

RESINAS ACRÍLICAS EMPLEADAS EN LA ELABORACIÓN DE MASILLAS PARA LA REINTEGRACIÓN VOLUMÉTRICA DE MATERIALES ÓSEOS ARQUEOLÓGICOS: ESTUDIO COLORIMÉTRICO DEL ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL ACELERADO ULTRAVIOLETA

M^a Amparo Linares Soriano y Begoña Carrascosa Moliner

Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia. Taller de Conservación y Restauración de Materiales Arqueológicos y Etnográficos.

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

RESUMEN:

La reintegración volumétrica en materiales óseos arqueológicos se realiza cuando el conjunto de fragmentos presentan problemas de estabilidad estructural. Actualmente se están aplicando masillas elaboradas con resinas acrílicas en dispersión acuosa con kaolín en sustitución de los estucos de escayola o cera.

Con el fin de corroborar su adaptación al material original se han expuesto al envejecimiento artificial acelerado de irradiación Ultravioleta una serie de probetas elaboradas con Acril[®] 33 y Paraloid[™] B-72 combinadas con cargas inertes como kaolín, talco o microesferas huecas de vidrio, adheridas a material óseo, para comparar y estudiar posibles cambios cromáticos y morfológicos en las superficies de las masillas, así como separaciones en las zonas de unión de ambos materiales.

Palabras clave: reintegración, masilla, hueso, arqueológico, acrílico, restauración, colorimetría.

1. INTRODUCCIÓN

Las masillas de relleno o estucos nacen debido a la necesidad de rellenar de manera estable los huecos como consecuencia de los diversos procesos de alteración (Matteni, 2001). Antiguamente las reconstrucciones volumétricas de materiales arqueológicos eran realizados con fines estéticos con objeto de recuperar la volumetría perdida (Baeza; Menéndez; Rodrigo, 2009), actualmente la decisión de llevar a cabo la reintegración volumétrica de materiales óseos se limita a ejemplares que presenten problemas de estabilidad estructural, y que se destinen a fines científicos o didácticos; como a investigación y depósito, o en exhibición en museos y exposiciones itinerantes (Op. Cit. Baeza, 2009).

En las colecciones de restos óseos los yesos y escayolas son los materiales de *relleno* más empleados en intervenciones antiguas, su uso no sólo se limitaba al relleno de faltantes, si no que se aplicaba de manera indiscriminada como relleno de fracturas llegando a cubrir partes de original y como unión de fragmentos (Pasies, 2014). El empleo del yeso sin pigmentar se empleaba para indicar las partes añadidas (Brothwell, 1993), aunque cada vez más este en desuso se siguen empleando escayolas y yesos dentales reforzados con resinas acrílicas en mulsión acuosa con una posterior reintegración cromática (Morales, 2004; Fenoll, 2009). Otro material documentado es el estuco de cera italiano *ARCHEOSTUCCO Integrante 176 per Archeologia*

destinado a la reintegración de cerámica griega por su fragilidad, reversibilidad y posibilidad de rehacer parcialmente en caso de craqueladura o desprendimiento (Miccio, 1995), su aplicación en reintegraciones en material óseo no ha resultado muy estable sobre todo en reproducciones de tamaño medio¹, debido a que presentan problemas de estabilidad que conllevan a segundas intervenciones.

La variedad de masillas empleadas en materiales óseos es muy amplia, abarcando desde productos comerciales como Polyfilla[®] de interior reforzada con acetato de polivinilo (Marín, 2005), masillas en pasta tipo Modostuc[®] (Linares, 2011), masillas epoxídicas como epoxi-Araldit Madera[®] (García-Galán, 2005) y Balsite[®] (op. Cit. Pasies Oviedo T, 2014) hasta recetas elaboradas con resinas sintéticas empleadas como adhesivos y consolidantes que recuerdan a las recetas antiguas conocidas como el *revoque de caolín* (cola de conejo y caolín) y *revoque emulsionante de cola polivinílica-1* (cola de carpintero, caolín, talco..) (Hiscox-AA, Hopkins, 1994). Algunas de las masillas de relleno aplicadas en materiales óseos arqueológicos han sido formuladas con Nitrato de celulosa al 25% con polvo de hueso (M. Fernandez), Paraloid[™] B-72 con escayola (Quevedo, 2001) y Primal[®] AC-33 con micromix o caolín (García y Flos, 2008).

Uno de los condicionantes a la hora de seleccionar cualquier masilla de relleno antes de su aplicación sobre materiales originales son cumplir con la mayoría de requisitos que se les exigen, algunos de ellos son

penetración, contracción, compatibilidad, reversibilidad, coloración, brillo e inocuidad (Laborde, 1986).

Ante la diversidad de las masillas o estucos empleados y debido a que la mayoría de productos requieren de mucho tiempo para demostrar su idoneidad al no ser estables a largo plazo, se hace una selección de materiales con objeto de corroborar su estabilidad a la acción de los agentes de deterioro ambiental. Dentro de los ensayos de envejecimientos artificiales acelerado (E.A.A) simulados en laboratorio, se ha seleccionado el E.A.A Ultravioleta (U.V) para comprobar si los materiales de relleno permanecen correctamente adheridos al material original, sus cambios cromáticos y si las reintegraciones cromáticas son estables.

2. OBJETO

El motivo de cuantificar los cambios morfológicos producidos en las superficies de las masillas y de las posteriores reintegraciones cromáticas es controlar las variaciones que sufren durante el envejecimiento natural, debido a que a lo largo de los años se pueden observar como muchos pigmentos y resinas que en su día se consideraron idóneos han virado de color, y como en las reintegraciones volumétricas se han producido fisuras y separaciones en la zona de contacto con el material original.

Como parte de un estudio de compatibilidad de las masillas empleadas en la reintegración volumétrica de materiales óseos arqueológicos², se han sometido a ensayo de E.E.A. en cámara de irradiación ultravioleta reproducciones de masillas comerciales (acrílicas y epoxídicas) y masillas artesanales a partir de resinas acrílicas en emulsión acuosa y en base solvente.

El material óseo es muy frágil a la exposición de la luz Ultravioleta³, como consecuencia a altas radiaciones lumínicas pierden cromaticidad y aumenta su fragilidad. En previsión de que las modificaciones de las propiedades estructurales de los fragmentos del espécimen puedan alterar a los materiales adyacentes y así a su estabilidad estructural, el propósito del estudio es verificar la idoneidad de las masillas antes de su aplicación en el original aportando información de posibles consecuencias en futuras intervenciones.

Otro de los objetivos es ampliar la gama de masillas de relleno, generar una carta de colores y conocer su comportamiento, posibilitando así una futura base de datos que aporte información para seleccionar que materiales son más idóneos dependiendo del estado de degradación y la tipología del fragmento óseo.

3. METODOLOGÍA

El núcleo del estudio desarrollado consta de los cambios morfológicos que se producen en las diferentes masillas de reconstrucción volumétrica en materiales óseos arqueológicos tras el E.A.A Ultravioleta.

3.1. Materiales y muestras.

Materiales:

- Masillas comerciales: Modoestuc[®], Pollyfilla[®] Pasta interiores, Epo 127 y Balsite[®].
- Resinas: Acril 33[®] y Paraloid[™] B-72 25 %
- Cargas: Carbonato cálcico, Talco, Kaolín, Hebodur, Microesferas huecas de vidrio.
- Disolventes: Acetona, Dowanol PM .
- Pintura acrílica DecoArt[®] y AV vallejo⁴
- Porta objetos de vidrio.

Muestras: Se han seleccionado fragmentos óseos humanos descontextualizados pertenecientes al Museo Arqueológico de Llíria, Valencia. La mayoría de los fragmentos son craneales y presentan alto grado de degradación.

3.2. Preparación de las muestras

Para la elaboración de las probetas se han confeccionado moldes de silicona RTV 901.

Las probetas constan de diferentes tamaños:

- 3,5x3,5x1 cm masillas de relleno individuales.
- 4,0x2,0x1 cm aprox. Fragmentos óseos reintegrados.
- Porta objetos de vidrio 7,6x 2,6x1,0 cm.

3.2.1. Porta objetos de vidrio.

Se ha aplicado Acril[®] 33 y Paraloid[™] B-72 a pincel sobre porta objetos de vidrio con objeto de ver su comportamiento cromático individual.

3.2.2. Elaboración de masillas.

En la tabla 1 se muestra las masillas elaboradas para el ensayo de E.A.A ultravioleta, de cada tipología se han reproducido seis probetas.

		SIGLADO	RESINA	DISOLVENTE	CARGA	
MASILLAS COMERCIALES	DERIVADOS DE LA CELULOSA	POLYFILLA INTERIOR	P.P	POLYFILLA EN PASTA		
		MODDESTUC	MD	EN PASTA		
	RESINA EPOXY	EPO 127 (K128)	AR	2		
		Balsite® (W+K)	BS	COMPONENTES		
MASILLAS ARTESANALES	RESINAS ACRÍLICAS	EMULSIÓN ACUOSA	ACI	Acril® AC-33	HEBODUR, MICROESFERAS HUECAS (MHV)	
			A.1		KAOLÍN	
			A.5.2		KAOLÍN, MHV	
			A.2		KAOLÍN, CARBONATO CÁLCICO, TALCO	
			A.4.1		KAOLÍN, C. CÁLCIO, TALCO, MHV	
		BASE SOLVENTE	PA	PARALOID™ B-72	ACETONA/ DOWANOL PM	PASTA DE PAPEL ARBOCEL BW40
			PC			CARBONATO CÁLCICO
			BN	BONESTUC		
			Nº 6	PARALOID™ B-72	ACETONA/ DOWANOL PM	KAOLÍN
			Nº 8			CKAOLÍN, CARBONATO CÁLCICO, TALCO
			Nº 7			KAOLÍN, MHV
			Nº 10			KAOLÍN, C. CÁLCIO, TALCO, MHV

Tabla 1. Masillas elaboradas para el ensayo de Envejecimiento artificial acelerado UV.

Tras su aplicación en moldes y una vez secas, el siguiente paso fue la preparación de la superficie mediante remoción con solvente y pulido con cartas abrasivas para obtener una superficie homogénea y lisa. Para finalizar se ha realizado una reintegración formal mediante aerógrafo con pintura acrílica a tres probetas de cada serie (figura 1).

3.3. Metodología de Evaluación del tratamiento de envejecimiento artificial acelerado de Irradiación Ultravioleta.

La evaluación del tratamiento de E.A.A. de irradiación Ultravioleta se lleva a cabo antes, durante y al finalizar el ensayo, realizando el siguiente protocolo:

- El estudio morfológico de las probetas se ha realizado mediante Microscopía Óptica (MO) con un equipo Leica MZ APO con cámara digital acoplada, trabajando a x8 aumentos para valorar la degradación morfológica producida por E.A.A. U.V, tanto de los defectos en la superficie como de los modelos de rotura en la zona de unión del material óseo con la masilla⁵.
- Elaboración de plantillas para seguir el control de las variaciones cromáticas.
- El análisis cromático se ha realizado mediante la Espectrofotometría visible/ Colorimetría. Para el análisis colorimétrico las mediciones de color han sido efectuadas con un espectrofotómetro Minolta CM-2600d, eligiendo como condiciones de medidas el iluminante estándar CIE tipo D65 (luz día, temperatura de color 6500°K) (CIE,1076) y el observador estándar 10° (KONICA MINOLTA SENSING, Inc.). Datos registrados con componente especular incluido (SCI), y con componente especular excluido (SCE). Los espacios de color empleados han sido perceptivos

CIELAB y CIELCH. Los triestímulos XYZ en el cálculo de amarilleamiento.

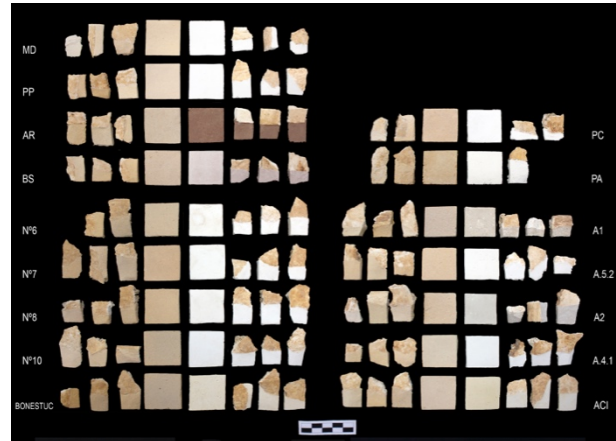


Figura 1. Probetas elaboradas para el ensayo de Envejecimiento artificial acelerado UV.

- La fórmula para calcular la diferencia cromática total entre dos estímulos ha sido la CIEDE2000, última recomendación de la CIE 2000 (Melgosa, et al. 2001) a partir de la siguiente ecuación:

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

- El cálculo de Amarillez inicial se ha calculado con la norma ASTM D1925, a partir de la siguiente ecuación:

$$YI = \left(\frac{x-z}{y}\right) \times 100 \quad \Delta Y = YF - YI$$

3.4. Aplicación de tratamientos de E.A.A. con luz Ultravioleta.

Como se ha dicho anteriormente el material óseo presenta una alta sensibilidad a los efectos de la radiación ultravioleta, no obstante estos efectos no sólo afectan al material óseo si no también a los materiales que aplicamos como consolidantes y masillas de relleno. Con el propósito de verificar ausencia de cambios cromáticos y compatibilidad de los estucos al material original, las probetas han sido sometidas a un total de 360 h de exposición continuada a UVA-351, realizando un seguimiento progresivo en cada uno de los puntos seleccionados efectuando tres disparos consecutivos, a partir de los cuales se ha calculado su media y desviación estándar a las 0, 24, 72, 120, 240 y 360 h con un espectrofotómetro Minolta CM-2600d⁶.

Instrumentación:

Equipo: Cámara QUV-Basic con 4 lámparas de 40w UV UVA-351 (Q-Grupo Laboratorio de Productos). Esta lámpara se utiliza para simular la exposición detrás de ventana de vidrio siendo recomendada para probar materiales relacionados con las prácticas de conservación y restauración (Feller, 1994).

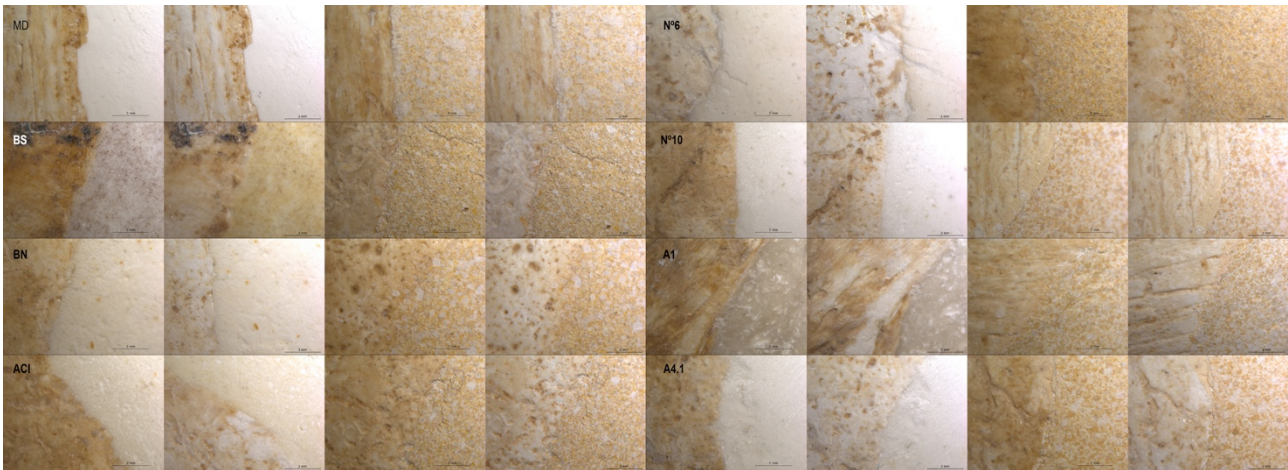


Figura 2. Zona de unión entre la masilla y el hueso de las probetas MD, BS, BN, ACI, N°6, N°10, A1 y A4.1 antes y después de EAA UV.

4. RESULTADOS ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL ACELERADO UV

4.1. Evaluación visual de los cambios en la superficie de las masillas y en la zona de unión hueso-estuco tras el E.A.A. UV mediante Microscopía Óptica (MO).

El criterio adoptado para la designación de la cantidad, tamaño de los defectos e intensidad de los cambios, ha sido por una escala numérica de 0 a 5⁷.

En el conjunto de probetas no se han detectado alteraciones ni cambios en la superficie en cuanto a grietas, presencia de ampollas, descamaciones o delaminaciones en la superficie de las masillas. En las probetas reintegradas cromáticamente tampoco se detectan cambios entre la película acrílica y la superficie de las diferentes masillas. Por lo que la cantidad de defectos es de grado 0: Ninguno, no se detectan defectos.

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

El conjunto de probetas compuestas por material óseo reintegrado mantiene buena estabilidad en la zona de unión con el material óseo tras la radiación UV, debido a que no se detectan fisuras ni separaciones en la zona de unión entre material original y el estuco a x8 aumentos (figura 2), obteniendo una valoración de G 0-1. s0. Inalterado, ningún cambio perceptible.

Para la evaluación de las diferencias de color por comparación visual se realiza según el esquema de evaluación para los componentes de diferencias de color Anexo B ISO 3668:1998.

En la superficie de las masillas los resultados son variables dependiendo de la composición o resina

empleada. Las masillas comerciales en pasta derivadas de la celulosa no presentan cambios, son bastante estables a la irradiación UV. Como se observa en la tabla 2 y figura 3, los mayores cambios son producidos desde las 72 h de exposición en las probetas de resina epoxi, especialmente en Balsite[®]. Dentro del grupo de las masillas artesanales se han producido ligeros cambios más visibles en las masillas elaboradas con Acril 33[®].

Muestra n°		DIF. TONO	DIF. CROMATICIDAD	DIF. LUMINOSIDAD	
MASILLAS COMERCIALES	MODOESTUC MD	DH: 0	DC: 0	DL: 0	
	POLYFILLA PASTA P.P	DH: 0	DC: 0	DL: 0	
	ARALDIT AR	DH: 4ye	DC: +4	DL: +4	
	BALSITE BS	DH: 5ye	DC: +5	DL: +5	
MASILLAS ARTESANALES	P. B-72 + C. CÁLCICO PC	DH: 0	DC: 0	DL: 0	
	P. B-72 + ARBOCEL PA	DH: 1ye	DC: 0	DL: -1	
	PARALOID B-72	BN	DH: 0	DC: 0	DL: +1
		N6	DH: 0	DC: 0	DL: 0
		N8	DH: 0	DC: 0	DL: 0
		N7	DH: 0	DC: 0	DL: 0
	ACRIL 33	N10	DH: 0	DC: 0	DL: 0
		AC1	DH: 2ye	DC: +1	DL: +2
		A1	DH: 1 bl	DC: 0	DL: +1
		A2	DH: 2 bl	DC: +1	DL: +2
	A5.2	DH: 0	DC: 0	DL: 0	
	A4.1	DH: 0	DC: 0	DL: 0	

Tabla 2. Resultados de la valoración visual en la superficie de las masillas tras el ensayo de E.A.A UV.

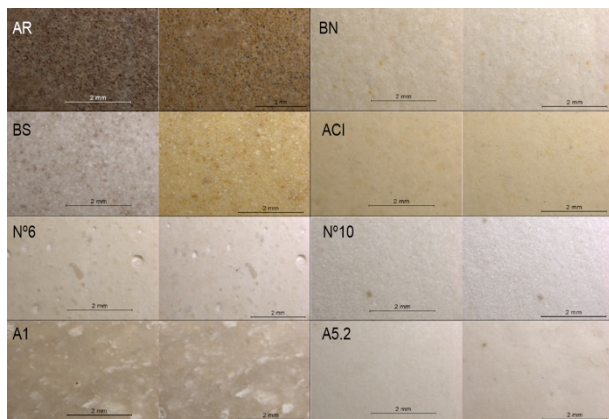


Figura 3. Selección de masillas antes y después de EAA UV.

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

4.3. Evaluación de los cambios cromáticos de las masillas de relleno estucos tras el E.A.A. UV mediante Espectrofotometría visible.

El estudio realizado mediante análisis colorimétrico, permite cuantificar las variaciones cromáticas que se producen en los materiales empleados en los diferentes procesos de restauración, en este caso del conjunto de probetas sometidas a ensayo de E.A.A. U.V. Para la evaluación de los resultados nos hemos basado en los datos aportado por Melgosa, considerando como diferencia de color “supraumbra” 1.75 uds. CIELAB.

El ensayo de Ensayo de E.A.A U.V está comprendido en un total de 360 h, en el cual se ha realizado un seguimiento a las 0, 24, 72, 120, 240 y 360 h de exposición. Los datos mostrados en las tablas derivan del cálculo de la media y desviación estándar de las tres probetas de cada masilla sometidas a ensayo.

Se han obtenido dos tipos de resultados en función del tipo de probeta ensayada, por una parte, el índice de amarilleamiento de las resinas empleadas como ligante de las masillas acrílicas *artesanales* aplicadas sobre porta objetos de vidrio, y por otra parte, a las diferencias de color CIELAB producidas sobre la superficie expuesta del conjunto de masillas y de su reintegración cromática con pintura acrílica.

Ambas resinas acrílicas son incoloras y presentan un comportamiento similar. Tanto el Acril 33[®] como el Paraloid[™] B-72 obtienen ΔIY positivos con pequeñas diferencias entre ellas, tienden a amarillear a partir de las 120h de exposición a la radiación UV, y a volverse opacas conforme aumenta el tiempo de exposición. Como se muestra en la tabla 3. conforme aumenta el IY aumenta el Δb^* , confirmando un desplazamiento en la

coordenada hacia el amarillo. No obstante los cambios de color total (ΔE_{00}) son imperceptibles, por debajo de 1 ud. CIELAB presentando cambios de 0,50 uds. CIELAB aprox. tras las 360 h de exposición UV.

Muestra n°	t	ΔIY		ΔL^*		ΔE_{00}		ΔC^*		Δh°	
		x	δ	x	δ	x	δ	x	δ	x	δ
PARALOID B-72	24 h	-0,052	0,103	0,197	0,125	0,134	0,081	0,039	0,056	-0,112	0,151
	72 h	-0,252	0,171	0,224	0,188	0,204	0,125	0,178	0,109	0,263	0,160
	120 h	1,046	0,112	0,242	0,155	0,401	0,060	-0,539	0,056	-0,080	0,037
	240 h	1,332	0,139	0,353	0,126	0,512	0,059	-0,679	0,073	-0,044	0,013
	360 h	1,103	0,058	0,551	0,287	0,521	0,134	-0,549	0,099	-0,203	0,207
ACRIL 33	24 h	-0,054	0,150	0,296	0,385	0,202	0,230	0,062	0,101	0,028	0,061
	72 h	-0,120	0,128	-0,015	0,071	0,137	0,041	0,097	0,064	0,419	0,148
	120 h	1,250	0,017	0,315	0,338	0,497	0,086	-0,637	0,035	-0,054	0,062
	240 h	1,522	0,167	0,243	0,311	0,567	0,074	-0,781	0,030	0,053	0,068
	360 h	1,261	0,170	0,442	0,283	0,519	0,121	-0,632	0,087	-0,071	0,068

Tabla 3. Resultados de ΔIY , ΔE_{00} , ΔL^* , ΔC^* , Δh° de las resinas Acril 33[®] y Paraloid[™] B-72 aplicadas en portaobjetos de vidrio.

Conforme aumenta el tiempo de exposición a la radiación UV, aumenta el cambio de color total (ΔE_{00}) de las superficies de las masillas expuestas, debido a que el efecto de la foto degradación es acumulativa, como se puede observar en los datos registrados en la tabla 4.

Como se muestra en la figura 4, donde se representan la evolución del incremento de color total (ΔE_{00}) durante el ensayo de E.A.A. U.V, los peores resultados obtenidos durante todo el ensayo, se han producido en las masillas epoxídicas de dos componentes ensayadas, debido a que han superado el *supraumbra* visible establecido en 1,75 unidades CIELAB desde las primeras 24 h de exposición, llegando a alcanzar cambios de 8 y 13 uds. CIELAB aprox. Respecto a las variaciones producidas en los incrementos de luminosidad (ΔL^*), croma (ΔC^*) y tono (Δh°) producidos a las 360 h de exposición UV representados en la figura 5, tanto BS como AR experimentan un considerable aumento cromático, traducido en un aumento de brillo de la superficie y un aumento tonal (h°). En cuanto a las variaciones producidas en la luminosidad, en BS se produce un oscurecimiento moderado de -3,122 uds según L^* y en AR se torna más blanquecina con un incremento de 5,478 uds. En comparación con las masillas comerciales, las dos masillas acrílicas empleadas (PP y MD), han permanecido estables durante todo el ensayo con cambios de 0,35 y 1,06 uds. a la finalización del ensayo.

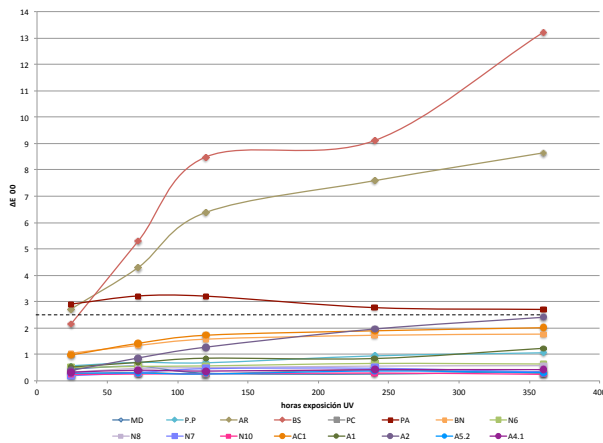


Figura 4. Representación del incremento de ΔE_{00}^* producidos en el ensayo de EAA. UV

En los dos grupos de masillas artesanales realizadas con ParaloidTM B-72 y Acril 33[®] se han producido cambios moderados, ya que no han superado las 3,00 uds. CIELAB.

Realizando una valoración individual de los cambios producidos en ΔE_{00}^* , dentro del grupo de probetas elaboradas con ParaloidTM B-72, las variaciones producidas en las masillas de relleno PC, N6, N7, N8 y N10 han sido imperceptibles, produciéndose un ΔE_{00}^* inferior a 1,00 ud. CIELAB. De las siete masillas ensayadas elaboradas con ParaloidTM B-72, los resultados más visibles han sido experimentados por el grupo de probetas PA (elaborada con Arbocel[®] como material de carga), en las que se ha producido un cambio perceptible desde las 72 h de exposición manteniéndose estable en el resto del ensayo con pequeñas variaciones entre 2,70 y 3,20 uds. aprox., estos cambios son debidos a un ligero oscurecimiento según L^* con un incremento de -1,800 uds. y un aumento cromático de 3,188 unidades que torna a la superficie un poco más brillante. Respecto a las variaciones producidas en los incrementos de luminosidad (ΔL^*), croma (ΔC^*) y tono (Δh°) producidos a las 360 h de exposición UV representados en la figura 5, al igual que en el ΔE_{00}^* , se mantienen prácticamente estables: MD, PC, N6, N8, N10, A5-2 y A4-1.

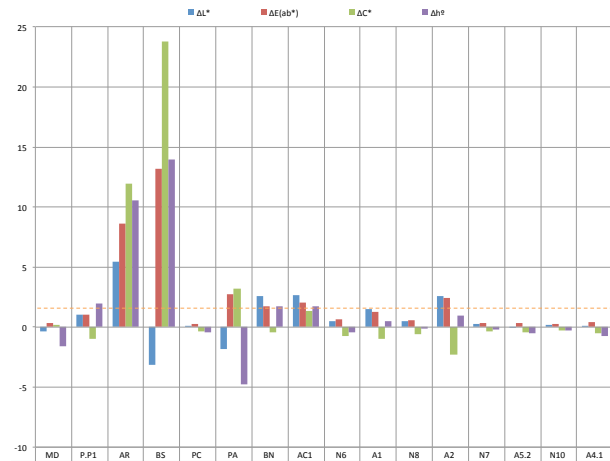


Figura 5. Representación de los incrementos ΔE_{00} , ΔL^* , ΔC^* , Δh° producidos a las 360h de radiación UV.

En comparación con el resto de masillas elaboradas con Paraloid B-72TM, la masilla Bonestuc (BN), se mantiene medianamente estable, se observan cambios en el incremento de cambio de color total (ΔE_{00}) en el límite del umbral establecido en 1,75 uds. CIELAB, con valores progresivos desde 1,05 a 1,773 uds. desde las 24 a 360 h de exposición UV y un ligero blanqueamiento de la superficie según indica el ΔL^* . La variación producida es más acusada en su masilla análoga AC1, llegando a alcanzar 2,015 uds. tras las 360 h. Como se representa en la figuras 5 y 6, las masillas elaboradas con Acril 33[®] presentan mayores variaciones que las elaboradas con Paraloid B-72TM. La masilla A2 sufre una modificación ligeramente visible con un valor de 2,411 uds. CIEBAL, mientras el resto de masillas obtienen resultados por debajo de 1,5 uds., especialmente las elaboradas con Micro esferas huecas de vidrio A5.2 y A4.1 que mantienen cambios imperceptibles. Respecto a las variaciones producidas en los incrementos de luminosidad (ΔL^*), croma (ΔC^*) y tono (Δh°) producidos a las 360 h, destacan AC1, A1 y A2, debido al blanqueamiento producido en la superficie con valores de hasta 2,6 uds. según L^* , siendo menos acusado en A1.

En la figura 6 donde se representa el gráfico de las coordenadas CIELAB, indica que la mayoría de las masillas ensayadas son bastante acromáticas debido a la proximidad que mantienen en el centro del cuadrante +b +a. Considerando el sistema de Nominación cromática de la Tesis de M^a Luisa Martínez Bazán los colores grises no tienen ni croma (C^*) ni tono (h°), por lo que las masillas comerciales MD y P.P; masillas acrílicas elaboradas con paraloid B-72 PC, N6, N8, N7, N10; y las elaboradas con Acril-33 A5.2 y A4.1 son según L^* blancas y no han sufrido en las coordenadas a* y b*, no se van a valorar.

El conjunto de masillas ensayadas se mantienen dentro del tono (h°) Amarillo que oscila entre los 70 y 120°,

como reflejan los datos registrados en la tabla 4 Coordenadas $L^*a^*b^*C^*h^\circ$.

Como se puede observar en el zoom del diagrama CIELAB (figura 6), confirma la valoración anterior del conjunto de incrementos (ΔE_{00} , ΔL^* , ΔC^* , Δh°), el conjunto de masillas epoxídicas presentan un comportamiento más sensible a la radiación ultravioleta. Las muestras de Balsite® (BS) indican que es una masilla muy clara (según L^*) que tiende a oscurecer (79,293 – 76,171) y sus muestras ensayadas han virado del tono naranja amarillento hacia el amarillo anaranjado con un incremento de $14,00^\circ$, consecuente de los incrementos producidos en las coordenadas a^* ($\Delta a +1,522$ rojo) y b^* ($\Delta b +24,087$ amarillo). En cambio, las muestras ensayadas de EPO 128 se mantienen en una claridad media en la que se produce un aumento en la luminosidad según L^* de 5,478 uds. En este caso las probetas han virado del tono naranja al naranja amarillento con un incremento de $10,585^\circ$.

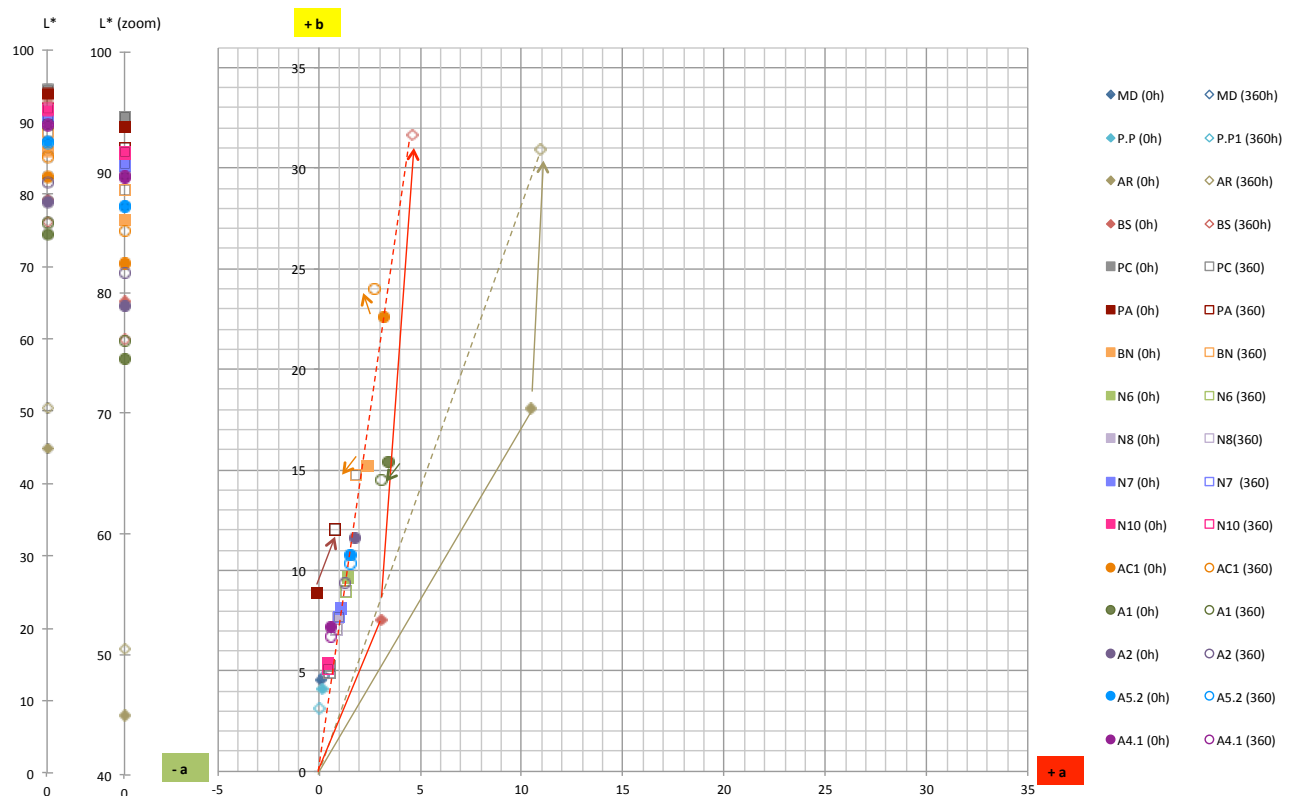


Figura 6. Representación del diagrama CIELAB antes y después del E.A.A. U.V

Al considerar la mayoría de las masillas blancas o muy claras, se ha valorado su índice de amarilleamiento con los valores triestímulo XYZ del mismo modo que en las resinas aplicadas sobre los portaobjetos. Las masillas ensayadas han reflejado un mayor incremento en el índice de amarilleamiento PA con valor de 5,680 seguido de AC1 y MD con valores de 0,748 y 0,387 respectivamente. Al igual que en el cambio de color

La siguiente masilla que se excede de los elipsoides de tolerancia con un ΔE_{00} de 2,709 es P.A, manteniendo una tendencia a desplazarse ligeramente desde la región del amarillo al amarillo anaranjado ($90,915 - 86,181^\circ$) obteniendo cambios en los ejes a^* ($\Delta a +0,946$ rojo) y b^* ($\Delta b +3,162$ amarillo) desde la primera etapa de 24 h del envejecimiento.

El resto de masillas BN, AC1, A1 y A2 son superficies claras que se mantienen dentro del tono amarillo anaranjado y de cromas débil. Las cuatro masillas sufren un blanqueamiento en la superficie, de hecho que las probetas ensayadas de BN y de A1 estén en el límite del *umbral* y *supraumbral* del visible es por su incremento en el índice de claridad, ya que como se observa en la figura 6, las variaciones en las coordenadas a^* y b^* son imperceptibles con valores inferiores a 0,5 puntos. Por el contrario AC1 mantiene un desplazamiento en el eje b^* hacia el amarillo con un incremento de +1,442, mientras A2 se desplaza hacia el verde con un incremento de b^* de -2,251 puntos.

total los peores resultados son obtenidos por las resinas Epoxídicas BS y AR, que han obtenido peores resultados con valores de 39,195 y 18,72 Resp.

En general, las pinturas acrílicas empleadas en las reintegraciones cromáticas de las masillas, presentan buena resistencia a la radiación UV, debido a que no se han producido cambios en la luminosidad (ΔL^*). Los cambios producidos en cuanto a la variación de color

total, representados en la figura 7, indican que las reintegraciones realizadas sobre las masillas elaboradas con Acril-33[®] (excepto AC1) así como N7 y N10, empiezan a verse más alteradas desde las tercera etapa (120 h de exposición) sin superar las 4 uds. CIELAB. Las reintegraciones realizadas sobre AR, BS y AC1 se mantienen en un estado intermedio sin exceder del *supraumbra*l de 1,75 uds. Los mejores resultados obtenidos han sido en las masillas PC, PA, BN, N8, N6, MD y PP, con cambios imperceptibles con resultados inferiores a 1,00 ud. CIELAB.

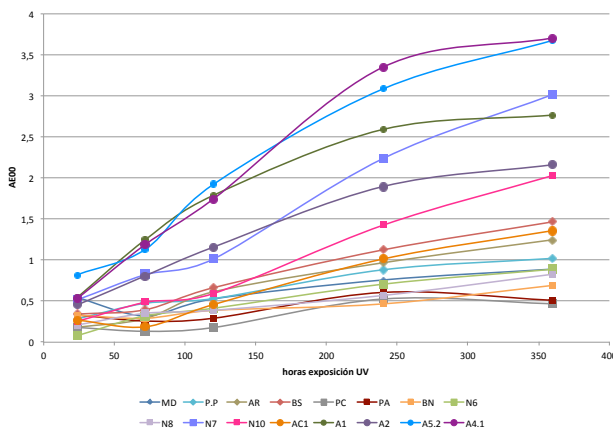


Figura 7, Gráfico representación de ΔE_{00} de las masillas reintegradas con pintura acrílica producido en el E.A.A. U.V.

5. CONCLUSIONES

Del mismo modo que la foto degradación producida por la radiación UV afecta a los materiales originales, ésta afecta del mismo modo a cualquier producto que apliquemos en los procesos de conservación y restauración. En este caso la estabilidad cromática de las masillas de relleno, así como su reintegración formal (Lastras, 2006) pueden verse alteradas, incumpliendo uno de los requisitos que se exigen a las masillas de relleno.

Los resultados obtenidos son significativos a la hora de decir cuál es el material más idóneo para su aplicación como masilla de relleno. No obstante, son resultados preliminares que faltan por completar con ensayos de E.A.A de humedad y temperatura, en el que se pretende observar si las masillas y su reintegración pictórica son compatibles, es decir, que no obstaculicen los intercambios de humedad que experimenta el material óseo con el ambiente externo en busca del equilibrio, debido a las oscilaciones que se producen continuamente de humedad y temperatura.

De los resultados colorimétricos podríamos concluir que las dos resinas seleccionadas obtienen bajos índices de amarilleamiento a la exposición de UV UVA-351 (a través de filtro de ventana), por lo que se considera su

posible aplicación como buenos conglomerantes de masillas de relleno. A modo genérico las superficies del conjunto de masillas ensayadas obtendrían según ASTM 4303-03 categoría I *Lightfastness* I al obtener tras las 360 h de radiación UV cambios inferiores a 4 uds. en el cambio de color total ΔE_{00} . Excepto las probetas de Balsite[®] y Epo 127 que se mantendrían en la categoría I *Lightfastness* I en la etapa de 24 h, categoría II *Lightfastness* II a las 72 horas (cambios entre 4-8 uds, ΔE_{00}), llegando a obtener categoría III *Lightfastness* III 360 h de radiación UV cambios entre 8 y 16 uds. en el cambio de color total ΔE_{00} . El conjunto de masillas reintegradas entrarían en categoría I *Lightfastness* I al obtener tras las 360 h de radiación UV cambios inferiores a 4 uds. en el cambio de color total ΔE_{00} . Teniendo en cuenta que las masillas elaboradas con Acril-33[®] y resinas epoxis mantendrían un comportamiento menos estable en el tiempo.

No obstante se han observado dentro del conjunto de masillas acrílicas artesanales como las realizadas con Acril-33[®] presentan mayor sensibilidad a la radiación UV, sufriendo mayor alteración cromática que las elaboradas con Paraloid[™] B-72 tanto en la superficie de las masillas como en la capa pictórica de reintegración cromática. Esta no es la única desventaja, durante su elaboración se ha detectado que experimentan mayor merma tras su secado completo, afectando también a los problemas de adhesión en diferentes capas. Debido a ser una resina en emulsión acuosa aumenta los tiempos de secado reteniendo durante más tiempo la humedad. Una vez secas resultan unas masillas excesivamente duras que requieren empleo de micro torno para tratar la superficie. En cambio las masillas elaboradas con Paraloid[™] B-72 tienen como desventaja la toxicidad, debido a los disolventes que se emplean en la elaboración de la resina, no obstante mantienen tiempos de secado inferiores a 24 h en espesores de 1,00 cm sobre material original, no merman y a parte de ofrecer mayor facilidad en su tratamiento superficial, presentan menos inconvenientes en caso de eliminación.

La principal desventaja de las masillas comerciales es el desconocimiento de gran parte de su composición. Las masillas epoxídicas empleadas, aparte de obtener peores resultados en el envejecimiento realizado, son excesivamente duras y de difícil eliminación, en caso de uso sería recomendable realizarlo a través de lagunas desmontables. Mientras que las masillas en pasta preparadas como Modostuc[®] y Pollyfila[®] en pasta presentan buenos resultados a la estabilidad UV, son más blandas y requieren de su aplicación en espesores máximos de 5mm o tienden a agrietar.

Tras la valoración de los resultados se considera más apropiado el empleo de masillas acrílicas, preferiblemente “Bonestuc” y las elaboradas con Paraloid[™] B-72 “N7” y “N10” para materiales que presenten mayor estado de degradación, sean más

Muestra n°		t	L*		a*		b*		C*		h°		ΔL*		Δa*		Δb*		ΔE00		ΔC*		Δh°		
			x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	x	σ	
MASILLAS ARTESANALES	ACRIL 33	AC1	0 h	82,43	0,79	3,25	0,13	22,58	0,74	22,81	0,75	81,82	0,07												
			24 h	83,79	0,86	2,91	0,16	22,44	0,88	22,63	0,89	82,61	0,12	1,36	0,13	-0,33	0,03	-0,14	0,16	0,97	0,08	-0,18	0,16	0,79	0,06
			72 h	84,43	0,80	2,81	0,12	22,84	0,67	23,01	0,68	83,00	0,09	2,00	0,15	-0,44	0,03	0,26	0,22	1,42	0,09	0,20	0,22	1,18	0,03
			120 h	84,78	0,72	2,74	0,13	23,47	0,70	23,63	0,71	83,34	0,13	2,35	0,15	-0,50	0,06	0,89	0,23	1,73	0,07	0,82	0,24	1,52	0,09
			240 h	85,00	0,70	2,78	0,13	23,79	0,69	23,95	0,70	83,33	0,12	2,56	0,21	-0,46	0,07	1,21	0,29	1,90	0,10	1,14	0,30	1,51	0,08
		360 h	85,09	0,63	2,72	0,11	24,02	0,67	24,17	0,67	83,54	0,10	2,66	0,18	-0,53	0,07	1,44	0,24	2,02	0,09	1,36	0,25	1,72	0,07	
		A1	0 h	74,48	1,77	3,44	0,05	15,36	0,14	15,74	0,14	77,38	0,07												
			24 h	74,72	2,39	3,33	0,13	14,80	0,39	15,17	0,41	77,32	0,15	0,24	0,65	-0,11	0,08	-0,56	0,26	0,52	0,26	-0,57	0,27	-0,07	0,09
			72 h	74,65	1,13	3,26	0,10	14,55	0,27	14,91	0,29	77,35	0,17	0,17	0,78	-0,17	0,06	-0,81	0,20	0,70	0,07	-0,83	0,21	-0,03	0,10
			120 h	75,48	2,55	3,18	0,21	14,73	0,70	15,07	0,72	77,83	0,30	1,00	0,78	-0,26	0,16	-0,64	0,56	0,86	0,64	-0,68	0,58	0,44	0,28
			240 h	75,41	2,08	3,20	0,23	14,67	0,63	15,01	0,67	77,72	0,37	0,93	0,67	-0,24	0,19	-0,69	0,51	0,85	0,55	-0,73	0,54	0,34	0,32
		360 h	75,96	1,99	3,12	0,18	14,47	0,34	14,80	0,37	77,84	0,43	1,48	0,27	-0,32	0,14	-0,89	0,22	1,23	0,25	-0,94	0,25	0,46	0,36	
		A2	0 h	78,96	0,42	1,76	0,03	11,58	0,29	11,72	0,28	81,34	0,24												
			24 h	78,81	0,52	1,66	0,02	11,09	0,25	11,22	0,24	81,47	0,25	-0,15	0,25	-0,10	0,02	-0,49	0,06	0,38	0,01	-0,50	0,06	0,13	0,10
			72 h	79,63	0,55	1,56	0,01	10,52	0,27	10,64	0,27	81,54	0,18	0,67	0,16	-0,20	0,02	-1,06	0,07	0,87	0,10	-1,08	0,08	0,19	0,06
	120 h		80,32	0,38	1,51	0,07	10,35	0,19	10,46	0,19	81,71	0,32	1,36	0,38	-0,25	0,05	-1,24	0,28	1,28	0,32	-1,26	0,28	0,36	0,08	
	240 h		80,98	0,31	1,40	0,07	9,60	0,27	9,70	0,27	81,72	0,35	2,02	0,35	-0,37	0,05	-1,98	0,28	1,97	0,31	-2,01	0,28	0,37	0,11	
	360 h	81,56	0,53	1,26	0,07	9,33	0,24	9,42	0,25	82,34	0,33	2,60	0,47	-0,51	0,05	-2,25	0,29	2,41	0,37	-2,30	0,29	0,99	0,09		
	A5.2	0 h	87,19	0,21	1,55	0,07	10,76	0,10	10,88	0,11	81,80	0,31													
		24 h	86,94	0,40	1,58	0,05	10,49	0,06	10,61	0,06	81,45	0,24	-0,25	0,26	0,03	0,03	-0,27	0,11	0,29	0,07	-0,26	0,11	-0,35	0,07	
		72 h	87,20	0,21	1,58	0,05	10,34	0,09	10,46	0,10	81,34	0,25	0,01	0,01	0,02	0,02	-0,42	0,08	0,30	0,05	-0,41	0,08	-0,46	0,07	
		120 h	87,33	0,16	1,57	0,06	10,42	0,08	10,53	0,09	81,44	0,25	0,13	0,05	0,02	0,02	-0,35	0,04	0,26	0,02	-0,34	0,04	-0,36	0,07	
		240 h	87,25	0,26	1,57	0,05	10,23	0,15	10,35	0,16	81,27	0,17	0,06	0,08	0,02	0,02	-0,53	0,05	0,37	0,05	-0,52	0,05	-0,53	0,14	
	360 h	87,12	0,20	1,59	0,06	10,33	0,07	10,45	0,07	81,27	0,30	-0,08	0,04	0,03	0,01	-0,44	0,06	0,31	0,03	-0,43	0,06	-0,52	0,05		
	A4.1	0 h	89,54	0,30	0,57	0,02	7,23	0,06	7,25	0,06	85,51	0,14													
		24 h	89,33	0,21	0,61	0,02	6,88	0,02	6,91	0,02	84,89	0,17	-0,22	0,21	0,05	0,02	-0,35	0,07	0,33	0,06	-0,35	0,07	-0,62	0,19	
		72 h	89,63	0,28	0,62	0,02	6,72	0,02	6,75	0,02	84,77	0,17	0,09	0,08	0,05	0,01	-0,51	0,04	0,40	0,04	-0,50	0,04	-0,74	0,15	
		120 h	89,70	0,33	0,59	0,03	6,79	0,05	6,81	0,05	85,01	0,18	0,15	0,24	0,03	0,02	-0,44	0,07	0,37	0,08	-0,44	0,07	-0,50	0,19	
		240 h	89,73	0,34	0,61	0,02	6,71	0,03	6,74	0,04	84,85	0,13	0,18	0,16	0,04	0,01	-0,52	0,05	0,42	0,06	-0,51	0,05	-0,66	0,13	
	360 h	89,63	0,17	0,61	0,01	6,70	0,06	6,73	0,06	84,77	0,12	0,09	0,18	0,05	0,02	-0,53	0,12	0,43	0,10	-0,53	0,12	-0,75	0,20		

Tabla 4. Datos de las coordenadas L*, a*, b*, C*, h° e incrementos ΔL*, Δa*, Δb*, ΔE00, ΔC* y Δh° de las masillas. E.A.A UV.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras quieren agradecer al Museo Arqueológico de Liria por cedernos el material docente, del IRP de la UPV a Laura Osete del laboratorio de análisis fisicoquímicos, a M^a Luisa Martínez Bazán del laboratorio de Óptica y Colorimetría y al *Electron Microscopy Service of the UPV*.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM D4303-03 Standard Test Methods for Lightfastness of Colorants Used in Artists materials.

Baeza, E., Menéndez, S. y Rodrigo, A. (2009) “La reintegración en materiales paleontológicos. Criterios utilizados. Justificación y propuestas de intervención en el Museo Geominero (IGME, Madrid)” en Actas IV Congreso del GEIIC. Cáceres: GEIIC, disponible en: ge-iic.com/files/IVcongreso/20_eleuterio_baeza3.pdf [Accesado el 20 de junio de 2014]

Bouzas, A.; Laborde, A. (2003) “La degradación del hueso” en *Monte Buciero, n.º 9*, disponible en <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=759270> [Accesado el 12 de noviembre de 2013]

Brothwell, D. R., (1993) “Notas orientativas para la excavación y la redacción de informes sobre restos humanos” en *Desenterrando huesos. La excavación, tratamiento y estudio de restos del esqueleto humano*. Primera reimpression, Fondo de Cultura Económica, Sucursal para España.

CIE (Commission International de L’Eclairage), (1976) *Recommendations on uniform color spaces, color difference equations psychometric color terms*. Supplement no 2 to CIE publication no 1. Colorimetry. Bureau centra de la CIE. Paris.

Feller, R.L., (1994): “Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects” en *Research in conservation; 4*. The Getty Conservation Institute. United States of America.

Fenoy, E. (2009) “Restauración de material óseo procedente del yacimiento de Bilbilis (Calatayud)” en *Kausis N° 6*, pp.6-35.

Fernandez, M. (1982) “Avance a un nuevo tipo de reintegración de los Bienes Culturales: metodología de restauración en Hueso y Marfil” en *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Univ. de Granada n° 7* Granada: Universidad Granada, pp 427-434.

García Fortes, S. y Flos Travieso, N., (2008) *Conservación y restauración de bienes arqueológicos*. Editorial Síntesis, S.A. España.

García-Galán, M.I. (2005) “Restauración de materiales orgánicos pertenecientes al yacimiento de Cabezos Viejos, Archena” en *Revista Verdolay 9*, pp. 355-374.

Hiscox, G.D. y Hopkins, A.A., (1994) *Recetario industrial. Enciclopedia de fórmulas, secretos, recetas, prácticas de taller, manipulaciones, métodos de*

laboratorio, conocimientos útiles, trabajos lucrativos para pequeñas empresas. Ed. G.G, S.L. Barcelona.

Lastras, M. (2006) *Investigación y análisis de las masillas de relleno para la reintegración de lagunas cerámicas arqueológicas.* Tesis doctoral. España, Dpto. de Conservación y Restauración de bienes Culturales, Universitat Politècnica de València.

Linares, M.A. (2012) *Estudio del comportamiento físico-mecánico de masillas experimentales destinadas a la reintegración volumétrica de material óseo arqueológico.* Tesis de máster. España, Dpto. de Conservación y Restauración de bienes Culturales, Universitat Politècnica de València.

Marín, M. D. (2005) “Un caso práctico de preparación paleontológica: Los materiales fósiles de la Puebla de Valverde” en *Kausis N° 3*, pp. 59-65.

Martínez, M.L. (1999) *Determinación de los colores existentes en la decoración al fresco, ejecutada por A. Palomino, en un fragmento de la nave central de la iglesia de los Santos Juanes en Valencia.* Tesis doctoral. España, Dpto. de Conservación y Restauración de bienes Culturales, Universitat Politècnica de València.

Matteini, M. y Moles, A., (2001) *La química en la restauración. Los materiales del arte pictórico.* Ed. Nerea. Donostia- San Sebastián.

Melgosa, M.; Pérez, M.M.; Yebra, R. Y Huertas, E. (2001) “Algunas reflexiones y recientes recomendaciones internacionales sobre evaluación de diferencias de color” en *Óptica Pura y Aplicada.* Vol.34, disponible en: <http://www.optica.unican.es/RNO7/Contribuciones/articulospdf/corbalan1.pdf> [Accesado el 20 de febrero de 2013]

Miccio, A. (1998) “Modifiche ed evoluzioni dell'integrante I76”, en *Appunti di restauro* pp.131-133.

Morales, D.; Ruiz del Águila, E. (2004) “El problema de la conservación de Restos Arqueológicos en la Amazonía Peruana. El caso del sitio “El Zapotal” en la Reserva Nacional PACAYASAMIRIA ” en *Supay, Revista de Humanidades y Ciencias del Hombre de la UNFV n° 5*, pp.111-132

Pasies Oviedo, T. (2014) “Los trabajos de conservación-restauración en el laboratorio del Museo de Prehistoria de Valencia: problemática de las antiguas intervenciones” en ph investigación n.º3, disponible en: <http://iaph.es/phinvestigation/index.php/phinvestigacion/article/view/62> [Accesado el 21 de marzo de 2015]

Quevedo, A. y Rodríguez, I. (2001) “Restauración del material óseo excavado en la iglesia de San Francisco de Paula” en *Gabinete de Arqueología n° 1*, pp. 56-59.

UNE-EN ISO 4628-1. Evaluación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 1: Introducción general y sistema de designación.

UNE 48260. Pinturas y barnices. Comparación visual del color.

UNE-EN ISO 1035. Adhesivos. Designación de los principales modelos de rotura.

UNE-EN ISO 4628-4 Evaluación de los recubrimientos Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos, Parte4: Evaluación del grado de agrietamiento

UNE-EN ISO 9142:2003, ANEXO D, Adhesivos. Guía para la selección de condiciones de envejecimiento normalizadas de laboratorio para someter a ensayo juntas pegadas.

NOTAS ACLARATORIAS

¹ Caso de un cráneo de camello perteneciente al Museo arqueológico de Liria (Valencia) intervenido con el estuco I76 en 2001.

² Tesis doctoral en proceso: Investigación de estucos empleados en la reintegración volumétrica de material óseo arqueológico: propiedades físico-mecánicas ante el envejecimiento.

³ El material óseo entra en el grupo de Objetos moderadamente sensibles: pintura al óleo, temple, cueros naturales, objetos lacados, madera, cuerna, marfiles. Con iluminación máxima aconsejada de 75-150 lx y 180.000 lux/hora/año.

⁴ Colores empleados: DAO1, DA03, DAO62, DAO67, DAO83, DA114, DA198; AV vallejo: n° 19, n°21.

⁵ Normas de consulta UNE-EN ISO 4628-4 y UNE-EN ISO 1035.

⁶ Área de medida seleccionada: 8mm Ø(MAGNUM).El radio de longitudes de onda del espectrofotómetro está comprendido entre 360 y 740 nm, siendo su rango fotométrico de 0 al 175% de reflectancia, con resolución de 0,01%

⁷ UNE –EN ISO 4628-1.