

Estudio de las propiedades mecánicas del pergamino sometido a tratamientos de intervención con hidrogeles:

Posibilidades y límites del uso de los disolventes silicónicos

Alumna. Zuriñe Fernández de Carranza García

Tutor/a. Dra. Laura Fuster López

Cotutores. Ángel Vicente Escuder

Dra. Cristina Ruiz Recasens

Tutora experimental. Elena Aguado Guardiola



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Estudio de las propiedades mecánicas del pergamino sometido a tratamientos de intervención con hidrogeles:

*Posibilidades y límites del uso de los
disolventes silicónicos*

Trabajo presentado por:

ZURIÑE FERNÁNDEZ DE CARRANZA GARCÍA

Dirigido por:

DRA. LAURA FUSTER LÓPEZ

D. ÁNGEL VICENTE ESCUDER

DRA. CRISTINA RUIZ RECASENS

Da. ELENA AGUADO GUARDIOLA

Facultat de Belles Arts de San Carles

Master en Conservación y Restauración de Bienes Culturales

TRABAJO FINAL DE MASTER. Valencia, Julio 2017



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



«Cada vez que llevemos agua a una superficie vamos a querer controlar y gestionar en todo momento en qué condiciones la introducimos y qué es lo que implica para la obra. Independientemente de lo que queramos realizar sea una limpieza superficial o eliminar un estrato, lo que nos interesa es no sobrepasar los límites que, parámetros como el pH y la conductividad de la obra nos imponen».

Richard Wolbers. *Workshop: Cleaning Painted, Decorative Surfaces*, UPV. (2016)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento a la Dra. Laura Fuster López; sin saber cómo explicar con palabras lo eternamente agradecida que le estoy, por su tiempo y apoyo incondicional, tanto profesional como personal. Por creer en mí y en este proyecto, que sin duda no hubiese podido realizar sin su ayuda.

Agradecer al profesor Ángel Vicente Escuder la dedicación y confianza que ha brindado a este trabajo, por el respeto a las sugerencias e ideas y por la dirección y el rigor que ha facilitado a la hora de realizar el proceso experimental en esta tesina. Asimismo, agradecer al Instituto de Tecnología de los Materiales por prestarnos sus instalaciones e instrumentos para poder realizar los estudios mecánicos.

A la Dra. Cristina Ruiz Recasens, por su paciencia, consejos y dedicación desde Barcelona, por transmitirme e iniciarme en lo que era un gran desconocido para mí, el maravilloso mundo del pergamino y por supuesto su apoyo y dedicación.

Asimismo, agradecer a Elena Aguado Guardiola sus valiosas sugerencias y por facilitarme toda la información necesaria para dar cuerpo a este estudio, por ofrecerme su tiempo, consejos y atención a consultas precisadas en cada momento.

Finalmente, agradecer al Dr. Richard Wolbers, protagonista de este proyecto, el acercamiento, amabilidad y sugerencia del tema, sin el que no habría sido posible este estudio.

Sin olvidarme, dedicar este trabajo a mis padres, por el amor incondicional, confianza que me han mostrado siempre, por sacrificio realizado todos estos años muy lejos de vuestro lado para poder formarme, gracias a vosotros he logrado llegar hasta aquí y convertirme en quien soy.

A todos y todas que habéis estado ahí cuando más lo he necesitado,

GRACIAS

RESUMEN

Los sistemas acuosos son muy eficientes en la eliminación de las partículas de suciedad de las superficies de los bienes culturales, pero aportar humedad o agua en forma libre en obras realizadas con pergamino, supone un desafío para los conservadores durante el proceso de intervención, debido a que su composición química lo hace extremadamente sensible al agua.

En el presente Trabajo Final de Máster se evalúan los efectos de ajustar el pH y la conductividad de diferentes soluciones acuosas en las propiedades mecánicas del pergamino. Así mismo, se exploran las posibilidades que ofrece el uso de hidrogeles (elaborados con *Klucel H*®, *Phytigel*® y *agar-agar*), y de disolventes silicónicos (ej. ciclometicona D5) utilizados a modo de barrera semipermeable con el fin de minimizar la entrada de agua en la estructura del pergamino.

Los resultados ponen de relieve que la *ciclometicona D5* en condiciones ambientales normales (20°C, 55%HR) y una vez evapora de la superficie del pergamino dota a éste de flexibilidad respecto a sus propiedades mecánicas iniciales, repercutiendo en tratamientos posteriores. Los resultados experimentales de la combinación del disolvente silicónico con el uso de hidrogeles, muestran como, una vez retirados del pergamino, éste experimenta un leve incremento de su rigidez. Cabe destacar que el uso de hidrogeles a base de *Phytigel*® parece contribuir al incremento de la fragilidad del pergamino respecto al resto de hidrogeles evaluados dado que los ensayos han evidenciado una merma en su capacidad de deformación previa a la rotura.

Palabras clave:

Pergamino, ciclometicona, limpieza, pH, conductividad, propiedades mecánicas

ABSTRACT

Aqueous systems have proved to be very efficient in removing dirt particles from the surface of works of art. Nevertheless, the use of water in free form on parchment is challenging since its chemical composition makes it be extremely sensitive to moisture.

In this Master project, the effects of adjusting pH and conductivity of different aqueous solutions in the mechanical properties of parchment are evaluated. Likewise, the possibilities offered by the use of hydrogels made of *Klucel G*, *Phytigel* and *agar-agar*, and the use of silicone solvents (e.g. cyclomethicone D5) as a semipermeable barrier to minimize the entry of moisture in the parchment structure are investigated.

The results obtained highlight that under normal environmental conditions (20C, 55%HR) the use of *cyclomethicone D5* as a barrier to prevent the entrance of moisture during aqueous treatments and makes parchment be more flexible once evaporated, and it also affects later treatments treatments.

Results of the combination of *cyclomethicone D5* and hydrogels evidence a slight increase in the stiffness of parchment. It should be noted that the use of hydrogels based on *Phytigel* seems to increase the fragility of the parchment if compared to the other hydrogels evaluated since the tests have evidenced a decrease in the deformation at break.

Keywords:

Parchment, cyclomethicone, cleaning, pH, conductivity, mechanical properties

RESUM

Els sistemes aquosos són molt eficients en l'eliminació de les partícules de brutícia de les superfícies dels béns culturals, però aportar humitat o aigua en forma lliure en documents sobre pergami, suposa un desafiament per als conservadors durant el procés d'intervenció, pel fet que la seua composició química ho fa extremadament sensible a l'aigua.

En el present Treball Final de Màster avalua els efectes d'ajustar el pH i la conductivitat de diferents solucions aquoses en les propietats mecàniques del pergami. Així mateix, s'explora les possibilitats que oferix l'ús d'hidrogeles elaborats amb *Klucel H®*, *Phytigel®* i *agar-agar*, i de dissolvents silicònics (ex. ciclometicona D5) utilitzats a manera de barrera semipermeable a fi de minimitzar l'entrada d'aigua en l'estructura del pergami.

Els resultats posen en relleu que la *ciclometicona D5*, en condicions ambientals normals (20°C, 55%HR) i una vegada evapora de la superfície del pergami dota a este de flexibilitat respecte a les seues propietats mecàniques inicials, repercutint en tractaments posteriors. Els resultats experimentats de la combinació del dissolvent silicònic amb l'ús d'hidrogeles, mostren com, una vegada retirats del pergami, el pergami experimenta un lleu increment de la seua rigidesa. Cal destacar que l'ús d'hidrogeles a base de *Phytigel®* pareixen contribuir a l'increment de la fragilitat del pergami respecte a la resta d'hidrogeles avaluats atés que els assajos han evidenciat una minva en la seua capacitat de deformació prèvia a la ruptura.

Paraules clau:

Pergami, ciclometicona, neteja, pH, conductivitat, propietats mecàniques

ÍNDICE

| | Página |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN/ ESTADO DE LA CUESTIÓN | 15 |
| 1.1. Pergamino | 15 |
| 1.1.1. <i>Proceso de manufactura meridional</i> | 16 |
| 1.1.2. <i>Propiedades y comportamiento del pergamino, ¿Qué ha sucedido en el proceso de fabricación?</i> | 18 |
| 1.1.3. <i>Proceso de degradación del pergamino</i> | 19 |
| 1.2. Estado de la cuestión: Tratamientos de limpieza | 23 |
| 1.2.1. <i>La limpieza superficial del pergamino mediante métodos en seco y en húmedo</i> | 23 |
| 1.2.2. <i>Últimos avances de limpieza y aplicabilidad en el pergamino</i> | 23 |
| 1.3. Estudio de las propiedades mecánicas | 26 |
| 1.4. Justificación del experimental | 28 |
| 2. OBJETIVOS | 29 |
| 3. METODOLOGÍA Y PLAN DE TRABAJO | 30 |
| 4. FASE EXPERIMENTAL | 31 |
| 4.1. Material base: descripción de pergamino | 31 |
| 4.2. Preparación de muestras | 31 |
| 4.2.1. <i>Pergamino</i> | 31 |
| 4.2.2. <i>pH y conductividad adaptado al pergamino</i> | 33 |
| 4.2.3. <i>Preparación y aplicación de los materiales en el pergamino: adaptar la forma (libre o en geles) de las soluciones de intervención</i> | 34 |
| 4.2.4. <i>Descripción y referencia del instrumental</i> | 36 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 39 |
| 5.1. Curva esfuerzo-deformación control del pergamino | 39 |
| 5.2. Curva esfuerzo-deformación control vs. tratamientos de limpieza | 40 |
| 5.2.1. Control vs, tratamiento solución libre | 40 |
| 5.2.2. Control vs. geles porosos/ gel viscoso | 41 |
| 5.3. Curva esfuerzo-deformación control vs. ciclometicona D5 | 43 |
| 6. CONCLUSIONES | 49 |
| 7. BIBLIOGRAFÍA | 51 |
| 8. CREDITOS FOTOGRÁFICOS | 54 |
| 9. ANEXO | 57 |

1. INTRODUCCIÓN/ ESTADO DE LA CUESTIÓN

1.1. Pergamino

El pergamino y el cuero tienen como materia prima pieles procesadas de animales (piel de cabra, oveja, ternera, etc.). La historia, las técnicas de fabricación y propiedades del pergamino han sido objeto de estudio e investigadas por diferentes especialistas tales como Ronald Reed, entre otros.

Existen dos procesos diferenciados de manufactura del pergamino. El sistema germano-francés y el sistema meridional. El primero, se empleaba para los formatos *códex*, ya que ambas caras del pergamino son iguales, eliminando la flor del cuero¹, quedándose en ambas la dermis²; el segundo sistema, meridional, es el pergamino que se empleaba para documentos notariales, títulos, partidas de nacimiento, etc., documentos de una sola hoja, ya que en éste se mantiene la flor del cuero que cubre la dermis, dotándole de cierta impermeabilidad.

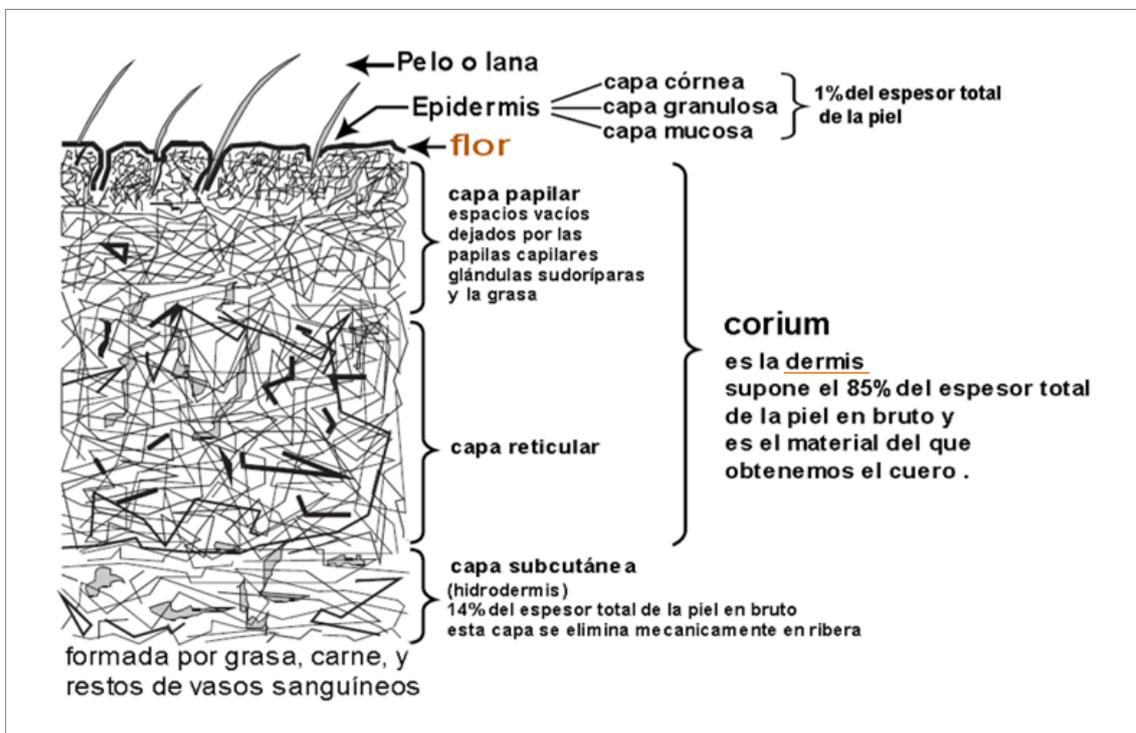


Figura 1. Estructura de la piel

Imagen extraída de la página web, Tecnología de la confección en piel, primera parte: de la materia prima a la piel transformada. Disponible en: http://www.edym.net/Confeccion_en_piel_gratis/part01/lecc01/capitulo01-2000.html

¹ Capa más externa de la piel, una vez depilada, se llama flor (Figura 1), este lado es la cara granulosa del pergamino. Sobre la flor de la zona depilada pueden apreciarse los agujeros por donde emergía la lana (o los pelos), cuya especial disposición es característica de cada raza o especie.

² La capa fibrosa inferior es el *corium*, es la dermis, tiene dos secciones diferenciadas: la capa papilar y la capa reticular (Figura 1).

TECNOLOGÍA DE LA CONFECCIÓN EN PIEL, *Primera parte: de la materia prima a la piel transformada* Capítulo 1, Un tejido vivo, análisis visual. [Blog. Última visita 2017/02/22] Disponible en: http://www.edym.net/Confeccion_en_piel_gratis/part01/lecc01/capitulo01-2000.html

1.1.1. Proceso de manufactura³

El primer paso en la elaboración de pergamino es mojar o empapar la piel recién desollada en agua (gran parte de estas pieles se presentan saladas, para su mejor conservación). Este proceso elimina la sangre, el estiércol y suciedad en general, además de empapar todas las partes de la piel facilitando la penetración de la solución de depilado. Este remojo se lleva a cabo lo más rápidamente posible, terminando con agua corriente para minimizar la pérdida de fibras de la piel por cualquier acción bacteriana que pudiera derivarse de la utilización de baños estáticos⁴.

Se proseguía con el desengrasado de la piel con un baño de cal, hidrolizando el pelo, con el objetivo de ablandar y disolver la capa epidérmica que recubre los folículos pilosos, con lo que el pelo es más fácil de eliminar⁵.

Las pieles se retiraban del baño y, estando aún húmedas, se cubrían sobre una viga de madera o piedra. El pelo y los compuestos que no son colágeno, epidermis y endodermis, se eliminaba o depilaba mecánicamente utilizando un cuchillo poco afilado o "pelador". En este punto del proceso es cuando se decide retirar o no la flor del cuero, separándose en dos tipos de pergamino diferentes, manufactura mediante el sistema meridional, dejando la flor del cuero; y el proceso de manufactura germano-francés, en el cual se retira la flor del cuero, quedándose ambas caras con la dermis

Los artesanos se aseguraban de minimizar los posibles residuos, con el segundo o siguientes lavados mediante el macerado en cal, lo que favorecía a la alcalinización y minimización de todos los compuestos no colágenos, ya que la acción de la cal en la capa de red de fibra dérmica es lenta⁶.

Después del segundo baño de cal, la piel se lavaba y remojava con agua corriente para eliminar cualquier rastro que pudiera adherirse a la piel.

Cuando se retira la piel del baño, la red de fibras se distribuye de forma aleatoria, en la misma disposición que en la piel. El que éstas puedan desplazarse unas respecto de las otras, se debe a la ruptura de algunos enlaces existentes entre las moléculas de colágeno que constituyen las fibras y también al hecho de que parte de los compuestos no colágenos que estaban en la piel han sido retirados en el proceso de secado (haciendo, por ambos motivos, que las fibras tengan mayor movilidad entre ellas), lo que lleva a que una serie de fibras se rompan bajo tensión al secarse y esto permite que las fibras restantes se alineen en capas paralelas al. El estiramiento se lleva a cabo con ayuda de cantos rodados de piedra que se colocaban alrededor del borde de la piel húmeda. Un extremo de las cuerdas gruesas se ataba alrededor de los guijarros y el otro extremo unido a un marco de secado, por lo que la piel podría secarse bajo tensión.

³ RUIZ RECASENS, C. Comunicación personal. Universidad de Barcelona. Junio de 2016, Barcelona.

⁴ REED, R. *The nature and making of parchment*. Leeds, England: Elmete Press. 1975. p. 80.

⁵ No toda la epidermis se disuelve con la cal. Lo que sí ocurre es que gran parte de sus compuestos se hidrolizan, de modo que luego es posible separar esta capa de la dermis, mediante acción mecánica.

⁶ Si la piel se deja en los baños de cal demasiado tiempo, la red de fibras se debilita, desarrollando agujeros en la capa dérmica y no siendo capaz la piel de resistir el resto del proceso de ejecución. Por tanto, los baños de cal de fricción son demasiado lentos para la producción moderna comercial de pergamino y la cal se ahora es aumentada por aditivos en el baño, repercutiendo en su futuro envejecimiento y por ello en la sensibilidad frente al agua y humedad ambiental. REED, R. *op. cit.*, p. 80.

El marco tiene por lo general una forma ovalada que permite trabajar los dos lados al mismo tiempo. Ambas caras de la piel se raspan con un cuchillo afilado para alisar la superficie y producir una lámina de grosor uniforme. En gran medida, el trabajo se lleva a cabo en la cara de la carne (descarnado). El cuchillo no corta a través de la piel, sino que empuja y separa la grasa ablandada, la carne y de la glándula de tejido de la fibra de colágeno más dura. Si la piel no se somete a una tensión suficiente, puede dar lugar a la aparición de granos ásperos y regiones transparentes en el pergamino⁷.

Durante el proceso de secado, el colágeno desnaturalizado y parcialmente hidrolizado se seca hasta llegar a una consistencia rígida y laminar. Una vez se han fijado las capas de fibras estando tensas, las fibras no pueden volver a su antiguo estado relajado⁸.

Por lo general, el pergamino se sometía a una serie de tratamientos mecánicos posteriores, para mejorar la suavidad y la capacidad de absorber la cantidad correcta de tintas y colores, como, por ejemplo, el pulido con piedra pómez en el lado de la carne del pergamino. Este tratamiento requiere que pergamino esté húmedo mientras se aplica la piedra pómez, y debe de llevarse a cabo mientras que el pergamino está todavía en el marco de secado.



Figura 2 (a-b). Elaboración de un pergamino. **a)** Diferentes pieles, cordero y ternera, previo al tratamiento. **b)** Proceso de secado, realizado por tensando de la piel una a una sobre un bastidor de madera, consiguiendo aumentar su tamaño, controlar su espesor y asegurar la uniformidad del pergamino.

Fotografías extraídas de la noticia, *La empresa Scriptorium edita una copia en pergamino de Alfonso X el Sabio*. Disponible en: <http://zonaareader.com/articulo/la-empresa-scriptorium-edita-una-copia-en-pergamino-de-alfonso-x-el-sabio>

⁷ REED, R. *op. cit.*, p. 81.

⁸ Ronal Reed resume el proceso de esta manera: «*This results in a highly stressed sheet which is smooth, strong, relatively inelastic, light in colour, yet opaque: a material which may properly be called parchment*». (Esto resulta en una hoja altamente tensada que es suave, fuerte, relativamente inelástica, de color claro, aunque, opaca: un material que puede denominarse pergamino). REED, R. *op. cit.*, p. 81.

1.1.2. Propiedades y comportamiento del pergamino. Qué sucede en el proceso de fabricación

Las propiedades específicas que caracterizan al pergamino por su estructura laminar se deben como ya se ha comentado en la sección anterior, a los baños en cal, (donde se consigue romper algunos de los enlaces existentes entre las moléculas de colágeno), y al proceso de secado de la piel bajo tensión, provocando una realineación de la red tridimensional de fibra de la piel en una configuración más paralela a la superficie. En el proceso de desalación con agua corriente se pierden los azúcares y otras sustancias solubles en solución salina presentes en la piel mientras que en el depilado -tanto con cal como en el retirado mecánico-, se eliminan los compuestos que no son colágeno (epidermis, endodermis).

Por tanto, de todos los elementos que componen una piel viva, los únicos que perduran en el pergamino son las proteínas insolubles sin hidrolizar por acción de la cal y el agua [Tabla1]. El colágeno se agrupa componiendo fibras de gran consistencia física y excelente capacidad de hidratación. El único elemento que actúa como sustentante es el agua que forma enlaces intermoleculares que adhieren químicamente las fibras, principalmente por medio de los llamados puentes de hidrógeno. Esto determina que el agua y más concretamente la humedad, tenga un papel tan importante en la conservación de los pergaminos¹⁰.

Reed¹¹, afirma que los cambios abruptos de humedad y temperatura son capaces de distorsionar la superficie y degradar el aspecto. Esto, junto con la mala manipulación/almacenaje (incluyendo mutilaciones), así como los tratamientos de conservación y restauración inapropiados que se solían efectuar de modo generalizado hace algunas décadas (incluyendo uso de lípidos o baños con agua y amoníaco, etc.) son el peor enemigo del pergamino y, al ser una piel semicurtida, el mayor problema radica en la inestabilidad física-química a consecuencia de su sensibilidad y exigencias ante la temperatura-humedad.

TABLA 1. Componentes de piel al ser procesado a pergamino. HAINES, B. *Parchment: The Physical and Chemical Characteristics of Parchment and the Materials*. p 22.

| COMPONENTES | PIEL (%) | PERGAMINO (%) | COMPONENTES | PIEL (%) | PERGAMINO (%) |
|---------------|----------|---------------|--------------------|----------|---------------|
| Agua | 60 | 13 | Elastina | 1 | - |
| Colágeno | 25 | 85,4 | Grasas | 5 | - |
| Proteínas | 4 | - | Sales minerales | 0,5 | - |
| Polisacáridos | 0,6 | - | Otros | 09 | - |
| Queratina | 3 | - | Residuos alcalinos | - | 1,6 |

¹⁰ La Tribuna De Ciudad Real. VIVIR Patrimonio. *Dos manuscritos del siglo XVI recuperan su esplendor*. 2011 [Blog. Última visita 2017/07/08] Disponible en: <http://www.latribunadeciudadreal.es/noticia.cfm/Vivir/20110307/dos/manuscritos/siglo/xvi/recuperan/esplendor/7E913198-D4AF-07F6-6684B9BDFB769D8E>

¹¹ REED, R. *op. cit.*, p. 85.

El pergamino se caracteriza por su elevada higroscopicidad, ya que, en el proceso mismo de fabricación se rompen los enlaces covalentes entre moléculas por desprotonación de algunas cadenas laterales del colágeno, generado por acción de la cal; así mismo, por consecuencia las fibras se adhieren por la acción de las moléculas de agua¹³.

Tal como se observa en la Tabla 1, el principal constituyente del pergamino es el colágeno, (aproximadamente el 85.4%), el 13% correspondería al agua y el 1.6% restante a residuos alcalinos –el porcentaje dependerá de la edad y el sexo del animal–. Por lo tanto, la química y la estabilidad estructural de colágeno variará en diferentes niveles de contenido de agua.

Como se decía con anterioridad, al modificarse la composición durante el proceso de elaboración del pergamino, este material se volverá más higroscópico, más rígido, modificándose también el color, brillo y transparencia del material, además de su pH, dotándole de alcalinidad, consecuencia del tratamiento al que se ha visto sometido. También influirá en la temperatura de encogimiento (bajando de 65°C a 55°C) obteniendo menor resistencia a la desnaturalización por efecto de la temperatura, generándose una tendencia de deformación en el pergamino.

1.1.3. Proceso de degradación en el pergamino

Las causas de deterioro intrínsecas, que forman parte del propio pergamino, podrían clasificarse en dos: deterioros que surgen a raíz del proceso de manufactura, y los deterioros que se producen posteriormente.

Durante el proceso de degradación del pergamino, las moléculas de colágeno¹⁴ (Figura 3) tienen más capacidad para asumir diferentes conformaciones e interactuar con otras moléculas de formas que antes de su procesado no eran posibles.

Tal y como dicen Kennedy *et al.*¹⁵, desde el momento en que se ha elaborado pergamino, el colágeno puede deteriorarse debido a la oxidación, hidrólisis y desnaturalización de las moléculas. Factores externos que pueden acelerar la degradación del colágeno tienen estadísticamente mayor posibilidad de interactuar con las moléculas, siendo este un proceso de degradación irreversible.

¹³ REED, R. *op. cit.*, p. 22-25.

¹⁴ El colágeno se compone de tres cadenas similares de una proteína que contiene en mayor cantidad glicina, alanina, prolina, hidroxiprolina y las configuraciones espaciales de las secuencias de aminoácidos triples repetidas implican glicina, alanina, y la hidroxiprolina o prolina son responsables de la conformación helicoidal de cada una de las cadenas (estructura secundaria). Las tres cadenas (o cadenas alfa) se entrelazan para formar una molécula de tropocolágeno. Las moléculas de agua están íntimamente conectadas con los enlaces de hidrógeno que sostiene la triple hélice juntos, si existiera un exceso de agua (el pergamino está en ambientes húmedos), el agua puede substituir estos puentes de hidrógeno, desnaturalizando la proteína (degradación muy grave). (Figura 3) SCOTT, J., *Molecules that keep you in shape*. In *New Scientist*, 111. 1986. p. 49–53.

¹⁵ KENNEDY C.J. *et al.*, "Degradation in historical parchments: structural, biochemical and thermal studies". In *PapierRestaurierung*, 2002. p. 23-30.

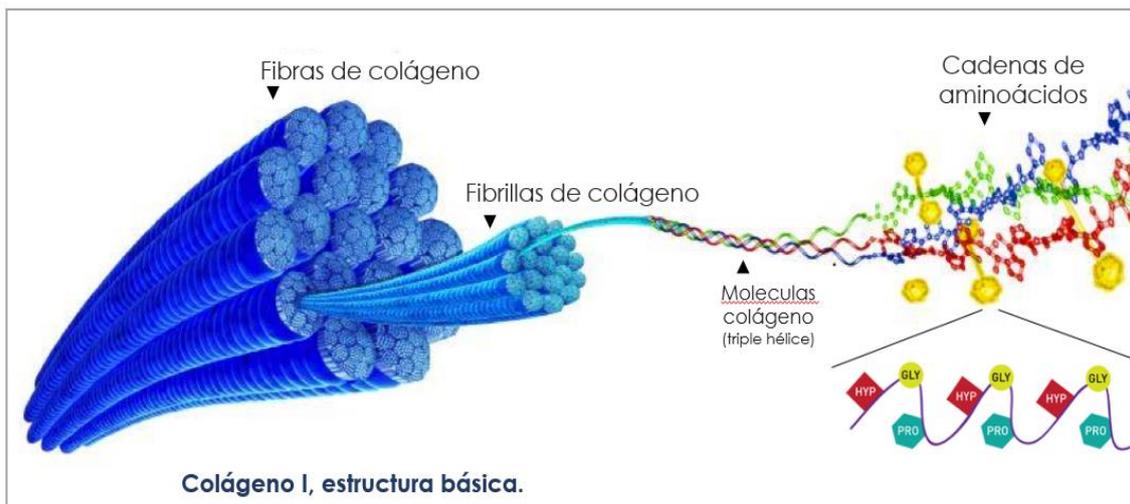


Figura 3. Estructura básica del colágeno I.

Imagen extraída de la página web, *The Cardio Research Web Project- Cardiac Extracellular Matrix*.
 Disponible en: <http://www.cardio-research.com/cardiac-extracellular-space>

Hay varios niveles en que puede evaluarse el deterioro del colágeno: desde el nivel molecular, hasta alteraciones en la jerarquía de la estructura del colágeno (matriz escalonada en fibrillas, fibras, etc.). También a nivel micro (análisis de fibras) y macro (detección de transparencias o rigideces) pueden evaluarse el deterioro del colágeno. Estos factores están relacionados entre sí, ya que, si las moléculas de colágeno se rompen por causas químicas, la jerarquía estructural del colágeno también se pierde inevitablemente¹⁶.

A continuación se detalla las diferentes reacciones de degradación del colágeno.

a) Oxidación:

Mühlen *et al.*, afirman que la oxidación de las moléculas de colágeno tiene un efecto en las cadenas laterales de los aminoácidos, como demostraron por una reducción del número de aminoácidos básicos y un aumento en el número de aminoácidos ácidos¹⁹.

Por otro lado, Larsen en 1994, expone que la oxidación de las moléculas de colágeno puede ocurrir en la cadena principal de la molécula de colágeno, entre el grupo amino de un residuo de aminoácido y su átomo asociado o, en las cadenas laterales de resinas de aminoácidos individuales²⁰.

¹⁶ KENNEDY C.J. *et al.*, *op. cit.*, p. 23-30.

¹⁹ MÜHLEN AXELSSON, K. LARSEN, R. DORTE V.P. MELIN, R. "Degradation of collagen in parchment under the influence of heat-induced oxidation: Preliminary study of changes at macroscopic, microscopic, and molecular levels". In *Studies in Conservation*, Volume 61. 2016. p. 46-57.

²⁰ LARSEN, R. "The possible link between collagen sequence and structure and its oxidative deterioration pattern" In *STEP Leather Project European Commission DG XII Research Report N° 1*, 1994. p. 59.

En otro estudio de la degradación oxidativa de la gelatina y el colágeno por soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno²¹, se concluye con que la oxidación causada por radicales libres es capaz de romper los enlaces covalentes N-C que enlazan residuos de aminoácidos vecinos. El efecto de esto es la ruptura de la cadena primaria de la molécula de colágeno.

b) Hidrólisis:

La hidrólisis de moléculas de colágeno es otro factor importante de deterioro. En una revisión bibliográfica acerca de la estructura y degradación del colágeno, realizada por Kennedy y Wess, se expone que en el proceso de hidrólisis la molécula de colágeno se divide, generándose moléculas polipeptídicas de menor tamaño. Los péptidos más pequeños pueden someterse a una hidrólisis adicional; por tanto, los pergaminos fuertemente deteriorados constarán de muchas cadenas polipeptídicas pequeñas en comparación con los pergaminos menos degradados²².

La hidrólisis puede ser provocada por ácidos, los más comunes procedentes de los contaminantes atmosféricos. Los ácidos actúan conjuntamente con el agua para provocar una separación en la estructura primaria de la molécula de colágeno.

c) Gelatinización:

Sharma y Bohidar, en 2000, investigaron acerca de las estructuras supramoleculares de gelatina-glutaraldeído por dispersión de luz láser²³ y confirmaron que la gelatinización se produce cuando las moléculas de colágeno ya no tienen una estructura helicoidal triple, sino que forman una estructura de bobina aleatoria (Figura 4). Esto se debe, según dicha investigación, a la pérdida de enlaces de hidrógeno internos dentro de las moléculas de colágeno en presencia de agua.

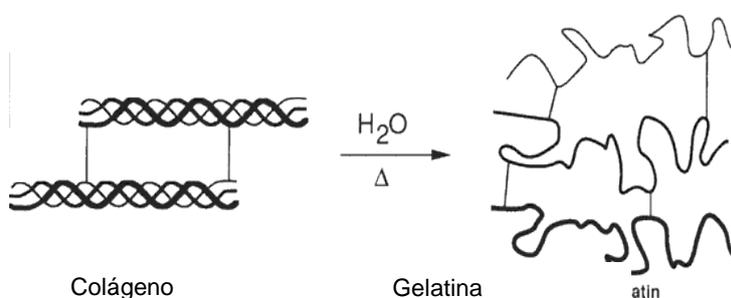


Figura 4. Transición de la triple hélice de colágeno a gelatina.

Imagen extraída del artículo de F. Hansen, E. *The Effects of Relative Humidity on Some Physical Properties of Modern Vellum: Implications for the Optimum Relative Humidity for the Display and Storage of Parchment*, 1991
Disponible en: <http://holowiki.org/w/images/e/ea/Gelatin1.gif>

²¹ DEASY, C.L. MICHELE SR. "A study of the oxidative degradation of gelatin and collagen by aqueous hydrogen peroxide solutions" In *Journal of the American Leather Chemists Association* 60,1965. pp 665-674.

²² KENNEDY, J., WESS, C.J.,. "Parchment degradation analyzed by X-ray diffraction". En: J. Gunneweg, C. Greenblatt y A. Adriaens (Eds.), *Culturas biológicas y materiales*. Jerusalén, 2005. pp. 228.

²³ SHARMA, J., & H. B. BOHIDAR. "Gelatin-glutaraldehyde supramolecular structures studied by laser light scattering" in *European Polymer Journal* 36, 2000. pp. 409-1418.

Así mismo, se explica cómo el agua es capaz de formar enlaces de hidrógeno, y competir con los enlaces de hidrógeno existentes dentro del colágeno intentando formar nuevos enlaces con la molécula²⁴. La acción del calor con el agua hace también más probable esta gelatinización. Cuando se agrega calor al colágeno, hay una mayor cantidad de energía presente en su composición. Esto tiene el efecto de causar la excitación molecular, interrumpiendo los enlaces de hidrógeno que mantienen la triple hélice en su lugar. A medida que la temperatura aumenta, los enlaces de hidrógeno se excitan cada vez más, aumentando las posibilidades de interactuar con el agua.

Por tanto, si un pergamino, en el que el colágeno se presenta en buen estado, se expone al agua, este es capaz de romper la estructura secundaria y cuaternaria de la que se compone, acabando por encogerse el colágeno. Así mismo, si el pergamino presenta las moléculas de colágeno ya degradadas en comparación con el colágeno inicial, se produciría esta gelatinización.

En el colágeno sin degradar, la posición, la estructura y la posición de los enlaces de hidrógeno internamente en la triple hélice hace difícil que el agua entre e interactúe de esta manera. Sin embargo, si se rompe la molécula de colágeno, la libertad de rotación y la entropía (magnitud termodinámica que indica el grado de desorden molecular), se incrementan los enlaces de hidrógeno exponiéndose en los puntos de rotura²⁵.



Figura 5. (a-b)

Ejemplos de pergamino deteriorado por causas estrínsecas, el agua. Con exceso de humedad el material se satura y se transforma en gelatina, queriendo decir que el colágeno ha encogido, se ha roto la estructura secundaria y cuaternaria del que se compone. **a)** Encogimiento por calor. **b)** Gelatinización del pergamino por efecto del agua.

Imágenes extraídas de Rachael Smither Conservation.

Disponible en: <https://rachaelsmitherconservation.com/the-great-parchment-book/>

²⁴ Esto ocurre cuando el agua está presente y los enlaces de hidrógeno están en una posición concreta dentro de la molécula donde están alerta al ataque de moléculas de agua. Cuando esto ocurre, las tres cadenas de ésta ya no se mantienen unidas y son libres de formar nuevas estructuras individuales desordenadas.

HASSEL, B. *Examination of heat damaged parchment*. Trabajo Final de Máster. Copenhagen: School of Conservation, The Royal Danish Academy of Fine Arts, 2001.

²⁵ HAINES B. M. *The Physical and Chemical Characteristics of Parchment and the Materials Used in its Conservation*. Leather Conservation Centre, 1999. p. 28-29.

1.2. Estado de la cuestión: Tratamientos de limpieza

1.2.1. La limpieza superficial del pergamino mediante métodos en seco y en húmedo

La limpieza de pergamino en tratamientos de restauración se ha desarrollado a partir de los métodos utilizados para la limpieza de documentos y archivos sobre papel, con algunas diferencias clave en base a las propiedades estructurales y químicas del pergamino.

Tacón explica que dada la resistencia y textura lisa de la superficie de este material no puede tratarse mediante borradores excesivamente abrasivos ya que, aunque aparentemente no afectan a la superficie, sí provocan una modificación superficial en ésta²⁶. En lugar de estos métodos, Tacón propone sistemas de limpieza mediante hisopo humedecido, aconsejando el uso de etanol o isopropanol para suciedad de tipo graso. La adición de agua a estos disolventes aumenta progresivamente la capacidad de eliminación de la suciedad adherida, pero también los riesgos asociados al uso del agua en el pergamino, con el peligro que se mencionaba en capítulos anteriores, ya que puede contribuir al deterioro químico en la estructura laminar.

1.2.2. Últimos avances en tratamientos de limpieza y aplicabilidad en el pergamino

a) Sustancias gelificantes/ hidrogeles

En el “Laboratorio di restauro dei beni librari dell’Istituto centrale per il restauro e la conservazione del patrimonio archivistico e librario” (Laboratorio de Restauración del Instituto Central de Libros para la restauración y conservación de los archivos y el patrimonio bibliográfico) se ha optimizado una metodología para el tratamiento húmedo de obras de arte gráficas, utilizando geles de alto peso molecular, que se utiliza en el campo biomédico, farmacológico e industrial²⁷. Esta técnica es capaz de minimizar las sustancias de degradación a partir de los trabajos gráficos impresos, sin causar cambios morfológicos en el soporte, ya que la liberación de moléculas de agua desde el gel al soporte es gradual y controlada.

A partir del año 2003, surgen numerosas investigaciones en torno al uso de técnicas de limpieza de la superficie con geles rígidos elaborados a partir de *Phytigel*®, que se utilizaría por primera vez durante la restauración de una serie de obras de arte en papel guardado en la biblioteca Casanatense²⁸.

²⁶ TACÓN CLAVAÍN, J. *La restauración en libros y documentos. Técnicas de intervención*. Editorial: Ollero & Ramos. Madrid, 2008. pp. 67-80.

²⁷ CAMPANI, E. CASOLI, A. CREMONESI, P. SACCANI, I. SIGNORINI, E. *Use of agarose and agar for preparig “rigid gels”. L’Uso di Agarosio e Agar per la preparazione di “Gel Rigidi”*. Editorial: QUADERNI CESMAR7 n°4, Padua, il prato. 2007.

²⁸ IANNUCELLI, S. SOTGIU, S. *L’impiego di gel rigidi polissaccaridici per il trattamento di pulitura di opere grafiche a stampa, in “Lo Stato dell’Arte”* (El uso de gel rígido polissaccaridico para la limpieza de tratamiento de las obras gráficas impresas). Edge VII Congreso Nacional IGIIC, Nápoles, 8-10 de octubre de 2009, pp. 25-33.

En 2009, Iannuccelli y Sotgiu, en colaboración con Paolo Cremonesi, Antonella Casoli (Universidad de Parma) y con Letizia Montalbano (OPD de Florencia), pusieron en marcha un proyecto sobre el estudio del uso de gel de polisacárido rígido como parte de los tratamientos de conservación y restauración en materiales archivísticos²⁹. El estudio de geles porosos -como medio para facilitar, controlar y minimizar el impacto del agua durante el tratamiento de limpieza de la superficie-, se llevó a cabo en paralelo con otras áreas de conservación (*Obras policromas sobre lienzo o tabla y yesos*, de Cesmar⁷ en colaboración con la Universidad de Parma).

A la hora de seleccionar los materiales de limpieza en este estudio, aplicados en el pergamino³⁰ se tiene como objetivo principal llevar el menor aporte de agua posible a la superficie. Con estos hidrogeles se consigue una limpieza mucho más selectiva y segura dado que mantienen siempre su forma y se controla mucho mejor la zona de actuación, pues el gel actuará aportando humedad de manera puntual, disminuyendo en gran medida la difusión bajo la superficie.

Podemos distinguir de tipos de geles: gel viscoso y gel rígido poroso³¹.

Geles viscosos: Formado por un polímero disuelto en agua. El polímero interactúa incrementando la viscosidad de la solución y la resistencia a la fluidez, reduciendo su movilidad. Un ejemplo de este tipo de geles viscosos son los éteres de celulosa (*Klucel*®, *Tylose*®...).

Geles porosos: Forman una matriz polimérica porosa que permite la entrada y salida controlada del agua en el gel, funcionando mediante fuerzas de capilaridad. Se extraen de algas, un ejemplo de este tipo de geles es el *agar*.

b) Disolventes silicónicos

La última década ha visto una cantidad considerable de investigaciones en el estudio científico de las pinturas modernas, la mayoría de los recientes avances son el resultado de la investigación de materiales extremadamente vulnerables a la hinchazón causada por el agua.

Los primeros resultados de este enfoque vinieron de los estudios de la influencia del pH sobre la capacidad de limpieza de los sistemas acuosos. La investigación reciente de Richard Wolbers en torno a cómo ajustando el pH y la conductividad del agua es posible minimizar el potencial de hinchazón y la extracción de opciones de limpieza acuosas cuando se utiliza solo o en combinación con otros disolventes o geles³².

²⁹ IANNUCELLI, S. SOTGIU, S. *La pulitura superficiale di opere grafiche a stampa con gel rigidi polisaccaridici* En: *Quaderni* (La limpieza de la superficie de obras gráficas impresas con gel de polisacárido rígido). Editorial Gangemi. Roma, 2010. pp.73-94.

IANNUCELLI, S. SOTGIU, S. *La pulitura superficiale di opere grafiche a stampa con gel rigidi*, in "Progetto Restauro", (La limpieza de la superficie de obras gráficas impresas con gel rígido, en el "Proyecto de restauración"), Editorial: el Prato, Padua, Roma, 2009. pp.15-24.

³⁰ RUIZ RECASENS, C. Comunicación personal. Universidad de Barcelona. Junio de 2016, Barcelona.

³¹ AGUADO GUARDIOLA, E. Comunicación personal. Universidad Politécnica de Valencia. Marzo de 2017.

³² DILLON, C. LAGALANTE, A. WOLBERS, R. *Acrylic Emulsion Paint Films: The Effect of Solution pH, Conductivity, and Ionic Strength on Film Swelling and Surfactant Removal*, En: *Studies in Conservation*, Volume 59- 1. 2014. pp. 52–62.

Tal y como se ha explicado en apartados anteriores, cuando una muestra de pergamino está en contacto con un medio acuoso, el agua penetra fácilmente en la molécula de colágeno debido a su afinidad por los sitios de unión de hidrógeno en las zonas amorfas. La presencia de agua aumenta la separación entre las cadenas de colágeno. Macroscópicamente, este efecto se ve como una hinchazón de la muestra en cuestión. Una gran innovación de los últimos veinte años es que los disolventes silicónicos y sus geles³³, poseen la capacidad de transporte que geles a base de silicona, y que incluso permiten el empleo de soluciones acuosas en contacto con la superficie del pergamino, posibilitando su limpieza superficial, pero con la garantía de que el medio acuoso no difunde en su interior³⁴.

Richard Wolbers, en el curso impartido el pasado julio en la Universidad Politécnica de Valencia, presentó la química de estos fluidos especiales y su uso potencial en el sector de la conservación-restauración³⁵. Con el término *ciclometicona* se refiere a un grupo especial de moléculas, que pertenecen siempre a las siliconas, en las cuales el esqueleto, integrado por una cadena de átomos de silicio y oxígeno, forma un anillo³⁶.

Aunque inicialmente Wolbers propuso la ciclometicona tetramera (o D4), sin embargo, en este workshop se centró en, la ciclometicona D5, que contiene 5 grupos Si-O, y que presenta una menor volatilidad y un punto de ebullición más elevado (210°C con respecto a los 175°C del D4). La diferencia más importante entre los dos disolventes es la ausencia de riesgo en la D5³⁷. Además, su lenta evaporación y su mayor persistencia en el interior de los materiales, explica la preferencia de Wolbers por este material.

³³ Estos disolventes no son químicamente diferentes de otra clase de sustancia ya conocida y muy utilizada en la restauración: los siloxanos. Con este término, Stravroudis se refiere a unos polímeros integrados por decenas o centenares de monómeros, con pesos moleculares de muchos millares de umas, no volátiles y fuertemente hidrofóbicos.

STAVROUDIS, C. *Silicone-Based Solvents in Conservation. As Free Solvents and Components of Gel Systems and Microemulsions, Colore e Conservazione, November 13–14, 2015, Politecnico di Milano (Padova: CESMAR7/Il Prato, 2016): 176–84.*

³⁴ LAGALANTE, A. WOLBERS, R. *The Cleaning of Acrylic Paintings: New Particle-based water-in-oil Emulsifiers* e Chris STAVROUDIS; *Silicone-Based Solvents in Conservation. As free solvents and components of gel systems and microemulsions*, Atti del VII Congresso Internazionale Colore e Conservazione "DALL'OLIO ALL'ACRILICO, DALL'IMPRESSIONISMO ALL'ARTE CONTEMPORANEA. Studi, ricerche, indagini scientifiche ed interventi conservativi, Milano, 13-14 Novembre 2015.

³⁵ Wolbers, R.: Workshop: *Cleaning Painted, Decorative Surfaces*. Universitat Politècnica de València. Organizado por el departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales en colaboración con Laura Fuster, 25-27 enero 2016

³⁶ En comercio se encuentra el compuesto con 4 átomos de silicio (en el cual se enlazan 2 grupos de metilo, -CH₃), y 4 de oxígeno, llamado D4 (se prefiere esta abreviatura con respecto a su nombre completo, es decir octametilciclotetrasiloxano). CTS - NUEVOS PRODUCTOS - *ciclometiconas: ¿de qué estamos hablando?* 2016 [Blog, última consulta: 18/02/17] Disponible en: <http://www.ctseurope.com/es/dettaglio-news.php?id=360>

³⁷ Según el Reglamento CPL, del D5, mientras que en el D4 aparece la frase H361 "Se sospecha que puede perjudicar la fertilidad o dañar al feto", además de ser inflamable.

1.3. Estudio de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del colágeno dependen del contenido de humedad del material³⁸. La sorción de agua también está íntimamente involucrado en los cambios dimensionales (hinchazón) y la permeabilidad del material. Por ello se plantea este estudio desde un punto de vista mecánico, viendo las posibilidades que tendría el comprobar y monitorizar los cambios dimensionales que experimenta el pergamino cuando se somete a los diferentes tratamientos acuosos, con y sin empleo de disolvente-barrera.

Esta investigación se centra en el test de esfuerzo-deformación que se define según Mecklenburg, como la fuerza dividida por el área de la sección de la muestra y la deformación es el cambio en la longitud dividido por la longitud original ³⁹.

En el ensayo de tracción (estiramiento) la maquina mide dos magnitudes físicas básicas: fuerza, *load* (N) e incremento de longitud, *elongation* (mm), para a partir de la configuración de la muestra a ensayar determinar la tensión, *Stress* (MPa) y la deformación, *Strain* (mm/mm, %).

En este trabajo se han realizado ensayos de tracción de muestras de pergamino, en los cuales se obtendrán las curvas de esfuerzo-deformación, determinando las propiedades mecánicas como la fuerza⁴⁰ y la deformación a la rotura en las probetas de pergamino a partir de estas curvas.

En la figura 6 se observa un modelo de interpretación de los ensayos esfuerzo deformación. Donde el eje Y, es esfuerzo⁴¹ y el eje X, es deformación⁴².

³⁸ Wilson, en la revisión de las condiciones de almacenamiento para el cuero en archivos y bibliotecas, examinó los resultados de ensayo de las propiedades de tracción y los cambios dimensionales de cuero curtido vegetal. Llegó a la conclusión de que los cambios no eran lo suficientemente grandes para impedir el almacenamiento de cuero curtido vegetal en cualquiera de estas humedades relativas sobre la base de estos datos solo. Conclusiones aproximadas se alcanzan en el estudio de Eric F. Hansen y Steve N. Lee.

Wilson, W. K. *Guidelines for Environmental Conditions for Storage of Paper-Based Non-Photographic Records in Archives and Libraries* (unpublished manuscript). 1401 Kurtz Road, McLean, Virginia. 1986.

³⁹ MECKLENBURG, M. F. *Determining the allowable environmental conditions for cultural heritage*. Valencia (España): UPV, 20 noviembre 2012. pp 6.

⁴⁰ En el sistema Internacional, la unidad de medida de la Fuerza es el Newton(N) y la unidad de Esfuerzo es el Pascal. (Pa) que se calcula: 1Pascal= 1 Newton/m² El mega Pascal (1,000,000 Pa)(Mpa)= 1N/mm².

⁴¹ El eje vertical (ordenadas, Y), indica la fuerza.

⁴² El eje horizontal (abscisas, X) representa la deformación, cambio de longitud de la probeta dividida por su longitud original:

$$\mathcal{E} = (L - L_0) / L_0 = \Delta L / L_0 = \delta / L_0$$

L = nueva longitud de la muestra

L₀ =longitud original de la muestra

$\Delta L = \delta$ = diferencia entre la longitud nueva y la original de la misma muestra (estiramiento).

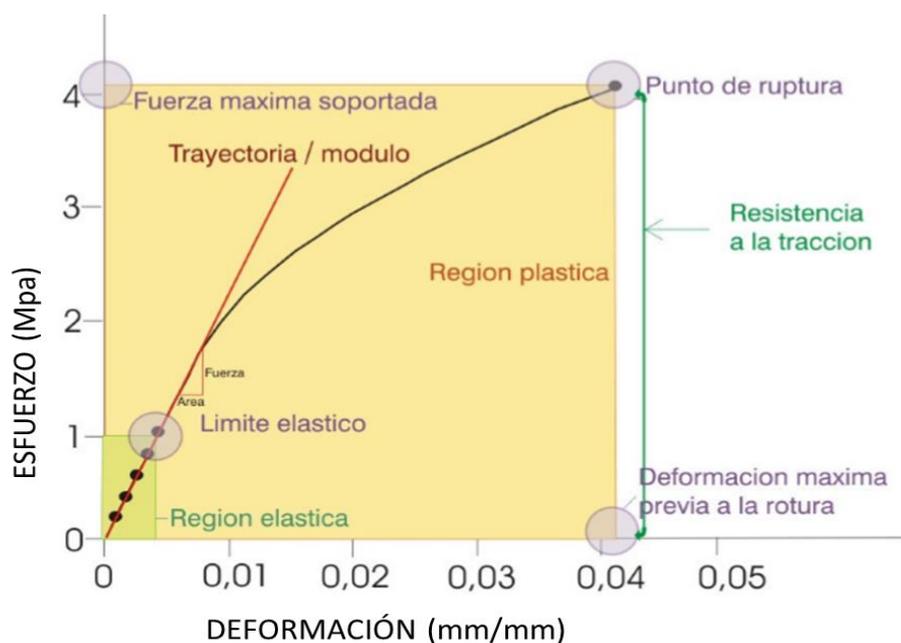


Figura 6. Modelo teórico de interpretación de los ensayos esfuerzo-deformación típica de cualquiera de los materiales que componen una pintura sobre lienzo.

Fuente: Apuntes teóricos del curso «Estudio de las propiedades mecánicas de los materiales pictóricos» impartido en el Master de Conservación y Restauración de Bienes Culturales por Laura Fuster, curso académico 2016-2017.

El módulo de Young⁴³ es la relación del esfuerzo-deformación calculada para la zona elástica de la curva (es decir, con los datos que describen una recta antes de su punto de inflexión). Un módulo elevado es indicativo de rigidez mientras que un módulo bajo indica una elevada flexibilidad. El porcentaje de elongación es otra forma de indicar la deformación que puede soportar un material antes de romper.

⁴³ El módulo está en función de la HR y de la Tª, y estos parámetros deberán de tenerse en cuenta en cualquier cálculo que pretenda predecir las tensiones resultantes de las variaciones en las condiciones medioambientales.

FUSTER LÓPEZ, L. *Estudio de la idoneidad de las masillas de relleno en el tratamiento de lagunas en pintura sobre lienzo. Evolución histórico-técnica y análisis físico-mecánico*. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2006, pp. 137.

1.4. Justificación del experimental

Los sistemas acuosos son muy eficientes en la eliminación de las partículas de suciedad de las superficies de los bienes culturales, pero aportar humedad o agua en forma libre (sin retenerla en retículos porosos y sin adición de gelificantes) en obra realizada con pergamino, supone un desafío para los conservadores durante el proceso de intervención, debido a que su composición química lo hace extremadamente sensible al agua. Por ello, se plantea la siguiente cuestión, ¿cómo es posible minimizar el impacto en las propiedades mecánicas y dimensionales durante un tratamiento de limpieza con medio acuosos en un material como el pergamino, demasiado sensible al agua?

Tomando como referencia estudios e investigaciones realizados sobre otros materiales sensibles al agua,⁴⁴ este Trabajo Final de Master ha evaluado la pertinencia de adaptar el pH y la conductividad de las soluciones acuosas a las propiedades de la superficie sobre las que se aplican así como la influencia de dichos parámetros en las propiedades mecánicas del pergamino. Así mismo, ha evaluado la pertinencia de minimizar el contacto de las soluciones acuosas con el material a tratar no solo mediante el uso de hidrogeles sino también de disolventes (etanol para reducir la tensión superficial del agua y ciclometicona pentamera (D5) para crear cierta hidrorreplencia en la superficie del pergamino e impedir la entrada del agua) y geles silicónicos (y sin necesidad de utilizar surfactantes que podrían quedar como residuos en el material original). La aplicación de ciclometicona D5, a modo de barrera crea una capa protectora impermeable que permite aplicar un tratamiento acuoso al tiempo que evita que el agua no penetre de ninguna forma en el pergamino. De esta forma es posible el empleo de los métodos acuosos en la limpieza de pergamino, sin interferir químicamente la composición del colágeno del que se compone.

⁴⁴ DILLON, C. LAGALANTE, A. WOLBERS, R. *Acrylic Emulsion Paint Films: The Effect of Solution pH, Conductivity, and Ionic Strength on Film Swelling and Surfactant Removal. Studies in Conservation*, Volume 59. 2014. p. 52–62.

2. OBJETIVOS

El principal objetivo del presente Trabajo Final de Master consiste en evaluar el cambio que experimentan las propiedades mecánicas del pergamino cuando es sometido a diferentes tratamientos de intervención con hidrogeles, observando sus posibilidades y límites con y sin el uso de disolventes silicónicos que actúan a modo de barrera y evitando que las soluciones acuosas penetren en la estructura del pergamino.

Para ello se han testado diferentes sustancias gelificantes, que permiten modificar las características del agua, en este caso la viscosidad, con el objetivo de efectuar un tratamiento de limpieza disminuyendo el aporte de agua. Se han escogido dos geles porosos (Agar Fluka® y Phytigel®) y un gel viscoso (Klucel H®). Adicionalmente se ha tamponado el pH de las soluciones acuosas empleadas para optimizar su capacidad disolvente en contacto con el pergamino.

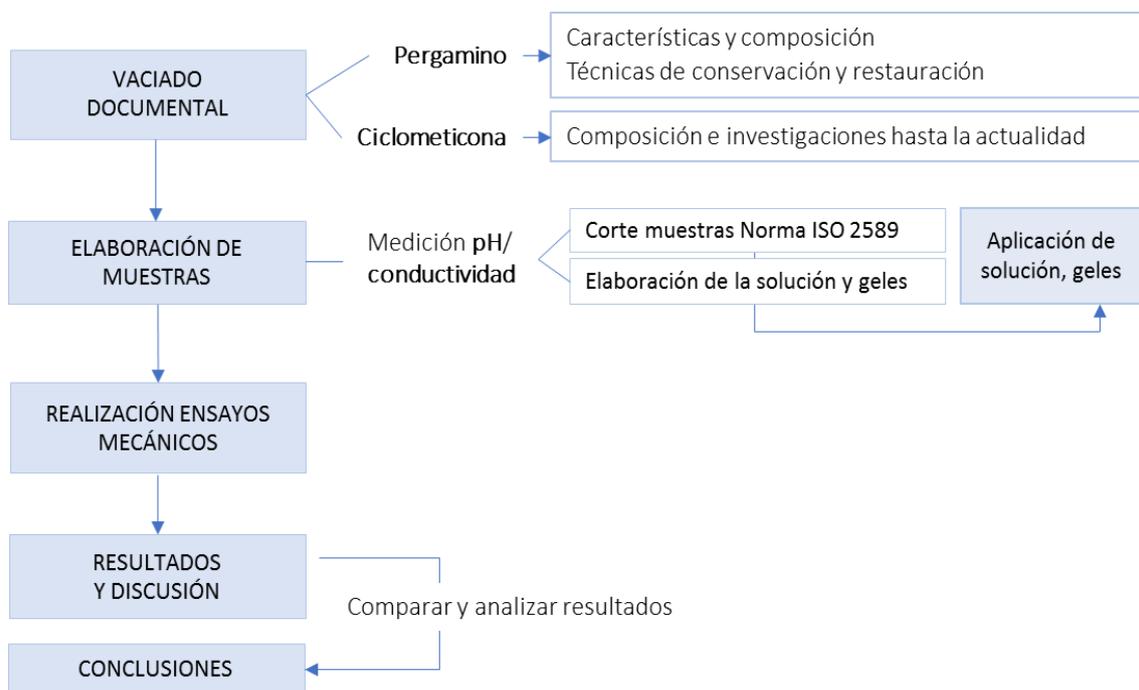
Se establecen, para ello, los siguientes objetivos específicos:

- Profundizar en el estudio, identificación y tratamiento de conservación y restauración de pergaminos.
- Seleccionar y elaborar las soluciones acuosas e hidrogeles para la limpieza en pergamino.
- Obtener graficas esfuerzo-deformación que permitan estudiar y analizar las propiedades mecánicas de las diferentes muestras, antes y después de ser sometidas a los tratamientos.
- Evaluar la efectividad del uso de la ciclometicona D5 y de su acción barrera en el pergamino

3. METODOLOGÍA Y PLAN DE TRABAJO

Para determinar el grado de influencia de los diferentes geles y soluciones en las propiedades mecánicas de un pergamino de ternera se han realizado los siguientes pasos.

- **Vaciado documental** de las investigaciones realizadas en esta área, mediante una búsqueda exhaustiva de bibliografía: artículos, tesis doctorales, congresos, *workshops*, seminarios, etc.:
 - Información del material base, el **pergamino**: características y composición. Técnicas de conservación y restauración de pergamino.
 - Vaciado documental sobre la **ciclometicona**, composición e investigaciones realizadas hasta la actualidad en usos de restauración.
- Obtención de una medición objetiva del pH y conductividad del pergamino que se estudia, en ambas caras.
- Optimización del procedimiento de elaboración y aplicación de estos materiales sobre las probetas.
- Estudio de los cambios en las propiedades mecánicas experimentados por las muestras sometidas a diferentes tratamientos, con y sin barrera.



4. PROCESO EXPERIMENTAL

4.1. Material base: descripción del pergamino

Como se menciona en la sección anterior, las distintas propiedades del pergamino son el resultado del proceso de producción, que incluye el secado bajo tensión. Algunos pergaminos que se venden hoy en día no tienen las características de los pergaminos de época antigua. El pergamino comercial puede tener aspecto de pergamino, pero suele incluir aditivos y agentes suavizantes. El pergamino utilizado en este estudio ha sido comprado a un proveedor americano, que sigue el procedimiento general para la fabricación de pergamino se ha descrito anteriormente, realizado a partir de la piel de un ternero (vitela).

4.2. Preparación de muestras

4.2.1. Pergamino: Corte de la muestra y acondicionado

Las muestras de ensayo se cortaron de las áreas seleccionadas del cuprón⁴⁵, por la compactación y estabilidad que presentan las fibras en esta zona, como se representa en la Figura 7, en un intento de obtener muestras con la máxima uniformidad en la dirección de los haces de fibras de colágeno.

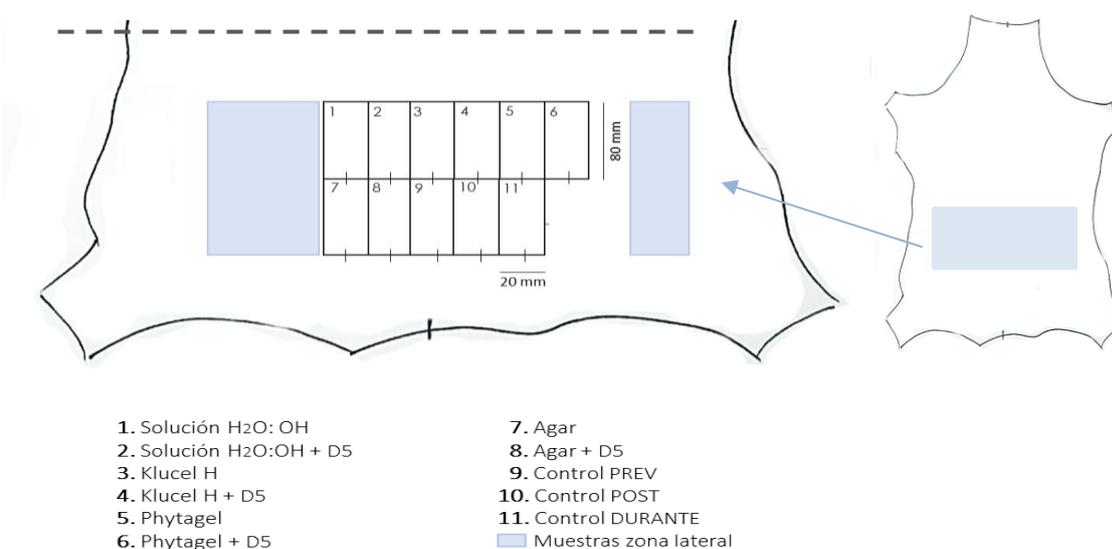


Figura 7. Diagrama de muestras ubicadas en el pergamino.

⁴⁵ En el corte longitudinal del pergamino, según sale del proceso de elaboración se distinguen tres zonas con cambios progresivos, cuprón, falda y cuello. Los factores que diferencian una parte del pergamino de otra son, la dirección de la fibra, la compactación y el contenido en grasa que se deposita en ésta.

Cuprón: La región lumbar y dorsal del animal. Presenta homogeneidad de las fibras y dirección de éstas, además de presentarse como una piel gruesa y compacta.

Cuello: La región cervical del animal, presenta muchas arrugas y un espesor y compactación irregular.

Faldas: La región del vientre y patas del animal, presenta mayor grasa que las zonas anteriores, presentando una escasa resistencia física debido a su irregularidad y mala compactación.

RUIZ RECASENS, C. Comunicación personal. Universidad de Barcelona. Junio de 2016, Barcelona.

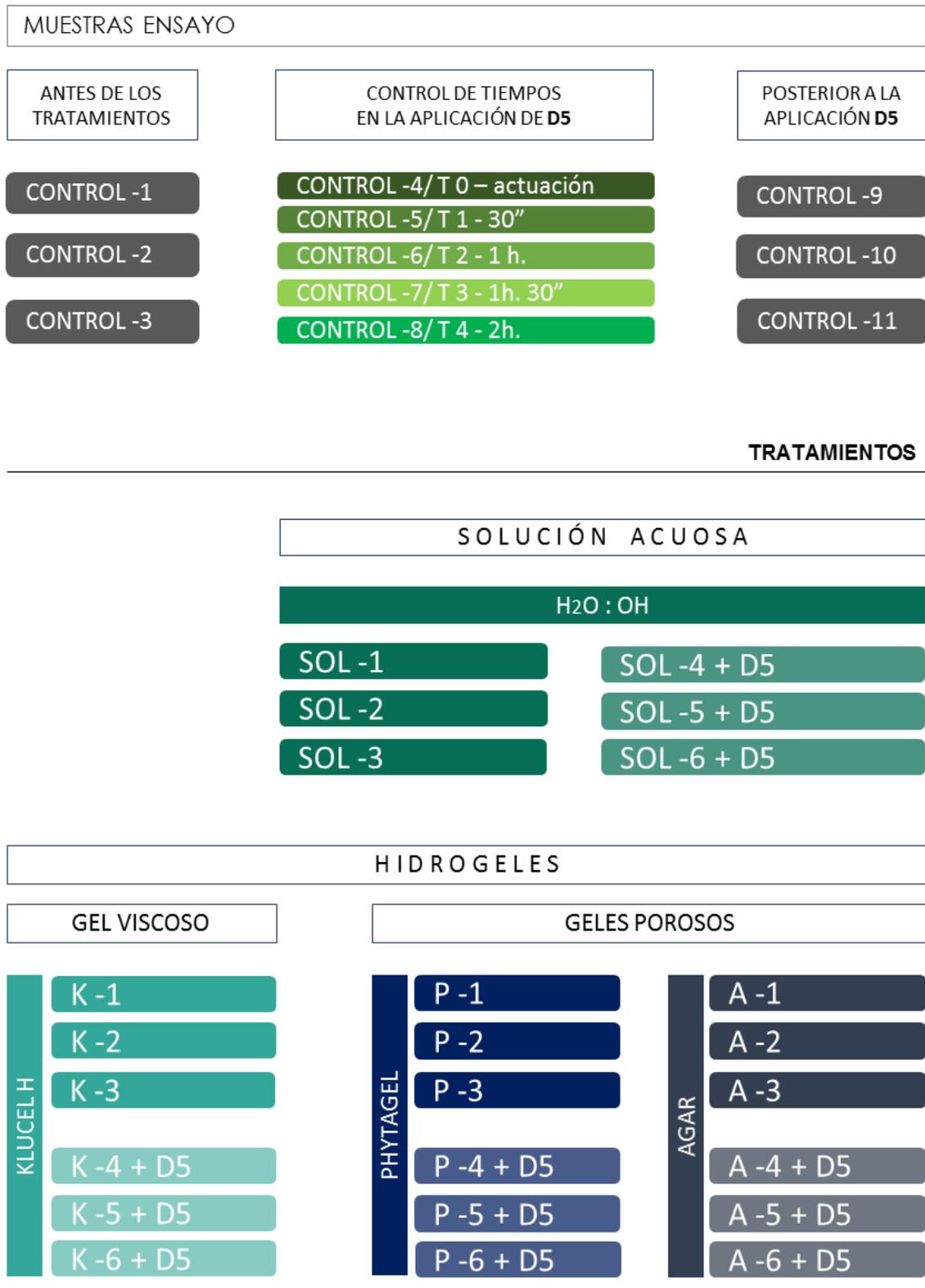


Figura 8. Esquema de las 35 muestras, y sus siglas, que son sometidas a ensayos mecánicos. Arriba, el control del pergamino, previo a todos los tratamientos, seguido del control de tiempos tras la aplicación del disolvente silicónico y el post, control tras el tratamiento de la ciclotimona. Abajo, los diferentes tratamientos con la solución acuosa y los hidrogeles, con (+D5) y sin ciclotimona D5.

4.2.2. pH y conductividad adaptado al pergamino:

Gestionar el valor de pH y la conductividad de las soluciones de limpieza permite controlar la ionización, la hinchazón y la solubilidad de un material en la superficie. Para ello es necesario conocer el pH y la conductividad del material a tratar y adaptar las propiedades de los tratamientos acuosos a las propiedades del pergamino.

Los resultados obtenidos al medir el pH y la conductividad de las muestras de pergamino testadas en este Trabajo Final de Máster, mediante discos de gel de agarosa⁴⁶ aplicado en el pergamino (Figura 9) nos dan una media de pH $6,3 \pm 1$ y $300 \mu\text{S}$.

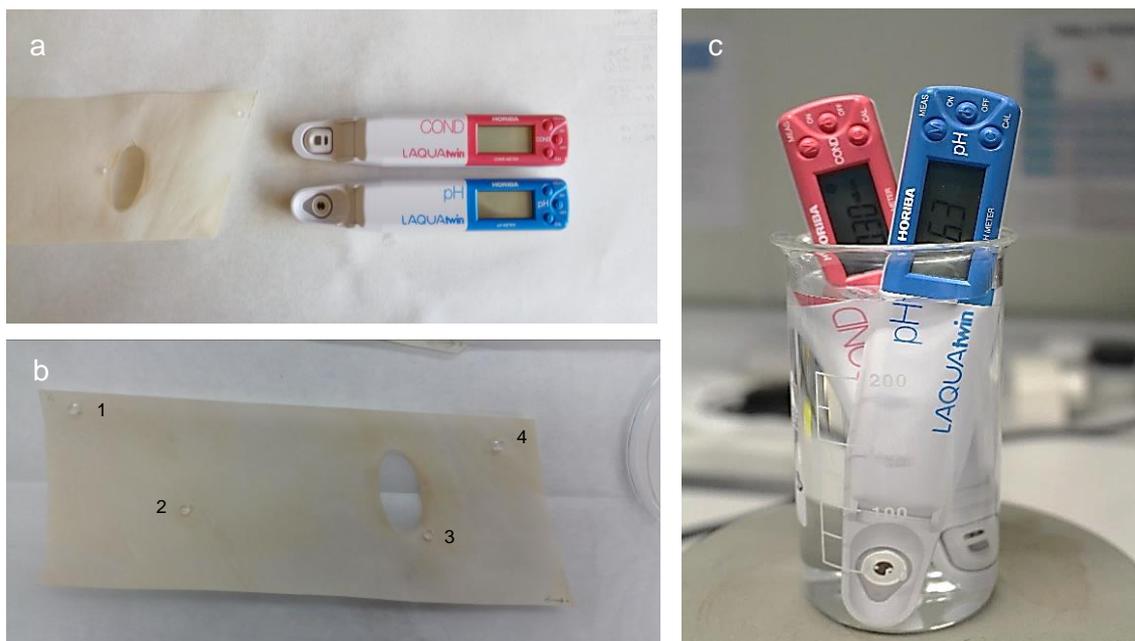


Figura 9 (a-c). pH y conductividad adaptado al pergamino. **a-b)** Cuatro mediciones, en diferentes zonas del pergamino, de pH y conductividad mediante discos de agarosa. **c)** Medición pH y conductividad solución acuosa.

Fuente: Imágenes propias extraídas en abril de 2017. CANON EOS 700D. Por Fernandez de Carranza, Z.

Tomando como referencia el pH y conductividad del pergamino, se preparó una solución de ácido ortofosfórico (pH 2,5) tamponada a pH 6.3 mediante la adición de unas gotas de una solución de hidróxido de sodio 1M. Con la finalidad de reducir la concentración iónica del tampón (para hacerla isotónica con respecto a la conductividad del pergamino y minimizar así la difusión de iones en el interior del mismo), se le añadió agua destilada al tampón hasta alcanzar un valor de conductividad de $300\mu\text{S}$. Finalmente, se mezcló esta solución con etanol 99 al 50% (v/v) para reducir la penetración de las soluciones de intervención mediante el incremento de su tensión superficial.

⁴⁶ Para conocer el pH y la conductividad del pergamino se tomó como modelo el método diseñado por Richard Wolbers consistente en colocar un cilindro de hidrogel de agua destilada y agarosa en contacto con la superficie a medir durante 1 minuto. Se trata de medidas relativas en tanto en cuanto no son una medida absoluta del pH y conductividad del pergamino sino medidas asimilables a los valores de pH y conductividad que adquiriría un hisopo de agua destilada rodado durante un minuto por dicha superficie. Getty Conservation Institute (2013). *Measuring Surface pH and Conductivity Using Water Drop and Agarose Plug Methods*. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=bOqZEE7Kb8Y>

4.2.3. Preparación y aplicación de los materiales en el pergamino: adaptar la forma (libre o en geles) de las soluciones de intervención:

a) Gel viscoso: Klucel H 6%

Preparación: Se diluye éter de celulosa, Klucel H® en la solución isotónica incorporado el etanol al 6% (peso/volumen) preparada anteriormente, asegurando su correcta mezcla mediante agitado.

Metodología de aplicación en la muestra: Con espátula se aplica sobre este el material, hasta alcanzar un grosor de 0,5cm. Una vez transcurridos cinco minutos de actuación, se retira, para ser aclarado con la solución isotónica y tamponada al 50% mezclada con etanol (v/v), y disponiendo de un hisopo completamente seco para deshumedecer la zona que se trata previamente. Finalizado el tratamiento, se coloca encima de la muestra otro fieltro igual que el anterior durante 24h hasta completar el secado (Figura 10-d).

b) Gel poroso: Agar 6%

Preparación: Se añaden 6g. de agar a 100ml de solución isotónica. Se calienta a 80°C, se deja enfriar y se repite la operación (doble cocción). Volcar en recipiente flexible creando un gel con un espesor de 0,5cm.

Metodología de aplicación en la muestra: Se rehidrata el gel con la solución tamponada y ajustada, dejándose en un recipiente durante 10 minutos. Una vez transcurridos se retira el exceso de solución tampón mediante un papel secante. Se sitúa el gel de agar sobre el pergamino y se deja actuar.

c) Gel poroso: Phytigel 4%

Preparación: Se agrega un 0,04% (peso/volumen) de acetato cálcico a la solución isotónica. Seguidamente, se añade el 4% (peso/volumen) de Phytigel con ayuda de colador para distribuir bien el material. Se mezcla con el agitador Norpro, llevándolo a 80°C aprox. mediante uso de microondas. Se deja enfriar para que gelifique. Se realiza una segunda cocción. Antes de que solidifique se vuelca la solución en un recipiente flexible (molde de silicona) de tal manera que una vez rígido se pueda retirar el gel en forma de placa de medio centímetro de grosor. Para conseguir que el gel sea hidroalcohólico, se deja deshidratar el gel al aire.

Metodología de aplicación en la muestra: Se rehidrata el gel con la solución tamponada y ajustada, mezclada al 50% (v/v) con alcohol, dejándose en un recipiente durante 10 minutos. Una vez transcurridos se retira el exceso de solución mediante un papel secante. Se sitúa el gel de Phytigel sobre el pergamino y se deja actuar. (Figura 10-c)

d) Aplicación de la **cicloteticona** en las probetas: Se sumergen las muestras en una cubeta con D5 (cicloteticona pentamero) durante un minuto (Figura 10-e), transcurrido el cual, se dejó escurrir la muestra apoyándola en la cubeta a unos 45°. A continuación, se aplican los diferentes geles y solución con la misma metodología explicada anteriormente (Figura 11).

Todos los materiales se aplicarán en la cara flor del pergamino. Antes de ser sometidas las muestras al ensayo de tracción se dejaron transcurrir 24 horas, de esta manera se garantiza la correcta evaporación del disolvente.

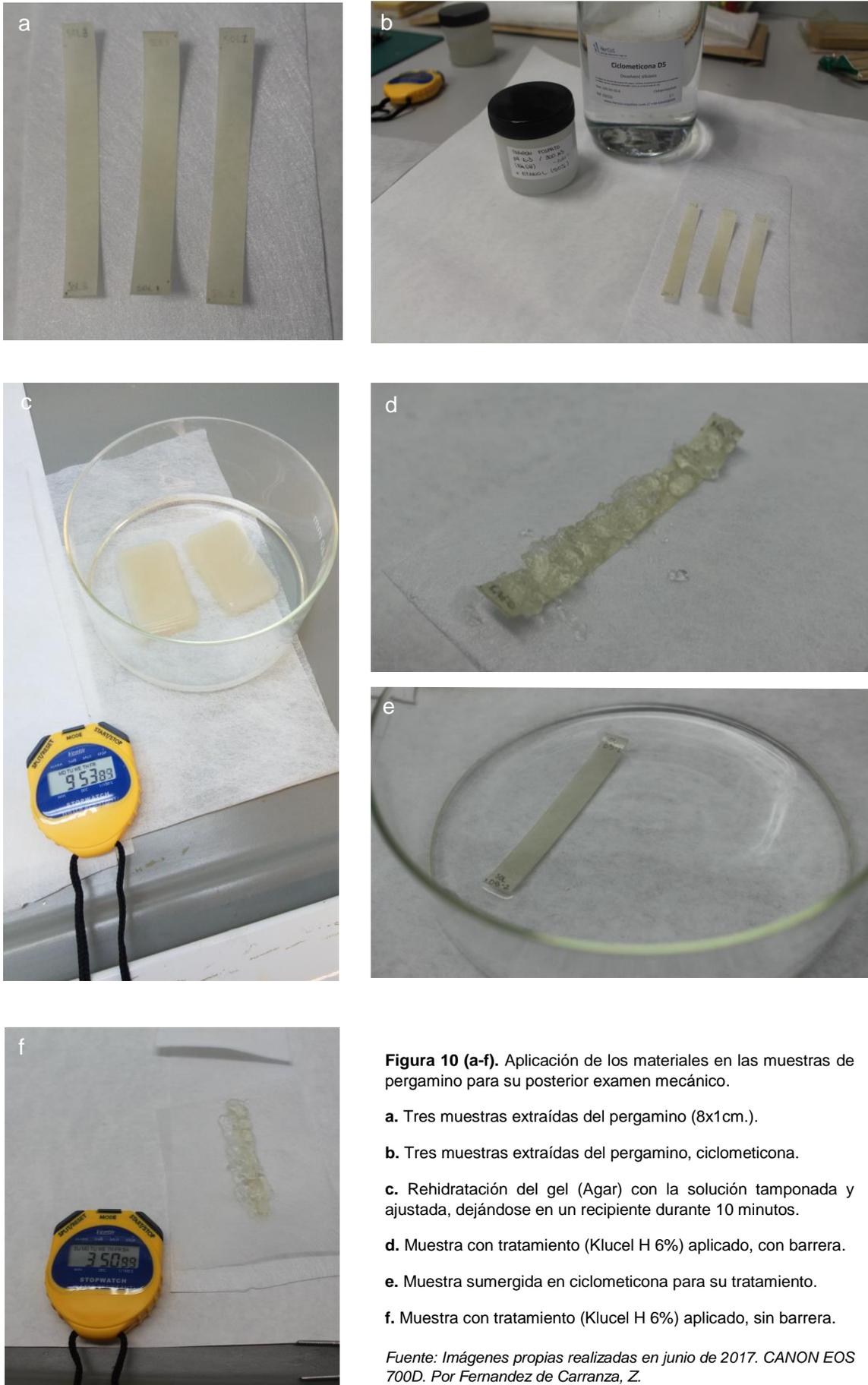


Figura 10 (a-f). Aplicación de los materiales en las muestras de pergamino para su posterior examen mecánico.

- a. Tres muestras extraídas del pergamino (8x1cm.).
- b. Tres muestras extraídas del pergamino, ciclometicona.
- c. Rehidratación del gel (Agar) con la solución tamponada y ajustada, dejándose en un recipiente durante 10 minutos.
- d. Muestra con tratamiento (Klucel H 6%) aplicado, con barrera.
- e. Muestra sumergida en ciclometicona para su tratamiento.
- f. Muestra con tratamiento (Klucel H 6%) aplicado, sin barrera.

Fuente: Imágenes propias realizadas en junio de 2017. CANON EOS 700D. Por Fernandez de Carranza, Z.

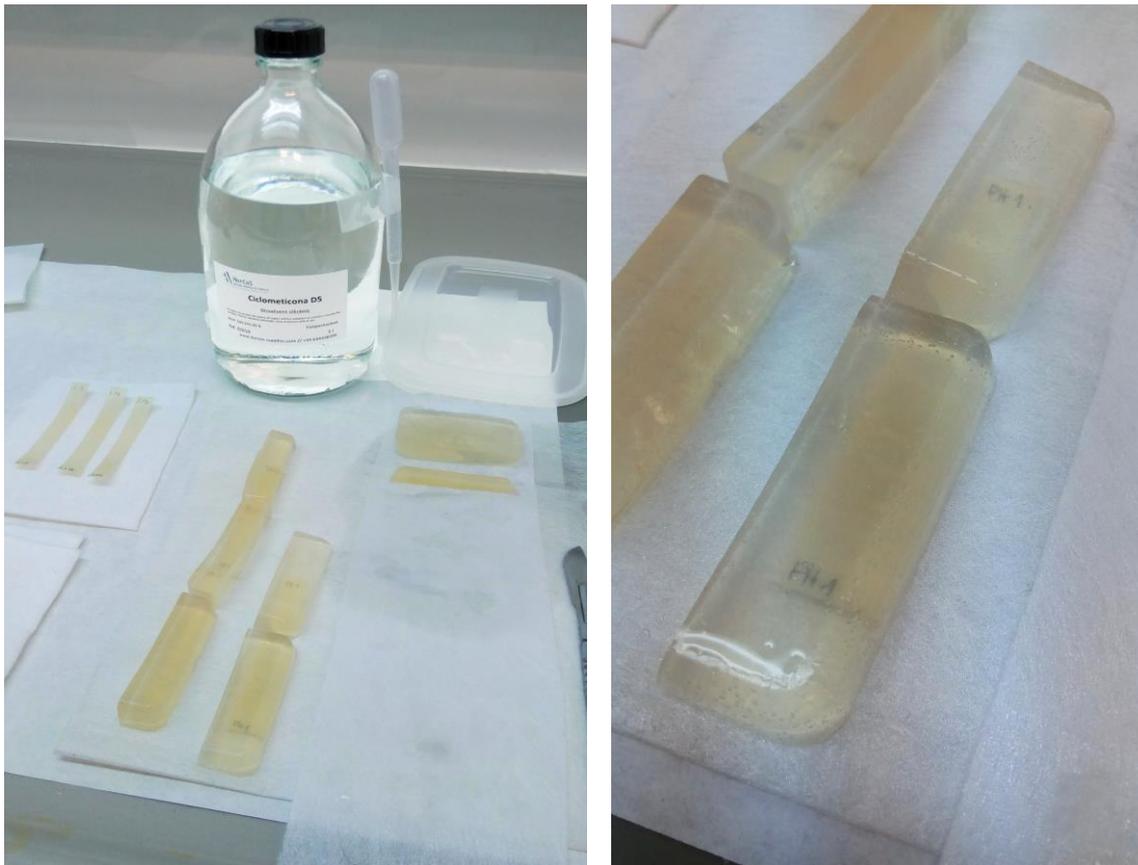


Figura 11 (a-b). Aplicación de los materiales en las muestras de pergamino para su posterior examen mecánico. **a)** Muestra con tratamiento (Agar Fluka 6%) aplicado, con barrera, ciclometicona D5. **b)** Muestra con tratamiento (Phytigel 4%) aplicado, sin barrera, ciclometicona D5.

Fuente: Imágenes propias realizadas en abril de 2017. CANON EOS 700D. Por Fernández de Carranza, Z.

4.2.4. Equipamiento:

El pH-metro LAQUAtwin B-712⁴⁷ es un medidor de pH que incorpora un electrodo plano, para la medición de microvolúmenes.

El conductímetro LAQUAtwin B-771⁴⁸ es un medidor de conductividad/ salinidad/ TDS. Este equipo incorpora un electrodo de ión plano, para la medición de microvolúmenes.

⁴⁷ pH- metro LAQUAtwin B-712.

HORIBA SCIENTIFIC. Productos: pHmetros. [Blog. Última visita: 15/05/17]

Disponible en: <http://www.horiba.com/es/scientific/products/water-quality/ph-meters/>

⁴⁸ Horiba Laquatwin B-771.

HORIBA SCIENTIFIC. Productos: conductímetro. [Blog. Última visita: 15/05/17]

Disponible en: <http://www.horiba.com/es/scientific/products/water-quality/conductivimetro/>

Los ensayos de tracción se realizaron con el equipamiento INSTRON 8874⁴⁹, Equipo de Ensayo de Fatiga Axial-Torsional del ITM-UPV. Las muestras cortadas se documentan en una ficha de registro. Para medir el ancho y grosor de las muestras se utiliza un micrómetro (Micrómetro Mitutoyo, modelo: M317-25; 0-25 mm de rango de medición; y graduación 0.01 mm). A continuación, las muestras tratadas se dejan 24 horas a 55% (+/- 2%HR) y 19.5°C (+/- 2°C) antes de realizar el test. Al día siguiente se realizó el test, sometiendo a la muestra a un incremento progresivo en la tensión de 0'0635 mm cada 30 segundos de intervalo en la realización de los test. Los ensayos se realizaron con un desplazamiento de 5 mm/min a 55% (+/- 2% HR). Esta velocidad representa la velocidad a la que pueden producirse tensiones inducidas sobre los documentos según la literatura especializada.

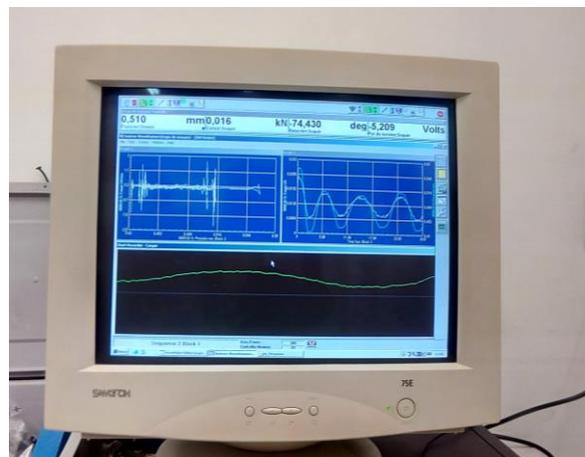


Figura 12 (a-b).

Equipo con el que se realiza el estudio del comportamiento mecánico mediante ensayos de tracción.

a) Equipo de ensayo INSTRON 8874.

b) Obtención de datos: Fichero rampa y fich. Mantenimiento.

Fuente: Imágenes propias en el instituto de tecnología de los materiales ITM. Por Fernández de Carranza, Z.

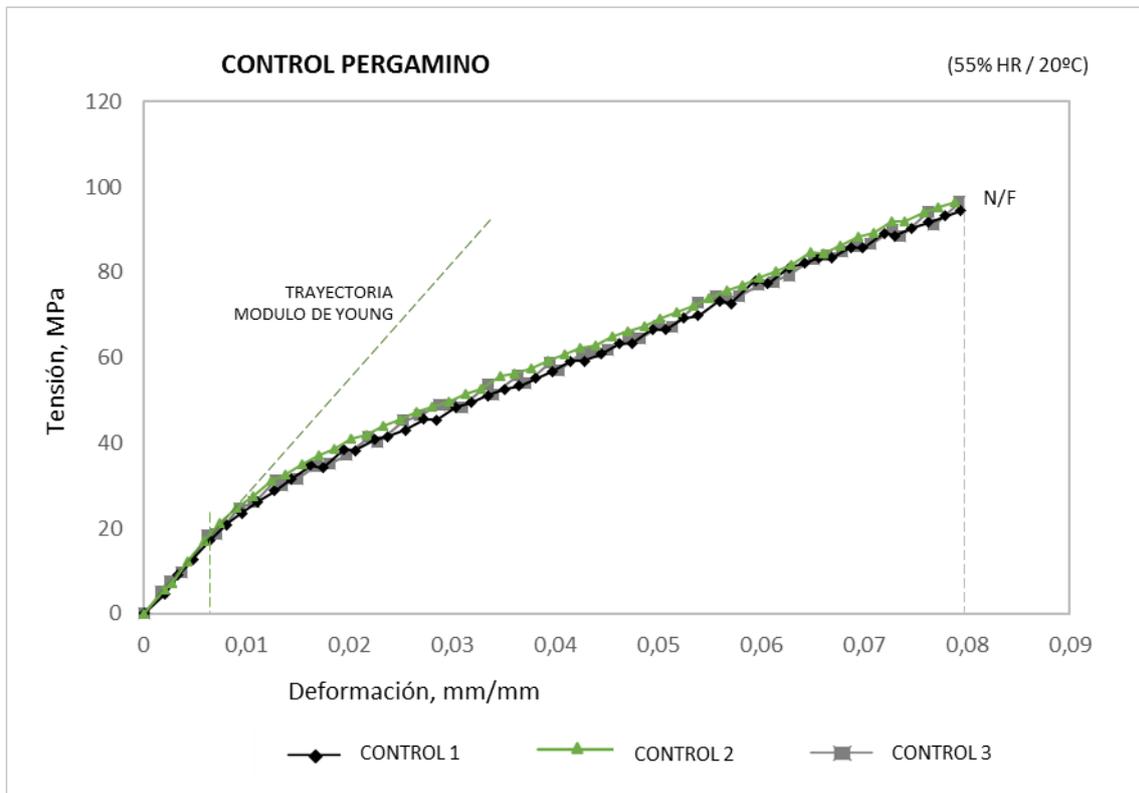
⁴⁹ Capacidad de fuerza axial hasta ± 25 kN (5620 lbf). Capacidad de Torsión ± 100 Nm (880 in-lb). Base ranurada en T para acomodarse a cualquier aplicación biomédica y de componentes. Célula de carga patentada Dynacell que realiza compensación de la fuerza de inercia debida a accesorios o mordazas pesadas. Opciones de bastidor estándar o extra alto. Gran gama de mordazas axiales-torsionales, adaptadores y accesorios.

INSTRÓN. Productos_sistemas de ensayo_Equipo de Ensayo de Fatiga Axial-Torsional [Blog. Última visita: 15/05/17] Disponible en: <http://www.instron.es/es-es/products/testing-systems/dynamic-and-fatigue-systems/servo-hydraulic-fatigue/8874-axial-torsion>

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Curva de esfuerzo-deformación control del pergamino

Por cada tipo de muestra se realizaron 3 ensayos de tracción. La coincidencia de las curvas obtenidas para las tres réplicas realizadas de cada muestra, pone de relieve la consistencia y validez de los resultados.



Gráfica 1. Curva de esfuerzo-deformación a 20°C y 55% de HR para muestras de pergamino (control). (N/F son las siglas correspondientes a *Not Failed* e indica que la muestra no llegó a romper durante el ensayo).

En las muestras de pergamino control, previa a ser tratada (Control 1-2-3), [Gráfica 1], la curva característica de esfuerzo-deformación permite observar varias zonas diferenciadas. En este caso la curva presenta un diseño lineal.

Las muestras control de pergamino presentan una rigidez similar. Las tres tienen una resistencia máxima en torno a los 100MPa. Para dichas condiciones ambientales (55% HR), las muestras han experimentado una elongación máxima en torno al 8% sin llegar al punto de ruptura.

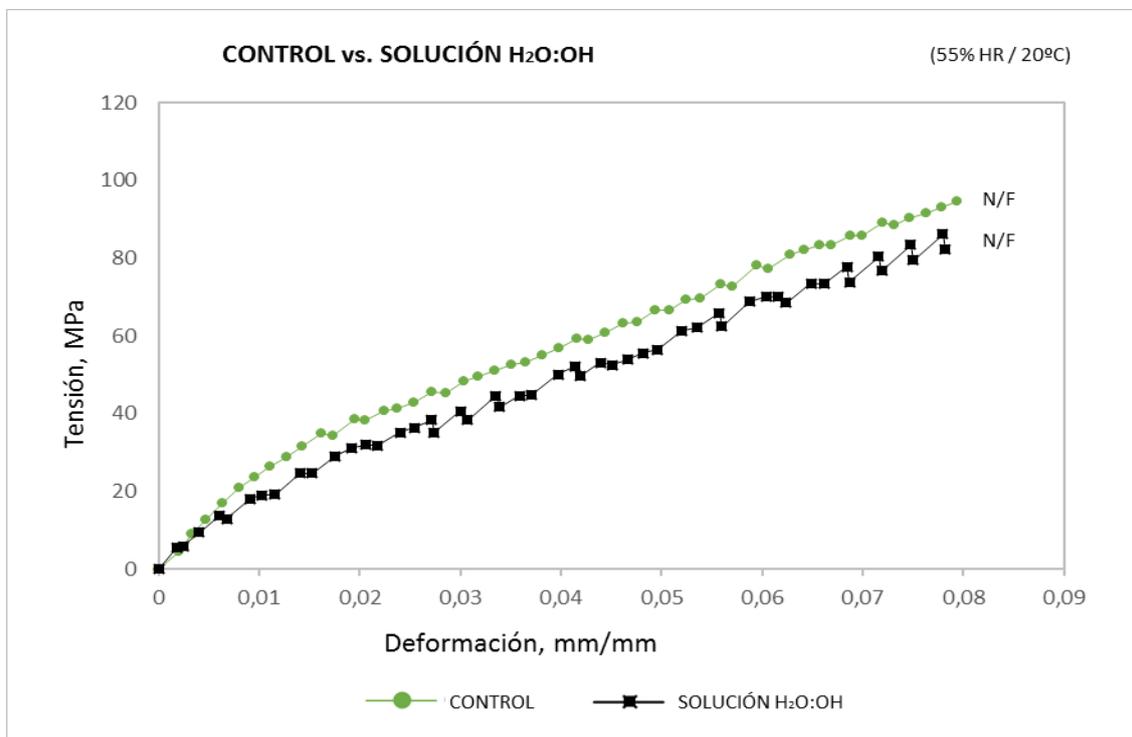
Observando un poco más en detalle cada una de las muestras podemos ver que, el límite elástico⁵⁰ presenta una tensión de 20MPa y una elongación de 0.5%.

El módulo se determina a partir de la trayectoria trazada sobre los puntos de relajación, definiéndose la gráfica como módulo de Young.

⁵⁰ Definido como el esfuerzo necesario para provocar una deformación permanente en el material.

5.2. Curva de esfuerzo-deformación control vs. tratamientos de limpieza

5.2.1. Control vs. tratamiento de solución libre

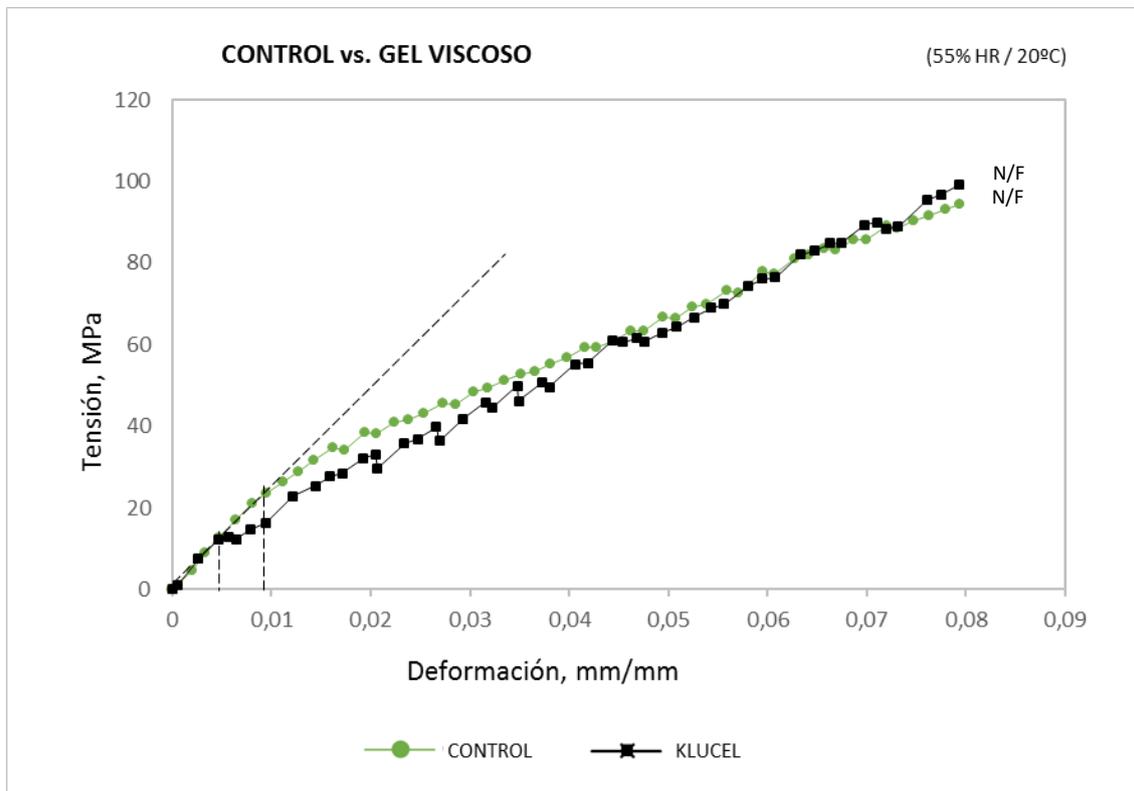


Gráfica 2. Curva de esfuerzo-deformación a 20°C y 55% de HR para muestra de pergamino control y muestra de pergamino con la solución hidroalcohólica aplicada.

Como se observaba anteriormente [Gráfica 1], el pergamino control presenta una resistencia máxima en torno a los 100MPa. Mientras que la muestra tratada con la solución hidroalcohólica de forma libre, [Gráfica 2] muestra una resistencia máxima en torno a los 80MPa. se observa cómo tras la aplicación de la solución, el pergamino se torna más flexible que en su estado inicial. Esto se intuye que puede ser debido a la penetración del agua a modo de lubricante o plastificante en la estructura del pergamino.

En este caso y al igual que sucede con la muestra control, la curva presenta un diseño lineal. Para dichas condiciones ambientales (55% HR), ambas muestras, control y tratada con la solución libre han experimentado una elongación máxima en torno al 8% sin llegar al punto de ruptura.

5.2.2. Control vs. geles porosos / geles viscosos



Gráfica 3. Curva de esfuerzo-deformación a 20°C y 55% de HR para muestra de pergamino control y muestra de pergamino con un gel viscoso, Klucel H® al 6%.

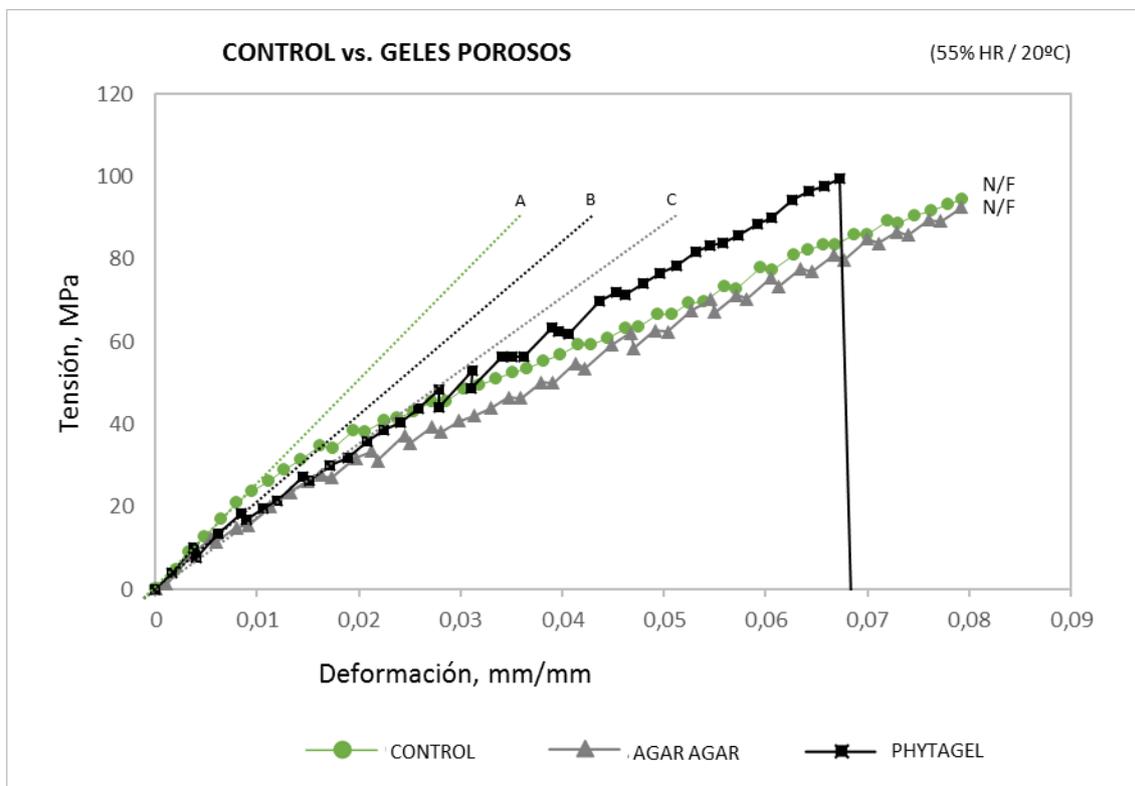
En la siguiente gráfica [Gráfica 3] se observa cómo el cambio que se presenta en la muestra tratada con *Klucel H®* en la solución isotónica incorporado el etanol al 6%, en comparación con la muestra control, es mínimo, obteniendo en la gráfica una resistencia máxima en torno a los 100MPa. en ambas muestras. En dichas condiciones ambientales (55% HR), ambas muestras, control y tratada con la solución libre han experimentado una elongación máxima similar, en torno al 8% sin llegar al punto de ruptura.

Por el contrario, en las muestras donde se aplica un gel poroso, sí que se perciben cambios mecánicos en comparación con la muestra control [Gráfica 4].

El dato más destacado que se presenta en la gráfica 4 es la muestra tratada con el gel de *Phytigel®*. En la curva esfuerzo-deformación se observa a simple vista un aumento de rigidez respecto a la muestra control y a la muestra tratada con *Agar*, teniendo una resistencia máxima a la tracción superior a los 100MPa. Es evidente, también, una menor elongación máxima previo a la rotura, no llegando a alcanzar el 7%.

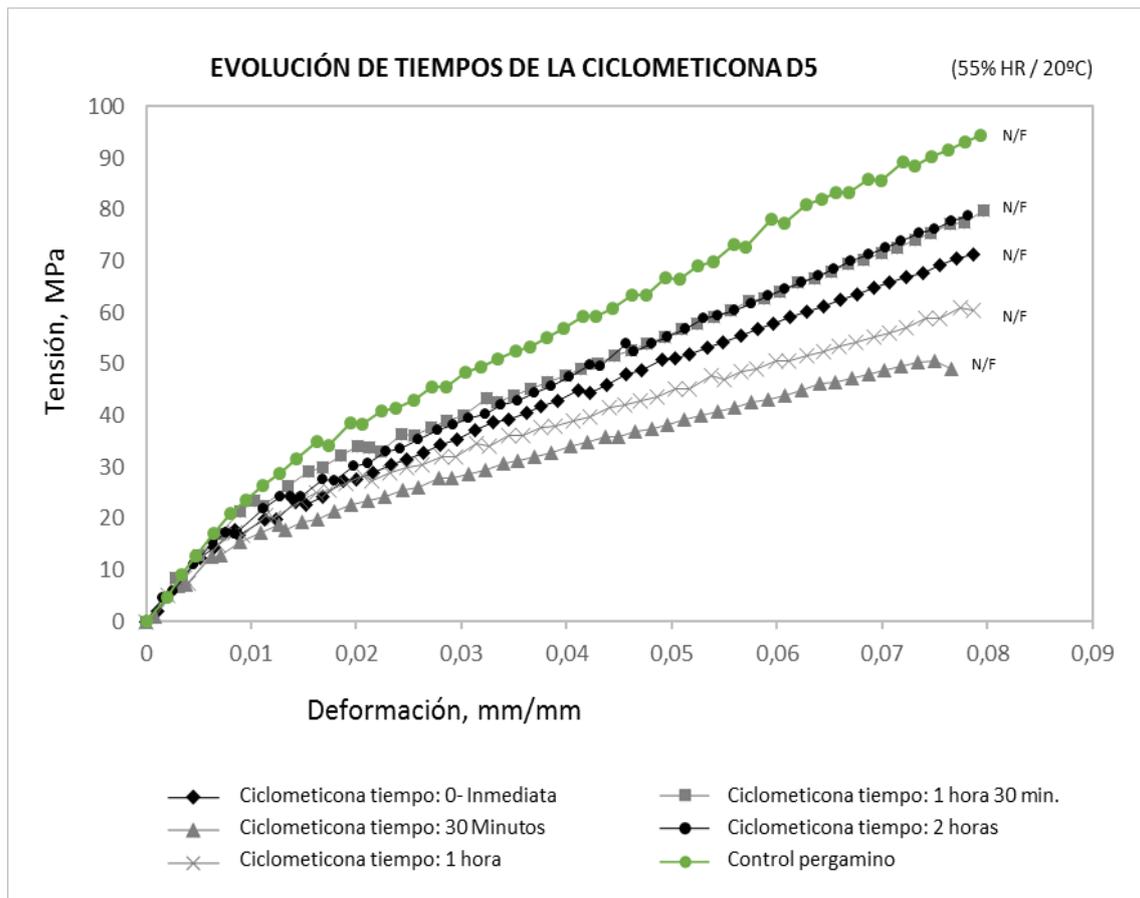
Sin embargo, la pieza de pergamino tratada con un gel poroso (*Agar* al 6%) se muestra con unas características muy similares a la curva de esfuerzo-deformación de la muestra control. Las dos presentan una resistencia máxima en torno a los 100MPa. Para dichas condiciones ambientales (55% HR), las muestras han experimentado una elongación máxima a la rotura en torno al 8% sin llegar al punto de ruptura, dato que como decíamos, es muy dispar a la muestra tratada con otro gel poroso (*Phytigel*® 4%) presentando este un punto de rotura como se observa en la gráfica 4.

Ello podría indicar que el *Phytigel*®, debido a su composición y propiedades químicas, rigidifica el pergamino mostrando un punto de rotura que no se observa en el resto de soluciones e hidrogeles planteados en este estudio.



Gráfica 4. Curva de esfuerzo-deformación a 20°C y 55% de HR para muestra de pergamino control y muestra de pergamino con dos geles porosos, Agar agar al 6% y Phytigel® al 4%.

5.3. Curva esfuerzo-deformación control vs. ciclometicona D5



Gráfica 5. Curva de esfuerzo-deformación a 20°C y 55% de HR para muestra de pergamino control y muestras de pergamino con ciclometicona D5 aplicada y controlada a diferentes tiempos.

Muestras idénticas fueron sometidas a un baño de ciclometicona D5 a diferentes exposiciones (Inmediata, media hora; una hora; hora y media; y dos horas). En función de estos tiempos se realizaron los ensayos de tracción para evaluar si las propiedades mecánicas de las muestras de pergamino se ven alteradas cuando se aplica dicho disolvente, así como para verificar si tales variaciones son semejantes o no a las muestras control.

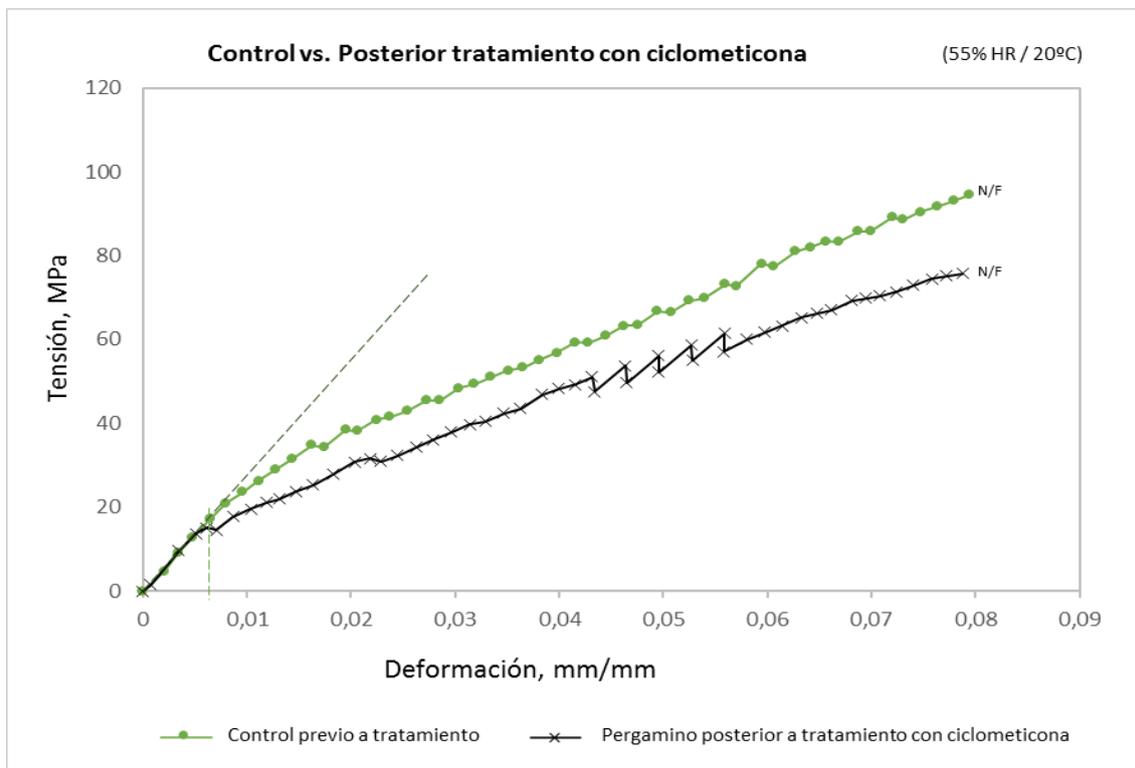
En la gráfica 5, se observa como tras la aplicación inmediata de la ciclometicona, la muestra se torna más flexible, pasando de una resistencia en torno a los 100MPa. a 70MPa. En cambio, no alcanza su mínima tensión hasta que no pasa media hora de actuación del disolvente en la muestra, donde se observa una resistencia de 45MPa. así como una disminución en el módulo de elasticidad con respecto al resto de muestras.

La flexibilidad del pergamino parece haber aumentado ligeramente con exposiciones más cortas de tiempo a la ciclometicona D5. Este fenómeno podría estar relacionado con las condiciones de la química de la ciclometicona, donde la flexibilidad aumentada podría ser la consecuencia de la acción de hinchamiento del disolvente.

A medida que van transcurriendo los minutos, la rigidez de la muestra aumenta, como se evidencia en la gráfica [Gráfica 4], dándose una resistencia máxima de 80MPa. tras pasar la hora y media/ dos horas de la inmersión en ciclometicona D5.

En este caso de la misma manera que la muestra control, las curvas de esfuerzo-deformación presentan un diseño lineal. Para dichas condiciones ambientales (55% HR), las seis muestras, control y tratadas con el disolvente silicónico han experimentado una elongación máxima en torno al 8% sin llegar al punto de rotura.

Observando un poco más en detalle cada una de las muestras podemos ver que, el límite elástico de la mayoría se sitúa entre los 10-20MPa. y una elongación entre el 0.5 -1%.



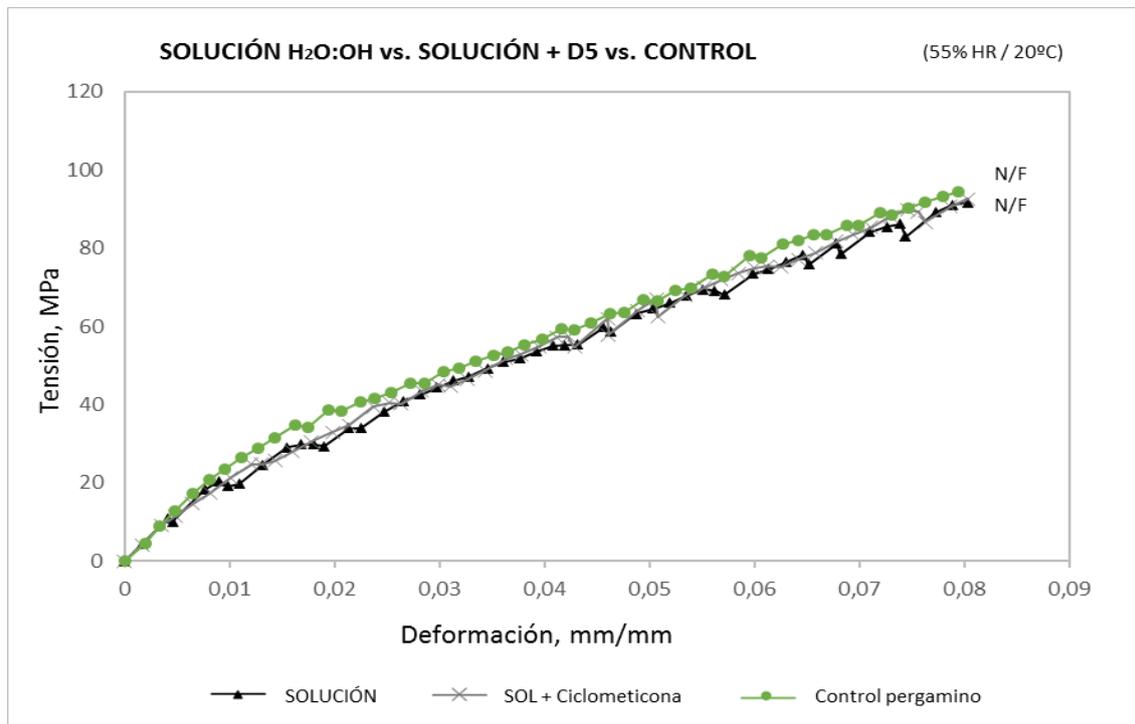
Gráfica 6. Curva de esfuerzo-deformación a 20°C y 55% de HR para muestra de pergamino control vs. muestra de pergamino con ciclometicona D5 aplicada.

La curva de esfuerzo-deformación obtenida en la gráfica 6, evidencia cómo los tratamientos de inmersión en ciclometicon D5 pueden causar un cambio en la resistencia del material, dotándolo de más flexibilidad que en su estado inicial y un aumento en la porción de la región elástica en comparación con las muestras no tratada.

La trayectoria que presenta la muestra de pergamino sumergida en ciclometicona D5 y transcurridas 48 horas es muy similar a la que presenta la muestra control.

Para dichas condiciones ambientales (55% HR), ambas muestras, control y tratada con el disolvente silicónico, han experimentado una elongación máxima en torno al 8% sin llegar al punto de ruptura.

5.4. Curva esfuerzo-deformación control vs. tratamientos con y sin ciclotomicona D5

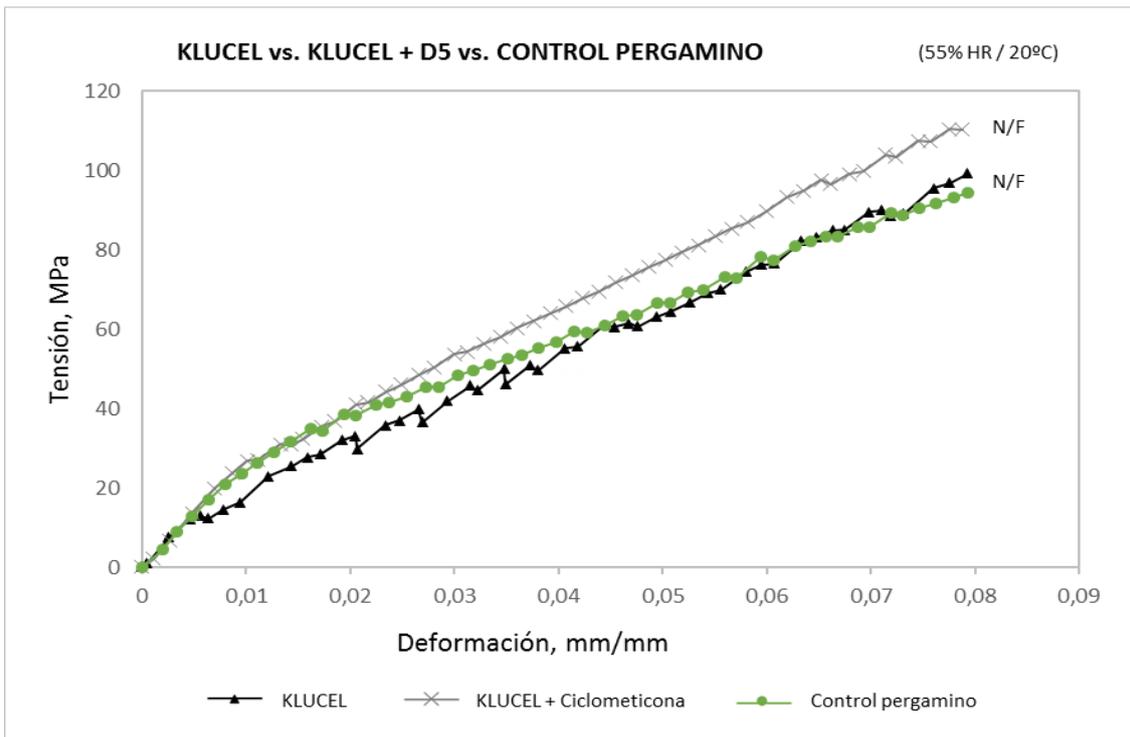


Gráfica 7. Curva de esfuerzo-deformación a 20°C y 55% de HR para muestra de pergamino control vs. muestra de pergamino con tratamiento (solución hidroalcohólica) con y sin ciclotomicona D5 aplicada.

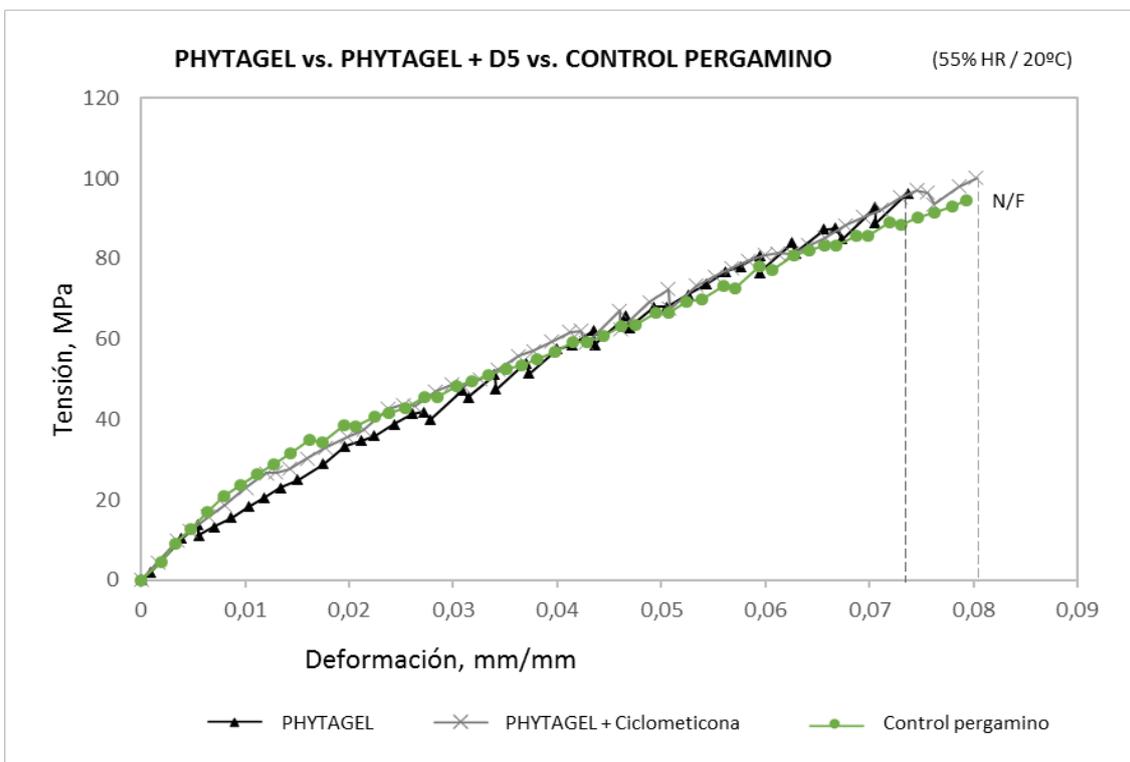
En la siguiente gráfica [Gráfica 7] se observa cómo el cambio que se presenta en la muestra tratada con la solución isotónica mezclada con una solución alcohólica (etanol 99 al 50%), en comparación con la muestra control, es mínimo, obteniendo en la gráfica una resistencia máxima en torno a los 100MPa. en ambas muestras. Para dichas condiciones ambientales (55% HR), ambas muestras; control y tratada con la solución libre, han experimentado una elongación máxima en torno al 8% sin llegar al punto de rotura.

En este caso y de la misma manera que la muestra control, la curva presenta un diseño lineal. Para dichas condiciones ambientales (55% HR), ambas muestras, control y tratada con la solución libre, tanto, con o sin ciclotomicona, han experimentado una elongación máxima en torno al 8% sin llegar al punto de ruptura.

En la siguiente gráfica [Gráfica 8] la curva de esfuerzo-deformación en la muestra de pergamino control comparada con muestras de pergamino tratadas (*Klucel H@ 6%*) con y sin ciclotomicona D5, revela cómo el tratamiento con barrera dota de rigidez al pergamino, obteniendo en la gráfica una resistencia máxima en torno a los 110MPa., por encima de las muestras control y el tratamiento (*Klucel H@ 6%*) sin barrera, 100MPa. Las tres muestras comparadas en esta gráfica han experimentado una elongación máxima en torno al 8% sin llegar al punto de rotura.



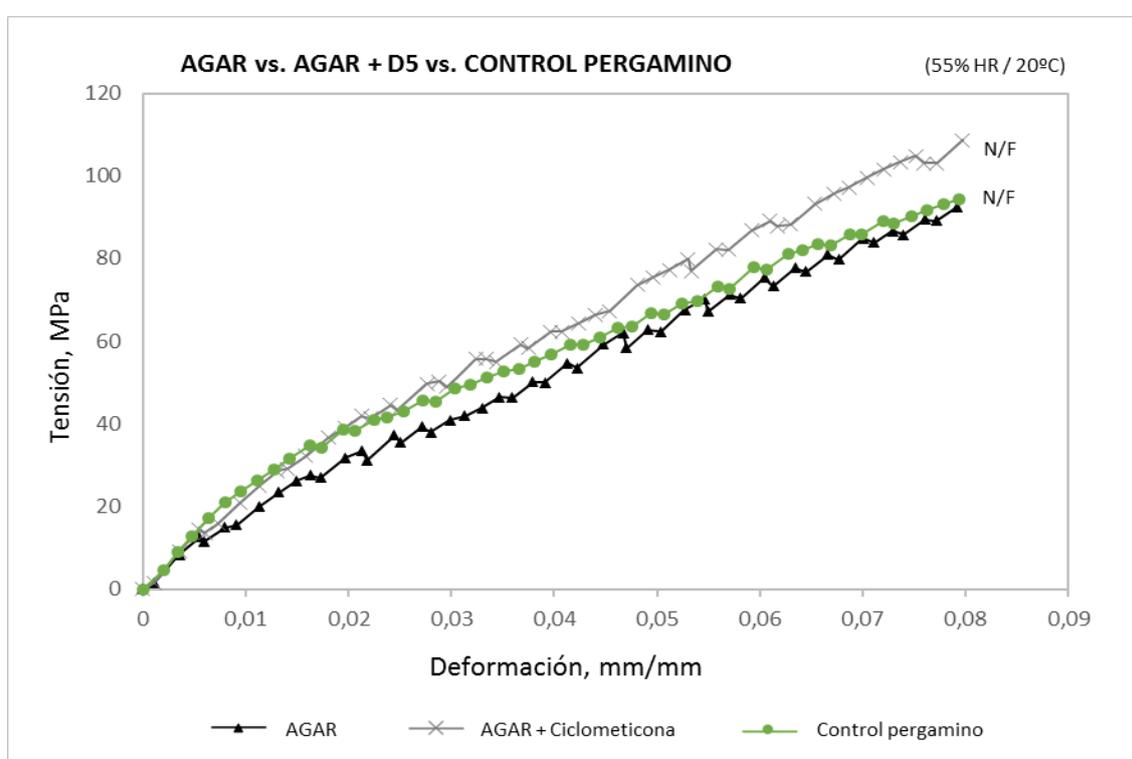
Gráfica 8. Curva de esfuerzo-deformación a 20°C y 55% de HR para muestra de pergamino control vs. muestra de pergamino con tratamiento (Klucel H 6%) con y sin ciclometicona D5 aplicada.



Gráfica 9. Curva de esfuerzo-deformación a 20°C y 55% de HR para muestra de pergamino control vs. muestra de pergamino con tratamiento (Phytigel 4%) con y sin ciclometicona D5 aplicada.

En la gráfica que compara los tratamientos realizados con *Phytigel*® en el pergamino [Gráfica 9], se evidencia un dato muy interesante: la curva esfuerzo-deformación en la gráfica presenta un punto de rotura, a diferencia del resto de tratamientos analizados en este estudio, donde las muestras estudiadas no llegaron a romper.

Asimismo, las propiedades mecánicas observadas en las muestras de pergamino tratadas con *Phytigel*® aplicado sobre un disolvente silicónico (ciclometicona D5) presentan diferencias si se comparan con las propiedades de aquellas muestras de pergamino sometidas al mismo tratamiento con *Phytigel*® pero sin la interposición de un estrato de D5 a modo de barrera. La principal diferencia estriba en capacidad de elongación previo a la rotura, siendo del 8% en el primer caso y del 7,4% en las muestras en las que el tratamiento realizado con *Phytigel*® sin la interposición de la D5.



Gráfica 10. Curva de esfuerzo-deformación a 20°C y 55% de HR para muestra de pergamino control vs. muestra de pergamino con tratamiento (Agar Fluka 6%) con y sin ciclometicona D5 aplicada.

En la gráfica de comparación de los tratamientos realizados con *Agar* [Gráfica 10] se observa que la muestra tratada con el disolvente silicónico induce un incremento de la rigidez en el pergamino obteniendo en la gráfica una resistencia máxima en torno a los 110MPa. y recordándonos mucho a los resultados obtenido en la gráfica con curva esfuerzo-deformación que presentaba el tratamiento con el gel viscoso (*Klucl H*® 6%) [Gráfica 8].

En este caso, y de la misma manera que la muestra control, las curvas de los tratamientos con y sin barrera, presentan un diseño lineal. Para dichas condiciones ambientales (55% HR), las tres muestras, con o sin ciclometicona, han experimentado una elongación máxima en torno al 8% sin llegar al punto de rotura.

6. CONCLUSIONES

En los últimos años, ha sido creciente el empleo de sistemas acuosos en la eliminación de las partículas de suciedad de las superficies de los bienes culturales si bien es cierto que su uso en materiales de naturaleza higroscópica resulta complejo y plantea numerosos interrogantes.

La información extraída de la bibliografía específica en el ámbito de la conservación del pergamino revela la problemática que surge cuando -bien la humedad bien el empleo de soluciones acuosas en forma libre-, entran en contacto con el pergamino. Un exceso de humedad ambiental puede contribuir a desnaturalización de la proteína, lo que incide negativamente en la estabilidad del material. La realización de la investigación contemplada en el presente Trabajo Final de Master ha permitido evaluar cómo el ajuste del pH y la conductividad de diferentes soluciones acuosas influye en las propiedades mecánicas del pergamino. Así mismo, se han explorado las posibilidades que ofrece el uso de hidrogeles elaborados con *Klucel H*®, *Phytigel*® y *Agar-Agar*, con el fin de minimizar el contacto de las soluciones acuosas estudiadas con el pergamino a tratar. Finalmente se ha incluido también el estudio del empleo de un disolvente silicónico (*ciclometicona D5*) a modo de barrera semipermeable por las posibilidades que ofrece al permitir que determinadas soluciones acuosas puedan actuar de forma efectiva en la superficie de un material poroso y sensible a la humedad como el pergamino, al tiempo que evitan su difusión en la red porosa del material minimizando por tanto la entrada de agua en la estructura del pergamino.

Los resultados obtenidos en el pergamino estudiado mediante discos de gel de agarosa dan un valor promedio de pH $6,3 \pm 1$ y una conductividad de $300 \mu\text{S}$. A la vista de los estudios más recientes desarrollados por la comunidad internacional, resulta fundamental conocer los valores de pH y conductividad del material que debemos tratar con el fin de controlar las propiedades, la forma y el movimiento de las soluciones acuosas que a menudo aplicamos en nuestros tratamientos, ya que ello permitirá intervenir la obra sin alterarla, sin ionizarla, sin hidrolizarla, sin disociarla, en definitiva, sin degradarla. Tomando como punto de partida este enfoque, las soluciones acuosas empleadas en los tratamientos de las muestras testadas en este Trabajo Final de Máster se prepararon al mismo pH y conductividad que el pergamino.

Durante el desarrollo de la investigación se ha podido observar el comportamiento mecánico de cada una de las muestras de pergamino sometidas a los diferentes tratamientos contemplados en este trabajo, con y sin la interposición del estrato-barrera de *ciclometicona D5* y se han obtenido graficas esfuerzo-deformación de cada una de éstas.

El pergamino control (sin tratamiento), en condiciones ambientales normales (20°C , $55\% \text{HR}$), presenta una resistencia máxima a la tracción en torno a los 100MPa y una elongación máxima del 8% sin llegar al punto de rotura. Se ha podido observar que en todos los tratamientos en los que no se le aplica el disolvente silicónico interpuesto a modo de barrera, la resistencia máxima del pergamino alcanza valores similares (100MPa) a excepción del uso de hidrogeles a

base de *Phytigel*® que parecen contribuir al incremento de la fragilidad del pergamino respecto al resto, experimentando una merma en su capacidad de deformación previa a la rotura.

Los resultados ponen también de relieve que la *ciclotetrasiloxano D5*, una vez evapora de la superficie del pergamino, dota a éste de flexibilidad respecto a sus propiedades mecánicas observadas inicialmente, pasando de una resistencia en torno a los 100MPa. a 70MPa., lo que representa una merma del 30% .

Así mismo, se ha podido observar que el tratamiento con la solución hidroalcohólica, apenas influye mínimamente en las propiedades mecánicas del pergamino, lo que lleva a pensar que -a falta de estudiar otras cuestiones de tipo químico no contempladas en el presente TFM- puede concebirse como un tratamiento apto dada su aparente mínima interacción mecánica con el material objeto de estudio.

Por el contrario, los resultados experimentados de la combinación del disolvente silicónico con el uso de hidrogeles, muestran como una vez retirados del pergamino, éste experimenta un leve incremento de su rigidez. En concreto, se podría indicar que el *Phytigel*®, debido a diferentes aspectos relacionados con su composición y propiedades químicas no abordados en este estudio, rigidifica el pergamino mostrando un punto de rotura que no se observa en el resto de soluciones e hidrogeles planteados en este estudio.

Es necesario, por todo ello, seguir trabajando en esta línea de investigación y poder entender a nivel químico (en cuanto a composición y propiedades), los cambios que los tratamientos contemplados en este estudio puedan producir en una estructura tan compleja como la del pergamino.

7. BIBLIOGRAFÍA

ABDEL-MAKSOU, G. "Analytical techniques used for the evaluation of a 19th century quranic manuscript conditions". *Measurement*, 2011. Volume 44- n 9, pp 1606.

ABDEL-MAKSOU, G. MARCINKOWSKA, E. "Changes in Some Properties of Aged and Historical Parchment". *Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, en: Volume 21, Issue 3, 2000.

ABDEL-MAKSOU, G. ELDIN ABED AL-SAMEH AL-SHAZLY, E. ABDEL-RAHMAN EL-AMIN. "Damage caused by insects during the mummification process: an experimental study". *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2011. Volume 3-n. 3, pp 291.

ANZANI, M. [et alii], *Use of Rigid Agar Gels for Cleaning Plaster (Uso de rígidos geles de agarosa para la limpieza de yeso)* *Cadernos Cesmar7*, (6). Il Prato, de Padova, 2007.

APPLEYARD, H. M. *Guide to the Identification of Animal Fibers*. 1960. Leeds: WIRA. 1978.

BETTY M. HAINES. *Parchment: The Physical and Chemical Characteristics of Parchment and the Materials Used in Its Conservation*. Ed.: Leather Conservation Centre. Northampton, 1999.

CAMPANI, E. [et alii], *Use of Agarose and Agar for Preparing "Rigid Gels" (Uso de agarosa y agar Preparación para "geles rígidos")* *Cuadernos Cesmar 7* (4), Il Prato, Padova, 2007.

CAMPANI, E. CASOLI, A. CREMONESI, P. SACCANI, I. SIGNORINI, E. QUADERNI CESMAR7, *Use of agarose and agar for preparig "rigid gels". L'Uso di Agarosio e Agar per la preparazione di "Gel Rigidi"*. nº4, Padua, il prato, 2007.

COURTNEY E. DILLON, ANTHONY F. LAGALANTE, AND RICHARD C. WOLBERS, "Acrylic Emulsion Paint Films: The Effect of Solution pH, Conductivity, and Ionic Strength on Film Swelling and Surfactant Removal". *Studies in Conservation* 59, no. 1 (January 2014): 52–62.

DEASY, C.L. MICHELE SR. "A study of the oxidative degradation of gelatin and collagen by aqueous hydrogen peroxide solutions". *Journal of the American Leather Chemists Association* 60,1965. pp 665-674.

DERRICK, M. "Evaluation of the state of degradation of Dead Sea Scroll samples using FT-IR spectros-copy". *American Institute for Conservation Book and Paper Group* 10, 1991. pp 49-65.

DILLON, C. LAGALANTE, A. WOLBERS, R. "Acrylic Emulsion Paint Films: The Effect of Solution pH, Conductivity, and Ionic Strength on Film Swelling and Surfactant Removal". *Studies in Conservation*, Volume 59| 1. 2014.

DOHERTY, T. STAVROUDIS, C. “Desarrollando sistemas de limpieza para pinturas sensibles al agua mediante ajuste del pH y de la conductividad”. En: *13ª Jornada Conservación de Arte Contemporáneo. Museo Nacional Centro De Arte Reina Sofía departamento de Conservación-restauración*. Madrid, 2012. pp. 39-46.

ERHARDT D., TUMOSA C.S., MECKLENBURG M. F. “Material consequence of the aging of paper”. En: *12th Triennial Meeting Lyon*, (29 August-3 september), Vol II. 1999. pp. 501-506.

FUSTER LÓPEZ, L. *Estudio de la idoneidad de las masillas de relleno en el tratamiento de lagunas en pintura sobre lienzo. Evolución histórico-técnica y análisis físico-mecánico*. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2006, pp. 137.

HAINES, B. *Parchment: The physical and chemical characteristics of parchment and the materials used in its conservation*. Northampton, England: Leather Conservation Centre, 1999.

HASSEL, B. M. *Examination of heat damaged parchment*. Trabajo Final de Máster. Copenhagen: School of Conservation, The Royal Danish Academy of Fine Arts, 2001.

IANNUCELLI, S. SOTGIU, S. *L'impiego di gel rigidi polisaccaridici per il trattamento di pulitura di opere grafiche a stampa, in "Lo Stato dell'Arte"* (El uso de gel rígido polisaccaridico para la limpieza de tratamiento de las obras gráficas impresas). Edge VII Congreso Nacional IGIC, Nápoles, 8-10 de octubre de 2009, pp. 25-33.

IANNUCELLI, S. SOTGIU, S. *La pulitura superficiale di opere grafiche a stampa con gel rigidi polisaccaridici" in "Quaderni"* (La limpieza de la superficie de obras gráficas impresas con gel de polisacárido rígido). Ed.: Gangemi. Roma, 2010. pp.73-94.

KENNEDY CJ. J. HILLER, M. ODLYHA, K. NIELSEN, M. DRAKOPOLOUS TJ. W. “Degradation in historical parchments: structural, biochemical and thermal studies”. En: *Papier Restaurierung*, 2002. pp 23-30.

LAGALANTE, A. WOLBERS, R. “The Cleaning of Acrylic Paintings: New Particle-based water-in-oil Emulsifiers e Chris STAVROUDIS; Silicone-Based Solvents in Conservation. As free solvents and components of gel systems and microemulsions”, En: *Atti del VII Congresso Internazionale Colore e Conservazione. Dall'olio All'acrilico, Dall'impressionismo All'arte Contemporanea Studi, ricerche, indagini scientifiche ed interventi conservativi*, Milano, 13-14 Novembre 2015.

LARSEN, R. “The possible link between collagen sequence and structure and its oxidative deterioration pattern”. En: *STEP Leather Project European Commission DG XII Research Report N° 1*, 1994. pp 59.

MÜHLEN AXELSSON, K. LARSEN, R. DORTE V.P. MELIN, R. “Degradation of collagen in parchment under the influence of heat-induced oxidation: Preliminary study of changes at macroscopic, microscopic, and molecular levels”. En: *Studies in Conservation*, Volume 61. 2016. pp. 46-57.

ORMSBY, B. SOLDANO, A. KEEFE, M. PHENIX, A. LEARNER, T. "An Empirical Evaluation of a Range of Cleaning Agents for Removing Dirt from Artists' Acrylic Emulsion Paints". En: *AIC Paintings Specialty Group Postprints* 23. Washington DC, 2010.

OSMOND, G. Y CARTER, A. "The effect of conductivity on water solubility: cleaning a modern Chinese oil painting". En: *Cleaning 2010. New Insights into the Cleaning of Paintings*. L. Fuster-López, A. E. Charola, M. Mecklenburg y M. T. Doménech -Carbó, Ed.: Universidad Politécnica de Valencia, pp. 107-108.

POPESCU, C-M. A.S. HILL, C. KENNEDY, C. "Variation in the sorption properties of historic parchment evaluated by dynamic water vapour sorption". En: *Journal of Cultural Heritage*, 2015.

RALSTON, N. L. *Parchment/vellum conservation survey and bibliography*. Ed.: Edinburgh: Historic Scotland. TCRC Division / Scottish Conservation Bureau, Hist, 2000.

REED, R. *Ancient Skins Parchments & Leathers*. Leeds: Seminar Press, 1972.

REED, R. *The nature and making of parchment*. Leeds, England: Elmete Press, 1975.

REED, R. *Specimens of parchment: With notes*. Los Angeles: Dawson's Book Shop, 1976.

REED, R. *Some thoughts on parchment for bookbinding. Pergament: Geschichte, Struktur, Restaurierung*. Herstellung / Hrsg. Von Peter Rück, 217-220. 1991.

TACÓN CLAVAÍN, J. *La conservación en archivos y bibliotecas. Prevención y protección*. Ed: Ollero & Ramos. Madrid, 2008. pp. 67-80.

SCOTT, J. "Molecules that keep you in shape". En: *New Scientist* 111, 1986. pp 49-53.

SHENTON, H. *Vellum and parchment*. Worcestershire, England: Institute of Paper Conservation. Ed.: Institute of Paper Conservation, 1992.

STAVROUDIS, C. "Silicone-Based Solvents in Conservation. As Free Solvents and Components of Gel Systems and Microemulsions". En: *Atti del VII Congresso Internazionale Colore e Conservazione. Dall'olio All'acrilico, Dall'impressionismo All'arte Contemporanea Studi, ricerche, indagini scientifiche ed interventi conservativi*, noviembre 13-14, 2015. Politecnico di Milano. Ed.: Padova: CESMAR7/Il Prato, 2016.

STRZELCZYK, A. B., KARBOWSKA, J. "The role of microorganisms in the decay of parchment". En: *Acta Microbiologica Polonica* 43, 1994. 165-174.

Apuntes de asignaturas:

FUSTER LOPEZ, L. *Apuntes teóricos del curso Estudio de las propiedades mecánicas de los materiales pictóricos*, impartido en el Master de Conservación y Restauración de Bienes Culturales en el curso académico 2016-2017.

8. CRÉDITOS FOTOGRÁFICOS

Figura 1. Estructura de la piel.

Imagen extraída de la página web, Tecnología de la confección en piel, primera parte: de la materia prima a la piel transformada.

Disponible en: http://www.edym.net/Confeccion_en_piel_gratis/part01/lecc01/capitulo01-2000.html

Figura 2 (a-b). Elaboración de un pergamino. a) Diferentes pieles, cordero y ternera, previo al tratamiento. b) Proceso de secado, realizado por tensando de la piel una a una sobre un bastidor de madera, consiguiendo aumentar su tamaño, controlar su espesor y asegurar la uniformidad del pergamino.

Fotografías extraídas de la noticia, La empresa Scriptorium edita una copia en pergamino de Alfonso X el Sabio. Disponible en: <http://zonaareader.com/articulo/la-empresa-scriptorium-edita-una-copia-en-pergamino-de-alfonso-x-el-sabio>

Figura 3. Estructura básica del colágeno I.

Imagen extraída de la página web, The Cardio Research Web Project- Cardiac Extracellular Matrix. Disponible en: <http://www.cardio-research.com/cardiac-extracellular-space>

Figura 4. Transición de la triple hélice de colágeno a gelatina.

Imagen extraída del artículo de F. Hansen, E. The Effects of Relative Humidity on Some Physical Properties of Modern Vellum: Implications for the Optimum Relative Humidity for the Display and Storage of Parchment, 1991. Disponible en: <http://holowiki.org/w/images/e/ea/Gelatin1.gif>

Figura 5. (a-b) Ejemplos de pergamino deteriorado por causas estrínsecas, el agua. Con exceso de humedad el material se satura y se transforma en gelatina, queriendo decir que el colágeno ha encogido, se ha roto la estructura secundaria y cuaternaria del que se compone. **a)** Encogimiento por calor. **b)** Gelatinización del pergamino por efecto del agua.

Imágenes extraídas de Rachael Smither Conservation. Disponible en: <https://rachaelsmitherconservation.com/the-great-parchment-book/>

Figura 6. Modelo teórico de interpretación de los ensayos esfuerzo-deformación típica de cualquiera de los materiales que componen una pintura sobre lienzo.

Imagen extraída de Apuntes teóricos del curso «Estudio de las propiedades mecánicas de los materiales pictóricos» impartido en el Master de Conservación y Restauración de Bienes Culturales por Laura Fuster, curso académico 2016-2017.

Figura 7. Diagrama de muestras ubicadas en el pergamino.

Figura 8. Esquema de las 35 muestras, y sus siglas, que son sometidas a ensayos mecánicos. Arriba, el control del pergamino, previo a todos los tratamientos, seguido del control de tiempos tras la aplicación del disolvente silicónico y el post, control tras el tratamiento de la ciclometicona. Abajo, los diferentes tratamientos con la solución acuosa y los hidrogeles, con (+D5) y sin ciclometicona D5.

Figura 9. (a-c) pH y conductividad adaptado al pergamino. **a-b)** Cuatro mediciones, en diferentes zonas del pergamino, de pH y conductividad mediante discos de agarosa. **c)** Medición pH y conductividad solución acuosa.

Fotografías propias extraídas en abril de 2017. CANON EOS 700D. Por Fernández de Carranza, Z.

Figura 10. (a-f) Aplicación de los materiales en las muestras de pergamino para su posterior examen mecánico. **a)** Tres muestras extraídas del pergamino (8x1cm.). **b)** Tres muestras extraídas del pergamino, ciclometicona. **c)** Rehidratación del gel (Agar) con la solución tamponada y ajustada, dejándose en un recipiente durante 10 minutos. **d)** Muestra sumergida en ciclometicona para su tratamiento. **e)** Muestra con tratamiento (Klucel H 6%) aplicado, con barrera. **f)** Muestra con tratamiento (Klucel H 6%) aplicado, sin barrera.

Fotografías propias extraídas en junio de 2017. CANON EOS 700D. Por Fernandez de Carranza, Z.

Figura 11. (a-b) Aplicación de los materiales en las muestras de pergamino para su posterior examen mecánico. **a)** Muestra con tratamiento (Agar Fluka 6%) aplicado, con barrera, ciclometicona D5. **b)** Muestra con tratamiento (Phytigel 4%) aplicado, sin barrera, ciclometicona D5.

Fotografías propias extraídas en abril de 2017. CANON EOS 700D. Por Fernandez de Carranza, Z.

Figura 12. (a-b). Equipo con el que se realiza el estudio del comportamiento mecánico mediante ensayos de tracción. **a)** Equipo de ensayo INSTRON 8874. **b)** Obtención de datos: Fichero rampa y fich. Mantenimiento.

Fotografías propias en el instituto de tecnología de los materiales ITM. CANON EOS 700D. Por Fernández de Carranza, Z.

ANEXO

| | Página |
|----------------------------|--------|
| <i>Phytigel</i> © | 58 |
| <i>Agar Fluka</i> © | 59 |
| <i>Klucel H</i> © | 61 |
| <i>Ciclometicona</i> | 62 |

PHYTAGEL©

FICHA TÉCNICA SIGMA ALDRICH [Blog. Última revisión: 2017/07/20] Disponible en:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p8169?lang=es®ion=ES>

ESTRUCTURA

Phytigel es un sustituto agar producido a partir de un sustrato bacteriana compuesto de ácido glucurónico, ramnosa y glucosa.

Es un polisacárido extracelular elaborado por un microorganismo, *Pseudomonas elodea*, cuando crece sobre materiales azucarados. Es capaz de formar geles en presencia de calcio o de ácidos con concentraciones de polisacárido tan bajas como el 0,05%.

El polisacárido de elevado peso molecular está compuesto principalmente por una unidad repetida de tetrasacárido que consiste en una ramnosa, un ácido glucurónico y dos glucosas, y sustituido en un 0-5 % con grupos acílicos (glicerilo y acetilo) formando ésteres con el O glucosídico. El ácido glucurónico está neutralizado en forma de sales mixtas de potasio, sodio, calcio y magnesio.

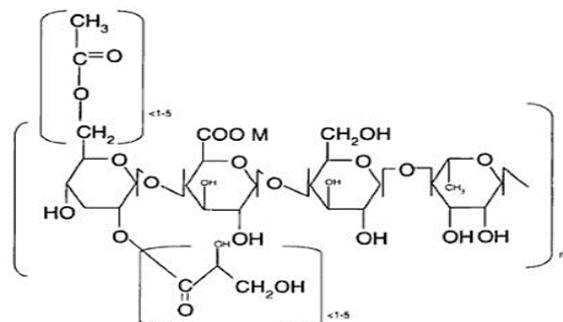
La estructura básica es una molécula lineal formada por uniones de monómeros como glucosa, ácido glucurónico y ramnosa, con una relación 2:1:1.

La hidratación de la goma gellan, al ser un polisacárido aniónico, queda inhibida si existe presencia de iones divalentes en el medio como calcio o magnesio. Este problema se soluciona utilizando secuestrantes de estos iones para que la goma pueda disolverse en agua fría. La temperatura de hidratación de la goma gellan depende de la concentración iónica de medio, cuanto mayor sea la concentración mayor será la temperatura que se necesite.

El gel se forma a partir de asociaciones iónicas entre las dobles hélices existentes cuando la goma se encuentre en disolución. Las características del gel formado por la goma gellan puede compararse con el carragenato, debido a la fragilidad y lo quebradizo del gel que forma y porque los dos requieren cationes mono y divalentes para gelificar. También tiene puntos en común con el gel formado por el agar-agar ya que presenta diferencias de temperatura en el punto de fusión/gelificación.

La goma gellan puede utilizarse en combinación con otros hidrocoloides como la goma xantana, alginato, goma guar, carboximetilcelulosa, gelatina, carragenatos, agar-agar, pectinas o almidones modificados.

Se presenta en forma de polvo refinado que hay que calentar hasta 85° C y luego dejar enfriar para que se produzca el efecto gelificante. Pierde capacidad de gelificación en soluciones muy salinas.



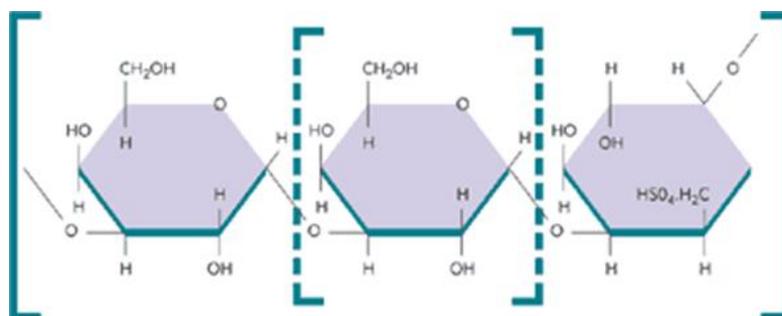
AGAR FLUKA©

FICHA TÉCNICA SIGMA ALDRICH [Blog. Última revisión: 2017/07/20] Disponible en:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/a1296?lang=es®ion=ES>

ESTRUCTURA

En el estado natural, el agar se produce como hidratos de carbono estructural en las paredes celulares de las algas agarofitas, probablemente existe en la forma de su sal de calcio o una mezcla de sales de calcio y magnesio. Es una mezcla compleja de polisacáridos compuestos de dos fracciones principales - agarosa, un polímero neutro, y agarpectina, un polímero sulfatado cargada.

Agarosa, la fracción de gelificación, es una molécula lineal neutral esencialmente libre de sulfatos, que consiste en cadenas de unidades repetidas de alternativas de β -1,3-linked- D-galactosa y α -1,4-ligado 3,6-anhidro-L -galactosa. Agarpectina, la fracción no gelificante, es un polisacárido sulfatado (3% a 10% de sulfato), compuesto de agarosa y porcentajes variables de sulfato de éster, ácido D-glucurónico, y pequeñas cantidades de ácido pirúvico. La proporción de estos dos polímeros varía según las especies de algas marinas. Agarosa normalmente representa al menos dos tercios del agar-agar natural.



PROCESO DE PRODUCCIÓN

El agar-agar puede venir en varias formas: en polvo, copos, bares y roscas. Polvo de agar-agar es un producto utilizado principalmente para aplicaciones industriales. Escamas, barras e hilos se utilizan sobre todo en la cocina. La fabricación de agar-agar en polvo y escamas como puede llevarse a cabo a través de dos métodos: Gel Press o precipitación en disolventes. Sin embargo, la posterior no se utiliza mucho hoy en día, debido a su alto costo y baja eficiencia. Agar-agar en formas de barras y de hilo se produce a través de un sistema de fabricación más tradicional.

PROPIEDADES

1. **SOLUBILIDAD**, El agar-agar es insoluble en agua fría, pero se hincha considerablemente, absorbiendo hasta veinte veces su propio peso de agua. Se disuelve fácilmente en agua y se pone en ebullición a un gel firme a concentraciones tan bajas como 0,50%. agar-agar en polvo seco es

soluble en agua y otros disolventes a temperaturas entre 95° y 100° C. humedecido agar floculada por etanol, 2-propanol o acetona, o salados a cabo por altas concentraciones de electrolitos, es soluble en una variedad de disolventes en habitación temperatura.

2. GELIFICANTES, La parte de la gelificación de agar-agar tiene una estructura de doble hélice. Dobles hélices se agregan para formar un marco de estructura tridimensional que contiene las moléculas de agua dentro de los intersticios de la estructura. Por lo tanto, se forman geles termo-reversibles. La propiedad de gelificación de agar-agar se debe a los tres átomos de hidrógeno ecuatoriales en los residuos de 3,6-anhidro-L-galactosa, que limitan la molécula para formar una hélice. La interacción de las hélices provoca la formación del gel.

En cuanto a su poder gelificante, agar-agar es excepcional entre otros hidrocoloides. Geles de agar-agar se pueden formar en soluciones muy diluidas, que contiene una fracción de 0,5% a 1,0% de agar-agar. Estos geles son formas rígidas, frágil, han bien definidos, así como los puntos de fusión definido y gelificantes. Por otra parte, demuestran claramente el fenómeno interesante de la sinéresis (extrusión espontánea de agua a través de la superficie del gel), y la histéresis (intervalo de temperatura entre las temperaturas de fusión y de gelificación). La gelificación se produce a temperaturas muy por debajo de la temperatura de fusión del gel. Una solución 1.5% de agar-agar forma un gel en el enfriamiento a alrededor de 32° a 45° C que no funde por debajo de 85° C. Este intervalo de histéresis es una propiedad novedosa de agar-agar que encuentra muchos usos en aplicaciones alimentarias. La fuerza de gel del agar-agar es influenciada por la concentración, tiempo, pH, y el contenido de azúcar. El pH afecta notablemente la resistencia del gel de agar; como el pH disminuye, la resistencia del gel se debilita. El contenido de azúcar tiene también un efecto considerable sobre gel de agar. Los aumentos de los niveles de azúcar hacen geles con textura más dura, pero menos cohesivo.

3. VISCOSIDAD, La viscosidad de las soluciones de agar varía ampliamente y depende marcadamente de la fuente de materia prima. La viscosidad de una solución de agar a temperaturas superiores a su punto de gelificación es relativamente constante a pH 4,5 a 9,0, y no se ve afectada en gran medida por la edad o la fuerza iónica en el intervalo de pH 6,0 a 8,0. Sin embargo, una vez que comienza la gelificación viscosidad a temperatura constante aumenta con el tiempo.

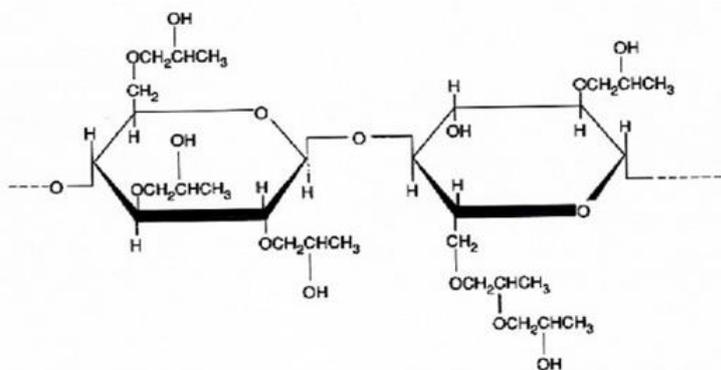
4. ESTABILIDAD, Una solución de agar agar está ligeramente cargado negativamente. Su estabilidad depende de dos factores: la hidratación y la carga eléctrica. Las eliminaciones de ambos factores dan como resultado la floculación de la agar-agar. Las exposiciones prolongadas a altas temperaturas pueden degradar soluciones de agar-agar, lo que resulta en una resistencia de gel más baja después de disminución de la temperatura y la formación de gel. El efecto se acelera por la disminución de pH. Por lo tanto, se debe evitar exponer soluciones de agar agar a las altas temperaturas y a valores de pH inferiores a 6,0 durante periodos prolongados de tiempo. Agar-agar en estado seco, no está sujeto a contaminación por microorganismos. Sin embargo, las soluciones y geles de agar-agar son medios de cultivo para bacterias y / o mohos y las precauciones adecuadas debe tener cuidado para evitar el crecimiento de microorganismos.

KLUCEL H©

FICHA TÉCNICA CTS [Blog. Última revisión: 2017/07/20] Disponible en:
<https://www.ctseurope.com/es/scheda-prodotto.php?id=139>

ESTRUCTURA

Klucel™ hidroxipropilcelulosa (HPC) es un éter de celulosa soluble en agua no iónico con una notable combinación de propiedades. Combina la solubilidad en disolventes orgánicos, termoplasticidad y actividad superficial con el engrosamiento acuoso y propiedades estabilizantes característicos de otros polímeros de celulosa solubles en agua disponibles de Ashland. películas Klucel HPC son flexibles y sin plastificantes y no pegajosa en la alta humedad.



Especificación de viscosidad de Klucel®, Brookfield LVF a 25 ° C, mPas:

| Type | Concentration in water by weight | | | Molecular Weight |
|------|----------------------------------|-------------|-----------|------------------|
| | 1 % | 2 % | 10 % | |
| H | 1275 - 3500 | - | - | 1150000 |
| M | - | 3500 – 7500 | - | 850000 |
| G | - | 150 – 400 | - | 370000 |
| E | - | - | 250 – 800 | 80000 |

| Type | Concentration in Anhydrous Alcohol by weight | | |
|------|--|-------------|-----------|
| | 1 % | 2 % | 10 % |
| H | 1000 - 4000 | - | - |
| M | - | 3000 – 6500 | - |
| G | - | 75 – 400 | - |
| E | - | - | 150 – 700 |

| Product | Viscosity in mPas | Soluble in |
|-----------------|-------------------|-------------------------------|
| 63700 Klucel® E | 7 thin | water, ethanol, acetone, etc. |
| 63706 Klucel® G | 300 medium | cold water, polar solvents |
| 63710 Klucel® M | 5000 thick | cold water, polar solvents |
| 63712 Klucel® H | 30000 extra thick | cold water, polar solvents |

CICLOMETICONA

FICHA TÉCNICA GUINAMA [Blog. Última revisión: 2017/07/20] Disponible en:
http://www.guinama.com/media/tecnico/93177_FT%20Ciclotetricona%20tetramera%20v02.pdf

COMPOSICIÓN/DATOS FISICO-QUÍMICOS

INCI: Cyclotetrasiloxane

Componentes: Polidimetilciclosiloxano volátil compuesto principalmente de ciclotetrasiloxano.

Densidad a 25 °C: 0,95

Viscosidad a 25 °C: 2,4 mm²/s

Índice de refracción a 25 °C: 1,394

Tensión superficial a 25 °C: 17,8 mN/n

Punto de inflamación (copa cerrada): 55 °C

Punto de congelación: + 18 °C

Punto de ebullición a 760 mm Hg: 172 °C

Contenido en agua: 250 ppm

Contenido en Ciclotetrasiloxano (D4): > 96 %

Solubilidad: buena solubilidad en la mayoría de alcoholes anhidros y en muchos disolventes cosméticos

Puede ser utilizado solo o mezclado con otros fluidos cosméticos para proporcionar una base fluida para variedad de ingredientes cosméticos.

Puede ser utilizado en antitranspirantes, desodorantes, cremas para la piel, lociones, aceites de baño, bronceadores y productos para el afeitado, maquillaje y esmalte de uñas. En aerosoles para el cabello; tiempo rápido de secado en fórmulas de bajo VOC. En los productos de limpieza; remueve y elimina la suciedad sin dejar ningún residuo grasiento o sensación de escozor.

OBSERVACIONES.

Fluido volátil con una presión de vapor apreciable a temperatura ambiente.

Hay que tener en cuenta que el componente tetrámero (D4) se evapora a una velocidad más rápida que el componente de pentámero (D5).

Mediante el uso de mezclas de ciclotetriconas esta diferencia en la volatilidad se puede utilizar para variar el tiempo de permanencia de la silicona sobre la piel.

A diferencia de otros portadores volátiles utilizados en la industria del cuidado personal, los fluidos de silicona volátiles no enfrían la piel cuando se evaporan. Esto es una consecuencia de su inusual bajo calor de vaporización.

