

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FÍSICO-MECÁNICO EN SEIS MASILLAS DE RELLENO Y SELLADO PARA LA REINTEGRACIÓN FORMAL EN MATERIAL FÓSIL

Dra. Begoña Carrascosa Moliner y Tatiana M^a Martínez Riera

Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València. Taller de Conservación y Restauración de Materiales Arqueológicos y Etnográficos.

Autor de contacto: Begoña Carrascosa Moliner, becarmo@crbc.upv.es

RESUMEN: *La reintegración formal en material fósil constituye actualmente un campo poco legítimo en relación a los criterios de intervención y materiales empleados según las características y requisitos de cada pieza.*

El uso generalizado de masillas de base epoxídica en lagunas de distintas tipologías sugiere la búsqueda de masillas de mayor grado de reversibilidad para fósiles de pequeño y mediano tamaño.

En esta investigación se muestra un estudio del comportamiento físico-mecánico de seis estucos de distinta composición en relación a su trabajabilidad, envejecimiento y afinidad a los materiales paleontológicos. Se ha efectuado la caracterización físico-mecánica por trabajabilidad en cada masilla en base a varios parámetros, realizando la cuantificación de los cambios tras los ensayos de envejecimiento artificial acelerado mediante varios métodos de análisis.

PALABRAS CLAVE: reintegración formal, masillas para fósil, restauración paleontológica, reintegración, material fósil, laguna, estuco, fósil.

1. INTRODUCCIÓN

A pesar de los criterios bien asentados en Restauración, en Restauración Paleontológica y de manera más concreta en reintegración formal en material fósil, los criterios de intervención y materiales empleados no se ajustan, en muchas ocasiones, a los principios de Restauración.

La restauración de material fósil es un campo poco investigado y referenciado bibliográficamente en la actualidad en España; sí es cierto, que la recolección, clasificación y estudio de fósiles y la preparación de éstos para otros ámbitos científicos tienen ya cierto arraigo en la historia, aunque siempre abordados desde otras disciplinas (Baeza Chico, Menéndez y Rodrigo, 2009).

Como consecuencia de las excavaciones paleontológicas, se han practicado intervenciones más o menos ortodoxas sobre esta materia. Han sido muchas las reintegraciones formales llevadas a cabo con masillas de relleno tradicionales o sintéticas, realizadas en la mayoría de ocasiones, por paleontólogos, arqueólogos, preparadores de fósiles, trabajadores de museos, propietarios o antiguos restauradores (THORNTON, 1998) que han desafiado, de forma consciente o inconsciente, los criterios y metodología de la Restauración.

La heterogeneidad de materiales que han sido empleados como masillas de relleno en la reintegración formal en material fósil, plantea algunas cuestiones sobre la aplicación de métodos y materiales. Además, el uso generalizado de masillas epoxídicas en lagunas de distintas tipologías sugiere la búsqueda de masillas con mayor grado de reversibilidad para fósiles de pequeño y mediano tamaño. Este tipo de reintegraciones volumétricas plantean un serio problema de reversibilidad y posibles daños estructurales en las piezas restauradas, siendo muy necesario sentar unos criterios y unificar los procesos de intervención en referencia a este campo debido a la necesidad de musealización de los restos Paleontológicos y por lo tanto, a su Restauración y Conservación.

2. OBJETIVOS

A pesar del uso de resinas epoxídicas en las reconstrucciones volumétricas tanto en España, como en el ámbito internacional, no existen estudios específicos que valoren el comportamiento de estas resinas en material fósil y cuáles son las ventajas, desventajas o daños que estas pueden provocar a corto o largo plazo en los ejemplares intervenidos. Aunque se encuentran en el ámbito internacional algunos vestigios de búsqueda de masillas alternativas¹.

Por este motivo, es de vital importancia la propuesta de alternativas, ampliando el abanico de opciones para que

los profesionales de la Restauración puedan valorar cuál es la masilla más adecuada para la reintegración volumétrica, en el caso que ésta fuera necesaria.

En base a estas premisas, el principal objetivo de esta investigación es la realización de una comparativa entre distintos tipos de masillas a base de varios tipos de resinas sintéticas para la elaboración de masillas con un mayor grado de reversibilidad para fósiles de pequeño y mediano tamaño para legitimar los materiales de relleno empleados en la reintegración formal de material fósil cumpliendo con los criterios de Restauración y compatibilidad con el material.

3. METODOLOGÍA

3.1. Preparación de las muestras: selección de componentes y proporciones

Han sido seleccionadas seis masillas a base de tres familias de polímeros sintéticos diferentes: vinílicos, acrílicos y epoxídicos.

Acetato de Polivinilo / Matriz de fósil pulverizada: masilla n°1 (PV). Se trata de una masilla a base de PVA, formulada a partir de masillas que utilizan como base el acetato de polivinilo o cola blanca, utilizadas tradicionalmente para la reconstrucción volumétrica en material paleontológico (Koob, 1998).

Acetato de Polivinilo / Matriz de fósil pulverizada / Microesferas de vidrio: Masilla n°2 (PM). Esta formulación se ha realizado a partir de la masilla n° 1 añadiendo a esta preparación microesferas de vidrio para mejorar sus propiedades.

Polímero de vinilbutiral / Matriz de fósil pulverizada/ Microesferas de vidrio: Masilla n°3 (M). Esta masilla ha sido elaborada tomando como referencia la utilización de MOWITAL B60HH[®] en la consolidación de piezas paleontológicas y su uso en masillas para la reintegración volumétrica en material arqueológico.

Polímero de etil metacrilato / Matriz de fósil pulverizada / Microesferas de vidrio: Masilla n°4 (P). El PARALOID B72[®] es utilizado con frecuencia como consolidante en Restauración Paleontológica (Aberasturi Rodríguez, Ferrer Bielsa, Cobos Periañez, 2009) y como resina base para la realización de masillas con microesferas de vidrio en la restitución formal, tanto en fósiles, como en material arqueológico (Larkin y Makridou, 1999) añadiendo en este caso una proporción de matriz de fósil pulverizada. La proporción utilizada ha sido PARALOID B72[®] al 25% en acetona como recomienda Larkin y Makridou (1999), mientras que otros autores mantienen que las mejores

resultados se obtienen en concentraciones entre 25-50% (Fox, 2001).

EPO 150[®] / Matriz de fósil pulverizada: Masilla n°5 (E). Esta masilla ha sido utilizada con otras proporciones para reintegración formal en otros campos (Lastras Pérez, Martínez Bazán, y Carrascosa Moliner, 2007). Es frecuente la utilización de masillas epoxídicas comerciales. En este caso, se ha decidido elaborar una masilla partiendo exclusivamente de la resina epoxídica añadiendo una carga para evaluar su comportamiento.

ARALDIT SV427[®] Masilla n°6 (A). Se ha escogido para realizar una comparativa entre las propiedades de una masilla epoxídica de preparado comercial con una masilla epoxídica. Se ha utilizado con la formulación comercial sin introducir ninguna modificación en la masilla.

Tabla 1. Resumen de masillas y sus componentes

Nº / Ref.	Proporciones (% en masa)
Nº1/ PV	Rayt Standard [®] 95% en agua (55%) + Matriz Fósil (45%)
Nº2/ PM	Rayt Standard [®] 95% en agua (40%)+ Mic. Vidrio (30%)+ (55%) + Matriz Fósil (30%)
Nº3/ M	MOWITAL B60HH [®] 10% en Etanol (16%)+Mic. Vidrio (42%)+ Matriz Fósil (42%)
Nº4/ P	PARALOID B72 [®] 25% en acetona (20%)+Mic. Vidrio (40%)+Matriz Fósil (40%)
Nº5/E	EPO 150 [®] (25%) + Matriz Fósil (75%)
Nº6/A	ARALDIT SV427 [®] (producto comercial)

3.2 Instrumentación

3.2.1. Balanza de precisión:

Ha sido utilizada una balanza de precisión de la marca GRAM modelo BH-30024 con un peso máximo de 300g y resolución de 0,01g. Usada para la elaboración de las muestras y toma de mediciones en cada probeta antes y después de cada ensayo. Realizando así, una evaluación de la variación de masa después de ser sometidas a los procesos de envejecimiento artificial acelerado (Más Barberà, 2006).

3.2.2. Espectrometría-Colorimetría:

Método de análisis no destructivo (Martínez Bazán, 2007) a través de la obtención de coordenadas cromáticas con un Espectrofotómetro Minolta CM-2600d, eligiendo como condiciones de medidas el iluminante estándar CIE tipo D56 (luz día, temperatura

de color 6500° K) y el observador estándar 10°. Los datos han sido tomados con componente especular incluida (SCI), que minimiza la influencia de las condiciones de la superficie de medida. La fuente de luz, incluida en dicho medidor, está formada por tres lámparas de xenón pulsante, estando su esfera integradora (de 52 mm de Ø) recubierta de BaSO₄. El rango de longitud de onda del espectrofotómetro está comprendido entre 360 y 740nm, cada 10nm, siendo su rango fotométrico de 0 al 175% de reflectancia, con resolución 0,01%. Su repetibilidad presenta una desviación estándar de 0,1%, en reflectancia espectral, y, 0,04 para los valores colorimétricos de ΔE*ab (CIE 76). Se han utilizado los perceptivos CIELAB y CIELCH que simplifica la comparación de los resultados respecto al CIEYxy.

3.2.3. Microscopía óptica y análisis de imagen:

Se ha observado la superficie de las muestras antes y después de cada ensayo de envejecimiento artificial acelerado para determinar las variaciones. La toma de imágenes ha sido realizada mediante microscopio estereoscópico o lupa binocular. Es un modelo de la marca Leica, modelo MZ APO25, con sistema fotográfico adaptable e iluminación por fibra óptica con una resolución/aumentos entre 8x y 80x. Las fotografías se han tomado mediante el sistema fotográfico adaptable, procesadas a través de un ordenador con el programa informático específico de Leica Microsystems. Las fotografías han sido realizadas a 8x y 16x en cada una de las muestras.

3.3 Fundamentación teórica de los ensayos realizados.

3.3.1. Ensayos físico-mecánicos:

3.3.1.1. Caracterización físico-mecánica por trabajabilidad

El ensayo de caracterización físico-mecánica por trabajabilidad se realiza a través de la experimentación físico-mecánica de los distintos conceptos que comportan las características exigidas de una buena masilla (Lastas Pérez, 2006 y Fox, 2001). Se realiza una valoración mediante la evaluación de las propiedades de cada muestra (Loew Craft y Solz, 1998.) a través de la aplicación de medios mecánicos y físicos:

- Reversibilidad: viene determinada por la solubilidad de la resina utilizada en la composición de la masilla en un disolvente adecuado. También se valorará su eliminación mediante medios mecánicos.
- Compatibilidad: valoración de la compatibilidad con la obra y con materiales usados en restauración,

secundando los materiales escogidos por previas intervenciones y estudios científicos en las que se han utilizado este tipo de materiales en restauración paleontológica con buenos resultados.

- Resistencia estructural: estimación de la resistencia estructural de la masilla, atendiendo a sus propiedades después del secado.
- Preparación: se valora la velocidad y facilidad de la elaboración de la masilla.
- Aplicación: valoración de la forma de aplicación, y su facilidad para modelado, moldeo o inyección.
- Secado o fraguado: valoración del tiempo de fraguado, teniendo en cuenta que más de 24h se valorará como muy lento, menos de 24h bueno y menos de 1h rápido.
- Adhesión: valoración estimada del poder adhesivo de la masilla.
- Variación de volumen o agrietamiento: observación de la variación del volumen durante el tiempo de secado y la aparición de grietas en las probetas preparadas.
- Nivelación y pulido: realizar una valoración de la facilidad de trabajabilidad de las muestras mediante bisturí y medios mecánicos de pulido (microtorno con cabezal de carburundo).
- Retoque cromático: en este caso se hará una valoración de retoque cromático *a secco* después del fraguado para entonar la muestra.
- Toxicidad: está determinada por los disolventes y resinas utilizadas. Estos datos son proporcionados por el fabricante. Se intenta maximizar la inocuidad de los productos usados tanto para el medio ambiente como para el restaurador.

3.3.2. Ensayos químicos:

3.3.2.1. Envejecimiento artificial acelerado por irradiación con luz ultravioleta.

A través del ensayo de envejecimiento artificial acelerado por exposición a la irradiación UV se consigue determinar el comportamiento y reacción de las masillas ante las radiaciones solares e iluminación en museos y vitrinas. La irradiación ultravioleta actúa de forma acumulativa en el deterioro de las obras artísticas en general, y en las piezas paleontológicas en particular. Generalmente, en las salas de los museos se controla la exposición de las piezas a la irradiación UV mediante el control de la iluminación con medidores y colocación de filtros, sin embargo, en las piezas

colocadas al aire libre es mucho más complicado controlar estas condiciones.

En este caso, se hará un ensayo de envejecimiento artificial acelerado para la simulación de los parámetros expositivos en museos o salas de exposición. Las muestras han sido sometidas a una exposición de irradiación UV² de 351nm hasta completar una duración total del ensayo de 800h en una cámara QUV-BASIC DE QPANEL.

3.3.2.2. Envejecimiento artificial acelerado de humedad y temperatura

La HR y temperatura afecta a la contracción y dilatación, tanto del material paleontológico como de las masillas, así como en su variación cromática. Esto afecta directamente a las propiedades físicas y a la estabilidad química de la masilla (Howie, 1979). Además, las oscilaciones de HR y temperatura influyen directamente en la aparición de eflorescencias salinas en el material paleontológico, lo que puede provocar severos daños en las piezas (Baeza Chico y Menéndez, 2005).

A través del ensayo de envejecimiento artificial acelerado de humedad y temperatura se simulan unas condiciones climáticas extremas para poner a prueba las propiedades y comportamiento de las masillas, realizado mediante el envejecimiento artificial acelerado en cámara climática DYCOMETAL MODELO CCK-25/300 con ciclos de 24h a unas condiciones 60°C y 75% H.R (ciclo 1) y a 20°C y 20% H.R (ciclo 2) durante un mes³.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterización físico-mecánica por trabajabilidad⁴

Reversibilidad: Se han realizado pruebas de solubilidad con agua, etanol y acetona durante 30 minutos. Con etanol se produce un reblandecimiento y disolución muy bueno e inmediato en la n°4, y una disolución progresiva y buena en la n°3. Las masillas a base de PVA sufren reblandecimiento pero no es destacable, en cambio, las masillas n°5 y 6 no son solubles en etanol.

Con acetona la masilla n°4 presenta una disolución muy buena e inmediata. La muestra n°3 experimenta un reblandecimiento bueno y pierde su consistencia totalmente. Las masillas n°1 y 2 experimentan un hinchazón, que al ser trabajadas con bisturí se pueden eliminar bien. Las muestras n°5 y 6 no experimentan ningún cambio.

Los resultados con agua son negativos, únicamente se reblandece muy poco la superficie de las masillas de PVA mejorando el rebajado con bisturí.

La eliminación mediante medios mecánicos provoca un estrés físico mayor. Las masillas n°3 y 4 se eliminan bien mediante bisturí, escalpelo y micromotor aunque para minimizar la fuerza aplicada se puede usar utilizando etanol o acetona mediante aplicación con empacos para reblandecer la masilla. La masilla n°5 y 6 no son reversibles debido a la naturaleza epoxídica de la resina, aunque se puede eliminar mediante medios mecánicos (vibroincisor) pero puede provocar daños estructurales en la pieza.

Compatibilidad: el PVA se utiliza como consolidante y adhesivo en material fósil por su flexibilidad y resistencia al peso (Alcalá Martínez, 2007). La masilla n°1 se ha utilizado al 95% de su pureza puesto que se han realizado pruebas con proporciones más elevadas de la resina en dispersión acuosa, y aun siendo volúmenes de agua muy bajos, la retención de humedad es elevada, por lo tanto, quedan descartadas ya que pueden afectar al material fósil. No es recomendable para muchos especímenes el uso de masillas preparadas con resinas en dispersión o emulsión acuosa, así se reduce el aporte de humedad a la pieza, evitando las dilataciones y contracciones que el agua puede causar en los materiales o la absorción en la pieza por su lenta evaporación. La utilización de la matriz de fósil pulverizada garantiza la compatibilidad de la composición de la carga con la pieza puesto que la composición es la misma.

En la masilla n°2, la utilización de las proporciones de resina y la carga es igual a la utilizada en la masilla sin microesferas. En este caso, la introducción de microesferas de vidrio consigue reducir y controlar la aportación de humedad, siendo en el caso de la masilla sin microesferas necesario un 55% de Rayt Standard al 95% en agua desionizada frente al un 45% usado en la masilla con microesferas. Aunque se reduce la aportación de humedad, sigue siendo un nivel alto.

El polímero de vinilbutiral se utiliza como consolidante en material paleontológico por su transparencia y flexibilidad (Alcalá Martínez, 2007). En este caso el disolvente utilizado es el etanol, por lo tanto no se aporta agua al sustrato.

El PARALOID B72[®] ya ha sido sometido a numerosos ensayos para la evaluación de su estabilidad y compatibilidad con gran diversidad de materiales. También se ha usado en innumerables intervenciones en la Restauración Paleontológica (González Santiago, Belinchón García y Pérez García, 2008 y Romero Mancheño, 2007). El uso de PARALOID B72[®] diluido en acetona evita la aportación de agua y controla la

impregnación del disolvente en el ejemplar por la volatilidad de la acetona.

Aunque la composición de la resina EPO 150[®] está indicada para la realización de estucos en materiales pétreos de composición similar puede producir deformaciones en piezas fósiles de mediano tamaño al producirse una reacción térmica durante la catalización, siendo demasiado dura e irreversible.

El ARALDIT SV427[®] es una masilla preparada y apta para su comercialización en aplicaciones sobre madera. Se utiliza ampliamente en reintegraciones en material fósil, aunque no se han encontrado estudios realizados sobre la compatibilidad de sus componentes en Paleontología.

Resistencia estructural: En la masilla n^o1, se han usado volúmenes de adhesivo menores que los volúmenes de carga, puesto que de lo contrario las muestras resultan blandas y elásticas por un exceso de resina. La masilla no varía su forma al ejercer fuerza manual. En la masilla n^o2, se ha conseguido mejorar la resistencia estructural consiguiendo reducir en mayor nivel los volúmenes de PVA con la adición de microesferas de vidrio, por lo tanto, la mezcla resulta menos blanda y elástica y a su vez, más resistente a su modificación mediante la aplicación de fuerza manual.

En la masilla n^o3 se ha optado por una concentración baja de resina en una disolución de etanol, evitando, así, altas viscosidades que producen brillos en superficie y exceso de elasticidad. Posee una dureza suficiente para resistir la ruptura mediante la aplicación de una fuerza manual.

Para la masilla n^o4 las altas concentraciones de resina han sido descartadas, puesto que la plasticidad y consistencia adecuadas de la masilla se obtiene con la proporción adecuada de las cargas y no con alta viscosidad de la resina. Aunque de esta forma la plasticidad de la mezcla es adecuada, el exceso de resina queda patente, dando como resultado masillas blandas y muy elásticas. Lo mismo sucede con concentraciones de resina demasiado bajas, puesto que el poder adhesivo sería demasiado bajo y se perdería la consistencia de la masilla. En este caso se ha conseguido una proporción resistente a la deformación elástica o ruptura tras la aplicación de fuerza manual.

La masilla n^o5 posee una resistencia muy alta y excesiva, indicada para fósiles de gran tamaño que necesiten soportar grandes tensiones. El peso de la masilla puede ser contraproducente al aportar un exceso de peso en especímenes de gran tamaño. Se desaconseja para material óseo fosilizado de mediano y pequeño tamaño, ya que puede provocar tensiones y deformaciones.

El ARALDIT SV427[®] también posee muy alta resistencia estructural para la aplicación en piezas de mediano tamaño. Está indicada para piezas que necesiten un refuerzo estructural potente, en cambio su ligereza se contrapone al peso de las masillas con EPO 150[®].

Preparación: Para todas las preparaciones es suficiente un vaso medidor y/o una balanza de precisión para controlar las proporciones.

La preparación de las masillas a base de PVA es sencilla y rápida, al igual que la masilla n^o3 que se disuelve inmediatamente en etanol sin la necesidad de disolución previa. La preparación de la masilla n^o4 es rápida, aunque necesita disolución previa de la resina al menos 24h en acetona (Andrew, 2009). Una vez lista la disolución de PARALOID B72[®] la preparación es instantánea. Para la masilla n^o5 se necesita tener lista previamente la resina con el catalizador. Posteriormente se miden los componentes y se mezclan. Su aplicación es inmediata y la preparación rápida y sencilla. Para el ARALDIT SV427 se deben mezclar dos componentes en proporciones 1:1 en masa, la preparación es sencilla.

Aplicación: Las masillas a base de PVA poseen una consistencia pastosa. Su aplicación se puede realizar mediante modelado. Tiene capacidad para ser moldeada, aunque no tiene una alta capacidad de registro de detalles. En este caso, por su granulometría y consistencia, no es recomendada para la inyección. La adición de microesferas de vidrio mejora su capacidad de registro de detalle ya que reduce la granulometría de la mezcla, aunque sigue poseyendo demasiada viscosidad para ser usada mediante inyección.

Las masillas n^o3 y 4 son mezclas espesas que se pueden modelar conforme secan. Permiten un registro de detalle alto mediante el moldeado, aunque no son apropiadas para ser inyectadas mediante jeringuillas.

La masilla n^o4 al poco tiempo de su aplicación produce en superficie una película que seca con mayor rapidez y dificulta su trabajo. Se puede evitar la aparición de este efecto variando la tensión superficial de la masilla en contacto con el aire, añadiendo una pequeña cantidad de otro disolvente a la mezcla como etanol o metanol (Lastras Pérez, 2006).

La masilla n^o5 posee una consistencia pastosa. Se puede modelar y moldear con una buena capacidad de registro de detalle. No es apta para ser inyectada debido a su alta viscosidad.

La consistencia del ARALDIT SV427[®] es pastosa, es fácil de modelar y posee un nivel muy alto de registro en su moldeado. Se puede conseguir alisar la superficie

antes de su fraguado humectando la espátula en acetona o agua.

Secado o fraguado: Las masillas a base de PVA se comportan de manera muy similar, con una ligera reducción del tiempo de secado en la masilla con microesferas de vidrio, pero no es susceptible de ser destacada puesto que la variación es mínima. El secado total de la masilla es lento si se produce a oreo, llegando a superar las 24h, aunque depende de las condiciones climáticas. Si se produce un secado inducido con ayuda de una fuente de calor el secado se produce por estratificación aislando la parte interna de la masilla y dificultando y retardando su secado. En el caso de que sea utilizada para moldeado, el secado se produce de forma irregular y de manera muy lenta, sobre todo si se utilizan moldes de silicona que aíslan la masilla evitando el intercambio con la atmósfera. El secado lento hace que las aportaciones de humedad al sustrato sean considerables y no sean recomendables para su uso en material óseo fosilizado.

El secado de la masilla nº3 es bueno, aunque permite el tiempo suficiente para una buena aplicación de la masilla y ser trabajada. La velocidad de secado va en función de la volatilidad del disolvente, aunque condicionada por los factores ambientales.

La velocidad de secado de la masilla nº4 es bueno. Permite la trabajabilidad, aunque se puede regular añadiendo un disolvente menos volátil como alcohol etílico o metílico (Lastras Pérez, 2006).

El secado de la masilla nº5 es lento, ya que depende de la velocidad de catalizado de la resina (al menos 24h), al igual que el ARALDIT SV427[®]. El tiempo puede variar dependiendo de las condiciones atmosféricas.

Adhesión: Las masillas a base de PVA poseen unas propiedades adhesivas muy buenas, con gran resistencia y elasticidad (Alcalá Martínez, 2007). El MOWITAL B60HH[®] posee buenas propiedades adhesivas y buena elasticidad, al igual que el PARALOID B72[®]. En este caso al ser utilizado a una concentración del 20% dota a la masilla de buenas propiedades adhesivas para piezas de tamaño medio. En cambio, las masillas de base epoxídica poseen un poder adhesivo muy alto y resistente indicado para piezas pesadas y de gran tamaño.

Variación del volumen o agrietamiento: Las masillas a base de PVA se comportan de forma similar, la variación de volumen durante el secado es media-alta, aunque se ha conseguido moderar la aportación de agua en la preparación de la mezcla añadiendo microesferas de vidrio. A niveles de agua superiores en la preparación de la masilla aumenta la variación del volumen, aunque se reduce la aparición de grietas

durante el secado, ya que mejora la cohesión de la mezcla. De esta manera se ha conseguido un equilibrio en el porcentaje de la preparación para evitar la aparición de agrietamientos y reducir la variación del volumen. Es importante resaltar que para poder mejorar otras formulaciones se debe aumentar la proporción de microesferas de vidrio.

La variación del volumen en las masillas nº3, 4, 5 y 6 es prácticamente nula e imperceptible para el ojo humano y no se observa la aparición de grietas.

Nivelación o pulido: Las masillas a base de PVA, debido a la superficie plástica, la nivelación se puede realizar mediante el corte de pequeñas escamas con bisturí o escalpelo, aunque la superficie es irregular y es difícil conseguir una superficie lisa. El lijado o pulido, ya sea por medios manuales con papel de lija, o por medios mecánicos con micromotor, es malo, ya que la masilla posee una superficie plástica que impide su trabajabilidad.

Las masillas nº3 y 4 se pueden trabajar de forma similar. Poseen una muy buena respuesta a la trabajabilidad mediante herramientas mecánicas (bisturí, escalpelo, micromotor...). El lijado de la superficie es sencillo mediante papel de lija o mediante el pulido con fresas a través de micromotor. Se puede ablandar la superficie para facilitar el trabajo mediante la aplicación de un disolvente.

La nivelación mediante bisturí o escalpelo de la masilla nº5 es muy difícil ya que la masilla es excesivamente dura. Se puede trabajar y pulir bien con herramientas mecánicas, aunque produce estrés mecánico a la pieza. En este caso se aconseja su nivelación antes del secado. El ARALDIT SV247[®] se puede tallar bien con bisturí o escalpelo y se puede trabajar con herramientas mecánicas. Permite el lijado mediante papel abrasivo o fresas con micromotor.

Retoque cromático: Las masillas a base de PVA no permiten el retoque con acuarela o veladuras con agua por su superficie plástica. Aunque se pueden realizar retoques a través de otro tipo de pintura de base acrílica o con otros disolventes. El resto de masillas permiten retoque cromático posterior con cualquier tipo de pintura ya sea de base acuosa o cualquier otro disolvente.

Toxicidad: El PVA Rayt Standard[®] está clasificado como un producto no nocivo y no peligroso. Además el disolvente utilizado es el agua desionizada que se trata de un producto inocuo. La toxicidad de las masillas nº3 y 4 será más elevada debido al uso del etanol y acetona respectivamente. De la misma manera las masillas a base de EPO 150 y Araldit SV427 vienen determinadas

por la composición de las resinas, detallada por el fabricante.

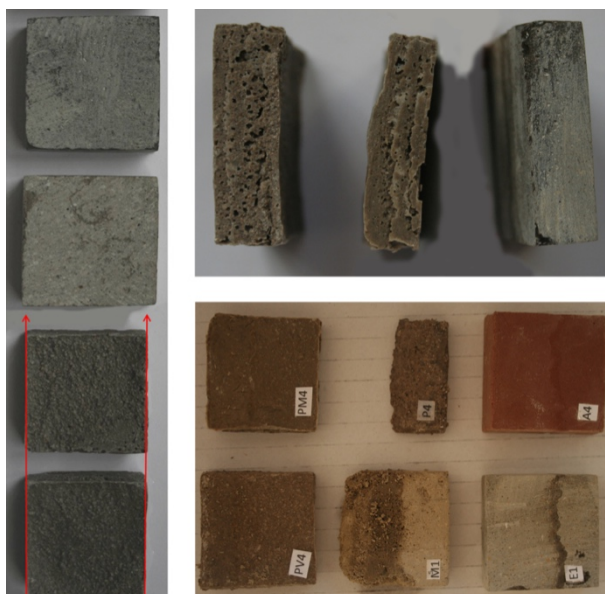


Figura 1. En la fotografía izq. se evidencia la pérdida de volumen en las masillas a base de PVA en comparación con la masilla de Paraloid B72[®]. Fotografía superior derecha. Detalle del secado por estratificación en las masillas de PVA en comparación con la masilla de Paraloid B72[®]. Fotografía inferior izquierda. Muestras después del ensayo de caracterización físico-mecánica por trabajabilidad testando la reversibilidad tras 30 minutos en etanol.

4.2. Envejecimiento artificial acelerado por irradiación con luz ultravioleta.

En todas las muestras se evidencia una pérdida de masa (media comprendida entre -0,43g y -0,10g). Es posible que se deba a la pérdida de humedad de la masilla debido a la irradiación emitida durante el ensayo, aunque no se considera un cambio significativo de variación de masa según los datos registrados. En cambio, la masilla n°5 muestra unas condiciones óptimas y se muestra muy estable con una variación nula. La pérdida de masa se puede relacionar con la pérdida de propiedades físico-químicas de la masilla a largas exposiciones de rayos UV.

Tras el ensayo de envejecimiento artificial acelerado con irradiación de luz UV, la observación de las muestras con lupa binocular y la toma de imágenes antes y después del ensayo y la comparativa de dichas imágenes, no se han observado cambios significativos en la superficie de las muestras.

Las masillas a base de PVA se comportan de forma similar, siendo mayores los índices de ΔL^* (8,20) y en $\Delta AEab^*$ (9,68) en la masilla con microesferas de vidrio. La masilla n°5 presenta los índices más estables alcanzando cambios visibles en el índice ΔL^* (2,29) y en $\Delta AEab^*$ (3,75). La masilla que se muestra más inestable es el ARALDIT SV427[®] produciendo cambios visibles en todos los parámetros.

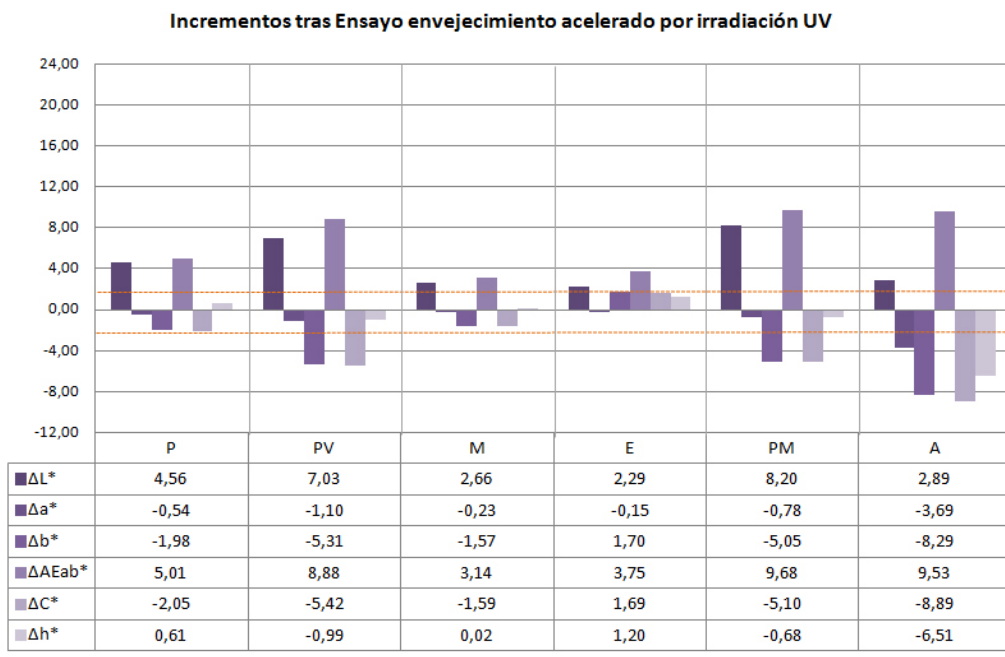


Figura 2. Gráfico de incrementos (SCI) ΔL^* , Δa^* , Δb^* , $\Delta AEab^*$, ΔC^* , Δh^* después de los ensayos de envejecimiento artificial acelerado por irradiación UV tras procesar los datos colorimétricos.

Se observan cambios visibles relevantes en el croma (C^*) en las masillas a base de PVA y ARALDIT SV427[®] con un ΔC^* de un máximo de -8,82 unidades CIELAB en el ARALDIT SV427. También se aprecian cambios visibles en la masilla n⁴, aunque de menor relevancia (-2,05). Todas ellas viran de croma débil antes del ensayo, a grisáceo. El ARALDIT SV427 muestra cambios visibles en el tono (h^*) cambiando de un tono (h^*) naranja (56,30) a naranja-rojizo (49,76).

Las muestras de PARALOID B72[®] y PVA no presentan cambios respecto al tono (h^*) manteniéndolo en naranja-amarillo antes y después de los ensayos, al igual que las muestras n³ y 5 que se mantienen estables en el tono (h^*) amarillo-anaranjado. Presentando las muestras n³ y 5 un croma (C^*) débil sin cambios visibles.

Se observan únicamente cambios en el ARALDIT SV427 en el índice L^* mostrando tras la conversión léxica de los datos de claridad un nivel medio antes del ensayo de envejecimiento artificial acelerado por irradiación UV, pasando a un nivel claro después del ensayo.

4.3. Envejecimiento artificial acelerado de humedad y temperatura

Las masillas a base de PVA se manifiestan muy estables tras el envejecimiento artificial acelerado de humedad y temperatura con índices de registro de aumento de masa de 0g y 0,07g. La masilla n⁵ no varía su masa, mientras que el ARALDIT SV427 presenta el registro más alto (0,27g) de aumento de masa debido

probablemente a la absorción de humedad durante el ensayo. La masilla n⁴ (0,10g) registra un índice de aumento aunque no es relevante. La masilla n³ (-0,03g) muestra una pérdida de masa muy baja, considerándose como una variación imperceptible.

El análisis de las imágenes tomadas en la lupa binocular no muestra cambios en la superficie de las muestras ensayadas antes y después del ensayo de envejecimiento artificial acelerado de humedad y temperatura.

Tras el análisis de los datos de las coordenadas colorimétricas obtenidas se aprecian cambios significativos. La masilla n⁵ se comporta de forma muy estable, no produciéndose ningún cambio visible. La masilla de ARALDIT SV427 es la que mayores cambios presenta con registros negativos visibles en los índices Δb^* (-5,91), ΔC^* (-5,82), y Δh^* (-6,54) y positivos en el $\Delta AEab^*$ de 6,42. Las masillas a base de PVA se comportan de forma muy similar con índices prácticamente idénticos ($\Delta AEab^*$ 6,62). La masilla n⁴ es estable, produciéndose cambios visibles únicamente en el índice $\Delta AEab^*$ con 2,33. La masilla n³ también presenta un comportamiento estable similar a la n⁴, con registros de cambios visibles en los índices de ΔL^* (2,08) y de $\Delta AEab^*$ (2,89).

Se aprecian cambios visibles en el croma (C^*) en las masillas a base de PVA y ARALDIT SV427, que viran de croma débil antes del ensayo, a grisáceo, con un ΔC^* máximo de -5,82 unidades CIELAB. Además, en la muestra de ARALDIT SV427 aparecen cambios visibles en el tono (h^*), cambiando de tono naranja (56,30), a naranja-rojizo (49,76).

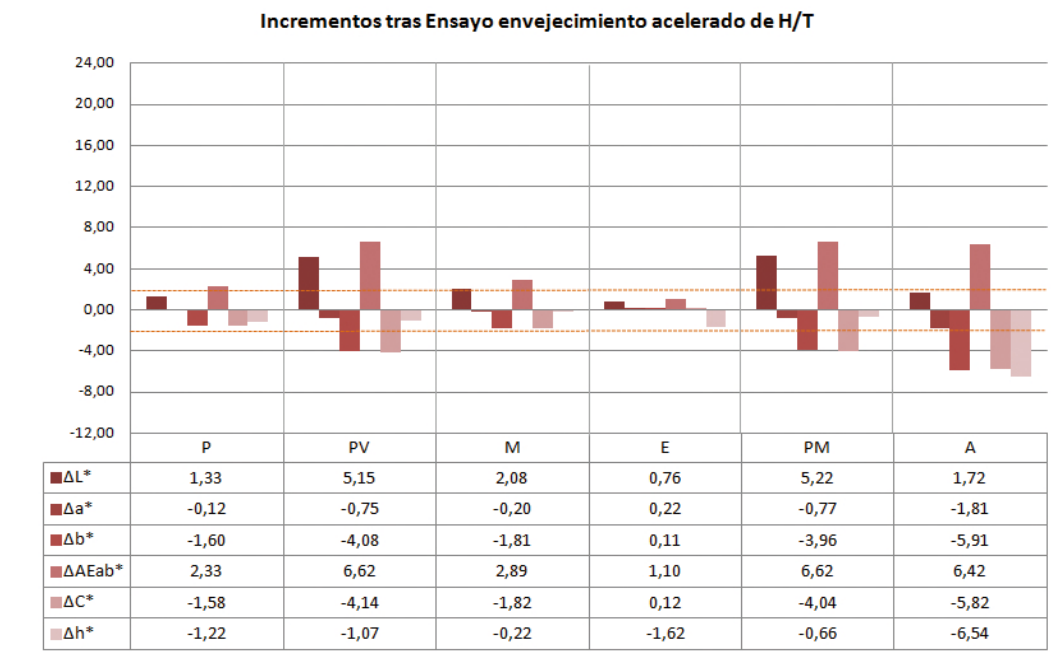


Figura 6. Gráfico de incrementos (SCI) ΔL^* , Δa^* , Δb^* , $\Delta AEab^*$, ΔC^* , Δh^* después de los ensayos de envejecimiento artificial acelerado de humedad y temperatura tras procesar los datos colorimétricos.

La muestra nº4, 1 y 2 no presentan cambios visibles manteniendo un tono (h^*) naranja-amarillo antes y después de los ensayos, al igual que las muestras nº3 y 5 que se mantienen estables en el tono (h^*) amarillo-anaranjado. Las masillas nº3, 4 y 5 se mantienen sin cambios visibles en el croma (C^*) presentando todas ellas un croma (C^*) débil. El índice L^* muestra una conversión léxica de claridad medio todas las masillas, en cambio en la masilla nº3 se registra un índice claro.

5. CONCLUSIONES

Los resultados indican que las masillas a base de PARALOID B72[®] y MOWITAL B60HH[®] son las que mejor comportamiento ofrecen de forma general. Poseen unas condiciones óptimas de trabajabilidad y responden bien a los ensayos de envejecimiento artificial acelerado sin cambios muy significativos en comparación a otras masillas ensayadas. Además, poseen unas óptimas condiciones de reversibilidad y resistencia, indicadas para fósiles de tamaño mediano y pequeño, con una aportación baja de humedad y muy controlada.

La masilla a base de PARALOID B72[®] puede presentar algunos problemas de trabajabilidad a la hora de su aplicación que se pueden solventar con la aplicación de otros disolventes. Esta experimentación queda pendiente para futuras investigaciones.

En cuanto a las resinas de base epoxídica, poseen una resistencia muy buena y un poder adhesivo muy fuerte, adecuadas a piezas de gran tamaño aunque su reversibilidad es prácticamente inexistente. En cuanto a el análisis de variación de masa, destacar que la variación no es significativa de manera general, aunque sí cabe resaltar que la masilla a base de EPO 150[®] no experimenta ninguna variación tras los tres ensayos de envejecimiento artificial acelerado, con esto deducimos que es la más estable respecto al aumento o disminución de masa a lo largo del tiempo. A pesar de estas propiedades, la masilla de EPO 150[®] posee un peso excesivo que no beneficia a piezas de gran tamaño porque dificulta, aun más, la manejabilidad de las piezas. Además, las masillas epoxídicas se muestran muy inestables en cuanto al cambio cromático tras los ensayos realizados, sobre todo destacando los cambios del ARALDIT SV427[®] en el ensayo de envejecimiento artificial acelerado por irradiación UV respecto a otras masillas.

Es importante valorar también, que una preparación comercial (ARALDIT SV427) puede ser variada por el comerciante sin previo aviso, pudiendo afectar el cambio de componentes de forma negativa al ejemplar original (Loew Craft y Solz, 1998).

Las masillas a base de PVA se mantienen estables en cuanto a su variación de masa registrando la masilla a base de PVA un índice 0, mientras que la masilla que se le ha añadido microesferas de vidrio registra (0,07 y -0,07). Esto se puede deber a que las microesferas de vidrio aportan inestabilidad a la mezcla en cuanto a su variación de masa respecto al comportamiento frente a la humedad y la temperatura. Estas masillas presentan un problema grave de trabajabilidad, aportando grandes niveles de humedad a la pieza, con un prolongado período de secado y difícil grado de nivelación y pulido. Además, se muestran inestables cromáticamente tras los ensayos de envejecimiento artificial acelerado de humedad y temperatura y de irradiación UV.

Se propone y recomienda la utilización de un estrato intermedio (Alcalá Martínez, 2007) para evitar el contacto directo entre la masilla y la pieza, mejorar la reversibilidad y evitar la contaminación de sales. Así mismo, se propone la mejora de las masillas experimentadas con polvo de matriz de fósil mediante la depuración de la matriz triturada.

A pesar de la existencia de publicaciones sobre el uso generalizado del Paraloid B-72[®] como base para masillas empleadas en la reintegración volumétrica, no existen estudios en los que se valora la compatibilidad con el material restaurado. Igual sucede con las resinas epoxídicas, aun sabiendo que amarillean y no son reversibles, incumpliendo los principios básicos de la Restauración.

Para finalizar, un punto a tener en cuenta y valorar es la toxicidad de las masillas, proponiendo la búsqueda de disolventes alternativos, propuesta que viene ya desarrollándose desde hace años (Larkin y Makridou, 1999). Sabiendo también que la elección de la masilla queda bajo el juicio del profesional que debe saber valorar las ventajas y desventajas según los datos objetivos que se ofrecen en los trabajos de investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aberasturi Rodríguez, A; Ferrer Bielsa, R. y A. Cobos Periañez. (2009) Preparación de un fémur de dinosaurio (Colorado, EE.UU). *Kausis. Revista de la Escuela Taller de Restauración de Aragón*. (6) pp. 71-78.

Alcalá Martínez, L. (2007) *Laboratorios de paleontología. ¡Fundamental!* (10), 1a. ed. Teruel: Fundación Conjunto Paleontológico de Teruel-Dinópolis.

Andrew, K. (2009) Gap fills for geological specimens or making gap fills with Paraloid. *NatSCA news*. n. 16 pp. 41-45.

- Baeza Chico, E; Menéndez, S. y A. Rodrigo. (2009) "La reintegración en materiales paleontológicos. Criterios utilizados. Justificación y propuestas de intervención en el Museo Geominero (IGME, Madrid)". La restauración en el s. XXI. Función, estética e imagen. IV Congreso del GEIIC, 25, 26 y 27 de Noviembre 2009, Cáceres. pp.207-217.
- Baeza Chico, E. y S. Menéndez. (2005) "Conservación y Restauración de ammonites piritizados del Museo Geominero (IGME, MADRID)". II Congreso del Grupo Español del IIC. 9, 10 y 11 de noviembre 2005, Barcelona. pp. 47.
- Davidson, A. (2009). "Temporary gap-filling to stabilize an exploded matrix for fossil preparation: the sand and Butvar B-76 technique". Division of Paleontology, American Museum of Natural History. Poster presentation, Society of Vertebrate Paleontology annual meeting. Abstract published in: Journal of Vertebrate Paleontology. Vol. 29 Supplement to Number 3, September 2009, Bristol, UK, pp. 85A.
- Fox, M. (2001) "Searching for the filler of my dreams - an odyssey in gaps and glues". Abstracts of papers; Society of Vertebrate Paleontology 61st annual meeting. Bozeman, Montana 2011.
- Gisbert Aguilar, J. y C. Marín Chaves. (2001) "Contaminación atmosférica y deterioro de monumentos". I Jornadas de Caracterización y Restauración de Materiales Pétreos en Arquitectura, Escultura y Arqueología. 2001, Zaragoza. pp.327-342.
- González Santiago, E; M. Belinchón García y C. Pérez García. (2008) "Restauración de un ejemplar de fósil de Rana sp., anfibio del yacimiento paleontológico de Rubielos de Mora (Teruel, España)". 17th International Meeting on Heritage Conservation. 2008, Castellón. pp.505.
- Howie, F. (1979) Museum climatology and the conservation of paleontological material. Special papers in Paleontology (22) pp. 103-12.
- Koob, S. (1998) Obsolete fill materials found on ceramics. JAIC (37): 49-67.
- Lastras Pérez, M. (2007) Investigación y análisis de las masillas de relleno para la reintegración de lagunas cerámicas arqueológicas. Trabajo de titulación Doctor en Bellas Artes. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- Lastras Pérez, M; M. Martínez Bazán y B. Carrascosa Moliner. (2007) Estucos en la reposición de faltantes de azulejería expuesta en el exterior. Estudio de los cambios colorimétricos tras distintos ensayos de envejecimiento artificial acelerado. ARCHÉ. Publicación del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV. (2) pp. 85-98.
- Larkin, N.y E. Makridou. (1999) Comparing gap-fillers used in conserving sub-fossil material. Geological Curator 7 (2) November. pp. 81-90,
- Leiggi, P. y P. May. (2005) Vertebrate paleontological techniques. Volume One. Cambridge University Press.
- Loew Craft, M. y J. Solz. (1998) Commercial vinyl and acrylic fill materials. JAIC (37) pp. 23-34.
- Martínez Bazán, M. (2007) Colorimetría aplicada al campo de la conservación y restauración: curso: Máster/Doctorado. Universidad Politécnica de Valencia Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. ed. Valencia: Editorial UPV.
- Romero, G; M. Mancheño y J. Carlos. (2007) "Hallazgo de una tortuga gigante fósil en el Puerto de la Cadena (Murcia)". XVIII Jornadas de Patrimonio Cultural. Intervenciones en el Patrimonio Arquitectónico, Arqueológico y Etnográfico de la Región de Murcia. 2-30 Octubre 2007, Murcia. pp. 13-25.
- Thornton, J. (1998) A brief history and review of early practice and materials of gap-filling in the west. JAIC (37) pp. 3-22.

NOTAS ACLARATORIAS

- ¹ Existen nuevos proyectos de investigación con nuevas propuestas como las masillas temporales a base de arena (DAVIDSON, 2009) o materiales de relleno reversibles (HAUGRUD y COMPTON, 2008).
- ² Se recomienda para la mayoría de ejemplares fósiles una iluminación comprendida entre 290-400 nm evitando la exposición directa de luz natural y luz artificial en las salas de exposición (HOWIE, 1979).
- ³ Se recomiendan humedades relativas entre un 30-60% (BAEZA CHICO, MENÉNDEZ, 2005) y temperaturas alrededor de los 23 °C para su almacenamiento (LEIGGI, MAY, 2005).
- ⁴ La clasificación de cada masilla en cada uno de los parámetros establecidos en este ensayo se han establecido de acuerdo a cuatro niveles con estas valoraciones: Muy bueno, muy bien, mucho / Bueno, bien, poco / Malo, mal, muy poco / Ninguno, nada.