

Cambios de color y pH causados por el PVAc en bienes culturales

Dra. Gema Campo Francés¹
Dra. Anna Nualart Torroja
Prof. Marta Oriola Folch
Prof. Cristina Ruiz Recasens

RESUMEN

Este artículo presenta los primeros resultados del estudio "Identificación de patologías causadas por el PVAc en bienes culturales" que se está realizando en la Sección de Conservación-Restauración de la Facultad de Bellas Artes, Universidad de Barcelona.

El trabajo se basa en el estudio de obras originales que fueron tratadas con PVAc en los años 70-80 y pretende identificar los problemas que genera el PVAc en materiales de archivo, arqueológicos, pintura sobre tela, sobre madera y pintura mural.

Tras el análisis de las obras originales, se han preparado muestras probeta que reproducen sus características, así como de adhesivos de PVAc comerciales y de uso específico en restauración. Éstas han sido analizadas antes y después de someterlas a dos fases consecutivas de envejecimiento acelerado. También se han analizado obras originales con PVAc aplicado hace aproximadamente 30 años.

El artículo presenta los resultados de las mediciones de color y pH en las muestras probeta antes y después de la primera fase de envejecimiento acelerado y, también, en las muestras envejecidas de forma natural durante 10 años".

ABSTRACT *This article presents the first results of the study "Identification of damage caused by PVAc on cultural assets" that is being carried out at the Conservation Section of the Fine Arts Faculty, University of Barcelona.*

The work originates from the study of original works of art that were treated with PVAc in the 70s and 80s. The project focuses on the problems that PVAc causes on archival materials, archaeological artifacts, easel paintings, paintings on wood, and murals.

After analysing the original artifacts, mock-ups reproducing their features were prepared, as well as commercial and conservation PVAc-based adhesive samples.

The mock-ups and adhesive samples were analyzed before and after artificially ageing them to the equivalent of approximately 30 years. Afterwards, they will be aged to the equivalent of approximately 100 years. Some available samples naturally aged for 30 years were also analyzed.

This article presents the results of the pH and color analysis.

INTRODUCCIÓN

En estudios anteriores hemos observado cambios en el color y en el pH en obras del patrimonio tratadas con PVAc, por lo que se considera necesario contrastar las observaciones con pruebas de laboratorio para conocer el comportamiento de los materiales y proponer medidas de conservación preventiva.

La observación de piezas originales tratadas con PVAc ofrece información del envejecimiento natural del adhesivo en cada tipo de soporte. La realización de muestras probeta permite aislar el envejecimiento de los materiales con PVAc de otros muchos factores que intervienen en la degradación de un original (otros materiales adyacentes presentes en la obra, contaminantes del entorno, etc.). El envejecimiento acelerado de las muestras probeta da una indicación del comportamiento de los materiales en el futuro.

MÉTODO

Materiales: Los adhesivos polivinílicos seleccionados fueron cola blanca calidad extra marca Rayt®, Mowilith® DM5 y Lineco®. Rayt® es una emulsión comercial de PVAc que se empleó ampliamente en las restauraciones de los años 70-80, y Lineco® y Mowilith® son poliacetatos de vinilo de uso específico para restauración.

Se realizaron muestras probeta con los tres adhesivos aplicados sobre teflón y con cada adhesivo aplicado sobre distintos soportes. Los tipos de soporte se escogieron en base a los materiales de las obras originales estudiadas: papel de pasta química Kraft, tela de lino, madera de pino rojo, madera de chopo, cerámica romana de uso doméstico, piedra granito de Folgueroles y pintura mural al fresco.

Todas las muestras se realizaron por triplicado para poder realizar comparaciones entre las muestras sin envejecer, las muestras envejecidas artificialmente durante 10 días y las muestras envejecidas artificialmente durante 30 días.

Envejecimiento acelerado: La primera fase de envejecimiento acelerado se realizó colocando las muestras probeta en una cámara CTS C40/1000 a 90° C de temperatura y a 60% de humedad relativa,

¹ Sección de Conservación-Restauración, Departamento de Pintura, Facultad de Bellas Artes, Universidad de Barcelona, gcampo@ub.edu, http://www.ub.edu/pintura/pvac/index_cast.htm

durante 10 días. La segunda fase ha consistido en mantener la mitad de las muestras en las mismas condiciones hasta completar un ciclo de 30 días. En este artículo se presentan los resultados de la primera fase de envejecimiento.

La temperatura de envejecimiento supera la temperatura de transición vítrea (T_g), lo cual amplía la posibilidad de desviación de los resultados (Down, 1996; Feller, 1994). Las emulsiones de PVAc tienen una T_g variable en función de la cantidad y naturaleza de los aditivos como los plastificantes, que reducen este valor (Sears, J. K.). La T_g de los adhesivos de PVAc fluctúa entre 28°C y 40°C, y es por tanto muy cercana a la temperatura ambiental. Así pues, el método de envejecimiento acelerado de PVAc que hemos elegido requiere prudencia en la interpretación de los resultados. Por ello se contrastan nuestros resultados con los obtenidos mediante envejecimiento natural por el CCI (Down, 1996).

Como antecedente al método de envejecimiento utilizado en nuestro proyecto, se encuentran todos aquellos estudios de envejecimiento acelerado de materiales cuya T_g es cercana a la temperatura ambiente (Whitemore P. M., 1995; M. Missori et al. 2004;). En éstos, como en nuestro caso, se compara la muestra envejecida artificialmente con obras originales y/o con muestras patrón envejecidas naturalmente, para cotejar desviaciones. De este modo se comprueba que el método es correcto.

En nuestro caso, el envejecimiento artificial se comparará con muestras de materiales (Lineco® y Rayt®) envejecidos naturalmente durante 10 años, y de este mismo modo se hará con las piezas originales implicadas en el estudio.

Color: La reflectancia espectral se ha caracterizado con un espectrofotómetro S2000 (Ocean optics) entre 410nm y 750nm.

Ph: Los índices de pH de superficie se han tomado con el pH-metro Crisol PH 25 acoplado a un electrodo de superficie 52-07.

RESULTADOS

Color: El gráfico 1 muestra las respuestas de color de los tres adhesivos antes y después del primer envejecimiento (10 días).

Antes del envejecimiento, los tres adhesivos muestran una menor reflectividad en la región de los violetas-azules (410-495nm), aunque a simple vista no se percibe amarilleamiento alguno. Rayt® tiene una apariencia más opaca y blanquecina que Lineco. Mowilith® es mucho más transparente que los dos anteriores y con una superficie más brillante.

Tras el primer envejecimiento, los tres adhesivos han sufrido cambios que detectamos a simple vista: Rayt® ha amarilleado ligeramente, Lineco® más acusadamente y Mowilith® se ha vuelto de un color marrón anaranjado muy oscuro. (Foto1). Los espectros nos confirman que ha habido un oscurecimiento en los tres casos ya que la reflectancia es menor a lo largo de todo el espectro en los tres casos. También corroboramos el mayor amarilleamiento de Mowilith®, Lineco® y Rayt® en este orden, ya que así se disponen sus gráficas en la zona de los azules. La gran pérdida de reflectancia que sufre el Mowilith® tras el envejecimiento entre los 410 a los 654 nm, nos indica además 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 grado de degradación de cada adhesivo (ya que lo comparamos con la posición inicial de cada adhesivo). Así pues, Mowilith® es el que sufre una degradación mayor (la reducción máxima es de aproximadamente un 65% de reflectancia respecto a la muestra sin envejecer), seguido de Lineco® (la reducción máxima es de un aproximadamente 35% de reflectancia respecto a la muestra sin envejecer), y finalmente, y por tanto el más estable de los tres adhesivos, encontramos al adhesivo Rayt® (la reducción máxima es de aproximadamente un 15% de reflectancia respecto a la muestra sin envejecer).

En cuanto a la opacidad, observamos visualmente que Rayt® y Lineco® aumentan su opacidad, mientras que Mowilith® se mantiene transparente. Esto lo observamos tanto en nuestras muestras probeta como en las muestras de Rayt® y Lineco® de un estudio anterior (Palau Sallent, D. , et al, 1997) (Foto 1).

El mal resultado de Mowilith® frente al envejecimiento acelerado obtenido difiere de lo que indican los estudios realizados mediante envejecimiento natural durante 5 años que lo consideran más estable (Down, 1996). 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 las muestras que no se han sometido a envejecimiento artificial. El comportamiento de los adhesivos sobre los distintos soportes es similar al reportado anteriormente. Sin embargo, en las muestras de tela y de madera, la coloración del soporte interfiere en el resultado final.

En todas las muestras de adhesivo impregnado sobre soporte, tal como ocurría en las muestras de adhesivo, Rayt® conserva un espectro muy similar antes y después de envejecer, aunque pierde transparencia.

Las pruebas impregnadas con Mowilith® DM5 tienen un aspecto marronoso, 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 probetas de madera ya que el soporte, de naturaleza ácida, también oscurece. Así pues, las gráficas de color de estas muestras suman al oscurecimiento del soporte, el amarilleamiento del propio adhesivo.

En todos los soportes, 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.

En las muestras impregnadas sobre tela se observa un efecto producto de la interacción del soporte; dado que las muestras se realizaron sobre tela de lino, el soporte aporta color oscuro. Tras el envejecimiento, Rayt® y Lineco® pierden transparencia (tal como se observó en las muestras de adhesivo) y por tanto, modifican la apariencia oscura propia del soporte de estas muestras. Por este motivo, las muestras de tela impregnadas de Rayt® y Lineco® tienen un color más claro (aunque amarillento) que las muestras impregnadas sin envejecer.

pH: Los resultados de las medidas de pH se presentan en la Tabla 1.

Si observamos los valores de pH de los tres adhesivos vemos que Rayt® y Mowilith® son inicialmente ácidos en el estado líquido y que Rayt® lo sigue siendo cuando seca, mientras que Mowilith® llega a un pH de 7,80 cuando seca, siendo pues neutro, ligeramente alcalino. Lineco® en estado líquido es ligeramente alcalino aunque está cerca de la neutralidad (7,5) pero cuando seca se vuelve bastante más alcalino (9,09).

Con el envejecimiento acelerado tanto Rayt® como Lineco® aumentan su alcalinidad, siendo Rayt® el que mayor cambio experimenta. En cambio, Mowilith® pierde alcalinidad, llegando a un valor de pH casi neutro (7,04). Las muestras de adhesivo Rayt® y Lineco® envejecidas naturalmente durante 10 años dan resultados parecidos. Tal como se observa en la tabla, Rayt® es ligeramente alcalino (7,70) y Lineco® tiene un valor más alto (8,22), aspecto que ya se observó en estudios anteriores (Palau Sallent, D., et al. 1997). Tras 10 años de envejecimiento natural, se comprueba que los valores se mantienen similares y el pH sigue siendo alcalino para ambos.

Si observamos el comportamiento de los soportes sin adhesivo vemos que se vuelven moderadamente más ácidos con el envejecimiento acelerado. El papel en cambio, se vuelve ligeramente más alcalino.

Cuando aplicamos el adhesivo Rayt® sobre los distintos materiales y los envejecemos artificialmente, observamos una subida del pH en todos los casos (con la única excepción de la cerámica donde hay una bajada de unas décimas). Este cambio en los distintos soportes sigue la misma tendencia que tiene el propio adhesivo. Así pues, en soportes que sin adhesivo se vuelven más ácidos al envejecer, impregnados de Rayt® su valor de pH aumenta.

En el caso de Mowilith®, la tendencia de ganar acidez percibida en el envejecimiento del adhesivo solo, se traduce, en general, en una reducción del pH de los materiales después del envejecimiento. (La excepción es la madera de chopo y la piedra, donde el pH sube unas centésimas).

En cambio, en el caso de Lineco® que al envejecer incrementa su alcalinidad, la tendencia no se traduce a los soportes donde se ha aplicado. Con la excepción del papel, el pH tiende a bajar en todos los demás soportes. Parece pues, que en el caso de Lineco®, la tendencia inherente del soporte prevalece sobre la tendencia del adhesivo, lo cual tiene sentido ya que de los tres, Lineco® es el que sufre un menor cambio de pH con el envejecimiento acelerado (de 9,09 a 9,37).

CONCLUSIONES

Ningún adhesivo conserva sus propiedades de color y de pH tras su envejecimiento acelerado. En cuanto al color, Rayt® se vuelve opaco y amarillea ligeramente, Lineco® se vuelve opaco y amarillea sensiblemente, y Mowilith® sigue transparente pero oscurece de forma muy notable. Sobre los distintos soportes el adhesivo se comporta igual. El color de los soportes afecta a la percepción del conjunto cuando están impregnados de adhesivo.

Aunque dos de los adhesivos en estado líquido son ácidos (Mowilith® y Rayt®), durante el proceso de formación de la película su acidez disminuye, y tras el envejecimiento acelerado superan el pH 7. Por su parte, Lineco® en estado líquido es neutro (pH 7,5), pero durante el proceso de formación de film aumenta su alcalinidad hasta llegar a pH 9,09. Durante el envejecimiento acelerado el pH aumenta ligeramente hasta 9,37.

El pH del adhesivo Rayt® aplicado sobre los distintos soportes en muestras probeta tiende a aumentar en todos los casos. En el caso del adhesivo Mowilith® el pH tiende a descender en términos generales sobre todos los soportes. Se observa en los dos casos el predominio de la tendencia del pH del adhesivo sobre la tendencia del pH del soporte. En el caso del adhesivo Lineco® no ocurre lo mismo: la elevada alcalinidad del adhesivo no se mantiene cuando se aplica sobre los soportes inicialmente ácidos.

Pendientes de una mayor profundización en el análisis de estos resultados, una posible explicación de este fenómeno sería la reacción de neutralización que se produce entre el soporte ácido y el adhesivo

alcalino. En el caso del soporte de papel, cuya alcalinidad aumenta tras el envejecimiento acelerado, no se puede producir la reacción de neutralización y el pH del adhesivo aplicado sobre el soporte aumenta de 7,45 hasta 7,83.

Aunque el envejecimiento acelerado se realiza a una temperatura superior a la Tg, se ha comprobado que los resultados son similares al envejecimiento natural contrastándolos con muestras envejecidas naturalmente durante 10 años.

Algunos de los resultados y mediciones obtenidos pueden ser eventualmente imprecisos debido al ambiente ácido del interior de la cámara en la que se ha efectuado el envejecimiento acelerado. Estos primeros resultados obtenidos deben seguir siendo contrastados e investigados. En el momento en el que se redacta esta ponencia, las muestras probeta están en una segunda fase de envejecimiento que deberá aportar nuevos datos al conocimiento del comportamiento del PVAc aplicado sobre los distintos materiales de soporte. El proyecto de investigación sigue en curso hasta finales de 2009.

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 a 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® .

BIBLIOGRAFÍA

CAMPO, G.; HEREDERO, M.A.; NUALART, A. "Problemas de conservación-restauración en pintura mural arrancada: Alteraciones causadas por el envejecimiento del PVAc como adhesivo de traspaso" en Actas del II Congreso del GEIC, noviembre de 2005. Barcelona: MNAC, 2005, pp.243-250.

DOWN, J. L.; MACDONALD M. A.; TEREALTY, 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 no. 1603.* Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1996.

DOWN, Jane L. (1996). *Predicting the future: Accelerated Aging at CCI.*

FELLER, Robert. *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"*, Nov. 16-19, 2004, Ljubljana, Slovenia, pp. 78-80.

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 metilcel·lulosa". En_ *VI Reunió Tècnica de Conservació i Restauració. La Farga de l'Hospitalet. 21 i 22 de novembre de 1997.* Barcelona: Grup Tècnic, 1997. Pgs. 93-100.

SEARS, J. K.; TOUCHETTE N. W. "Plasticizers" *Encyclopedia of chemical technology*, 3d ed. New York: John Wiley and Sons. 18:111.

WHITMORE P. M.; COLALUCA V. G.; "The natural and accelerated aging of an acrylic artists' medium" *Studies in Conservation* 1995, vol. 40, no1, pp. 51-64.

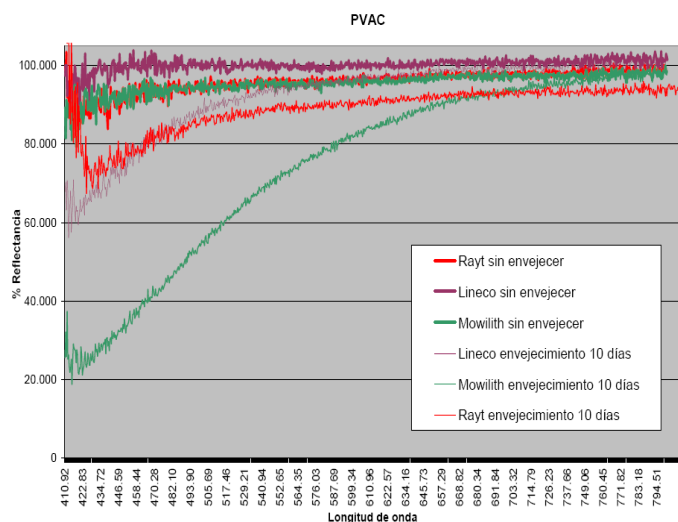


Gráfico 1. Curvas de reflectancia de los adhesivos Rayt®, Mowilith® DM5 y Lineco® antes y después del proceso de envejecimiento acelerado.



Foto 1. En la zona superior se observan las muestras de los 3 adhesivos: Rayt® (izquierda), Mowilith® DM-5 (centro), Lineco® (derecha). Cada adhesivo está representado por una muestra anterior (izquierda) y posterior (derecha) al envejecimiento acelerado. En la zona inferior se observan las muestras de los 3 adhesivos envejecidas de forma natural durante 10 años.

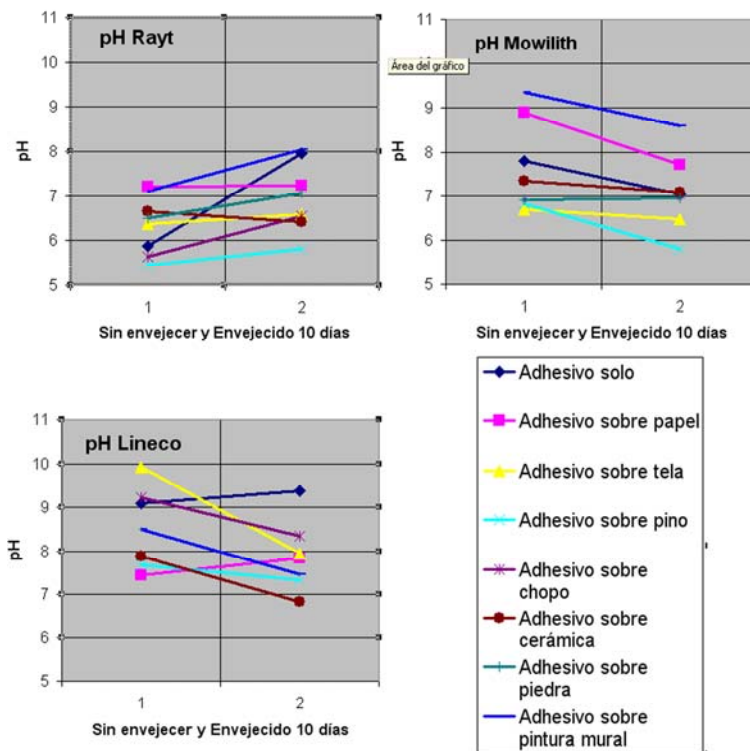


Gráfico 2. Evolución del pH de los adhesivos sobre los distintos soportes antes y después del envejecimiento acelerado.

Tabla 1. pH de los adhesivos estudiados, de los materiales de soporte y de la combinación de ambos antes y después del envejecimiento acelerado.

	Colas líquidas	Sin envejecer	Envejecido 10 días	Envejecido natural (10 años)	Soporte +Rayt® sin envejecer	Soporte +Rayt® envejecido 10 días	Soporte +Mowilith® sin envejecer	Soporte +Mowilith® envejecido 10 días	Soporte +Lineco® sin envejecer	Soporte +Lineco® envejecido 10 días
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	6,70	6,47	9,92	7,95
Madera (pino)		4,66	4,47		5,45	5,82	6,82	5,80	7,68	7,34
Madera (chopo)		5,48	5,26		5,64	6,55	6,91	6,94	9,23	8,33
Cerámica		7,5	7,23		6,65	6,42	7,35	7,08	7,89	6,83
Piedra		8,6	8,1		6,50	7,05	6,90	6,96	8,50	7,47
Pintura mural					7,10	8,05	9,35	8,60	8,47	7,95