARRIDO, J. M. *Conservación de la Cueva de Altamira: Sugerencias para un programa de trabajo*. Altamira Symposium, Ministerio de Cultura, Madrid: 1979. p.621-641.
- CALVO MANUEL, A. *Técnicas e Conservação de Pintura*. Ed. Del Serbal, Barcelona: 1997. 104p.
- CARACTERIZACIÓN CROMÁTICA DEL TECHO POLICROMADO DE LA SALA DE PINTURAS DE LA CUEVA DE ALTAMIRA. Monografía del Centro de Investigación y Museo de Altamira. Dirección General de Bellas Artes y Archivos. Ministerio de Cultura, Madrid: 1983.
- CARRERA RAMÍREZ, F. *La protección del arte prehistórico ibérico, ¿misión imposible?* Arqueoweb: Revista sobre Arqueología en Internet, v. 4, nº 3, 2002.
- CARRERA RAMÍREZ, F. y FÁBREGAS VALCARCE, R. *Datación radiocarbónica de pinturas megalíticas del noroeste peninsular*. In: Trabajos de Prehistoria, Vol. 59, Nº 1, Santiago de Compostela: 2002, p.157-166.
- CARTALHAC, E. Y BRUEIL H. *Les peintures et gravures murales des cavernes pyrénéennes*. III Niaux. L'Anthropologie XIX, 1908. p.14-46.
- CEGARRA SÁNCHEZ, J. *Metodología de la investigación científica y tecnológica*. Ed. Diaz de Santos. Madrid: 2004.
- CHAFFEE, S.D., HYMAN, M. y ROWE, M. W. *Vandalism of rock art for enhanced photography*. In: Studies in Conservation, nº 39, London: 1994, p.161-168.
- CHALMIN, E.; VIGNAUD, C. y MENU, M. *Palaeolithic painting matter: natural or heat-treated pigment?* Applied Physics A 79. 2004. p.187-191.
- CHIANTORE, O.; TROSSARELLI, L. y LAZZARI, M. *Photooxidative degradation of acrylic and metacrylic polymers*. Elsevier Polymer 41. 2000. p.1657-1668
- CHIANTORE, O. y LAZZARI, M. *Photooxidative stability of Paraloid acrylic protective polymers*. Elsevier Polymer 42. 2001. p.17-27
- CHIAVARI, G.; FABRI, D. y PRATI, S. *Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of products arising from pyrolysis of amino acids in the presence of hexamethyldisilazane*. In: Journal of Chromatography A. 922. Ed. Elsevier. 2001. p.235-241.
- CLARKE, J. *Conservation and restoration of painting and engraving sites in Western Australia*. In: Conservation of Rock Art, Sydney: 1978. p.89-98.
- CLOTTE, J., MENU, M. y WALTER, P. *Le préparation des peintures magdaléniennes des cavernes ariégeoises*. In: Bulletin de la Société Préhistorique Française, v. 87, nº 6, Paris: 1990. p.170-192.
- CLOTTE, J. *Paint analyses from several Magdalenian caves in the Ariège region of France*. In: Journal of Archaeological Science, Foix: 1993. p.223-235.
- CLOTTE, J. *La conservation de l'art préhistorique en France*. In: Bajo Aragón Prehistoria, v. XI, Casje: 1996. p.29-52.
- CLOTTE, J. *Recent studies on palaeolithic art*. In: Cambridge Archaeological Journal, v.6, nº 2, Cambridge:1996. p.179-189.
- CLOTTE, J. *L'art rupestre – Un message culturel universel*. UNESCO, Paris: 1997, 32p.
- CLOTTE, J. y LEWIS-WILLIAMS, D. *Los chamanes de la prehistoria*. Editorial Ariel, S.A. Barcelona: 2001. 176p.
- COATES, J. *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*. In: Encyclopaedia of Analytical Chemistry. Ed. R. A. Meyers. Chichester: 2000. p.10815-10837

- COLOMBEL, P. y ORLOFF, N. *Importância e significado da arte rupestre*. In: Catálogo da Exposição Pré-História Brasileira, Aspectos da Arte Parietal. UFMG/USP, Belo Horizonte: 1981. p.13-17.
- COLLOQUE INTERNATIONAL DU CNRS. *Pigments et colorants de l'antiquité et du Moyen Age. Teinture, peinture, enluminure études historiques et physico-chimiques*. Ed. CNRS, Paris: 1990.
- COURAUD, C. y LAMING-EMPERAIRE, A. . *Le colorants*. In: Lascaux Inconnu, XII^e Supplément à Gallia Préhistorique, CNRS, Paris: 1979, p.153-170.
- COURAUD, C. *Pigments utilisés en préhistoire. Provenance, préparation, mode d'utilisation*. L'Anthropologie, t. 82, n^o 1, Paris: 1988, p.17-28.
- COURAUD, C. *Matières pigmentées utilisées en préhistoire*. In: Datation-caractérisation des peintures pariétales et murales. P. 17, Rixensart: 1987, p.377-391.
- CUNHA, I. L. *Utilização da técnica de espectrometria de massa na identificação de ácidos produzidos por fungos que deterioram monumentos históricos em pedra sabão e quartzo no estado de Minas Gerais*. Monografia de Licenciatura em Ciências Biológicas. UFMG/ICB. Belo Horizonte: 1997.
- CUNNINGHAM, A.; MARTIN, S. S. y LANGENHEIM, J. H. *Resin acids from two amazonian species of Hymenaea*. In: Phytochemical Reports, vol.12. London: 1973. p.633-635.
- CUNNINGHAM, A.; MARTIN, S. S. y LANGENHEIM, J. H. *LABD-13-EN-8-OL-15-OIC acid in the trunk resin of amazonian Hymenaea courbaril*. In: Phytochemical Reports, vol.13. London: 1974. p.294-295.
- DANGAS, I. M., BRUNET, J. y VIDAL, P. *Interventions: Nettoyage des parois, tests de consolidation au Salon Noir de la Grotte préhistorique de Niaux (France)*. In: 10th Triennial Meeting ICOM-CC Preprints, v. II, Washington: 1993, p.842-847
- DAVID, H. *Conservação de arte rupestre pré-histórica no Abrigo Norte do Janelão, Vale do Peruaçu, Minas Gerais*. Dissertação de Mestrado. UFMG. Belo Horizonte: 2001, 96p.
- DAVID, H. *Conservação de arte rupestre pré-histórica: Um trabalho interdisciplinar*. In: Anais do XI Congresso da ABRACOR. Rio de Janeiro: 2002.
- DAVID, H. *Conservação da Gruta do Ballet, Minas Gerais, Brasil*. In: XXVII Congresso Brasileiro de Espeleologia. Januária: 2003.
- DAVID, H. y MOURA, V. M. A. *The Ballet Cave, Minas Gerais, Brazil. Conservation and Visitation*. In: L'art avant l'histoire. La conservation de l'art préhistorique. 10^{es} Journées d'études de la Section Française de IIC, Paris: 2002. p.164-171
- DAVID, H. y SOUZA, L. A. S. *Rock art conservation in the Peruaçu valley, Minas Gerais, Brazil*. In: 13th Triennial Meeting of ICOM-CC. Rio de Janeiro: 2002. p.556-559
- DAVID, H. y SOUZA, L. A. S. *Prehistoric Rock Art in Peruaçu Valley, Minas Gerais, Brazil*. In: L'art avant l'histoire. La conservation de l'art préhistorique. 10^{es} Journées d'études de la Section Française de IIC. Paris: 2002. p.172-178
- DE LA RIE, E. R. y McGLINCHEY, C. W. *The effect of a hindered amine light stabilizer on the aging of dammar and mastic varnish in an environment free of ultraviolet light*. In: Preprints of the Contributions to the Brussels Congress of IIC. London: 1990. p.160-164.
- DE LA VEGA, L. *Aproximación al estudio del estado de conservación de las pinturas murales*. In: Arte: Materiales y conservación. Fundación Argentaria. Madrid: 1998.
- DELFORTE, H. *Du nouveau en art pariétal préhistorique*. Bulletin de la Société Préhistorique Française. Spécial préhistoire. 50^e anniversaire de la découverte de Lascaux. Vie de la Société Éditorial. Paris: 1990.

- DERRICK, M. R., STULIK, D., LANDRY, J. M. *Infrared spectroscopy in conservation science. Scientific tools for conservation*. The Getty Conservation Institute. Los Angeles: 1999. 235p.
- DE SILVA, R. H. *The problem of the binding medium particularly in wall painting*. In: *Archaeometry*, 6, 1963. p.56-64.
- DIAS, A. S. *Diversificar para poblar: El contexto arqueológico brasileño en la transición Pleistoceno-Holoceno*. 2005. In: <http://reupestweb2.tripod.com/arqueobrasil.html>
- DÍAZ CASADO, Y. *El arte rupestre esquemático en Cantabria. Una revisión crítica*. Universidad de Cantabria, Santander: 1992. 133p.
- DIMAS NUÑEZ, J. F. *Pinturas rupestres en Henarejos*. In: <http://perso.wanadoo.es/pepesaiz/art1.htm>
- DOMÉNECH-CARBÓ, A., DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. y VÁZQUEZ DE AGREDOS, M. L. *Dehidroíndigo: a new place into the maya blue puzzle the voltametry of microparticles approach*. In: *Journal of Physical Chemistry*, nº 10. American Chemical Society: 2006. p.6027-6039.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M.T. y SAURÍ, M.C. *Electrochemical identification of flavonoid dyes in solid work of art samples by abrasive voltammetry at paraffin-impregnated graphite electrodes*. *Talanta*, nº 66. 2005. p.769-782.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. *Novel nalytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks*. In: *Analytical Chimica Acta* 621. Ed. Elsevier. 2008. p.109-139.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. y YUSÁ-MARCO, D. J. *Aproximación al análisis instrumental de pigmentos procedentes de obras de arte*. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. Valencia: 2006. 222p.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. y YUSÁ-MARCO, D. J. *Aspectos físico-químicos da pintura mural y su limpieza*. Editorial UPV. Valencia: 2006. 162p.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. y YUSÁ-MARCO, D. J. *Compendio de principios físico químicos de materiales pictóricos, practicum*. Editorial UPV. Valencia: 2006. 211p.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. et al. *Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of sculptures and wall paintings*. In: *Journal of Molecular Structure* 410. Ed. Elsevier. 1997.
- DOMÉNECH GALBIS, M. *Los grabados rupestres prehistóricos de Morella y Alpuente. Procesos de deterioro y conservación preventiva*. Tesis Doctoral. Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, UPV. Valencia: 2005.
- EDWARDS, C. *Guia para projetos de interpretação*. USDA, Forest Service. DEPRM/IPHAN, Brasília: 1997. 72p.
- EDWARDS, H. G. M., DRUMMND, L. y RUSS, J. *Fourier Transform Raman spectroscopic study of pigments in native American Indian rock art: Seminole Canyon*. In: *Spectrochimica Acta*. Elsevier Science B. V. 54. 1998. p.1849-1856
- EDWARDS, H. G. M., DRUMMND, L. y RUSS, J. *Fourier Transform Raman spectroscopic study of prehistoric rock paintings from the Big Bend Region, Texas*. In: *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 30, London: 1999. p.421-428
- EDWARDS, H. G. M. y FALK, M. J. *Fourier transform Raman spectroscopy study of ancient resins: a feasibility study of application to archaeological artifacts*. In: *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 28, London: 1997. p.211-218
- ESTUDIOS FÍSICO-QUÍMICOS DE LA SALA DE LOS POLÍCROMOS: INFLUENCIA DE LA PRESENCIA HUMANA Y CRITERIOS DE CONSERVACIÓN. Monografía del Centro de Investigación y Museo de Altamira, nº11, Dirección General de Bellas Artes y Archivos, Ministerio de Cultura, Madrid: 1984.

- FABRI, D. y CHIAVARI, G. *Analytical pyrolysis of carbohydrates in the presence of hexamethyldisilazane*. In: *Analytica Chica Acta* 449. Ed. Elsevier. 2001. 271-280.
- FARIA, D.; LOPES, F.; SOUZA, L. y DAVID, H. *Identificação por microscopia Raman de pigmentos em pinturas rupestres no Abrigo do Janelão, MG*. In: 11^o Encontro Nacional de Química Analítica. Campinas: 2001.
- FARIA, D.; SOUZA, L. A. C.; DAVID, H. y LOPES, F. N. *Brazilian Rock Art: a Raman microscopy investigation*. In: 12th Euroanalysis - European Conference on Analytical Chemistry, Dortmund: 2002.
- FARIA, D. L. A., AFONSO, M. C., EDWARDS, H. G. M. *Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais*. Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, v. 12. São Paulo: 2003. p.249-267.
- FARIA, D. L. A.; EDWARDS, H. G. M.; AFONSO, M. C.; BRODY, R. H. y MORAIS, J. L. *Raman: spectroscopic analysis of a tembetá: a resin archaeological artefact in need of conservation*. *Spectrochimica Acta Part A* 60. Elsevier. 2004. p.1505-1513.
- FEDER, K. L. y PARK, M. A. *Human antiquity*. Mayfield Publishing Company, Mountainview. CA: 1997. 205p.
- FELLER, R. *Accelerated aging. Photochemical and thermal aspects*. The Getty Conservation Institute. Michigan: 1994. 292p.
- FELLER, R. *Artistics pigments: A handbook of their history and characteristics*. Vol. 1 Cambridge University Press. Cambridge: 1985.
- FERNÁNDEZ-GALIANO, D. *Protección de yacimientos in situ: teoría y práctica*. In: Cuadernos Conservación Arqueológica. Reflexión y debate sobre teoría y práctica. Instituto del Patrimonio Histórico, Sevilla: 1992, 141p.
- FERNÁNDEZ ARENAS, J. *Introducción a la conservación del patrimonio y técnicas artísticas*. Editorial Ariel S.A. Barcelona: 1996. 203p.
- FERNÁNDEZ PERIS, J.; GUILLÉM CALATAYUD, P. M. y MARTÍNEZ VALLE, R. *Cova del Bolomor (Tavernes de la Valldegna, Valencia). Resumen de las investigaciones paleoclimáticas y culturales*. In: Actas del XXI Congreso Nacional de Arqueología, Ed. Disputació de Valencia, Valencia: 1999. p.230-237
- FERRER MORALES, A. *La pintura mural. Su soporte, conservación, y las técnicas modernas*. Universidad de Sevilla, Sevilla: 1998.
- FERRETTI, M. *Scientific investigations of works of art*. ICCROM, Roma:1993. 81p.
- FORD, B.; MACLEOD, I. y HAYDOCK, P. *Rock art pigments from Kimberley region of Western Australia: identification of the minerals and conversion mechanisms*. *Studies in Conservation*. London: 1994. p.57-69
- FORREST, M. J. *Chemical analysis of rubber samples that had been naturally aged for 40 years*. Elsevier, *Polymer Testing* 20. 2001. p.151-158
- FORTEA PÉREZ, J. *La situación actual: Protección y conservación. La evolución de las actitudes*. In. La Protección y Conservación del arte Rupestre Paleolítico. Fundación Archivo de Indianos. Colombres: 1991. 191p.
- FUNARI, P. P. *Arqueologia*. Editora Contexto, São Paulo: 2003. 125p.
- GARCIA, A. y CAVACO, I. *Métodos instrumentais de análises*. Universidade do Algarve, 2007. 29p.
- GARRIDO, C. *Aplicación de la metodología científica al estudio de la pintura*. In: Arte: Materiales y Conservación. Fundación Argentaria. Madrid: 1998.
- GBPE. *Levantamento espeleológico da APA Cavernas do Peruaçu: Subsídios para o plano de manejo*. Relatório Final FNMA. Grupo Bambuí de Pesquisas Espeleológicas. Belo Horizonte: 1999. 134p.
- GÉLY, B. *La Grotte Chauvet*. In: Recherches pluridisciplinaires dans la Grotte Chauvet. Journées SPF. Lyon: 2003. 208p.

- GENERA i MONEÉIS, M. *Musealización de yacimientos arqueológicos en Catalunya*. In: Actas del XXI Congreso Nacional de Arqueología, Ed. Disputació de Valencia, Valencia: 1999. p.178-187.
- GETTENS, R. J. y STOUT, G. L. *Painting Materials – A short encyclopaedia*. Dover Publications. New York: 1966. 333p.
- GILABERT, E. J. *Medida del color*. Ed. UPV. Valencia: 1992. 181p.
- GIRARD, M. *et al. L'Intervention directe sur les parois: un apport à la connaissance des tracés préhistoriques. Le cas de la Grande Grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne)*. In: L'art avant l'histoire. La conservation de l'art préhistorique. 10^{es} Journées d'études de la Section Française de l'Institut International de Conservation. Paris: 2002. p.196-208
- GÓMEZ GONZÁLEZ, M. L. *Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Ministerio de Cultura. Madrid: 1994. 189p.
- GONZALEZ-ALONSO, E. *Tratado del dorado, plateado y su policromía: Tecnología, conservación y restauración*. DCRBC. UPV. Valencia: 1997. 292p.
- GUINEAU, B.; LORBLANCHET, M.; GRATUZE, B.; DULIN, L.; ROGER, P.; AKRICH, R. y MULLER, F. *Manganese black pigments in prehistoric paintings: the case of the black frieze of Pech Merle (France)*. *Archaeometry*, 43. 2001. p.2001-225.
- GRADIN, C. *Antigüedad, significado y técnicas de preparación del arte rupestre del Río Pinturas*. *Revista Patagónica*, nº10. Buenos Aires:1983.
- GRYGAR, T.; MARKEN, F.; SCHRÖDER, U. y SCHOLZ, F. *Electrochemical analysis of solids. A review*. *Collect. Czech. Chem. Commun.* v. 67. 2002. 163p.
- GUBERN, R. *Del bisonte a la realidad virtual*. Edit. Anagrama. Barcelona: 1996.
- GUIDON, N. *Arqueologia da região do Parque Nacional Serra da Capivara - Sudeste do Piauí*. In: <http://www.comciencia.br/reportagens/arqueologia>
- GUIDON, N. *Tradiciones rupestres del área arqueológico de São Raimundo Nonato, Piauí, Brasil*. SIARB, nº3. La Paz: 1989. p.65-73
- GUILLAMET, E. *La conservation de la peinture rupestre au levant espagnol*. In: L'art avant l'histoire. La conservation de l'art préhistorique. 10^{es} Journées d'études de la Section Française de l'Institut International de Conservation. Paris: 2002. p.209-213
- GUILLEM CALATAYUD, P. M. *Aproximación al marco geográfico de la Valltorta y algunas consideraciones sobre la evolución del paisaje holoceno. La cova dels Cavalls en el Barranc de la Valltorta*. Museu de la Valltorta. Ed. Generalitat Valenciana. Valencia: 2002. 210p.
- HERNÁNDEZ LLOSAS, M. I. *Diseño de investigación para representaciones rupestres*. In: PROINDARA. FECIC, IAHH. Buenos Aires: 1985.13p.
- HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ, N. *El color de las manifestaciones de los antiguos habitantes de las Islas Canarias: las cuevas pintadas de la isla de Gran Canaria*. Tesis Doctoral.1996/97. Universidad de la Rioja.
- HERRÁEZ, J. A. *Instituto de conservación y restauración de bienes culturales*. In: Cursos sobre el patrimonio histórico I. Servicio de Publicaciones - Universidad de Cantabria: 1997. p.197-207
- HORNOS MATA, F. *Reflexiones acerca del patrimonio arqueológico inmueble y su conservación*. In: Cuadernos Conservación Arqueológica. Reflexión y debate sobre teoría y práctica. Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico. Sevilla: 1992. 141p.
- HOYOS GÓMEZ, Manuel. *Procesos de alteración de soporte y pintura en diferentes cuevas con arte rupestre del norte de España: Santimamiñe, Arenaza, Altamira y Llonin*. In: La protección y conservación del arte rupestre paleolítico. Mesa redonda hispano-francesa. Fundación Archivo de Indianos. Colombres: 1991.

- HYMAN, M. y ROWE, M. *Plasma extraction and AMS 14C dating of rock paintings*. *Techne*: 1997. p.61-70.
- JÁCOME, C. P. *Ayquatiá da Yapepó. Estudo dos materiais utilizados na cerâmica pintada Tupiguarani de Minas Gerais*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte: 2006.151p.
- JEARS, F. y ZEMANSKY, M. W. *Física general*. Traducción A. Y. Almarza. Aguilar S.A. Madrid: 1970. 1056p.
- JESUS FILHO, M. F., COSTA, G.M. y SOUZA, L. A. C. *Estudo físico-químico dos materiais pigmentados e corantes pré-históricos*. In: Arquivos do Museu de História Natural, UFMG, vol. XII, Belo Horizonte: 1991. p.313-327
- JOHNSTON-FELLER, R. *Color science in the examination of museum objects*. The J. Paul Getty Trust, Los Angeles: 2001. 365p.
- JUDD, D. B. *Color in buisness. Science and industry*. John Wiley & Sons, New York: 1995. p.398-420
- JUNQUEIRA, P. A. *Problemas e causas da destruição da arte rupestre em Minas Gerais*. In: Pré-história brasileira, aspectos da arte parietal. UFMG/USP, Belo Horizonte: 1981. p.31-34
- KAROMA, J. *From the cradle of mankind*. Geographical Magazine, 1996, 68p.
- KIPNIS, R. *Foraging societies of eastern Central Brazil: an evolutionary ecological study of subsistence strategies during the terminal pleistocene and early/middle holocene*. Tesis Doctoral, University of Michigan, Ann Arbor: 2002.
- KIPNIS, R. *A colonização da América do Sul*. In: <http://www.comciencia.br/reportagens/arqueologia>
- KOULOUMPI, E.; LAWSOM, G. y PAVLIDIS, V. *The contribution of gas chromatography to the resynthesis of the post-Byzantine artist's technique*. In: *Anal Bioanal Chem*. 387. 2007. p.803-812
- KUMAR, R. y KUMAR, A. *Biodeterioration of stone in tropical environments. An overview*. Research in Conservation, GCI, Los Angeles: 1999. 86p.
- LA CONSERVACIÓN DE LOS CONJUNTOS. *Las cuevas de Ramales de la Victoria, Cantabria*. Universidad de Cantabria: 1991. p.57-69
- LADEIRA, M. L. y IMAMURA, P. M. *Ácido abiético como matéria prima em síntese orgânica*. In: XII Congresso de Iniciação Científica. Unicamp. Campinas: 2004.
- LAGE, M. C. S. M. *Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí - Brésil*. Tesis doctoral, Université de Paris I, Institut d'Art et d'archéologie, 1990, 407p.
- LAGE, M. C. S. M. *Curso de conservação de sítios de pinturas rupestres*. FUMDHAM/UFPI/FNMA, Terezina: 1995, 15p.
- LAGE, M. C. S. M. *Análises químicas de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí*. In: Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP. Ed. Florenzano, São Paulo: 1997. p.89-101.
- LAGE, M. C. S. M. *O patrimônio arqueológico no estado do Piauí: seu estado de conservação*. In: Anais do Seminário Preservação: a ética das intervenções, IEPHA/MG, Belo Horizonte: 1997, p.159-169.
- LAGE, M. C. S. M. *et al. Intervention de conservation sur un site: La toca da entrada do Pajauí. Brésil. Premiers résultats*. In: L'art avant l'histoire. La conservation de l'art préhistorique. 10^{es} Journées d'études de la Section française de l'Institut International de Conservation. Paris: 2002. p.159-163
- LAMING-EMPERAIRE, A. *Grottes et abris de la région de Lagoa Santa, Minas Gerais, Brésil*. In: Cahiers, 1. Paris: 1975, 185p.
- LAMING-EMPERAIRE, A. *Lascaux, peintures et gravures*. In: Voici, Ciência-Información, Paris: 1964.

- LAMBERT, D. *Conserving Australian rock art. A manual for site managers*. Aboriginal Studies P., Canberra: 1994. 102p.
- LASHERAS, J. (Coordinador). *Redescubrir Altamira*. Madrid 2002.
- LASHERAS, J.; DE LAS HERAS, C. y FATÁS, P. *El Nuevo Museo de Altamira*. SIARB nº16. La Paz: 2002. p.23-28
- LASTRAS PÉREZ, M. *Investigación y análisis de las masillas de relleno para la reintegración de lagunas cerámicas arqueológicas*. Tesis doctoral. UPV. Valencia: 2007. 316p.
- LEINZ, V. y AMARAL, S. E. *Geologia geral*. Companhia Editora Nacional, São Paulo: 1975. 360p.
- LEROI-GOURHAN, A. *Apparition des techniques*. IN: Histoire générale des techniques, t.1: Les origines de la civilisation technique. Paris: 1962. p.9-13.
- LEROI-GOURHAN, A. *Los primeros artistas de Europa. Introducción al arte paleolítico*. Ed. Encuentro, Madrid: 1983.
- LEROI-GOURHAN, A. *Pigments & colorants. Teinture, Peinture, Enluminure Etudes Historiques et Physico-chimiques. Del antiquité et du moyen âge*. Ed. CNRS, Paris: 1990.
- LEWIS, I. R. y EDWARDS, H. G. M. *Handbook of Raman spectroscopy from the research laboratory to the process line*. Edited Marcel Dekker. New York: 2001.
- LEWIS-WILLIAMS, J. D. *Modeling the production and consumption of rock art*. South African Archaeological Bulletin 50. 1995. p.143-154.
- LÓPEZ i MELCIÓN, J. B. *Arquer de la Valltorta. Cervera. Tresor secrets. la formació d'un Museu*. Valencia: 2001. p.19-26.
- LORBLANCHET, M.; LABEAU M. y VERNET J.L. *Première étude des pigments des grottes ornées quercinoises*. Préhistoire quercinoise, nº3, Paris:1988,p.79-94.
- LORENZI, H. *Árvores brasileiras*. Editora Plantarum, São Paulo: 2002.
- LOUBSER, J. y TABOADA, F. *Conservación en Incamachay: limpieza de graffiti*. SIARB Nº19. La Paz: 2005. p.49-57.
- LOY, T. H.; RHYS, J.; NELSON, D.E.; MEEHAN, B.; VOGEL, J.; SOUTON, J. y COSGROVE, R. *Accelerator radiocarbon dating of human blood proteins in pigments from late pleistocene art sites in Australia*. Antiquity, 64. 1990. p.110-116.
- MACARRÓN MIGUEL, A. M. *Historia de la conservación y la restauración*. Madrid: 1995. 189p.
- MacLEOD, I. *Rock art conservation and management: the past, present and future options*. Reviews in Conservation - IIC, n.1, London: 2000. p.32-45.
- MacLEOD, I. y HAYDOCK, P. *Microclimate modelling for prediction of environmental conditions within rock art shelters, in Australia*. In: 13th Triennial Meeting of ICOM-CC. Rio de Janeiro: 2002. p.571-577
- MAGAR, V. *Conservation de peintures rupestres en Basse-Californie*. In: L'art avant l'histoire. La conservation de l'art préhistorique. 10^{es} Journées d'études de la Section Française de l'Institut International de Conservation. Paris: 2002. p.52-58
- MAGAR, V. *Weathering processes at a rock art site in Baja California, Mexico*. In: 13th Triennial Meeting of ICOM-CC. Rio de Janeiro: 2002. p.578-581.
- MANGIN, A., ANDRIEUX, C., BAKALOWICZ, M., D'HULST, D. y DAFFIS, J. *Le problème de la conservation des oeuvres pariétales*. In: La Protección y Conservación del Arte Rupestre Paleolítico. Colombes: 1991. p.131-137.
- MARGIVAL, F. *Histoire des techniques de la peintures*. In: Peinture, pigments, vernis, vol.35, 1959.
- MARTEL, A. R. *El modelo isocrético como perspectiva de análisis a un sitio con arte rupestre*. 2002. In: www.rupestre.com.ar
- MARTIN, G. *A arte rupestre pré-histórica*. In: [http://www.ab.arterupestre.org.br/arte rupestre.asp](http://www.ab.arterupestre.org.br/arte_rupestre.asp)

- MARTÍNEZ BAZÁN, M. L. *Colorimetría aplicada al campo de la conservación y restauración*. Apuntes del curso de doctorado 2004-05. UPV. Valencia: 2004.
- MARTÍNEZ BAZÁN, M. L. et al. *Secuencia temporal cromática, Cuevas de Valltorta, 1997-2000*. UPV. Valencia: 2000. 44p.
- MARTÍNEZ CELIS, D. y BOTIVA CONTRERAS, Á. *Manual de arte rupestre de Cundinamarca*. Instituto Colombiano de Antropología e Historia ICANH, Bogotá: 2004. 60p.
- MARTÍNEZ VALLE, R. (coordinador). *Arte rupestre en la Comunidad Valenciana*. Generalitat Valenciana, Valencia: 2006. 453p.
- MARTÍNEZ VALLE, R. y VILLAVERDE BONILLA, V. (coordinadores). *La cova dels Cavalls em el Barranc de la Valltorta*. Monografías del Instituto de Arte Rupestre. Ed. Generalitat Valenciana. Valencia: 2002. 210p.
- MATTEINI, M.; LALLI, C.; TOSINI, I.; GIUSTI, A. y SIANO, SALVATORE. *Laser and chemical clearing tests for the conservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti*. Journal of Cultural Heritage. v. 4. 2003. p.147-151.
- MAS I BÁRBERA, X. *Estudio y caracterización de morteros compuestos para su aplicación en intervenciones de sellados, reposiciones y réplicas, de elementos pétreos escultóricos ornamentales*. Tesis Doctoral. UPV, 2006: 366p.
- MASSCHELEIN-KLEINER, L. *Ancient binding media, varnishes and adhesives*. ICCROM, Roma: 1985, 115p.
- McCRONE, W. C. *The microscopical identification of artist's pigments*. Journal of the International Institute for Conservation, Canadian Group, v.7, n.1&2, Montreal: 1982, p.11-34.
- MELLO, M. J.; BRACCI, S.; CAMAITI, M.; CHIANTORE, O. y PIANCENTI, F. *Photodegradation of acrylic resins nudes in the conservation of stone*. Science Direct, Polymer Degradation and Stability 66. 1999. p.23-30
- MESA VALENCIANO, M. C. *Durabilidad de compósitos cimenticios con materiais lignocelulósicos*. Tesis doctoral. Unicamp. Campinas: 2004.
- MILLS, J. S. y WHITE, R. *The organic of museum objects*. Butherworths, Oxford: 1994. 165p.
- MOLINA EXPÓSITO, A. y MORENO ROSA, A. *La Povacha de los Portales: Una estación con arte grabado en las Sierras Subbéticas Cordobesas*. In: XXV Congreso Nacional de Arqueología, Valencia: 1999. p.204-207
- MORAES, B. M. y LAGE, M. C. S. M. *Arqueometria aplicada a conservação de arterupestre*. <http://www.patrimoniocultural.org/Plinda2002/trabalhosSimposio/beneideMoraes.html>
- MORI, F.; PONTI, R.; MESSINA, A.; FLIEGER, M.; HAVLICEK, V. y SINIBALDI, M. *Chemical characterization and AMS radiocarbon dating of the binder of a prehistoric rock pictograph at Tadrart Acacus, southern west Libya*. In: Journal of Cultural Heritage, 7. 2006. p.344-349.
- MOTTA JUNIOR, E. *La utilización del sistema colorimétrico CIEL*a*b* en la evaluación de los barnices y sistemas de barnizado empleados en la restauración de pinturas: con referencia adicional al brillo, solubilidad y apariencia*. Tesis doctoral. Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, UPV, Valencia: 2004. 169p.
- MOULIN, Raoul-Jean. *Fuentes de la pintura*. Ed. Aguilar S. A. Madrid: 1968. 207p.
- MOURE ROMANILLO, A. *Investigación y conservación*. In: La Protección y Conservación del Arte Rupestre Paleolítico – Mesa Redonda Hispano-Francesa. Fundación Archivo de Indianos. Colombres: 1991. p.176-180
- MOURE ROMANILLO, A.; GONZALEZ SAINZ, C. M. y GONZALEZ MORALES, R. *Las Cuevas de Ramales de la Victoria, Cantabria*. In: Arte rupestre paleolítico en las cuevas de Covalanas y La Haza. Universidad de Cantabria, Santander: 1991. 86p.

- MUÑIZ LÓPEZ, T. *Los abrigos con pinturas rupestres de Erqueyez (Tifariri, Sáhara Occidental). Prospección arqueológica: diseño y resultados, 2005.* Arqueología y Territorio, n^o2, In: <http://www.ugr.es/~arqueol/>
- MUÑOZ C.,G. Estado actual de las investigaciones en arte rupestre colombiano. SIARB N^o13. La Paz: 1999. p.29-45
- MUSEU DE LA VALLTORTA. Edición Generalitat Valenciana. Valencia: 2002, 25p.
- MUZQUIZ PÉREZ-SEOANE, M. F. *Análisis Artístico de las pinturas rupestres del Gran Techo de la Cueva de Altamira. Materiales y técnicas: comparación con otras muestras de arte rupestre.* Tesis Doctoral. UCM. Madrid: 1988.
- MÚZQUIZ PÉREZ-SEOANE, M. *Análisis del proceso artístico del arte rupestre.* Complutum n^o5, Madrid: 1994. p.357-368
- OBERMAIER, H. y WERNERT, P. *Las pinturas rupestres del Barranco de la Valltorta.* Comisión de Investigaciones Paleontológicas y Prehistóricas, 23. Madrid: 1919.
- OFFER, Z. *Archaeological Chemistry.* John Wiley & Sons. New York: 1980.
- ONORATINI, G. *Diversité minérale et origine des matériaux colorants utilisés des le Paléolithique supérieur en Provence.* Bull. Mus. Nat. Marselle: 1985, 114p.
- ORTÍZ, F. *Parque Arqueológico del Mediterráneo: Todas sus claves (29.04.05)* <http://www.inforincon.com>
- OSCA PONS, J. *La consolidación de pinturas murales: la obra de Palomino en Valencia.* Tesis doctoral. UPV. Valencia: 1998.
- OSCA PONS, J. *Murales bajo la lupa.* Apuntes del curso de doctorado 2004-05. UPV. Valencia: 2004.
- OSETE-CORTINA, L. y DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. *Study on the effects of chemical cleaning on pinaceae resin-based varnishes from panel and canvas paintings using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 76, 2006. p.144-153
- PALET i CASAS, A. *Tratado de pintura. Color, pigmentos y ensayo.* Ediciones Universitat de Barcelona, Barcelona: 2002. 172p.
- PEARSON, C. *Conservation of rock art.* In: International Workshop on Conservation of Rock Art Proceedings, Pearth: 1978. 112p.
- PEARSON, C. y SWARTZ, B. K. *Rock art and postery. Conserving, managing and recording rock art.* AURA, n. 4, Melbourne: 1991. 154p.
- PEPE, C., CLOTTE, J., MENU, M. y WALTER, P. *Le liant des peintures paléolithiques ariégeoises.* Compte-Rendu Académie des Sciences, Série II. Paris: 1991. p.929-934.
- PEREZ, R. C. y PAULA, F. L. *Métodos de análise mineralógica, petrográfica e físico-química aplicados ao estudos de sinalizações rupestres e artefatos líticos e cerâmicos: Algumas considerações e aplicações práticas.* In: Arquivos do Museu de História Natural, v. VIII/IX, UFMG, Belo Horizonte: 1983/1984. p.191-209.
- PERFEITO DA SILVA, J. *Arte Rupestre: conceito e marco teórico.* En Rupestreweb, <http://rupestreweb.tripod.com/conceito.html> 2004
- PIETSCH, E. *Altamira y la prehistoria de la tecnología química.* Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva", CSIC, Madrid: 1964.
- PILÓ, L. B. *Caracterização regional do carste do vale do rio Peruaçu.* O Carste, vol.9, n.2, Belo Horizonte: 1997. p.22-29.
- PLAZA MONTERO, L. *La medida y especificación del color en las pinturas rupestres como dato de control de su conservación. Control durante un año en las pinturas de Altamira,* Altamira Symposium, Ministerio de Cultura, Madrid-Asturias. Santander: 1979.

- PLEHWE-LEISEN, E., WENDLER, E., SNETHLAGE, R., KLEMM, D., DAVID, H. e SANTOS, A. B. *Investigations into water and humidity transport properties*. In: IDEAS – a German-Brazilian project, GKSS, Aachen: 1994, p.127-134.
- POMIÈS, M. P.; MENU, M. y VIGNAUD, C. *Red palaeolithic pigments: Natural hematite or heated goethite?* *Archaeometry*, 41. 1999. p.275-285.
- PRÉ-HISTÓRIA BRASILEIRA, ASPECTOS DA ARTE PARIETAL. Belo Horizonte: 1981. 38p. (Catálogo de exposição UFMG/USP).
- PROUS, A. *Missão de estudo da arte rupestre de Lagoa Santa*. In: Arquivos do Museu de História Natural, v. II, UFMG, Belo Horizonte: 1977. p.51-62.
- PROUS, A. *Las tentativas de datación de las obras de arte rupestre*. SIARB n°3. La Paz: 1989. p.19-29
- PROUS, A. (ed.) *Santana do Riacho – Tomo I*. Arquivos do Museu de História Natural da Universidade Federal de Minas Gerais, vol. 12. Belo Horizonte: 1991. 382p.
- PROUS, A. (ed.) *Santana do Riacho – Tomo II*. Arquivos do Museu de História Natural da Universidade Federal de Minas Gerais, vol. 13/14. Belo Horizonte: 1992/1993. 417p.
- PROUS, André. *Arqueologia brasileira*. Ed. UNB. Brasília: 1992. 605p.
- PROUS, A. *O carste e a arqueologia*. Anais do 3º Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, Belo Horizonte: 1992. p.330-341.
- PROUS, A. *L'Art rupestre du Brésil*. Bulletin de la Société préhistorique de l'Ariège. Tome XLIX. Paris: 1994. p.76-144.
- PROUS, A. *Síntese da arqueologia de vale do rio Peruaçu*. In: Arqueologia do vale do rio Peruaçu, Januária, MG. Relatório Final UFMG/MHNJB/FNMA. Belo Horizonte: 1997. p.105-129.
- PROUS, A. y BAETA, A. M. *Arte rupestre no vale do rio Peruaçu*. Aspectos gerais. In: O Carste, v.13, n.3, Belo Horizonte: 2001. p.152-158.
- PROUS, A.; BAETA, A. y RUBBIOLI, E. *O patrimônio arqueológico da região de Matozinhos. Conhecer para proteger*. Belo Horizonte: 2003. 132p.
- PROUS, A. *A fascinante pré-história de Minas Gerais*. Revista Minas Faz ciencia. n° 11 2002. <http://revista.fapemig.br/outrasedicoes.php>
- PYATT, F. B.; WILSON, B. y BARKER, G. W. *The chemistry of tree resins and ancient rock paintings in the Niah Caves, Sarawak (Borneo): some evidence of rain forest management by early human populations*. In: *Journal of Archaeological Science*, 32. 2005. p.897-901.
- QUIRÓS GUIDOLTÍ, F. B. y CABRERA VALDÉS, V. *Cronología del arte paleolítico*. Complutum, n°5, Madrid: 1994. p.265-276.
- RAGAUŠKIENĖ, D.; NIAURA, G.; MATULIONIS, E. y MAKUSKA, R. *Long-Term and Accelerated Ageing of an Acrylic Adhesive Used as a Support for Museum Textiles*. *Studies in Conservation*, n°51. London: 2006. p.57-68
- RAGAUŠKIENĖ, D. y MAKUSKA, R. *Consolidation and ageing features of vinylneodecanoate-containing in adhesive films used as a support for museum textiles*. In: *CHEMIJA*, vol.17, n°2-3. 2006. p.52-59
- RAMPAZZI, L.; CARIATI, F.; TANDA, G. y COLOMBINI, M. P. *Characterization of wall paintings in the case Furrighesos necropolis (Anela, Italia)*. In: *Journal of Cultural Heritage*, 3. 2002. p.237-240.
- RAMPAZZI, L.; CAMPO, L.; CARIATI, F.; TANDA, G. y COLOMBINI, M. P. *Prehistoric wall paintings: the case of the domus de Janas necropolis (Sardinia, Italia)*. In: *Archaeometry*, 49, 3. 2007. p.559-569.

- RESANO, M.; GARCÍA-RUIZ, E.; ALLOZA, R.; MARZO, M. P.; VANDENABEELE, P. y VANHAECKE, F. *Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the characterization of pigments in prehistoric rock art*. In: *Analytical Chemistry*, v. 79, nº 23. 2007. p.8947-8955.
- RESENDE, M. A. *Biodeterioração de monumentos históricos*. In: *Microbiologia Ambiental*. Ed. Embrapa. Jaguariuma: 1997. p.335-356.
- REVISTA DE PRÉ-HISTÓRIA. Instituto de Pré-História, USP, v.5, n.5, São Paulo: 1983. 200p.
- RIBEIRO, L. y ISNARDIS, A. *Os conjuntos gráficos do Alto Médio São Francisco (Vale do Peruaçu e Montalvânia) – Caracterização e seqüências sucessórias*. In: *Arquivos do Museu de História Natural, UFMG, Belo Horizonte*: v. XVII/XVIII, 1996/1997. p.243-285.
- REGERT, M.; GARNIER, N.; DECAVALLAS, O. CREN-OLIVÉ, C. y ROLANDO, C. *Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments*. In: *Measurement Science and Technology*. Institute of Physics Publishing. 2003. p.1620-1630.
- RIPOLL PERELLÓ, E. *El arte de los cazadores paleolíticos*. *Historia del Arte*. Tomo 3. Madrid: 1989. 161p.
- RIPOLL PERELLÓ, E. *Una pintura de tipo paleolítico en la Sierra del Montsià (Tarragona) y su posible relación con los orígenes del arte levantino*. *Miscelánea en Homenaje al Abate Henri Breuil II*, Barcelona: 1965. p.297-305.
- RIPOLL PERELLÓ, E. y RIPOLL LÓPEZ, S. *El arte paleolítico en la península Ibérica*. *Cuadernos de Arte Español*. N. 61. Madrid: 1992. 31p.
- ROCK ART RESEARCH. v. 7, N. 1, AURA/IFRAO. Melbourne: 1990. 82p.
- ROCCHIETTI, A. M. *Sistematización de la documentación del ambiente rupestre*. In: *Rupestre/web*, <http://rupestreweb.tripod.com/ambiente.html> 2003
- ROCCHIETTI, A. M. *El cerro Suco: Una obra de veinte siglos*. In: *Rupestre/web*, <http://rupestreweb.tripod.com/suco.html> 2001
- RODRÍGUEZ LASO, M. D. *Degradación, mediante envejecimiento acelerado del papel soporte de realizaciones artísticas actuales (óleo y acrílico)*. Universidad del País Vasco. Vizcaya: 443p.
- ROIG PICAZO, M.P. *Digital imaging for the restoration of the wall paintings in the church of Los Santos Juanes in Valencia, Spain*. In: *Kermes, Art Conservation Restoration*, nº 34. Ed. Nardini. Fiesole: 1999. p.18-28.
- ROIG PICAZO, M. P. *et al. Restauración de pintura mural aplicada a la Basílica de la Virgen de los Desamparados de Valencia. 1999/2000*. Servicio de Publicaciones UPV. Valencia: 1999. p. 205-221.
- ROIG PICAZO, M. P. *at al. Investigación sobre la metodología a aplicar en la pintura mural de la bóveda de la iglesia de los Santos Juanes de Valencia*. In: *II Reunión Internacional de Restauración*. Red de trabajo de clima tropical. CENCREM, La Habana: 1993.
- ROIG SALOM, J. L. *Estudio de la alteración de materiales pétreos en los monumentos de la ciudad de Valencia. Posibles tratamientos de conservación*. Tesis doctoral. DCRBC/UPV. Valencia:1995. 150p.
- ROMERO BOMBA, E. *Modelo de puesta en valor y uso cultural del patrimonio arqueológico en el Parque Natural "Sierra de Aracena y Picos de Aroche"(Huelva)*. In: *Actas del XXI Congreso Nacional de Arqueología*, Ed. Disputació de Valencia, Valencia: 1999. p.38-41.
- ROSENFELD, A. *Rock art conservation in Australia*. *Special Australian Heritage Publications*. Series, n. 2, Canberra: 1988. 78p.

- ROSSI-MANARESI, R. y TORRACA, G. *The treatment of stone*. Proceedings of the Meeting of the Joint Committee for the Conservation of Stone, ICOM, ICOMOS, ICC, Bologna: 1971.
- ROYO GUILLÉN, J. I. *Arte rupestre de época ibérica. Grabados con representaciones ecuestres*. Servei d'Investigacions Arqueològiques i Prehistòriques, Castelló: 2004. 176p.
- ROZO GAUTA, J. *Insinuaciones teórico-metodológicas para el estudio del arte rupestre*. In: Rupestreweb, <http://rupestreweb.tripod.com/rozo.html>. 2005.
- RUIZ DE LACANAL, M. D. *El conservador-restaurador de bienes culturales. Historia de la profesión*. Editorial Síntesis. Madrid:1999. 302p.
- RUIZ LÓPEZ, J. F. In: <http://perso.wanadoo.es/pepesaiz/art1.htm>
- RUSS, J., KALUARACHCHI, W. D., DRUMMOND, L. y EDWARDS, H. G. M. *The nature of a whewellite-rich rock crust associated with pictographs in southwestern Texas*. In: *Studies in Conservation*, n.44, London: 1999, p.91-103.
- SAINT-HILAIRE, A. *Viagem pelas províncias do Rio de Janeiro e Minas Gerais*. Traducción de Vivaldi Moreira. Ed. Itatiaia, Belo Horizonte: 1975.
- SANTANA, G. P., FABRIS, J. D., GOULART, A., SANTANA, D. P. *Magnetite and its transformation to hematite in a soil derived from steatite*. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v.25, Viçosa: 2001. p.33-42.
- SAN JUAN C. *Colorants et art mobilier. L'Art des objets au Paléolithique II. Les Voices de la Recherche*, Paris: 1990. p.223-226.
- SARRADET, M. *Lascaux*. In: *La vie mystérieuse des chefs-d'oeuvre – La science au service de l'art*. Ed. Réunion des Musées Nationaux, Paris: 1981. p.25-42.
- SASTRE BLANCO, J. C. *Una aproximación a la puesta en valor del arte esquemático y su paisaje. La Sierra de la Culebra (Zamora)*. In: *Revista Electrónica Arqueología y Territorio*. Nº 3. 2006. <http://www.ugr.es/~masterarqueologia/ArqyT/Indice3.htm>
- SCALARONE, D.; LAZZARI, M. y CHIANTORE, O. *Ageing behaviour and analytical pyrolysis characterisation of diterpenic resins used as art materials: Manila copal and sandarac*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 68-69. 2003. p.115-136.
- SCALARONE, D.; LAZZARI, M. y CHIANTORE, O. *Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 64, 2002. p.345-361
- SCHMITT, S. http://www.amol.nl/research/biomacromolecular_mass_spectrometry/molart/Pettenkofer.html 2000
- SCHMITZ, P. I. *Os primeiros povoadores do Cerrado*. In:<http://www.comciencia.br/reportagens/arqueologia>
- SCHOBINGER, J. *El arte rupestre más antiguo de América del Sur - una ojeada sintética*. SIARB nº9. La Paz: 1995. 36-40p.
- SCHOLZ F. y MEYER, B. *Electroanalytical chemistry. A series of advances*. Eds. A.J. Bard, I. Rubinstein, Marcel Dekker. New York: 1998. Vol. 20. pp. 1-87.
- SEGLIE, D. *Arte rupestre y escuela: La conservación preventiva*. <http://www.rupestre.com.ar/articulos/rup14.htm> 2005
- SEGLIE, D. *Arte Rupestre y Escuela: La Conservación Preventiva*. In: Rupestreweb, <http://rupestreweb.tripod.com/escuela.html> 2004
- SICARI, V. *Conservación de arte rupestre en Australia: filosofía, política, infraestructura y ordenación*. Jornadas sobre Parques con Arte Rupestre, Diputación General de Aragón, Zaragoza: 1990. 101-110p.
- SILVA, M. M. C. *Fatores de degradação dos sítios arqueológicos do vale do rio Peruaçu*. In: *Arqueologia do vale do rio Peruaçu, Januária, MG. Relatório Final UFMG/MHNJB/FNMA*. Belo Horizonte: 1997. p.130-136.

- SMITH, D. C.; BOUCHARD, M. y LORCHANCHET, M. *An initial Raman Microscopic investigation of prehistoric rock art in caves of the Quercy District, S. W. France*. In: Journal of Raman Spectroscopy, 30. 1999. p.347-354.
- SOLER DÍAZ, J. A. Y PÉREZ JIMÉNEZ, R. *Puesta en valor del Santuario de Plá de Petracos (Castell de Castells, Alicante)*. In: Actas del XXI Congreso Nacional de Arqueología, Ed. Disputació de Valencia, Valencia: 1999. p.223-229
- SOLEILVAHOUP, F. X. *Art rupestre et aménagement du territoire: contradictions entre mise en valeur et conservation*. In: 10th Triennial Meeting ICOM CC Preprints, v. II, 1993. p.853-856.
- SOLEILVAHOUP, F. *Un arte en peligro*. O Correo da UNESCO, 1998. 29-31p.
- SORIA LERMA, P., LÓPEZ PAYER, M. G. y ZORRILLA LUMBRERAS, D. *Arte rupestre en la alta Andalucía. Resultados de varias campañas de investigación en el subbético giennense*. Boletín del Instituto de Estudios Giennenses, nº184, Sevilla: 2003, p.365-411
- SORIA LERMA, P.; LÓPEZ PAYER, M. G. y ZORRILLA LUMBRERAS, D. *Arte rupestre en Sierra Mágina. Nuevas Investigaciones*. Revista de Estudios sobre Sierra Mágina. SUMUNTÁN, nº 17. 2002. p.11-68.
- SOUZA, L. A. C. *A degradação de materiais constitutivos de obras de arte: materiais pétreos e sua proteção por pinturas acrílicas e a silicato*. Disertación de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas, UFMG, Belo Horizonte: 1991, 93p.
- SOUZA, L. A. C. *Evolução da tecnologia de policromia nas esculturas em Minas Gerais nos séculos XVIII: O interior inacabado da Igreja de Nossa Senhora da Conceição de Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar*. Tesis Doctoral. ICES/UFMG, Belo Horizonte: 1996, 294p.
- SOUZA, L. A. C. y AVILA C. *Chinese motifs in the baroque art of Minas Gerais, Brazil Historical and technical aspects*. In: Painted wood: History and Conservation. Historical Materials and Techniques. Getty Conservation Institute, Los Angeles: 1998. p.206-216.
- SPADES, S. y RUSS, J. *GC-MS analysis of lipids in prehistoric rock paintings and associated oxalate coatings from the Lower Pecos region, Texas*. In: Archaeometry, 47. 2005. p.115-126.
- SPIX, J. B. von, MARTIUS, K. F. P. von. *Viagem pelo Brasil: 1817-1820*. Editora Itatiaia, USP, São Paulo: 1981.
- STANLEY PRICE, N. *A ética da intervenção para a conservação do patrimônio arqueológico e natural*. In: Anais do Seminário Preservação: a ética das intervenções. IEPHA/MG, Belo Horizonte: 1997, p.139-157.
- STANLEY PRICE, N. S. *The Great Murals: Conserving the rock art of Baja California*. Getty Conservation Institute Newsletter 11.2. Los Angeles: 1996.
- STANLEY PRICE, N. *Conservación y administración de sitios de arte rupestre en la Sierra de San Francisco, Baja California, México*. SIARB Nº 10. La Paz: 1996. p.30-34
- STEINBRING, J. *Arte rupestre temprano en Norte América*. SIARB nº 9. La Paz: 1995. p.29-35
- STRECKER, M. y TABOADA, F. *Administración y conservación de sitios de arte rupestre*. Contribuciones al estudio del arte rupestre sudamericano, SIARB, nº4. La Paz: 1995. 161p.
- STRECKER, M. y TABOADA, F. *Políticas y acciones de preservación del arte rupestre en Bolivia*. SIARB, La Paz: 2002.
- TEUTÓNICO, J. M. *Conservation and management of archaeological sites*. Glasgow:1995. 71p.
- TORRACA, G. *Solubilidad y disolventes en los problemas de conservación*. ICCROM, Roma: 1981. 59p.

- TORRES SORIA, P. *Avance del control del crecimiento y la proliferación de algas, musgos, hepáticas, hongos, líquenes y plantas vasculares degradadoras del material de Palenque*. In: 2º Encuentro Nacional de Restauradores del Patrimonio Cultural, INAH, México: 1983. p.17-22
- TRONCHONI ALBERT, M. D. *Diagnosis, tratamiento y restauración de la piedra caliza en los edificios históricos-artísticos de estilo gótico en la ciudad de Valencia*. Tesis Doctoral. Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, UPV, Valencia: 2003. 169p.
- UN ESTUDIO DE ARTE PALEOLÍTICO. Monografía del Centro de Investigación y Museo de Altamira, nº15, Dirección General de Bellas Artes y Archivos, Ministerio de Cultura, Madrid: 1986.
- VAN DEN BERG, J. D. J.; VAN DEN BERG, K. J. y BOON, J. J. *Identification of non-cross-linked compounds in methanolic extracts of cured and aged linseed oil-based Saint films using gas chromatography-mass spectrometry*. In: Journal of Chromatography A. 950. Ed. Elsevier. 2002. p.195-211
- VAN DER WERF, I. D.; VAN DEN BERG, K. J.; SCHMITT, S. BOON, J. J. *Molecular characterization of Copaiba Balsam as used in painting techniques and restoration procedures*. Studies in Conservation, Vol. 45, Nº 1, London: 2000. p.1-18.
- VALENTÍN, N. 1992, *Contaminación biológica en materiales arqueológicos y su erradicación por medio de tratamientos no tóxicos*. In: Cuadernos Conservación Arqueológica. Junta de Andalucía, Sevilla: 1992. 141p.
- VALENTÍN, N.; DOMÉNECH CARBÓ, M. T. y VAILLANT CALLOL, M. *Una mirada hacia la conservación preventiva del patrimonio cultural*. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. Valencia: 2003. 324p.
- VANDIVER, P. *Paleolithic pigments and processing*. Tesis de Mestrado. Department of Material Science and Engineering, M.I.T. Michigan: 1983.
- VÁZQUEZ, C.; MAIER, M.; PARERA, S.; YACOBACCIO, H. y SOLÁ, P. *Combining TXRF, FT-IR and GC-MS information for the identification of inorganic and organic components in rock art from alero Hornillos 2 (Jujuy, Argentina)*. In: Proceedings of Euroanalysis XIV, Antwerp: 2007. 722p.
- VÁZQUEZ ÁGREGOS PASCUAL, M. L. *Caracterización químico-analítica de azul maya en la pintura mural de las tierras bajas mayas*. Tesis doctoral. Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, UPV, Valencia: 2007. 726p.
- VICENTE HERNÁNDEZ, M. A.; MOLINA BALLESTEROS, E. y RIVES ARNAU, V. (Coordinadores). *Alteración de Granitos y rocas afines*. R.B. Servicios Editoriales S.A. CSIC. Madrid: 1993.
- VILLAR GARCÍA, E.; BONET, A.; FERNÁNDEZ, P. L.; QUINDÓS, L. S. y SOTO, J. *Las medidas cromáticas como índice de deterioro de las pinturas rupestres. Trabajos realizados en las cuevas de Cantabria*. In: La Protección Y Conservación del arte rupestre paleolítico. Fundación Archivo de Indianos. Colombres: 1991. p.110-113
- VILLAR GARCÍA, E.; FERNÁNDEZ, P. L.; GUTIÉRREZ, I.; QUINDÓS L. S. y SOTO, J. *Importancia de la ventilación natural en la conservación de las pinturas prehistóricas de recintos hipogeos. Tiempos de recuperación*. In: La protección y conservación del arte rupestre paleolítico. Fundación Archivo de Indianos. Colombres: 1991. p-29-33
- VILLAR GARCIA, E. *Metodología y modelización en el estudio de la conservación del arte rupestre*. In: La Protección y Conservación del arte rupestre paleolítico. Fundación Archivo de Indianos. Colombres: 1991. p.138-140

- ZILHÃO, J. (ed.). *Arte Rupestre e Pré-história do Vale do Côa. Trabalhos de 1995-1996*. Relatório científico ao governo da República Portuguesa elaborado nos termos da resolução do Conselho de Ministros nº 4/96. Ministério da Cultura. Lisboa: 1997.
- WAINWRIGHT, I. N. M. *Examination of paintings by physical and chemical methods*. http://www.cci-icc.gc.ca/publications/cidb/viewdocument_e.aspx?Document_ID=138.
- WAINWRIGHT, I. N. M. y STONE, Thomas. *Graffiti plagues rock art sites*. In: http://www.cci-icc.gc.ca/about-cci/cci-inaction/viewdocument_e.aspx?Type_ID=7or5&Document_ID=112.
- WAINWRIGHT, I. N. M. *Conservación y registro de pinturas rupestres y petroglifos en Canadá*. In: *Administración y Conservación de Sitios de Arte Rupestre. Contribuciones al estudio del arte rupestre sudamericano, SIARB, nº 4*. La Paz: 1995, p.52-67.
- WAINWRIGHT, I. N. M. *et al. Aschero CA (2002) Rock paintings conservation and pigment analysis at Cueva de las Manos and Cerro de los Indios, Santa Cruz (Patagonia), Argentina*. In: 13th Triennial Meeting of ICOM-CC. Rio de Janeiro: 2002. p.582-589.
- WAINWRIGHT, I. N. M. *et al. Identification of pigments from rock paintings sites in Argentina*. In: *L'art avant l'histoire. La conservation de l'art préhistorique. 10^{es} Journées d'études de la Section Française de l'Institut International de Conservation*. Paris: 2002. p.15-24.
- WANG, Y.; YANG, W.; YANG, L.; WANG, X. y ZHANG, O. *Iron-containing heterogeneous catalysts for partial oxidation of methane and epoxidation of propylene*. *Catalysis Today*, Vol. 117, 2006. p.156-162.
- WARSCHEID, T. *et al. Biodeterioration studies on soapstone, quartzite and sandstone en historical monuments in Brazil and Germany. Preliminary results and evaluation for restoration practices*. In: *International Congress on Deterioration and Conservation of Stone Proceedings, vol1*. Lisbon: 1992. p.491-500.
- WATCHMAN, A. *A summary of occurrences of oxalate-rich crusts in Australia*. *Rock Art Research*, v. 7, n. 1, Melbourne: 1990, p.44-50.
- WATCHMAN, A., SALE, K. y HOGUE, K. *Conservation of Rendezvous Creek and Nursery Swamp 2 aboriginal painting sites, Namadgi National Park*. In: *Conservation and Management of Archaeological Sites*. Ed. J. M. Teutónico, v.1, nº1, Glasgow: 1995, p. 25-34.
- WHITE, J. R. y TURNBULL, A. *Review. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modeling*. *Journal of Materials Science*, v. 29. Londres: 1994, p.584-613.
- WILLIAMSOM, B. S. *Direct testing of rock painting pigments for traces of haemoglobin at Rose Cottage Cave, South Africa*. In: *Journal of Archaeological Science*, 27. 2000. p.755-762.
- WUST, I. *A arte rupestre: seus mitos e seu potencial interpretativo*. In: *Ciências Humanas em Revista*. São Paulo: 1991. p.47-74.

<http://www.sciencedirect.com/>
<http://www.irug.org/>
<http://dialnet.unirioja.es>
<http://www.cci-icc.gc.ca/>
<http://www.iccrom.org/>
<http://icom-cc.icom.museum>
<http://www.iiconservation.org/>
<http://www.getty.edu/conservation/>
<http://www.sfiic.fr/>
<http://www.artehistoria.com/genios/estilos/43.htm>

<http://www.asturnatura.com>
<http://www.carm.es/educacion/arqueomurcia/arterupestre>
<http://www.arara.org/>
<http://www.comciencia.br/reportagens/arqueologia>
<http://www.elestrecho.com/arte-sur/patrimon.htm>
<http://www.guiadecadiz.com/noticiasdetalle.asp?ID=8068>
<http://www.inforincon.com/detal.asp?IDNoticia=2827>
<http://www.inmet.gov.br>
<http://www.mre.gov.br/cdbrasil/itamaraty/web/port/divpol/nordeste/ma/babacu/index.htm>
<http://www.lukor.com/literatura/noticias/0408/12164124.html>
<http://www.perso.wanadoo.es/pepesaiz/art1.html>
<http://revista.fapemig.br/materia.php?id=175>
<http://www.rupestre.com.ar>
<http://taninos.tripod.com/goma2.htm>
http://www.ua.es/dpto/dprha/arte_rupestre
<http://www.siarb-bolivia.org/>
<http://whc.unesco.org/sites/874-loc.htm>
<http://www1.universia.net/catalogaxxi/c10051ppesii1/s12422/p12333nn1/index.html>
<http://web.culture.fr/culture/conservation/fr/grottes/Pageshtm/2-2.htm>
http://www.consumer.es/web/es/salud/investigacion_medica/2007/03/14/160771.php
<http://www.20minutos.es/Efe>
<http://sanfern.idoo.com/trementina.html>
http://es.wikipedia.org/wiki/Arte_prehist
<http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Hymenaea>
<http://www.inforincon.com/detal.asp?IDNoticia=2827>
http://actualidad.terra.es/cultura/articulo/vandalismo_amenaza_arte_rupestre_expertos_2480108.htm

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 · Ejemplos del arte rupestre en el mundo.....	31
Figura 2 · Localización de algunos sitios con arte rupestre en el mundo.....	32/33
Figura 3 · Cueva de Altamira, Cantabria, España.....	35
Figura 4 · Chimiadas, Sierra de Guara, Huesca, España.....	35
Figura 5 · Twyfelfontein, Namibia.....	35
Figura 6 · Kondoa, Tanzania.....	35
Figura 7 · Baja California, México.....	36
Figura 8 · Lapa dos Desenhos, Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.....	36
Figura 9 · Cueva de escasa profundidad. La Sarga, Alcoy, España.....	38
Figura 10 · Abrigo do Veado, Parque Estadual do Rio Preto, Minas Gerais, Brasil.....	38
Figura 11 · Sitios arqueológicos en aleros o abrigos.....	39
Figura 12 · Afloramientos rocosos.....	39
Figura 13 · Representación de escena.....	39
Figura 14 · Representación de barco y remo.....	39
Figura 15 · Figuras zoomorfas.....	40
Figura 16 · Figuras antromorfas.....	40
Figura 17 · Figuras fitomorfas.....	40
Figura 18 · Figuras geométricas.....	41
Figura 19 · Figura hecha con tinte en pasta o líquido.....	41
Figura 20 · Figuras hechas con pigmento a seco.....	41
Figura 21 · Figuras dicromáticas y tricromáticas.....	42
Figura 22 · Figuras hechas por repicado y incisión.....	43
Figura 23 · Policromos de la cueva de Altamira, España.....	43
Figura 24 · Pinturas en color verde.....	43
Figura 25 · Figuras hechas con trazos, puntos, con contornos y rellenos.....	47
Figura 26 · Pigmentos sopladados sobre la roca.....	47
Figura 27 · Fragmento de pintura con fibra.....	48
Figura 28 · Pintura hecha con los dedos.....	48
Figura 29 · Ejemplos de pintura hecha aprovechando los relieves de la roca.....	48
Figura 30 · Ejemplos de deterioraciones: descamaciones de la pintura y de la roca; y lixiviación.....	56
Figura 31 · Infiltraciones de agua y eflorescencias salinas.....	56
Figura 32 · Habitáculos y nidos de insectos sobre las pinturas.....	57
Figura 33 · Remoción de la capa de calcita sobre las pinturas.....	57
Figura 34 · Ataque de microorganismos en las pinturas rupestres.....	59
Figura 35 · Pintadas sobre las pinturas rupestres.....	59
Figura 36 · Plan de trabajo seguido en esta tesis.....	63
Figura 37 · Probeta de roca española.....	68
Figura 38 · Probeta de roca brasileña.....	68
Figura 39 · Pigmento rojo óxido de hierro.....	70
Figura 40 · Pigmento ocre amarillo.....	70
Figura 41 · Pigmento blanco caolín.....	71
Figura 42 · Pigmento negro manganeso.....	71
Figura 43 · Pigmento negro, carbón vegetal, a simple vista y a la lupa con 80 aumentos.....	73
Figura 44 · Árbol y resina de jatobá.....	77
Figura 45 · Árbol y el bálsamo de copaiba.....	78
Figura 46 · Árbol, fruta y aceite de pequi.....	80
Figura 47 · Árbol, frutas, semillas y aceite de babaçu.....	81
Figura 48 · Árbol, recolección y la resina de pino.....	83
Figura 49 · Árbol y lágrimas de goma arábica.....	85
Figura 50 · Manteca de cerdo y pigmento rojo.....	86

Figura 51	· Huevo y pigmento negro de manganeso.....	86
Figura 52	· Sangre y pigmento blanco caolín.....	88
Figura 53	· Orina y pigmento negro carbón.....	88
Figura 54	· Soporte en escayola para las mediciones de color.....	96
Figura 55	· Probetas en la cámara de envejecimiento acelerado por irradiación de luz UV.....	104
Figura 56	· Probetas en la cámara de envejecimiento acelerado térmico y por humedad.....	104
Figura 57	· Probetas en la cámara de envejecimiento acelerado por atmósfera saturada con dióxido de azufre - SO ₂	104
Figura 58	· Esquema de las probetas.....	110
Figura 59	· Preparación de las probetas.....	111
Figura 60	· Probeta hecha con roca brasileña.....	111
Figura 61	· Localización del Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.....	115
Figura 62	· Localización y vista del Abrigo do Janelão.....	118
Figura 63	· Vista parcial de la pared pintada del Abrigo do Janelão.....	120
Figura 64	· Detalles de pinturas del Abrigo do Janelão.....	120
Figura 65	· Espectros de absorción de IR de algunas muestras de pinturas del Abrigo do Janelão.....	122
Figura 66	· Estratigrafías de pinturas rupestres donde se puede observar la capa microcristalina de tonalidad blanca sobre la capa de pigmento.....	123
Figura 67	· Pátina sobre la pared rocosa y eflorescencias salinas sobre las pinturas.....	125
Figura 68	· Líquenes sobre pintura y al microscopio con 65 aumentos.....	125
Figura 69	· Esquema del Abrigo do Janelão con la distribución de las principales alteraciones encontradas y los resultados de las medidas ambientales.....	127
Figura 70	· Probetas realizadas con resina de jatobá en vidrio porta objeto sin envejecer (RvJ) y envejecida por UV (vJUV).....	135
Figura 71	· Probetas realizadas con resina de jatobá, antes (RJ) y después del envejecimiento por luz UV (JUV).....	135
Figura 72	· Probetas realizadas con resina de jatobá pura sobre vidrio porta objeto sin envejecer (RvJ) y tras envejecimiento por TH (vJTH).....	137
Figura 73	· Probetas realizadas con resina de jatobá, antes (RJ) y después del envejecimiento TH (JTH).....	137
Figura 74	· Probetas realizadas con resina de jatobá en vidrio porta objeto sin envejecer (RvJ) y envejecida por SO ₂ (vJSO).....	139
Figura 75	· Probetas realizadas con resina de jatobá, antes (RJ) y después de envejecidas por SO ₂ (JSO).....	139
Figura 76	· Espectros de absorción IR de la resina de jatobá pura y mezclada con pigmento negro de carbón aplicada sobre roca Bateig antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	142
Figura 77	· Estructura de los <i>enantio</i> -labdanoides libres identificados en la resina de jatobá y algunos productos secundarios de pirólisis formados por el THM-GC-MS.....	144
Figura 78	· Pirograma de la resina de jatobá pura, sin envejecer.....	144
Figura 79	· Cromatograma de los ésteres metílicos derivatizantes correspondientes a la muestra de la resina de jatobá utilizando el modo MCF en GC/MS.....	146
Figura 80	· Estructura y formación de fragmentación iónica i-iii de las moléculas <i>enantio</i> -labdanoides.....	150
Figura 81	· Estructura y formación de la fragmentación iónica iv de las moléculas <i>enantio</i> -labdanoides.....	150
Figura 82	· Histograma correspondiente a los valores normalizados de las áreas de picos de los labdanoides libres que componen la película seca y envejecida por luz UV de las probetas de resina de jatobá.....	153

Figura 83	· Histograma correspondiente a los valores normalizados de los áreas de los picos por derivativos TMS del ácido eperuico sus isómeros $\Delta 7$ y $\Delta 8$ componentes de la resina sólida, la película seca y envejecida por luz UV.....	154
Figura 84	· Pirograma de los derivatizantes del éster de metilo correspondiente a muestra de película seca de resina de jatobá mezclada con pigmento rojo óxido de hierro por el modo THM-GC-MS.....	156
Figura 85	· Espectro de masas del compuesto 29.....	156
Figura 86	· Voltamperogramas de onda cuadrada correspondientes a resina de jatobá mezclada con óxido de hierro a) antes y b) después del envejecimiento....	158
Figura 87	· Probetas realizadas con bálsamo de copaiba en vidrio porta objeto sin envejecer (RvC) y envejecida por UV (vCUV).....	161
Figura 88	· Probetas realizadas con bálsamo de copaiba, antes (RC), y después de envejecidas por luz UV (CUV).	161
Figura 89	· Probetas realizadas con bálsamo de copaiba en vidrio porta objeto sin envejecer (RvC) y envejecida por TH (vCTH).....	163
Figura 90	· Probetas realizadas con bálsamo de copaiba, antes (RC) y después de envejecidas por TH (CTH).....	163
Figura 91	· Probetas realizadas con bálsamo de copaiba en vidrio porta objeto sin envejecer (RvC) y envejecida con SO ₂ (vCSO).....	165
Figura 92	· Probetas realizadas con bálsamo de copaiba, antes (RC) y después de envejecidas con SO ₂ (CSO).....	165
Figura 93	· Espectros de absorción IR del bálsamo de copaiba puro y mezclado con pigmento negro de carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	167
Figura 94	· Pirograma de la muestra del bálsamo de copaiba, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr C UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.....	169
Figura 95	· Probetas realizadas con aceite de pequi, antes (RP) y después de envejecidas por UV (PUV).....	172
Figura 96	· Probetas realizadas con aceite de pequi, antes (RP) y después de envejecidas por TH (PTH).....	173
Figura 97	· Probetas realizadas con aceite de pequi, antes (RP) y después de envejecidas por SO ₂ (PSO).....	175
Figura 98	· Espectros absorción IR del aceite de pequi puro y mezclado con pigmento negro de carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	177
Figura 99	· Pirograma del aceite de pequi puro, sin envejecer.....	179
Figura 100	· Pirograma de la muestra de Aceite de Pequi, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr P UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.....	181
Figura 101	· Probetas realizadas con aceite de babaçu, antes (RBa) y después de envejecidas por UV (BaUV).....	183
Figura 102	· Probetas realizadas con aceite de babaçu, antes (RBa) y después de envejecidas por TH (BaTH).....	185
Figura 103	· Probetas realizadas con aceite de babaçu, antes (RBa) y después de envejecidas por SO ₂ (BaSO).....	187
Figura 104	· Espectros de absorción IR del aceite de babaçu puro y mezclado con pigmento negro de carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	189
Figura 105	· Pirograma del aceite de babaçu puro, sin envejecer.....	191
Figura 106	· Pirograma de la muestra de aceite de babaçu mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr Ba UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.....	193
Figura 107	· Probetas realizadas con resina de pino en vidrio porta objeto sin envejecer (RvPi) y envejecida por UV (vPiUV).....	195

Figura 108	· Probetas realizadas con resina de pino, antes (RPi) y después de envejecidas por UV (PiUV).....	195
Figura 109	· Probetas realizadas con resina de pino en vidrio porta objeto sin envejecer (RvPi) y envejecida por TH (vPiTH).....	197
Figura 110	· Probetas realizadas con resina de pino, antes (RPi) y después de envejecidas por TH (PiTH).....	197
Figura 111	· Probetas realizadas con resina de pino en vidrio porta objeto sin envejecer (RvPi) y envejecida por SO ₂ (vPiSO).....	199
Figura 112	· Probetas realizadas con resina de pino, antes (RPi) y después de envejecidas por SO ₂ (PiSO).....	199
Figura 113	· Espectros de absorción IR de la resina de pino pura y mezclada con pigmento negro de carbón aplicada sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	202
Figura 114	· Pirograma de la muestra de la resina de pino mezclada con pigmento negro de manganeso (Rr Pi UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.....	204
Figura 115	· Probetas realizadas con goma arábica en vidrio porta objeto sin envejecer (RvG) y envejecida por UV (vGUV).....	207
Figura 116	· Probetas realizadas con goma arábica, antes (RG) y después de envejecidas por UV (GUV).....	207
Figura 117	· Probetas realizadas con goma arábica en vidrio porta objeto sin envejecer (RvG) y envejecida por TH (vGTH).....	209
Figura 118	· Probetas realizadas con goma arábica, antes (RG) y después de envejecidas por TH (GTH).....	209
Figura 119	· Probetas realizadas con goma arábica, antes (RG) y después de envejecidas por SO ₂ (GSO).....	211
Figura 120	· Espectros de absorción IR de la goma arábica pura y mezclada con pigmento negro de carbón aplicada sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	214
Figura 121	· Probetas producidas con manteca de cerdo, antes (RM) y después de envejecidas por UV (MUV).....	221
Figura 122	· Detalle de la probeta M4 después de 756 horas en la cámara de UV....	221
Figura 123	· Probetas realizadas con manteca de cerdo, antes (RM) y después de envejecidas por TH (MTH).....	223
Figura 124	· Probetas realizadas con manteca de cerdo, antes (RM) y después de envejecidas por SO ₂ (MSO).....	225
Figura 125	· Detalle de la probeta M4 después de 168 horas en la cámara de SO ₂	225
Figura 126	· Espectros de absorción IR de la manteca de cerdo pura y mezclada con pigmento negro de carbón aplicada sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	227
Figura 127	· Pirograma de la muestra de manteca de cerdo, mezclada con pigmento negro de manganeso (Rr M UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.....	229
Figura 128	· Probetas realizadas con huevo en vidrio porta objeto sin envejecer (RvH) y envejecida por luz UV (vHUV).....	232
Figura 129	· Probetas realizadas con huevo, antes (RH) y después de envejecidas por UV luz (HUV).....	232
Figura 130	· Detalles de las probetas H4, H2 y H1, vistas a la lupa binocular, después de envejecidas en la cámara de luz UV.....	232
Figura 131	· Probetas realizadas con huevo en vidrio porta objeto sin envejecer (RvH) y envejecida por TH (vHTH).....	234
Figura 132	· Probetas realizadas con huevo, antes (RH) y después de envejecidas por TH (HTH).....	234
Figura 133	· Probetas realizadas con huevo en vidrio porta objeto sin envejecer (RvH) y envejecida por SO ₂ (vHSO).....	236
Figura 134	· Probetas realizadas con huevo, antes (RH) y después de envejecidas por SO ₂ (HSO).....	236

Figura 135	· Espectros de absorción IR del huevo puro y mezclado con pigmento negro de carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	239
Figura 136	· Pirograma de la muestra de huevo, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr H UV 4), envejecida por irradiación de luz UV.....	240
Figura 137	· Probetas realizadas con sangre en vidrio porta objeto sin envejecer (RvSa) y envejecida por luz UV (vSaUV).....	243
Figura 138	· Probetas realizadas con productos puros sobre probeta de roca Bateig, antes y después de envejecidas por luz UV.....	243
Figura 139	· Probetas realizadas con sangre, antes (RSa) y después de envejecidas por UV (SaUV).....	243
Figura 140	· Probetas realizadas con sangre en vidrio porta objeto sin envejecer (RvSa) y envejecida por TH (vSaTH).....	245
Figura 141	· Probetas realizadas con productos puros sobre probetas de roca Bateig, antes y después de envejecidas por TH.....	245
Figura 142	· Probetas realizadas con sangre, antes (RSa) y después de envejecidas por TH (SaTH).....	245
Figura 143	· Probetas realizadas con sangre en vidrio porta objeto sin envejecer (RvSa) y envejecida por SO ₂ (vSaSO).....	248
Figura 144	· Probetas realizadas con productos puros sobre probetas de roca Bateig antes y después de envejecidas por SO ₂	248
Figura 145	· Detalle de la probeta preparada con la sangre pura sobre roca, después de envejecida por SO ₂	248
Figura 146	· Probetas realizadas con sangre, antes (RSa) y después de envejecidas por SO ₂ (SaSO).....	248
Figura 147	· Espectros de absorción IR de la sangre pura y mezclada con pigmento negro carbón aplicada sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	251
Figura 148	· Probetas realizadas con orina, antes (RO) y después de envejecidas por UV (OUV).....	253
Figura 149	· Probetas realizadas con orina, antes (RO) y después de envejecidas por TH (OTH).....	255
Figura 150	· Probetas realizadas con orina, antes (RO) y después de envejecidas por SO ₂ (OSO).....	256
Figura 151	· Espectros de absorción IR de la orina pura y mezclada con pigmento negro carbón aplicada sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	259
Figura 152	· Probetas realizadas con agua, antes (RA) y después de envejecidas por luz UV (AUV).....	266
Figura 153	· Probetas realizadas con agua, antes (RA) y después de envejecidas por TH (ATH).....	268
Figura 154	· Probetas realizadas con agua, antes (RA) y después de envejecidas por SO ₂ (ASO).....	269
Figura 155	· Espectros de absorción IR del agua mezclado con pigmento negro carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	271
Figura 156	· Probetas realizadas con bastón, pigmentos aplicados a seco, antes (RB) y después de envejecidas por UV (BUV).....	273
Figura 157	· Probetas realizadas con bastón, pigmentos aplicados a seco, antes (RB) y después de envejecidas por TH (BTH).....	275
Figura 158	· Probetas realizadas con bastón, pigmentos aplicados a seco, antes (RB) y después de envejecidas por SO ₂ (BSO).....	276
Figura 159	· Espectros de absorción IR del bastón de pigmento negro carbón aplicado sobre roca Bateig, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	278

Figura 160	· Probetas realizadas con agua y pigmento rojo óxido de hierro sobre piedra brasileña, antes (RBRA) y después de envejecidas por UV (BRAUV).....	280
Figura 161	· Probetas realizadas con agua y pigmento rojo óxido de hierro sobre piedra brasileña, antes (RBRA) y después de envejecidas por TH (BRATH).....	281
Figura 162	· Probetas realizadas con agua y pigmento rojo óxido de hierro sobre piedra brasileña, antes (RBRA) y después de envejecidas por SO ₂ (BRASO).....	282
Figura 163	· Detalle de la capa de calcita en la probeta BRASO.....	282
Figura 164	· Espectros de absorción IR del pigmento rojo puro y mezclado con agua aplicado sobre piedra brasileña, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	284
Figura 165	· Probetas realizadas con bastón en piedra brasileña, antes (RBRB) y después de envejecidas por UV (BRBUV).....	286
Figura 166	· Probetas realizadas con bastón, pigmento rojo óxido de hierro, aplicado a seco sobre piedra brasileña, antes (RBRB) y después de envejecidas por TH (BRBTH).....	287
Figura 167	· Probetas realizadas con bastón, pigmento rojo óxido de hierro, aplicado a seco sobre piedra brasileña, antes (RBRB) y después de envejecidas por SO ₂ (BRBSO).....	289
Figura 168	· Capa de calcita sobre la probeta BRBSO.....	289
Figura 169	· Espectros de absorción IR del bastón de pigmento rojo aplicado sobre piedra brasileña, antes y después de envejecimientos acelerados por UV, TH y SO ₂	290
Figura 170	· Espectros de absorción IR de una muestra real, negro carbón, y probetas preparadas con pigmento negro carbón y aglutinantes de origen vegetal, agua y aplicado a seco, después de envejecidas por luz UV.....	296
Figura 171	· Espectros de absorción IR de una muestra real, negro carbón, y probetas preparadas con pigmento negro carbón y aglutinantes de origen animal, agua y aplicado a seco, después de envejecidas por luz UV.....	297
Figura 172	· Pirograma de la muestra 1116 T (pintura amarilla) del Abrigo do Janelão, Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.....	299
Figura 173	· Pirograma de la muestra 1131T (pintura negra) del Abrigo do Janelão, Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.....	300
Figura 174	· Pirograma de la muestra 1222 T (pintura negra) del Abrigo Píolho de Urubu, Parque Nacional Cavernas do Peruaçu, Minas Gerais, Brasil.....	301
Figura 175	· Resultado del cálculo entre el área de los picos correspondientes a los ácidos pentadecanoico (C15) y palmítico (C16), los ácidos oléico (C18:1) y esteárico (C18) y los ácidos palmítico (C16) y esteárico (C18) encontrados en las muestras reales y en las recreaciones preparadas con la manteca de cerdo y el huevo.....	303
Figura 176	· Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B antes y después de la aplicación del consolidante Paraloid B72.....	306
Figura 177	· Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B consolidadas con Paraloid B72 y sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado.....	308
Figura 178	· Probetas preparadas con agua y pigmento rojo (BR A) y bastón de pigmento (BR B) aplicado a seco sobre roca brasileña, antes y después de consolidadas con Paraloid B72 y sometidas a ensayos de envejecimiento.....	309
Figura 179	· Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B antes y después de la aplicación del consolidante Primal AC33.....	311
Figura 180	· Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B consolidadas con Primal AC33 y sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado.....	313

Figura 181	· Probetas preparadas con agua y pigmento rojo (BR A) y bastón de pigmento (BR B) aplicado a seco sobre roca brasileña, antes y después de consolidadas con Primal AC33 y sometidas a ensayos de envejecimiento	313
Figura 182	· Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B antes y después de la aplicación del consolidante Estel 1000.....	315
Figura 183	· Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B consolidadas con Estel 1000 y sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado.....	316
Figura 184	· Probetas preparadas con agua y pigmento rojo (BR A) y bastón de pigmento (BR B) aplicado a seco sobre roca brasileña, antes y después de consolidadas con Estel 1000 y sometidas a ensayos de envejecimiento	317
Figura 185	· Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B antes y después de la aplicación del consolidante Agua de Cal.....	319
Figura 186	· Espectros de reflectancia de las probetas BR A y BR B consolidadas con Agua de Cal y sometidas a los ensayos de envejecimiento acelerado.....	321
Figura 187	· Probetas preparadas con agua y pigmento rojo (BR A) y bastón de pigmento (BR B) aplicado a seco sobre roca brasileña, antes y después de consolidadas con Agua de Cal y sometidas a ensayos de envejecimiento	321

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 · Sitios arqueológicos con arte rupestre en la Lista del Patrimonio Mundial de la UNESCO.....	30
Tabla 2 · Principales alteraciones de los paneles de arte rupestre.....	55
Tabla 3 · Siglas utilizadas en la marcación de las probetas.....	112
Tabla 4 · Pigmentos identificados.....	121
Tabla 5 · Principales bandas de absorción de IR de las muestras reales extraídas de pinturas rupestres del Abrigo do Janelão.....	121
Tabla 6 · Materiales asociados con las degradaciones.....	124
Tabla 7 · Microorganismos identificados.....	126
Tabla 8 · Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con resina de jatobá y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	136
Tabla 9 · Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con resina de jatobá y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	138
Tabla 10 · Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con resina de jatobá y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO ₂	140
Tabla 11 · Relación de los compuestos identificados de la resina de jatobá pura, sin envejecer, y sus tiempos de retención en el pirograma.....	145
Tabla 12 · Relación de los ésteres metílicos derivatizados y masa molecular correspondiente a muestra de la resina de jatobá analizada por THM/GC/MS <i>on-line</i> trimetilsililación Py/GC/MS y <i>off-line</i> mutilación GC/MS.....	148/149
Tabla 13 · Fragmentos iónicos característicos y valores m/z de los ésteres metílicos derivatizados de los ácidos <i>enantio</i> -labdanos.....	149
Tabla 14 · Fragmentación iónica característica y valores m/z de productos de pirólisis secundaria de los ácidos <i>enantio</i> -labdanoide formados con THM-GC-MS.....	151
Tabla 15 · Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con el bálsamo de copaiba y pigmentos, aplicado roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	161
Tabla 16 · Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con el bálsamo de copaiba y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	163
Tabla 17 · Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con el bálsamo de copaiba y pigmentos, aplicado roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO ₂	165
Tabla 18 · Relación de los compuestos identificados de la muestra del bálsamo de copaiba, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr C UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y sus tiempos de retención en el pirograma.....	169
Tabla 19 · Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con aceite de pequi y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	172
Tabla 20 · Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con aceite de pequi y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	174
Tabla 21 · Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con aceite de pequi y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO ₂	176

Tabla 22·	Relación de los compuestos identificados del aceite de pequi puro, sin envejecer, y sus tiempos de retención en el pirograma.....	180
Tabla 23·	Relación de los compuestos identificados de la muestra aceite de pequi, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr P UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y sus tiempos de retención en el pirograma.....	181
Tabla 24·	Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con aceite de babaçu y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	184
Tabla 25·	Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con aceite de babaçu y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	186
Tabla 26·	Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con aceite de babaçu y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO ₂	187
Tabla 27·	Relación de los compuestos identificados del aceite de babaçu puro, sin envejecer, y sus tiempos de retención en el pirograma.....	191
Tabla 28·	Relación de los compuestos identificados de la muestra de aceite de babaçu, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr Ba UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y sus tiempos de retención en el pirograma.....	193
Tabla 29·	Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con resina de pino y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	196
Tabla 30·	Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con resina de pino y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	198
Tabla 31·	Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con resina de pino y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO ₂	200
Tabla 32·	Relación de los compuestos identificados de la muestra de la resina de pino mezclada con pigmento negro de manganeso (Rr Pi UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y sus tiempos de retención en el pirograma.....	204
Tabla 33·	Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con goma arábica y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	208
Tabla 34·	Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con resina de goma arábica y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	210
Tabla 35·	Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas con goma arábica y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO ₂	212
Tabla 36·	Resumen de los cambios observados en las probetas del Grupo 1, antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado.....	215
Tabla 37·	Principales bandas de absorción de IR de las probetas preparadas con los aglutinantes vegetales y pigmento negro de carbón vegetal, tras los ensayos de envejecimiento acelerado.....	218
Tabla 38·	Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con manteca de cerdo y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	222
Tabla 39·	Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con manteca de cerdo y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	223

Tabla 40	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con manteca de cerdo y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO ₂	225
Tabla 41	· Relación de los compuestos identificados de la muestra de manteca de cerdo, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr M UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y sus tiempos de retención en el pirograma.....	229
Tabla 42	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con huevo y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	233
Tabla 43	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con huevo y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	235
Tabla 44	· Coordenadas L* a* b* e ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con huevo y pigmentos, aplicado sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO ₂	237
Tabla 45	· Relación de los compuestos identificados de la muestra de huevo, mezclado con pigmento negro de manganeso (Rr H UV 4), envejecida por irradiación de luz UV, y sus tiempos de retención en el pirograma.....	241
Tabla 46	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con sangre y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	244
Tabla 47	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con sangre y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	246
Tabla 48	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con sangre y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO ₂	249
Tabla 49	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con orina y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	254
Tabla 50	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con orina y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	255
Tabla 51	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con orina y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO ₂	257
Tabla 52	· Resumen de los cambios observados en las probetas del Grupo 2, antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado.....	261
Tabla 53	· Principales bandas de absorción de IR de las probetas preparadas con los aglutinantes animales y pigmento negro de carbón vegetal, tras los ensayos de envejecimiento acelerado.....	264
Tabla 54	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con agua y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	267
Tabla 55	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con agua y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	268
Tabla 56	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con agua y pigmentos, aplicada sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO ₂	270
Tabla 57	· Coordenadas L* a* b* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con bastón de pigmentos a seco, aplicados sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	274

Tabla 58·	Coordenadas $L^* a^* b^*$ y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con bastón de pigmentos en seco, aplicados sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	275
Tabla 59·	Coordenadas $L^* a^* b^*$ y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas preparadas con bastón de pigmentos en seco, aplicados sobre roca Bateig, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO_2	277
Tabla 60·	Coordenadas $L^* a^* b^*$ y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas realizadas con agua mezclada al pigmento rojo aplicado sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	281
Tabla 61·	Coordenadas $L^* a^* b^*$ y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de la probeta preparada con agua y pigmento rojo aplicado sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	282
Tabla 62·	Coordenadas $L^* a^* b^*$ y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de la probeta realizada con agua y pigmento rojo aplicado sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO_2	283
Tabla 63·	Coordenadas $L^* a^* b^*$ y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de la probeta realizada con bastón de pigmento a seco, aplicado sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por irradiación con luz UV.....	287
Tabla 64·	Coordenadas $L^* a^* b^*$ y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de la probeta realizada con bastón de pigmento rojo aplicado a seco sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por TH.....	288
Tabla 65·	Coordenadas $L^* a^* b^*$ y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de la probeta realizada con bastón de pigmento rojo aplicado a seco sobre piedra brasileña, antes y correspondientes al ensayo de envejecimiento acelerado por SO_2	289
Tabla 66·	Resumen de los cambios observados en las probetas del Grupo 3, antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado.....	292
Tabla 67·	Principales bandas de absorción de IR de las probetas preparadas con pigmento negro de carbón vegetal aplicado a seco y mezclado con agua, sobre roca baiteg, tras los ensayos de envejecimiento acelerado.....	294
Tabla 68·	Principales bandas de absorción de IR de las probetas preparadas con rojo óxido de hierro aplicados a seco y mezclados con agua, roca brasileña, tras los ensayos de envejecimiento acelerado.....	294
Tabla 69·	Relación de los compuestos identificados de la muestra 1116 T y sus tiempos de retención en el pirograma.....	299
Tabla 70·	Relación de los compuestos identificados de la muestra 1131 T y sus tiempos de retención en el pirograma.....	300
Tabla 71·	Relación de los compuestos identificados de la muestra 1222 T y sus tiempos de retención en el pirograma.....	301
Tabla 72·	Valores de las razones del área de los picos correspondientes a los ácidos pentadecanoico (C15) y palmítico (C16); los ácidos oléico (C18:1) y esteárico (C18) y los ácidos palmítico (C16) y esteárico (18) encontrados en las muestras reales y en las recreaciones preparadas con la manteca de cerdo y el huevo.....	303
Tabla 73·	Coordenadas $L^* a^* b^*$ y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) antes y después de consolidadas con Paraloid B72.....	305
Tabla 74·	Diferencias entre las medidas espectrofotométricas SCI y SCE, relativas al brillo, antes y después de la aplicación del Paraloid B72.....	307
Tabla 75·	Coordenadas $L^* a^* b^*$ y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) consolidadas con Paraloid B72 y sometidas a los envejecimientos acelerados.....	307
Tabla 76·	Coordenadas $L^* a^* b^*$ y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) antes y después de consolidadas con Primal AC33.....	310

Tabla 77	Diferencias entre las medidas espectrofotométricas SCI y SCE, relativas al brillo, antes y después de la aplicación del Primal AC33.....	311
Tabla 78	Coordenadas L^* a^* b^* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) consolidadas con Primal AC33 y sometidas a los envejecimientos acelerados.....	312
Tabla 79	Coordenadas L^* a^* b^* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) antes y después de consolidadas con Estel 1000.....	314
Tabla 80	Diferencias entre las medidas espectrofotométricas SCI y SCE, relativas al brillo, antes y después de la aplicación del Estel 1000.....	315
Tabla 81	Coordenadas L^* a^* b^* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas hechas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) consolidadas con Estel 1000 y sometidas a los envejecimientos acelerados.....	316
Tabla 82	Coordenadas L^* a^* b^* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) antes y después de consolidadas con Agua de Cal.....	318
Tabla 83	Diferencias entre las medidas espectrofotométricas SCI y SCE, relativas al brillo, antes y después de la aplicación de Agua de Cal.....	319
Tabla 84	Coordenadas L^* a^* b^* y ΔL^* , Δa^* , Δb^* y ΔE^* , de las probetas BR A (agua y pigmento rojo) y BR B (pigmentos a seco) consolidadas con Agua de Cal y sometidas a los envejecimientos acelerados.....	320
Tabla 85	Resumen de los cambios observados en las probetas tras la aplicación de los consolidantes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado.....	322