

IDENTIFICACIÓN DE PATOLOGÍAS CAUSADAS POR EL PVAc EN BIENES CULTURALES

Campo, G.; Ruiz, C.; Alcobé, M.; Nualart, A; Oriola, M.; Mascarella, M.

Sección de Conservación-Restauración de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad de Barcelona, España (cons.rest.bbba@gmail.com)

RESUMEN

Esta contribución presenta el Proyecto de investigación que se está llevando a cabo en la Sección de Conservación-Restauración de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad de Barcelona desde el año 2006. El proyecto tiene por objetivo identificar los problemas que generan los tratamientos con PVAc, poliacetato de vinilo, en diversos bienes patrimoniales, así como el establecimiento de protocolos para la reversibilización del adhesivo.

El trabajo se centra en los materiales de archivo, los materiales arqueológicos, la pintura sobre tela, sobre madera y la pintura mural por ser casos especialmente representativos de patrimonio en los que se ha utilizado este adhesivo y en los que se pueden detectar problemas derivados de su utilización.

El estudio parte de la selección de obras originales procedentes de museos e instituciones colaboradoras que fueron tratadas con poliacetato de vinilo. De éstas obras se extrajeron muestras para caracterizar su composición y estado conservación. Una vez conocida la estructura de las obras se prepararon muestras probeta simulando las obras originales y se sometieron a un proceso de envejecimiento acelerado.

A partir de estos simulacros se realizaron análisis para conocer los efectos derivados del uso del PVAc en tratamientos de conservación-restauración. Las técnicas de análisis empleadas fueron: medición de pH, espectroscopía de IR por transformada de Fourier (FT-IR), análisis de pirólisis-cromatografía de gases / espectrometría de masas (Py-GC-MS), espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman), análisis de color, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de dispersión de rayos X (SEM-EDX) y microscopía óptica.

Con la divulgación de los resultados acerca de la composición, pH, color, efectos del adhesivo sobre los soportes, propiedades mecánicas y reversibilización del adhesivo, obtenidos de las muestras probeta antes y después de la primera fase de envejecimiento acelerado, así como en unas muestras de adhesivos envejecidas de forma natural durante 10 años, se pretende fomentar la difusión y el intercambio de información entre los centros dedicados a la Conservación-Restauración del patrimonio.

PRESENTACIÓN DEL PROYECTO: IDENTIFICACIÓN DE PATOLOGÍAS CAUSADAS POR EL PVAc EN BIENES CULTURALES. PROPUESTAS DE TRATAMIENTO.

Antecedentes

En estudios anteriores realizados en la Sección de Conservación-Restauración de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad de Barcelona, concretamente el proyecto "Problemas de conservación-restauración en la pintura mural arrancada. Alteraciones causadas por el envejecimiento del poliacetato de vinilo como adhesivo de traspaso" (G. Campo, 2002-2005 Plan nacional de I+D+I BHA2002-02411) quedó demostrado que el PVAc, utilizado como adhesivo en el traspaso de pintura mural arrancada, causó patologías propias del envejecimiento del adhesivo en la pintura mural. Se constató, asimismo, la necesidad de revertir el proceso de degradación por lo que se consideró fundamental el desarrollo de protocolos de intervención y la investigación acerca de los materiales y sus procesos de alteración que deberán llevar a subsanar con éxito los daños causados, y proponer medidas de conservación preventiva.

Cabe subrayar el debate abierto en la comunidad internacional de conservadores-restauradores acerca de los preceptos de reversibilidad y estabilidad de los materiales aportados durante el proceso de restauración de un bien cultural, expresados en los códigos deontológicos de la profesión, en congresos y publicaciones.

El poliacetato de vinilo es una resina vinílica, termoplástica, derivada de la polimerización del acetato de vinilo. Fué utilizada como adhesivo en restauración aproximadamente a partir de los años 70 (s. XX) en España, gracias a las ventajas de utilización que presentaba con respecto a otros adhesivos de formulación tradicional: se suministraba listo para el uso como emulsión, se podía almacenar durante un período de tiempo prolongado, era fácil de obtener, se utilizaba en frío (y se podía diluir en agua fría), se aplicaba directamente, y como se creía popularmente de los plásticos en general, no sufría biodeterioro. En la actualidad se continúa usando como adhesivo en conservación-restauración, como puede comprobarse por las marcas comerciales especializadas en restauración que mantienen viva la oferta.

La observación de obras originales tratadas con PVAc ofrece información del envejecimiento natural del adhesivo en diferentes tipos de soporte, aunque la imposibilidad de utilizar obras originales para los ensayos de laboratorio han hecho que en nuestro proyecto se haya recurrido a la realización de muestras probeta que, además, permiten aislar el envejecimiento de los materiales del soporte junto con el PVAc de otros muchos elementos que pueden intervenir en la degradación de un original (otros materiales adyacentes presentes en la obra, contaminantes del entorno, etc.).

Objetivos

La principal finalidad de este estudio es conocer y difundir los efectos del uso PVAc en la restauración de distintos bienes patrimoniales, a partir de los siguientes objetivos:

- 1.- Conocer el envejecimiento del PVAc en relación con el sustrato en que se haya aplicado.
- 2.- Identificar las degradaciones causadas por el PVAc.
- 3.- Establecer protocolos para la reversibilización del PVAc.
- 4.- Fomentar el intercambio de información entre los centros dedicados a la conservación-restauración del patrimonio.

Investigadores

El equipo de investigación está formado fundamentalmente por profesores de la Sección de Conservación-Restauración de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad de Barcelona
Investigadora Principal: Dra. Gema Campo Francés.

Equipo investigador: Dra. Núria Flos, Dr. Salvador García, Dra. M^a Antonia Heredero, Dra. Anna Nualart, Dr. Antonio Palet, Sra. Margarita Alcobé, Sra. M^a Carmen Mestre, Sra. Marta Oriola, Sra. M^a Carme Ramells, Sra. Cristina Ruiz, y Sra. Marina Mascarella Becaria de Investigación y docencia.

Entidades colaboradoras

Museu Nacional d'Art de Catalunya (MNAC), Barcelona.
Museo Arqueológico Nacional (MAN), Madrid.
Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Castilla y León. Dcc, Gral. Patrimonio y Bienes Culturales.
Museu Episcopal de Vic (MEV)
Museu d'Història de la Ciutat de Barcelona (MUHBA)
Museu-Monestir de Pedralbes (MMP)
Direcció General de Patrimoni Cultural, Generalitat de Catalunya.

Metodología

El estudio se inicia con la selección y estudio de obras procedentes de museos e instituciones colaboradoras que fueron tratadas con poliacetato de vinilo, y continua con la obtención de muestras de adhesivo y soporte de éstas obras para caracterizar sus componentes.

Una vez conocida la estructura de las obras se prepara el material de simulación compuesto por una colección de muestras probeta que serán sometidas a un proceso de envejecimiento acelerado.

A partir de este material se realizan análisis con el objetivo de observar las alteraciones que se producen en el PVAc en relación con los diferentes sustratos estudiados: papel, cerámica, tela, madera y muro, sin riesgo para los originales.

Paralelamente y para tener los patrones de composición de los adhesivos comerciales utilizados con mayor frecuencia se realiza el estudio de tres tipos de PVAc: uno de uso general y dos de uso específico para conservación-restauración.

Los resultados obtenidos nos permiten analizar cuales son los procesos de alteración debidos al envejecimiento que se han producido tanto en los adhesivos como en los sustratos donde fueron aplicados.

Para estudiar también las posibilidades de reversibilización del adhesivo utilizado en las restauraciones antiguas los ensayos se realizan primero en las muestras probeta y podrían ser aplicados, posteriormente, a alguno de los originales seleccionados.

Materiales de estudio

La tipología de piezas se ha seleccionado de acuerdo con los diferentes especialistas de conservación-restauración que participan en el proyecto, y se han buscado las instituciones y museos según cada tipo de obras.

En el caso de obras sobre **Papel**: se han seleccionado carteles de la colección del MNAC que habían sido sometidos a un proceso de entelado, teniendo en cuenta que existían carteles de la misma edición que se conservaban sin entelar. Posteriormente se comprobó que el Victoria&Albert Museum de Londres poseía una colección de la misma edición de

carteles que habían sufrido tratamientos de restauración diversos. Este hecho se ha aprovechado para realizar un estudio comparativo entre las dos colecciones.

Para la revisión de **materiales Arqueológicos**: se han escogido los fondos del MAN. Sin embargo, este museo inició un proceso de remodelación y ha sido difícil llevar a cabo el trabajo propuesto con obras de sus fondos, por lo que se han buscado piezas tratadas con PVAc en otros museos como el Museu d'Història de la Ciutat de Barcelona.

En el caso de **Pintura sobre lienzo**: se hizo una revisión exhaustiva de los fondos de reserva del MNAC donde se encontraron pocos testimonios de lienzos tratados con PVAc. En este caso se redirigió la búsqueda hacia el Museu-Monestir de Pedralbes y se ha utilizado también un fondo de material de pruebas, un mostrario de simulacro de reentelados, que existía en la Facultad de Bellas Artes.

En **Pintura sobre madera**: la revisión se hizo en obras donde el PVAc se había utilizado para reparaciones estructurales en el soporte dadas las dificultades para hacer observaciones, y para la extracción de muestras, en las aplicaciones en las que el adhesivo se utilizó para la fijación de la capa pictórica. Se han estudiado piezas pertenecientes al Museu Episcopal de Vic y del Museu-Monestir de Pedralbes.

Para **Pintura mural**: se escogieron los fondos de reserva del MNAC donde se conservan numerosos testimonios de pintura mural arrancada y traspasada con PVAc.

La selección de obras se hizo teniendo en cuenta el testimonio de los restauradores de las instituciones que utilizaron el PVAc en los años en que su uso era más frecuente. Se recurrió también a la documentación existente en los museos y se hizo una comprobación de la presencia de PVAc con reactivo de Lugol y diferentes fuentes de iluminación en las zonas de aplicación del adhesivo.

Para cada tipo de soporte se ha elaborado una ficha adaptada que ha utilizado cada uno de los miembros del equipo. La ficha contiene un núcleo de identificación común para todos los soportes estudiados, además de una descripción de las zonas afectadas por intervención con PVAc

Soportes

Tras la revisión de las obras de patrimonio tratadas con PVAc, se realizó una selección de los materiales más afectados por este tipo de tratamiento. Los soportes seleccionados son los siguientes: tela de lino, madera de chopo (frondosa), madera de pino (conífera), papel de pasta mecánica, papel de pasta química con reserva alcalina, cerámica romana y piedra de granito.

Selección de tres adhesivos de PVAc

Tras una revisión de los adhesivos de PVAc más comúnmente empleados en las intervenciones de conservación-restauración de los materiales estudiados en este proyecto, se seleccionaron tres emulsiones acuosas de PVAc: cola blanca calidad extra marca Rayt® (adhesivo comercial ampliamente empleado como adhesivo y consolidante durante las décadas de los años 60-70 del siglo XX), Mowilith DM5® y Lineco® (ambos adhesivos de uso específico para la restauración).

[illegible]

Técnicas de análisis y caracterización de las muestras

Se procedió al análisis de distintos parámetros de los tres adhesivos de PVAc estudiados en este proyecto para conocer las diferencias de composición, la interacción de los adhesivos con los materiales de soporte en los que fueron aplicados, su resistencia al envejecimiento y los efectos a largo plazo en las propiedades de los soportes. Durante el año 2008 se obtuvieron los resultados de algunos de los análisis realizados, mientras que se continúa trabajando en otros como la microscopía electrónica. Los análisis realizados se llevaron a cabo en todas las muestras descritas en el apartado anterior y en las diferentes fases de envejecimiento.

Análisis de pH: Se tomaron mediciones de pH de superficie con un pHímetro Crisol PH 25 acoplado a un electrodo de superficie 52-07 en los talleres de conservación-restauración de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad de Barcelona. Los análisis se realizaron aplicando una gota de agua destilada a temperatura ambiente. Se realizaron varias calibraciones del aparato a lo largo de la toma de mediciones para asegurar la fiabilidad de los resultados. El tiempo de extracción varió en un rango de 15 a 30 seg. y se determinó en función de la porosidad de los soportes y grado de penetración del agua en los mismos. (Ver resultados en Anexo 1).

Análisis de espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR): Se realizaron análisis de FT-IR para la identificación de los componentes principales presentes en los adhesivos de PVAc. Los análisis se llevaron a cabo en los Servicios Cientifícotécnicos de la Universidad de Barcelona y en el Museum Conservation Institute de la Smithsonian Institution en Washington (USA). Los equipos empleados fueron un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier Thermo Nicolet 6700 acoplado a un accesorio de micro reflectancia atenuada (ATR) Golden Gate micro y un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier Bomem MB-120 acoplado a un microscopio de IR Plan Spectra Tech con un rango de trabajo de 700 a 5000 cm^{-1} , un detector MCT (Nr) y un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) de cristal de ZnSe. La resolución fue de 4 cm^{-1} con 64 scans para cada análisis (Ver selección de espectros en Anexo 2).

Análisis de pirólisis-cromatografía de gases/espectrometría de masas (Py-GC-MS): Se realizaron análisis de Py-GC-MS para la identificación de los componentes secundarios presentes en los adhesivos de PVAc. Los análisis se llevaron a cabo en el Museum Conservation Institute de la Smithsonian Institution en Washington (USA). Se utilizó el cromatógrafo Agilent 6890N GC acoplado al espectrómetro de masas Agilent 5975 y al pirolizador CDS Pyroprobe 5150. La columna que se empleó fue de 5% fenil metil siloxano (Modelo No: Agilent 19091S-433) de 30 m de longitud y 0,25 μm de diámetro. El pirolizador elevó la temperatura de las muestras a 610°C en 8 segundos. Los productos gaseosos del pirolizador se inyectaron en el cromatógrafo a una temperatura constante de 250°C. El flujo de transmisión de muestra fue de 60ml/min. El flujo en la columna de cromatografía se realizó con helio a un flujo constante de 1,2ml/min, una presión de 63KPa y a una velocidad media de 40cm/sec. La temperatura inicial del cromatógrafo de gases se fijó a 40°C durante 2 minutos, incrementándose 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 325°C durante 2 minutos. Tras haber recorrido la columna, las muestras se introdujeron de nuevo en el dispositivo de entrada a 250°C. El espectrómetro de masas escaneó en un rango de 30 a 500 m/z. Las temperaturas del espectrómetro fueron de 230°C en la fuente y 150°C en el cuadrupolo. El proceso completo se realiza en 32,50 minutos. Entre cada tipo de PVAc analizado se realizó un blanco previo para garantizar la fiabilidad de los resultados. (Ver selección de espectros en Anexo 3).

Análisis de espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman): Se realizaron análisis de FT-Raman para la identificación de los componentes secundarios presentes en los adhesivos de PVAc. Los análisis se llevaron a cabo en el Museum Conservation Institute de la Smithsonian Institution en Washington (USA) empleando el espectrómetro Raman Thermo Nicolet Almaga XR Dispersive con un rango de trabajo de 3500 a 500cm⁻¹. La fuente de excitación que se utilizó fue un rayo láser de ión de argón de 514,5nm. (Ver selección de espectros en Anexo 4).

Análisis de color: Se realizaron análisis de color para la identificación de los efectos de la presencia de PVAc sobre los diferentes soportes y de su comportamiento frente al envejecimiento. Para ello se utilizó un espectrofotómetro S2000 (Ocean optics) entre 410 nm y 750 nm. Actualmente todavía se está trabajando en estos análisis en los talleres de conservación-restauración de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad de Barcelona. (Ver selección de espectros en Anexo 5).

Análisis de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X (SEM-EDX): Los análisis de SEM-EDX se realizaron para comprobar la morfología de las muestras, su estructura y la presencia de material inorgánico en forma de cargas. Los análisis se llevaron a cabo en los Servicios Cientifictécnicos de la Universidad de Barcelona y en el Museum Conservation Institute de la Smithsonian Institution en Washington (USA). Las muestras fueron analizadas utilizando un microscopio electrónico Hitachi S3700-N y un espectrómetro de dispersión Brunker XFlash mediante el software Quantax 400. Las muestras se analizaron a una distancia de trabajo de 10mm aproximadamente, a un voltaje de 10-15KV y a una presión de 40-60Pa. Actualmente todavía se está trabajando en estos análisis. (Ver selección de análisis en Anexo 6).

Tests de resistencia a la tracción: Los análisis de fuerza-carga se realizaron con la finalidad de comparar las diferentes resistencias de los adhesivos de PVAc, su efecto en las propiedades mecánicas de los materiales de soporte y su resistencia al envejecimiento. Los análisis fueron realizados en el centro tecnológico Leitat de Terrassa (Barcelona) con un dinamómetro INSTRON de gradiente constante de alargamiento, modelo 5500R, y un extensómetro óptico INSTRON. La atmósfera de ensayo fue de 23°C y 50%HR. La presión de sujeción de las mordazas neumáticas fue de 3,5 bar y se situaron a una distancia inicial de 100mm. La velocidad de ensayo fue de 50mm/min. Las probetas tenían una longitud de 150mm, una anchura de 10mm y un espesor de 0,5mm. (Ver selección de gráficos en Anexo 7).

Pruebas de reversibilización: Las pruebas iniciales se han realizado sobre los tres adhesivos, en las tres fases de envejecimiento (A:sin envejecer, B:10 días, C:30 días = 36 muestras), en muestras de 0,5x0,5 cm. inmersas en 5ml. de los 4 disolventes más comunes utilizados en tratamientos de limpieza en restauración: agua, ligroina (éter de petróleo), acetona y etanol absoluto. Se realizaron los controles después de 1, 6 y 24 horas, comprobando la reacción experimentada mediante observación directa. Paralelamente, sobre un grupo de muestras con soporte de tela y de madera se han realizado ensayos de reversibilización con gel de acetona (KluceIG al 10% en acetona). Las pruebas han sido realizadas en el laboratorio de restauración de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad

de Barcelona, y actualmente se continúan valorando (ver selección de muestras en Anexo 8).

Resultados

Adhesivo RAYT®:

Composición: Emulsión de PVAc estabilizada mediante alcohol polivinílico (PVOH) con una alta concentración de partículas de sulfato de calcio (CaSO_4). Una vez seca se presenta como una película homogénea con gran cantidad de partículas inorgánicas. Tras un período de envejecimiento, se degrada liberando ácido acético pero no se producen reacciones que formen nuevos compuestos en su composición. Escasas modificaciones en la estructura del polímero. El FTIR nos permite observar que hay cambios relativos a la intensidad de las bandas pero que no aparecen bandas nuevas.

pH: Aunque el pH de este adhesivo en estado líquido es ligeramente ácido, pH 5, tras la formación de la película el pH se incrementa a un valor de 5,88. Tras el periodo de envejecimiento acelerado, el pH se incrementa nuevamente, pH 7,95 resultando un material ligeramente alcalino.

Color: La película de adhesivo muestra una menor reflectividad en la región de los violetas-azules (410-495 nm), aunque a simple vista no se percibe color alguno. El adhesivo Rayt® tiene una apariencia blanquecina, ligeramente opaca y poco transparente tras la formación de la película de adhesivo. Tras el primer envejecimiento, el adhesivo Rayt® ha amarilleado ligeramente. Los espectros confirman que ha habido un oscurecimiento ya que la reflectancia es menor a lo largo de todo el espectro con una reducción máxima de aproximadamente un 15% respecto a la muestra sin envejecer. También puede observarse en las muestras envejecidas un aumento considerable de la opacidad.

En las muestras sobre tela y madera la coloración del soporte interfiere en el resultado final. En el caso del adhesivo Rayt® la interferencia se relativiza por la opacidad de la película.

Efectos sobre los soportes: En todas las muestras el adhesivo impregnado sobre soporte, tal como ocurre en las muestras de adhesivo sólo, Rayt® conserva un espectro muy similar antes y después de envejecer aunque pierde transparencia.

Propiedades mecánicas: En cuanto a las propiedades mecánicas, la película del adhesivo Rayt® tiene una alta resistencia a la tracción. Sus propiedades tras el envejecimiento todavía están siendo evaluadas.

Reversibilización: La reacción del adhesivo frente a los disolventes empleados en éste estudio es mínima, sin conseguir ser disuelto en ninguno de los tiempos de aplicación. (1, 6, 24 horas). Rayt® en ligroina pierde opacidad, y en acetona y etanol se vuelve visiblemente blanquecino. No se altera su volumen inicial. Con el gel de acetona tampoco se consigue removerlo, aun llegando a tiempos de aplicación de 24 minutos (en soporte madera).

Adhesivo MOWLITH DM5®:

Composición: Emulsión del copolímero de PVAc con un éster acrílico, muy probablemente butilo de metacrilato, que forma una película homogénea. No se observan cargas o partículas inorgánicas en su composición. Tras un periodo inicial de envejecimiento, se degrada liberando ácido acético pero no se producen reacciones que formen nuevos

compuestos en su composición. Escasas modificaciones en la estructura del polímero. El FTIR nos permite observar que hay cambios relativos a la intensidad de las bandas pero que no aparecen bandas nuevas.

pH: El pH de este adhesivo en estado líquido es ácido, pH 5 pero durante el proceso de formación de la película alcanza un pH de 7,8. Tras el envejecimiento acelerado su valor se reduce a un pH 7, resultando un material ligeramente ácido.

Color: La película de adhesivo Mowilith DM5® muestra una apariencia transparente y brillante que oscurece tras el primer envejecimiento tomando un color pardo anaranjado muy oscuro. Los espectros de sus gráficas en la zona de los azules nos confirman que la reflectancia es menor. La gran pérdida de reflectancia que sufre el Mowilith DM5® tras el envejecimiento entre los 410 a los 654nm indica su gran oscurecimiento. La variabilidad máxima entre el adhesivo sin envejecer y el adhesivo envejecido en el rango de los azules nos indica el mayor o menor estadio de degradación de cada adhesivo. Así pues, Mowilith DM5® es el que sufre una degradación cromática mayor (la reducción máxima es de aproximadamente un 65% de reflectancia respecto a la muestra sin envejecer). En cuanto a la opacidad, Mowilith DM5® se mantiene transparente. El mal resultado de Mowilith DM5® frente al envejecimiento acelerado obtenido, difiere de lo que indican los estudios realizados mediante envejecimiento natural durante 5 años (Down, 1996) que lo consideran más estable de lo que nosotros hemos observado. Dado que por el momento no disponemos de muestras envejecidas naturalmente durante un periodo de tiempo significativo, esperamos poder estudiar este aspecto en el futuro, comparando las muestras envejecidas artificialmente con muestras que no se hayan sometido a un envejecimiento acelerado.

Efecto sobre los soportes: Las pruebas impregnadas con Mowilith DM5® tienen un aspecto parduzco por lo que los espectros de las muestras envejecidas pierden intensidad a lo largo de todo el espectro, especialmente en las frecuencias de los azules. Este fenómeno se percibe de forma más evidente en las muestras sobre madera, ya que el soporte, de naturaleza ácida, también oscurece al envejecer. Así pues, las gráficas de color de estas muestras suman al oscurecimiento del soporte, el oscurecimiento del propio adhesivo.

Propiedades mecánicas: El adhesivo Mowilith DM5® tiene poca resistencia a la tracción. Sus propiedades tras el envejecimiento todavía están siendo evaluadas.

Reversibilización: Las muestras inmersas en ligroina no se alteran en ninguno de los tiempos del ensayo (1, 6, 24 horas). En etanol, después de una hora de inmersión, se produce absorción de disolvente con reblandecimiento de la muestra, que se sumerge y queda pegada en la base del recipiente. Las muestras A y B de Mowilith DM5® en inmersión en acetona, se rompen en pequeños fragmentos. La muestra C, se reblandece y se vuelve pegajosa. Con la utilización de gel de acetona se consigue el hinchamiento de la película de adhesivo y con ayuda mecánica (espátula o hisopo de algodón mojado en acetona) puede ser absorbida una gran cantidad del adhesivo en función del soporte y de su porosidad (para soporte madera después de 2 minutos de aplicación del gel).

Adhesivo LINECO®:

Composición: Emulsión de PVAc estabilizada mediante alcohol polivinílico (PVOH) y con una alta concentración de partículas de sulfato de sodio (NaSO₂). La película del adhesivo Lineco® es poco homogénea ya que sus componentes se separan en dos fases superficiales y una fase central poco densa con alta concentración de vacíos en el polímero. Tras un primer periodo de envejecimiento, se degrada liberando ácido acético pero no se producen reacciones que formen nuevos compuestos en su composición. Escasas

modificaciones en la estructura del polímero. El FTIR nos permite observar que hay cambios relativos a la intensidad de las bandas pero que no aparecen bandas nuevas.

pH: El pH de este adhesivo en estado líquido es neutro (pH 7,5), pero durante el proceso de formación del film aumenta su alcalinidad hasta llegar a pH 9,09. Durante la primera fase del envejecimiento acelerado el pH aumenta (pH 9,37) y, tras un periodo de envejecimiento a largo plazo, el pH del mismo vuelve a decaer (pH 8,22).

Color: La película de adhesivo Lineco® presenta un color blanquecino y también muestra una menor reflectividad en la región de los violetas-azules (410-495nm), con moderado amarillamiento y aumento de la opacidad después del primer periodo de envejecimiento. La reducción máxima de reflectancia es de aproximadamente un 35% respecto a la muestra sin envejecer.

Efecto sobre los soportes: En todos los soportes estudiados el adhesivo Lineco® pierde transparencia y aparece levemente amarillento. Los espectros de estas muestras indican que este fenómeno se produce tanto por reducción de las frecuencias de los violetas y de los azules, como por aumento de las frecuencias de los otros colores. Tras el envejecimiento acelerado Lineco® pierde transparencia (tal como se observó en las muestras de adhesivo) y por tanto modifica el color propio del soporte sobre el que se ha aplicado. Por este motivo las muestras de tela impregnadas en Lineco® tienen un color más claro (aunque amarillento) que las muestras impregnadas sin envejecer.

Propiedades mecánicas: El adhesivo Lineco® tiene buena resistencia a la tracción. Sus propiedades tras el envejecimiento todavía están siendo evaluadas.

Reversibilidad: La reacción frente a los disolventes empleados en el estudio es mínima, sin conseguir ser disuelto en ninguno de los tiempos de aplicación (1, 6, 24 horas). Lineco® en ligroina se vuelve transparente, y en acetona o etanol se vuelve blanquecino. No sufre hinchamiento. Con la utilización de gel de acetona se consigue el hinchamiento de la película de adhesivo y con ayuda mecánica (espátula o hisopo de algodón mojado en acetona) puede ser absorbida una parte del adhesivo en función del soporte y de su porosidad (para soporte madera después de 4-6 minutos de aplicación del gel).

Conclusiones

Durante el seguimiento de la investigación de las patologías causadas por el poliacetato de vinilo aplicado sobre bienes culturales en tratamientos de restauración hemos conseguido determinar la composición, las propiedades físico-químicas y los procesos de envejecimiento de tres de los PVAc utilizados históricamente en nuestro país.

En cuanto a la composición, los resultados de los análisis de FTIR, Raman y Py-GC-MS confirman las suposiciones previas al estudio. Así, las resinas comerciales Rayt® y Lineco® tienen cargas inorgánicas en su composición y están estabilizadas con alcohol polivinílico. Por otro lado, se confirma que Mowilith DM5® es un copolímero acrílico-vinílico sin presencia de cargas en su composición.

En relación a las propiedades físico-químicas, destacamos los resultados obtenidos en pH y color.

Los análisis en las muestras probeta de PVAc confirmaron que tras el envejecimiento, asciende el pH de los adhesivos. Así, aquellos con pH inicial ácido (pH 5 para Rayt® y Mowilith DM5®) se vuelven neutros tras el paso del tiempo. Lineco®, cuyo pH inicial es

neutro, alcanza niveles altos (pH 9,37) durante el envejecimiento. Este fenómeno se explica, entre otros motivos, por la emisión de ácido acético en forma gaseosa que libera el PVAc y por la presencia de cargas alcalinas en la composición de dos de los adhesivos estudiados (Lineco® y Rayt®). Aunque está comprobado que el ácido acético reduce el pH de los materiales celulósicos, la concentración a la que el vapor de ácido acético genera degradación no es conocida y por ello no es fácil determinar el riesgo que suponen para los bienes culturales estas emisiones de ácido acético. Según los estudios llevados a cabo por el CCI (Down, J.L. 1996), los adhesivos de PVAc liberan por evaporación la mayor cantidad de ácido acético durante el primer año de envejecimiento, siendo esta cantidad cada vez menor en los años sucesivos.

Las obras de patrimonio tratadas con PVAc que se analizaron durante el curso de este estudio no presentan problemas de acidificación de sus soportes. Así pues, se puede concluir que en los casos concretos estudiados, el PVAc aplicado no parece haber provocado un descenso del pH cosa que nos haría pensar que no se han generado concentraciones de vapores ácidos suficientes para producir alteraciones y/o efectos en el material original.

Aunque cada material (papel, tela, piedra, madera, pintura mural) tenga un rango específico en el cual es estable, la mayoría de materiales que constituyen los bienes culturales son estables entre un pH de 5,5 y 8. Así pues, en éste y otros estudios (Down, J.L., 1996) se han tomado estos parámetros como margen de seguridad recomendable en el que deben situarse los productos destinados a la conservación-restauración. Los productos cuyo pH se encuentra fuera de este rango son considerados inapropiados para intervenciones en obras de patrimonio.

Tras el estudio realizado, cabe señalar que los tres PVAc analizados se encuentran fuera de los parámetros recomendados de pH, ya sea en el momento de la aplicación de la emulsión líquida sobre el material original cómo durante el proceso de secado de la película.

Las emulsiones líquidas de Rayt® y Mowilith DM5® tienen un pH de 5. Por lo tanto, la aplicación de la emulsión de Rayt® y Mowilith DM5® supone la introducción de un agente de degradación en la pieza original que se esté tratando. Así pues, podemos concluir que la aplicación de Rayt® y Mowilith DM5® es perjudicial para los materiales constituyentes de bienes culturales. Se deberá tener en cuenta, también, que las obras que fueron tratadas con estos materiales estuvieron expuestas a un contacto directo con ácido acético, con sus consiguientes efectos degradantes. Tras la formación de la película y durante su envejecimiento el pH de ambos adhesivos asciende, situándose dentro de los márgenes recomendados. Así pues, durante un período inmediatamente posterior a la aplicación del PVAc, tanto Rayt® como Mowilith DM5® liberan ácido acético, por evaporación lo cual representa un peligro para el material original con el que está en contacto. Sin embargo, una vez transcurrido un año, período en el que se desprende la mayor cantidad de ácido acético, estos adhesivos no presentan incompatibilidades de pH con el material original. En los casos en que no sea posible realizar un tratamiento de reversibilización, será necesario asegurar la ventilación para favorecer que no queden en contacto con el material original los gases ácidos. Sin embargo, es probable que obras tratadas hace varios años con Rayt® y/o Mowilith DM5® no se encuentren en este momento en una situación de riesgo en cuanto al pH se refiere, que implique la urgencia de retirar los adhesivos. En definitiva, es muy posible que los adhesivos Rayt® y Mowilith DM5®, en contra de lo que cabría esperar, ya no supongan una amenaza para la futura conservación de las piezas y que todos los procesos de degradación que estos adhesivos puedan haber generado ya se hayan producido.

En el caso del adhesivo Lineco®, la emulsión líquida tiene un pH de 7,5, por lo que en principio, el momento de su aplicación sobre las piezas no representa una amenaza. Sin embargo, tras la formación de la película y su envejecimiento, el pH asciende a niveles superiores a 9, siendo ésta una situación de riesgo para la mayoría de materiales de bienes culturales. Así pues, se recomienda la reversibilización del adhesivo Lineco® en piezas de bienes culturales sensibles a estos niveles de pH tales como los textiles, seda, piel, madera y fotografías en color.

Por lo general, tras el estudio realizado, podemos concluir que los resultados de pH no son modificados sustancialmente en función del material de soporte sobre el que se encuentre el PVAc. Así, el pH resultante del conjunto formado por el soporte y el adhesivo sigue la tendencia descrita para el adhesivo que haya sido aplicado.

En cualquier caso, todas las recomendaciones deberán ser sopesadas teniendo en cuenta las especificidades de cada bien cultural.

Por último, es preciso señalar que los resultados del estudio de pH obtenidos tras el envejecimiento acelerado se corresponden con las mediciones de muestras de PVAc envejecidas naturalmente durante 10 años, así como con los resultados del estudio realizado en el CCI.

Los resultados de los análisis de color desvelan que las películas de los tres adhesivos tienen una coloración amarillenta aún antes del envejecimiento, aunque ésta no se perciba a simple vista. Tras someter las muestras a envejecimiento acelerado, este amarillamiento aumenta tanto en las muestras de adhesivo como en las muestras de soportes impregnados con PVAc, siendo notable la diferencia de estabilidad del color dependiendo del material de soporte sobre el que se haya aplicado el polímero. Sin embargo, los distintos PVAc desarrollan distintos efectos. Los más notables son la pérdida de transparencia del adhesivo Rayt® y el oscurecimiento de Mowilith DM5®.

Estos resultados coinciden con los resultados de las muestras envejecidas de modo natural, aunque cabe observar que el envejecimiento acelerado exagera los efectos del paso del tiempo. Así pues, los resultados de color coinciden con lo que cabría esperar ya que es ampliamente conocido el amarillamiento que sufren las resinas vinílicas durante su envejecimiento.

Se ha podido determinar que en cuanto a las propiedades mecánicas el orden de resistencia a la tracción es de mayor a menor Rayt®, Lineco® y Mowilith DM5®.

Por lo que se refiere a la reversibilidad de los adhesivos, comprobamos que de los tres, el Mowilith DM5® es el más reversible, ya que se disuelve fácilmente cuando ponemos una muestra en acetona y también se puede retirar considerablemente bien cuando aplicamos un gel de acetona sobre una capa de adhesivo aplicada a un soporte de madera. Por el contrario, Rayt® y Lineco® no se disuelven en ninguno de los disolventes probados (agua, ligroína, acetona y etanol). Con la utilización del gel de acetona es posible hinchar el adhesivo Lineco® y retirarlo mecánicamente. El adhesivo Rayt®, en cambio, se muestra difícil de retirar, aun después de una aplicación del gel de acetona de 24 minutos. Así pues, el orden de más a menos reversible con los disolventes testados, es: Mowilith DM5®, Lineco® y Rayt®.

Paralelamente hemos detectado la tipología de obra más afectada por estos tratamientos y los efectos que han producido sobre las piezas. Tras la revisión de obras originales que ha

supuesto nuestro estudio, podemos concluir que la pintura mural, la pintura sobre tabla y la obra gráfica fueron tratadas de manera habitual con PVAc durante los años 70 y 80 (s. XX).

Los efectos fueron muy dañinos en la pintura mural arrancada por *strappo*, o en aquellos casos en los que se eliminó el mortero de cal tras el arranque. La finísima capa de pigmento carbonatado sufrió el contacto directo con el adhesivo que, como se ha descrito, en una fase inicial libera ácido acético. En contacto con el carbonato cálcico de la pintura mural se forma acetato cálcico, una sal insoluble que queda íntimamente mezclada con el pigmento de la capa pictórica que, a su vez, ha quedado sin la protección que le brindaba la carbonatación de la cal. Otros daños que no recoge el estudio actual fueron la alteración del índice de refracción de la superficie pictórica, la acumulación de polvo en el nuevo soporte a causa de la baja temperatura de transición vítrea (Tg) del PVAc (Nualart, A., 2007)

La aplicación del PVAc sobre obra gráfica y pintura sobre tabla no tuvo grandes consecuencias negativas en cuanto a la conservación de las obras debido al modo de aplicación del PVAc en las primeras y a la naturaleza del material constitutivo en las segundas (Campo, G., 2008).

Estos resultados nos han permitido conocer las propiedades y el estado de conservación de una gran cantidad de obra artística que fue restaurada con adhesivos a base de PVAc que se encuentra en las instituciones que custodian patrimonio, más significativas de Cataluña y de España.

Finalmente, las conclusiones de la investigación realizada hasta el momento, nos conducen a continuar trabajando en el estudio y comportamiento de este material, el poliacetato de vinilo, del cual restan muchos e importantes aspectos por experimentar y evaluar.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión del proyecto de I+D+i HUM2006-05345/ARTE en el que se lleva a cabo la investigación que presentamos. Agradecemos también Al Sr. Domènec Palau, del taller de Restauración de la Biblioteca de la Universitat de Barcelona la posibilidad de utilizar las muestras de adhesivos procedentes del estudio llevado a cabo en 1997 como referentes del envejecimiento natural a 10 años de los adhesivos Rayt® y Lineco®.

Así mismo agradecemos la colaboración de todas las instituciones que nos han dado soporte a lo largo de todo el Proyecto.

BIBLIOGRAFIA

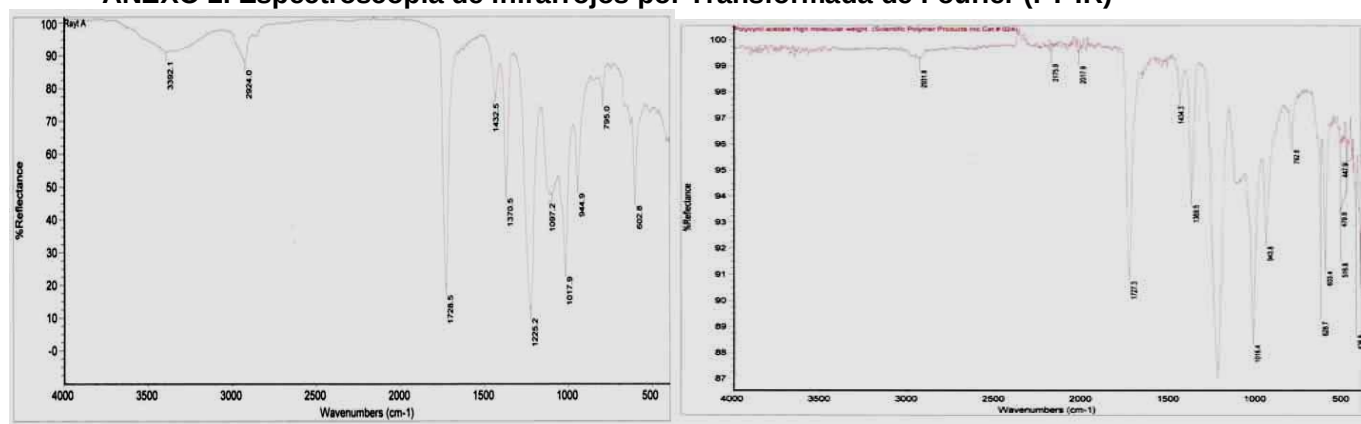
- CAMPO, G; HEREDERO, M.A.; NUALART, A. "PROBLEMAS DE CONSERVACIÓN-RESTAURACION EN PINTURA MURAL ARRANCADA: ALTERACIONES CAUSADAS POR EL ENVEJECIMIENTO DEL PVAC COMO ADHESIVO DE TRASPASO". *En Actas del II Congreso del GEIIC*, Noviembre de 2005. Barcelona: MNAC, 2005. pp. 243-250.
- CAMPO, G, NUALART, A, ORIOLA, M, RUIZ, C. "CAMBIOS DE COLOR Y PH CAUSADOS POR EL PVAC EN BIENES CULTURALES". *XVII Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*. Ed. Fundación de la Comunidad Valenciana La Llum de les Imatges. Conselleria de Cultura i Esport. Generalitat Valenciana, València, 2008.
- DOWN, J.L.; MACDONALD M.A.; TEREALUT, J.; WILLIAMS R.S. "ADHESIVE TESTING AT THE CANADIAN CONSERVATION INSTITUTE-AN EVALUATION OF SELECTED POLY(VINYL ACETATE) AND ACRYLIC ADHESIVES". *Environment and deterioration research report n°1603*. Canadian Conservation Institute, Ottawa, 1996.
- DOWN, J. L. "PREDICTING THE FUTURE: ACCELERATED AGING AT CCI." 1996.
- FELLER, R. "ACCELERATED AGING; PHOTOCHEMICAL AND THERMAL ASPECTS". Getty Conservation Institute, 1994.
- MISSORI, M.; RIGHINI, M.; STORACE, M.S.; CONGIU CASTELLANO, A.; SELCI S.: "THE EFFECT OF ARTIFICIAL AGING AND SIZING ON DISCOLORATION OF PAPER STUDIED BY UV-VIS-NIR SPECTROSCOPY IN COMPARISON TO ANCIENT PAPER" Proceedings of the International Conference "Durability of Paper and writing". Ljubljana, Slovenia, Nov 16-19, 2004. pp. 78-80.
- NUALART, A. "LES PINTURES MURALS NEGRES DEL MONESTIR DE PEDRALBES: PROBLEMES DE CONSERVACIÓ-RESTAURACIÓ CAUSATS PER L'ENVELLIMENT DEL PVAc" Tesis Doctoral no publicada. Universitat de Barcelona, Barcelona, 2007.
- PALAU, D.; FREIXA, M.; MATEO, M.: "ESTUDI DEL PH EN LES COLES D'ACETAT DE POLIVINIL. APLICACIÓ EN RESTAURACIÓ DE LA MIXTIÓ D'ACETAT DE POLIVINIL I METIL-CEL·LULOSA" *VI Reunió Tècnica de Conservació i Restauració. La Farga de L'Hospitalet. Grup Tècnic, Barcelona, 21 i 22 de novembre de 1997*. Grup Tècnic, Barcelona, 1998, pp 93-100.
- SEARS, J.K.; TOUCHETTE, N.W. "PLASTICIZERS". *Encyclopedia of chemical technology*. John Wiley and Sons, 3a. ed., New York, 1978.
- WHITMORE P.M.; COLALUCA, V. G.: "THE NATURAL AND ACCELERATED AGING OF AN ACRYLIC ARTIST 'MEDIUM'" *Studies in Conservation*, vol. 40, n° 1. 1995, pp. 51-64.

ANEXOS

ANEXO 1. Resultados de las mediciones de pH

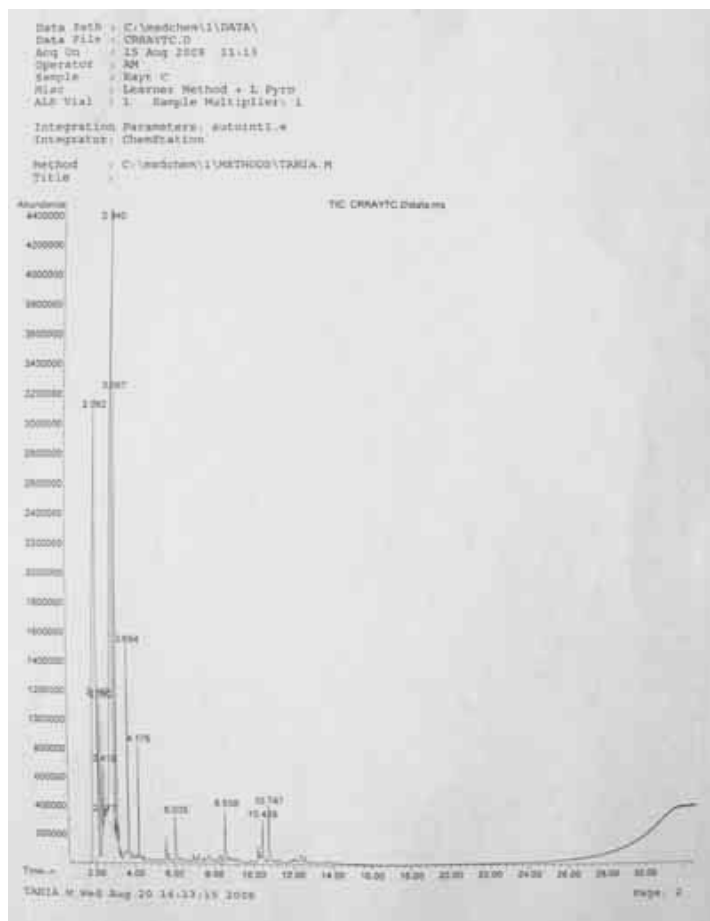
	Colas líquidas	Sin envejecer	Envejecido 10 días	Envejecido natural (10 años)	Soporte +Rayt® sin envejecer (1 A)	Soporte +Rayt® envejecido 10 días (1 B)	Soporte +Rayt® envejecido 30 días(1 C)	Soporte +Mowilith® sin envejecer (2 A)	Soporte +Mowilith® envejecido 10 días (2 B)	Soporte +Mowilith® envejecido 30 días (2 C)	Soporte +Lineco® sin envejecer (3 A)	Soporte +Lineco® envejecido 10 días (3 B)	Soporte +Lineco® envejecido o 30 días (3 C)
Rayt®	5	5,88	7,95	7,70 *									
Mowilith®	5	7,80	7,04	---									
Lineco®	7,5	9,09	9,37	8,22 *									
Papel		8,02	8,32		7,20	7,22		8,90	7,70		7,45	7,83	
Tela		6,31	6,23		6,38	6,58	7,15	6,70	6,47	7,21	9,92	7,95	7,55
Madera (pino)		4,66	4,47		5,45	5,82	6,22	6,82	5,80	6,89	7,68	7,34	6,89
Madera (chopo)		5,48	5,26		5,64	6,55	6,53	6,91	6,94	7,17	9,23	8,33	7,65
Cerámica		7,5	7,23		6,65	6,42	7,02	7,35	7,08	7,65	7,89	6,83	7,68
Piedra		8,6	8,1		6,50	7,05	7,24	6,90	6,96	7,44	8,50	7,47	7,53
Pintura mural					7,10	8,05	7,85	9,35	8,60	8,41	8,47	7,95	8,37

ANEXO 2. Espectroscopía de infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR)



Caracterización del adhesivo Rayt® (espectro izquierdo) como adhesivo a base de PVAc (espectro derecho).

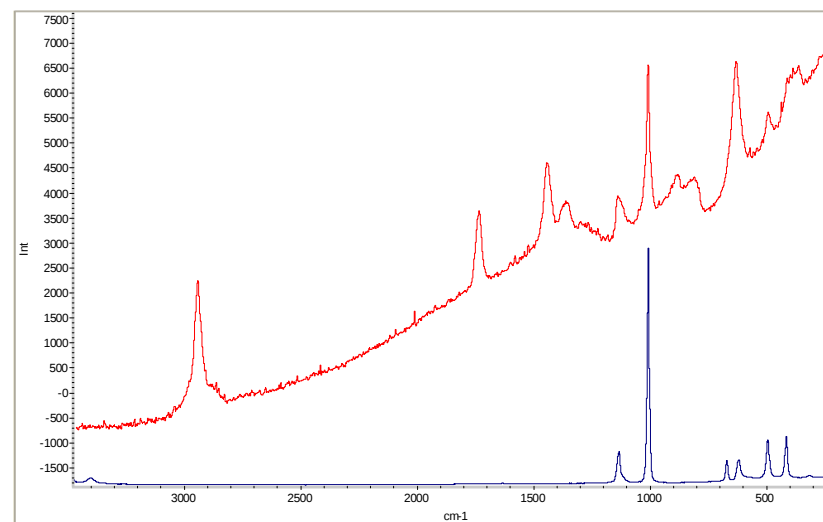
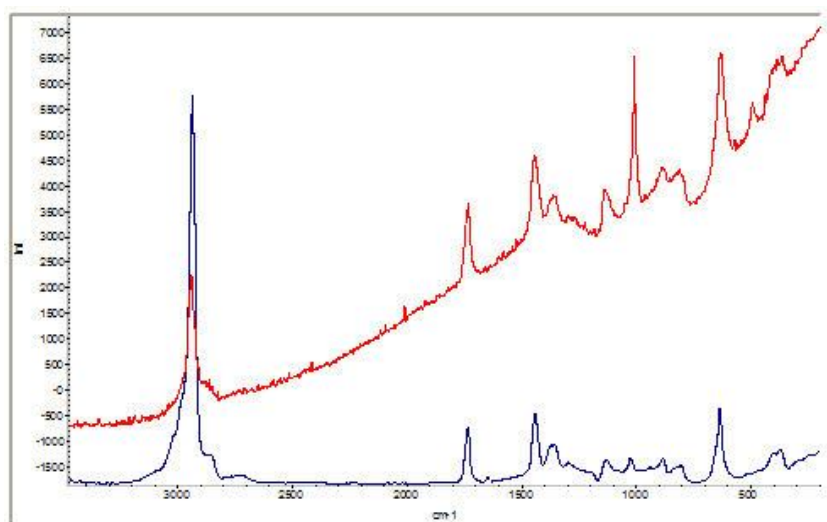
ANEXO 3. Pirólisis-cromatografía gases / masas (Py-GC-MS)



Pirograma de una muestra de adhesivo Rayt® envejecida artificialmente. Se puede observar la composición de los ácidos producto de la combustión de la muestra:

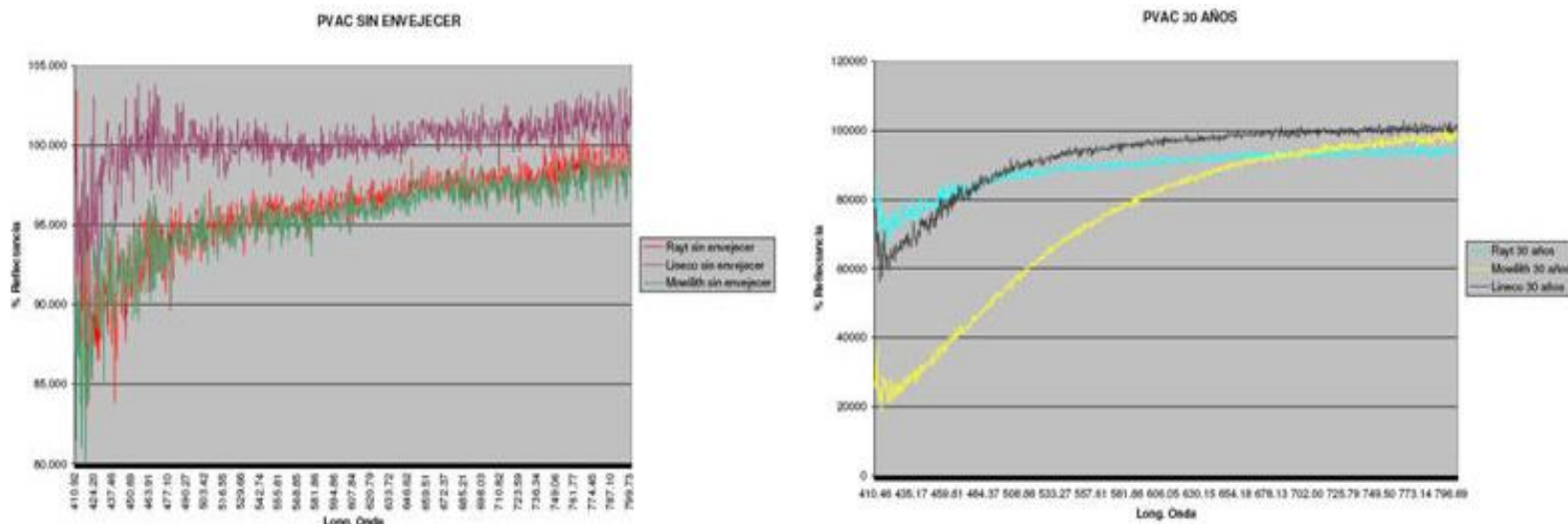
1,3-cyclopentadiene
Benzene
Acetic acid
Toluene
Naphthalene
Styrene
Indene
Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-, acetate

ANEXO 4. Espectroscopía Raman



Caracterización del adhesivo Rayt® (en rojo en los espectros izquierdo y derecho) como adhesivo a base de PVAc (en azul el espectro izquierdo) y sulfato de calcio (en azul en el espectro derecho).

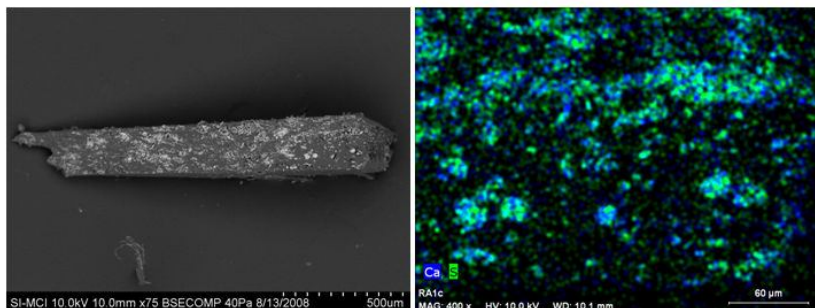
ANEXO 5. Medidas de color



Mediciones de los tres tipos de adhesivos a base de PVAc seleccionados para el estudio antes de envejecer (gráfico izquierdo) y tras haber sido sometidos a envejecimiento acelerado (gráfico derecho). La mayor absorción en la zona de los azules tras el envejecimiento, corrobora el amarillamiento de los adhesivos.

ANEXO 7. Resistencia a la tracción

ANEXO 6. Microscopia electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X (SEM-EDX)



Estructura morfológica (imagen izquierda) y cargas de sulfato de calcio (imagen derecha) del adhesivo Rayt®.

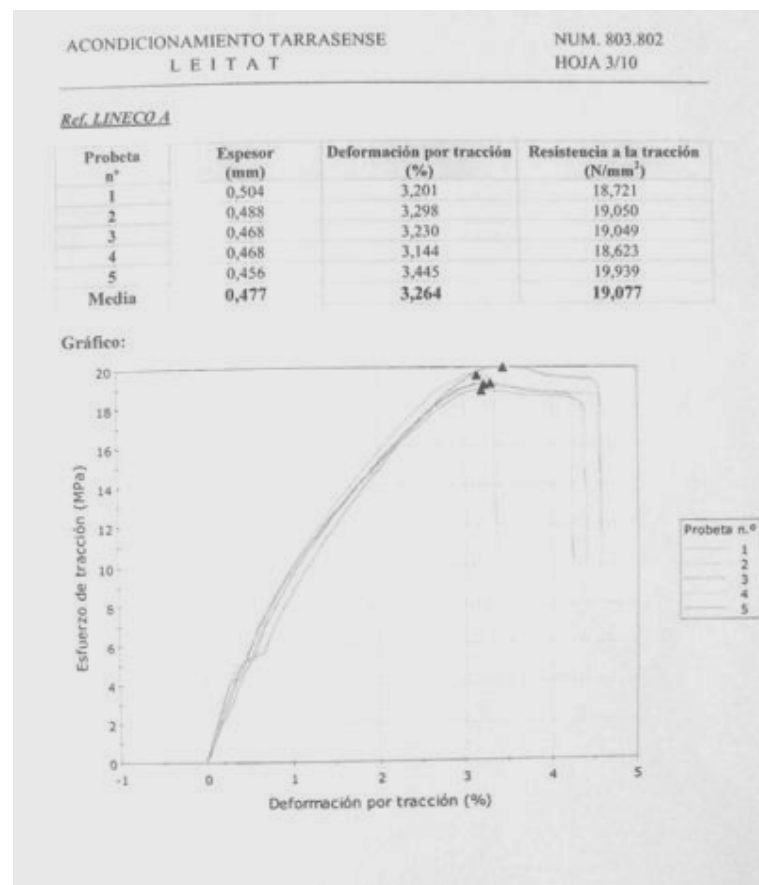
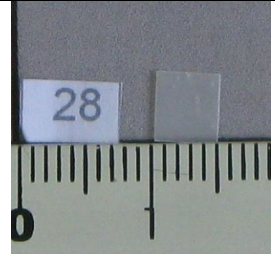
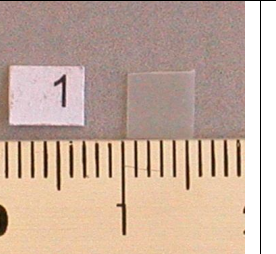
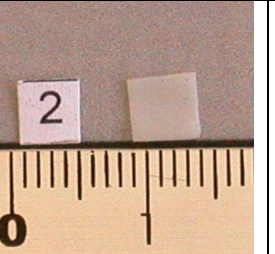
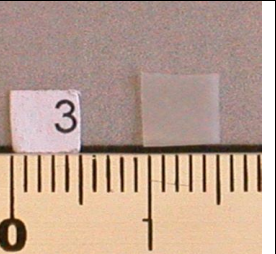
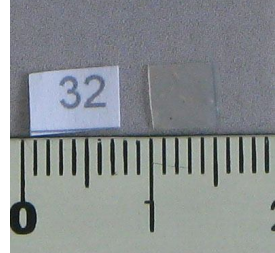
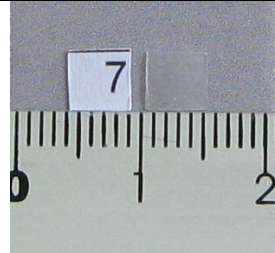
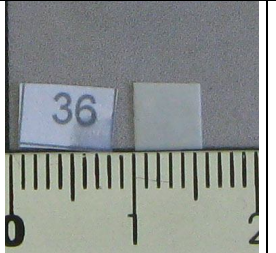
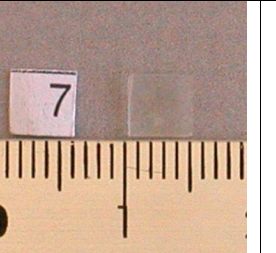
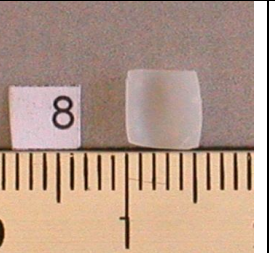
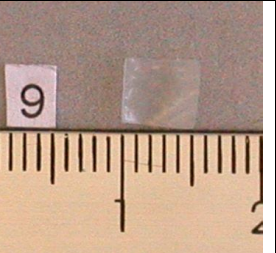


Gráfico de resistencia a la tracción de la muestra de adhesivo Lineco®.

ANEXO 8. Pruebas de Reversibilización

	Sin disolvente	H ₂ O (24h)	Ligroina (24h)	Acetona (24h)	Etanol (24 h)
Rayt A					
Mowilith A					
Lineco A					

A/ Muestras sin envejecer