

## **CAPÍTULO 3: MATERIAL Y MÉTODO**

Este capítulo se estructura en tres bloques principales. En el primero se incluyen los materiales usados en conservación de obras de arte, en el segundo las técnicas usadas para el estudio de los materiales empleados en almacenamiento y exhibición de obras de arte, y en el tercer bloque se recogen los ensayos de alteración que se van a utilizar para determinar el comportamiento de dichos materiales frente a los agentes ambientales.

### **3.1. Materiales usados en conservación de obras de arte**

Los materiales empleados en el almacenamiento y exhibición de obras fueron fundamentalmente polímeros, en general, el polietileno. También se utilizaron unas espumas poliméricas, cuya composición y características principales fueron suministradas por el fabricante.

- **Conceptos básicos de la ciencia de los polímeros.**

La ciencia de las macromoléculas divide a éstas en biológicas y no biológicas, siendo ambas de gran importancia. Los polímeros biológicos forman la base misma de la vida y proporcionan gran parte del alimento del que vive el hombre. No obstante, nosotros en este estudio nos hemos centrado en los polímeros no biológicos.

En términos generales, los polímeros pueden dividirse en dos grandes grupos: polímeros naturales, que experimentan un tratamiento químico más o menos intenso que llega en ocasiones a destruir la estructura original, y polímeros sintéticos, fabricados a partir de monómeros que son, bien sintetizados, bien obtenidos por transformación de materias primas generalmente fósiles, como el petróleo.

Existen polímeros naturales de gran significación comercial como el algodón, formado por fibras de celulosas. La celulosa se encuentra en la madera y en el tallo de muchas plantas, y se emplean para hacer telas y papel. La seda es otro polímero natural muy apreciado y es una poliamida semejante al nylon. Otro ejemplo muy común de polímero natural es la lana, proteína del pelo de las ovejas.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

Los polímeros de ambos grupos, que podríamos denominar químicos para hacer constar que en una fase de su fabricación interviene algún proceso de esta naturaleza, pueden destinarse a uno de los cinco siguientes empleos finales: plásticos, elastómeros, fibras, recubrimientos superficiales y adhesivos. Estas sustancias son, en la actualidad, verdaderamente indispensables a la Humanidad para su vestido, habitación, transporte y comunicación.

En la siguiente figura, se representa el diagrama de tensión-deformación de los plásticos, elastómeros y fibras.

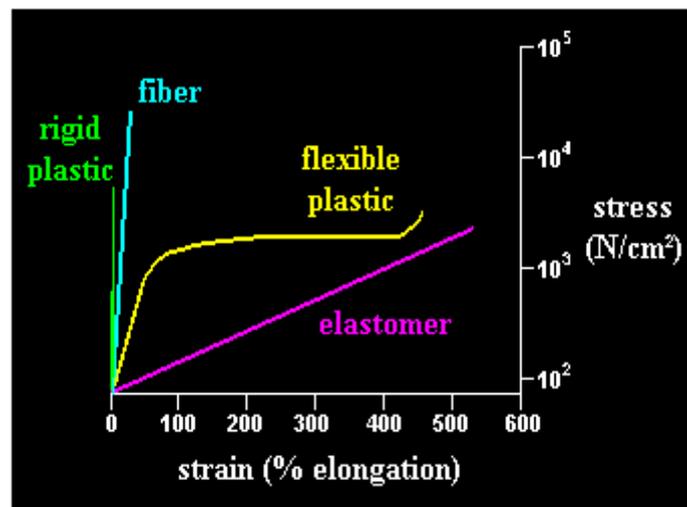


Figura 3.1: Diagrama tensión-deformación de polímeros

La característica principal para que un polímero sea considerado como un elastómero es que debe tener muy bajo módulo de elasticidad y ser altamente extensible, además la cohesión molecular entre cadenas debe ser baja para permitir el deslizamiento relativo. En cambio, los plásticos pueden definirse como aquellos polímeros que han sido

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

conformados generalmente bajo presión. El módulo de elasticidad, como otras muchas propiedades, varía ampliamente para los plásticos de acuerdo con su empleo. En general, las propiedades de los plásticos son intermedias entre las de los elastómeros y las fibras. En último lugar, las fibras son aquellos polímeros que presentan elevado módulo de elasticidad y baja extensibilidad (deformación).

Es mucho más difícil generalizar acerca de los recubrimientos superficiales y los adhesivos. Un recubrimiento puede requerir elevada extensibilidad y bajo módulo de elasticidad si va a ser aplicado a un sustrato elastomérico. Por el contrario, si el sustrato es una resina fenólica, el módulo debe ser alto y la extensibilidad baja.

En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases: fuerzas de Van der Waals, fuerzas de atracción o enlaces de hidrógeno.

- **Conceptos de polímero.**

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples llamadas monómeros. En algunos casos la repetición es lineal, y en otros casos, las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero.

La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Este se llama grado de polimerización (GP) y es indicado por un numeral griego, según el número de unidades de monómeros que contiene el polímero; así, hablamos de dímeros, trímeros, tetrámero, pentámero y sucesivos.

Por último, comentar que el peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización.

Los polímeros tienen una serie de propiedades importantes:

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

- ligeros y económicos
- resistentes a la corrosión
- buenas propiedades mecánicas
- transformables fácilmente en formas complejas 3D
- infinidad de aplicaciones

### • **Clasificación de polímeros.**

Los polímeros se pueden clasificar:

#### ➤ ***DE ACUERDO CON EL PROCESO DE FABRICACIÓN***

Los procesos de polimerización fueron divididos en dos grupos conocidos como polimerización de condensación y de adición o, en una terminología más precisa, por polimerización de reacción por etapas y de reacción en cadena.

La polimerización de condensación ó reacción en etapas tiene lugar entre moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos ha sido utilizada; se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos y los productos.

La polimerización de adición ó reacción en cadena implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ión ó una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionarse a él, quedando un electrón desapareado. En un tiempo muy breve (comúnmente algunos segundos ó menos) muchos más monómeros se suman sucesivamente a la cadena que crece. Finalmente, dos radicales libres reaccionan aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento y formando una ó más moléculas de polímero.

➤ **DE ACUERDO CON LA DENSIDAD DE LA RETICULACIÓN**

Por contraste con las moléculas lineales ó ramificadas, existen otros casos en los que se presentan estructuras en enlaces cruzados ó reticulares. Ello puede ser originado bien porque el monómero es polifuncional (caso de polímeros de condensación) bien porque la unidad repetitiva presenta como mínimo un doble enlace en su seno (caso de polímeros de adición). En cualquiera de los dos casos se produce una estructura reticular. Cuando esto es inexistente, el polímero es termoplástico. Es posible moldear objetos fabricados a partir de estos materiales por presión y calor. Este último aumenta la agitación relativa entre cadenas, y la posibilidad de desplazamiento entre ellas. En efecto, la energía de enlace entre cadenas es muy baja y un nivel térmico bajo es suficiente.

Cuando la estructura es altamente reticulada, el polímero es termoestable. Los enlaces entre cadenas, primarias, requieren para su activación un nivel térmico tal que se degradaría el polímero, al romperse también los enlaces de la cadena principal. Estas características hacen a los termoestables más rígidos y resistentes, pero no moldeables.

Una situación intermedia es la representada por los elastómeros. En base a instauraciones internas en la molécula repetitiva es posible producir a posteriori algunos enlaces cruzados de tipo primario que introducen puntos de anclaje en la estructura. Estos, si bien permiten un cierto desplazamiento relativo, inducen en cierta medida a la recuperación de las propiedades originales cuando el esfuerzo es eliminado.

➤ **DE ACUERDO CON LOS USOS FINALES**

Como hemos comentado anteriormente, se clasifican en plásticos, elastómeros, fibras, recubrimientos y adhesivos.

Los materiales poliméricos utilizados en este proyecto son los siguientes:

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

1. Espumas de Polietileno. Se han escogido espumas de distinta composición química (negro, grisáceo, blanco doble capa, blanco monocapa y blanco circular).
2. HL-47 Blanco + ADH 218 de 26 mm.
3. HL-79 Negro + ADH 218 de 25mm.
4. LD-45 Blanco + ADH 218 de 15mm.
5. LD-33 Blanco + ADH 218 de 15mm.
6. LD-15 Blanco + ADH 218 de 20mm.

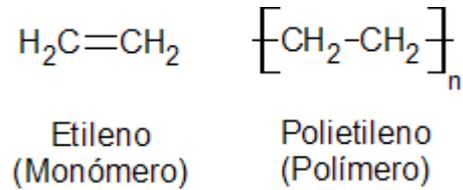
A continuación, se van a describir las características más importantes de cada uno de ellos:

### **3.1.1. Polietileno**

El polietileno (PE) es químicamente el polímero más simple. Es un material termoplástico, blanquecino, inerte, de transparente a translúcido, y es frecuentemente fabricado en finas láminas transparentes. Las secciones gruesas son translúcidas y tienen una apariencia de cera. En secciones delgadas es casi del todo transparente. A las temperaturas ordinarias es tenaz y flexible, y tiene una superficie relativamente blanda que puede rayarse con la uña. A medida que aumenta la temperatura, el sólido va haciéndose más blando y finalmente se funde a unos 110 °C, transformándose en un líquido transparente. Si se reduce la temperatura por debajo de la normal, el sólido se hace más duro y más rígido, y se alcanza una temperatura a la cual una muestra no puede doblarse sin romperse. Mediante el uso de colorantes pueden obtenerse una gran variedad de productos coloreados y por su alta producción mundial (aproximadamente 60 millones de toneladas son producidas anualmente (2005) en el mundo) es también el más barato, siendo uno de los plásticos más comunes.

Por la polimerización del etileno pueden obtenerse productos con propiedades físicas muy variables. Estos productos tienen en común la estructura química fundamental  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ . Este polímero se creó para usarlo como aislamiento eléctrico, pero después se ha encontrado muchas aplicaciones en otros campos, especialmente como película y para envases.

Por ser un material tan versátil, tiene una estructura muy simple, la más simple de todos los polímeros comerciales. Su representación es la siguiente:



### **3.1.1.1. Tipos de polietileno**

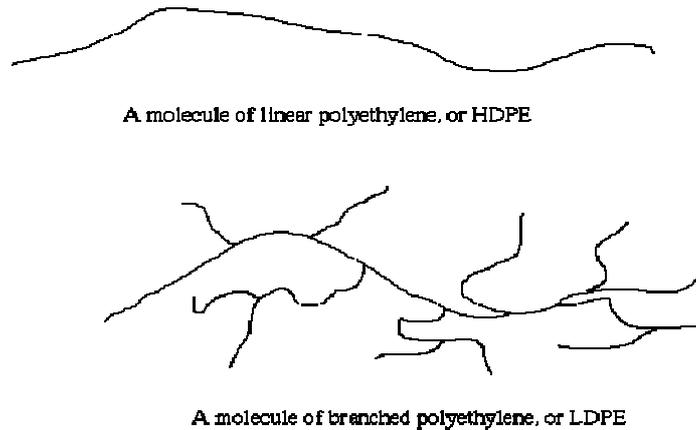
En general hay dos tipos de polietileno:

- De baja densidad ( LDPE)
- De alta densidad ( HDPE)

El de baja densidad tiene una estructura de cadena ramificada, mientras que el polietileno de alta densidad tiene esencialmente una estructura de cadena recta.

El polietileno lineal es mucho más fuerte que el polietileno ramificado, pero el polietileno ramificado es más barato y más fácil de hacer.

A continuación, se muestra una figura esquemática de ambos polietilenos:



**Figura 3.2: Estructura del HDPE y LDPE**

El polietileno lineal se produce normalmente con pesos moleculares en el rango de 200.000 a 500.000, pero puede ser mayor aún. El polietileno con pesos moleculares de tres a seis millones se denomina polietileno de peso molecular ultra-alto. Éste se utiliza para hacer fibras que son tan fuertes que sustituyeron al Kevlar para su uso en chalecos a prueba de balas. Grandes láminas de éste se pueden utilizar en lugar de hielo para pistas de patinaje.

El polietileno de baja densidad fue producido comercialmente por primera vez en el Reino Unido en 1939 mediante reactores autoclave (o tubular) necesitando presiones de 14500 psi (100 Mpa) y una temperatura de unos 300 °C.

### **3.1.1.2. Propiedades del polietileno**

Las propiedades más destacadas del polietileno de baja densidad son: es un material no tóxico, flexible, transparente, inerte (al contenido), impermeable y de bajo costo.

Las aplicaciones más importantes de este polímero son: bolsas de todo tipo (supermercados, boutiques, panificación, congelados, industriales, etc.), envasado automático de alimentos y productos industriales, películas para la agricultura, tuberías para riego, etc.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

El polietileno de alta densidad fue producido comercialmente por primera vez en 1956-1959 mediante los procesos de Philips y Ziegler utilizando un catalizador especial. En estos procesos, la presión y temperatura para la reacción de conversión del etileno en polietileno fueron considerablemente más bajas. Por ejemplo, el proceso Philips opera de 100 a 150 °C y 290 a 580 psi (2 a 4 MPa) de presión. Las propiedades más importantes son: resistente a las bajas temperaturas, impermeable, inerte (al contenido), no tóxico, alta resistencia a la tensión, compresión y tracción, etc.

Las aplicaciones más importantes son: envases (detergentes, lejía, aceite motor, champú, lácteos, etc.), tuberías para gas o agua potable, bazar y menaje, etc.

Sobre 1976 se desarrolló un nuevo proceso simplificado a baja presión para la producción de polietileno, el cual utiliza una presión de 100 a 300 psi (0,7 a 2 MPa) y una temperatura de unos 100 °C. El polietileno producido puede describirse como un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y tiene una estructura de cadena lineal con ramificaciones laterales cortas.

Los termoplásticos pueden ser ablandados mediante calor repetidas veces y endurecidos mediante enfriamiento. Las resinas de polietileno son termoplásticas.

Las propiedades de las resinas de polietileno se deben principalmente a tres propiedades moleculares básicas: densidad, peso molecular promedio y distribución del peso molecular. Estas propiedades básicas a su vez dependen del tamaño, estructura y uniformidad de la molécula de polietileno. Algunas de las propiedades que hacen del polietileno una materia prima tan conveniente para miles de artículos manufacturados son, entre otras, poco peso, flexibilidad, tenacidad, alta resistencia química y propiedades eléctricas sobresalientes.

### **3.1.2. Espumas poliméricas**

Los otros polímeros utilizados en el estudio se citan a continuación:

- HL-47 Blanco + ADH 218 de 26 mm.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

- HL-79 Negro + ADH 218 de 25mm.
- LD-45 Blanco + ADH 218 de 15mm.
- LD-33 Blanco + ADH 218 de 15mm.
- LD-15 Blanco + ADH 218 de 20mm.

Tanto las fichas técnicas como las fichas de seguridad de estas espumas fueron suministradas por el fabricante.

Estas espumas poliméricas están compuestas por varias capas:

Soporte. Puede ser del tipo HL o LD.

Adhesivo. Es una base de caucho sintético, permanente y con alta fuerza de adhesión. En este caso, el adhesivo utilizado es el ADH 218.

Protector. Es un papel siliconado de color verde azulado.

Las fichas técnicas de las espumas LD se muestran a continuación. Hay que resaltar que la espuma LD 45 se usa habitualmente en embalajes y protección de piezas.

Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

PROPIEDADES	METODO ENSAYO	UNIDAD	REFERENCIA			
			LD 33	LD 45	LD 60	LD 70
<b>Densidad</b>	ISO 845	kg/m <sup>3</sup>	33	45	60	70
<b>Rango de temperatura de operación</b>	Interno	°C	+105/-70	+110/-70	+110/-70	+110/-70
<b>Resistencia a la compresión</b>	ISO 3386/1	kPa				
25%			40	50	70	85
40%			75	90	115	145
50%			115	135	170	200
60%			175	210	255	300
<b>Deformación remanente</b> (50%comp., 72hr, 23°C, 1/2h recuperación)	ISO 1856	%	27	22	19	16
<b>Resistencia al desgarre</b>	EN ISO 8067	N/m	690	1030	1490	1855
<b>Resistencia a la tracción</b>	ISO 1798	kPa	455	600	790	945
<b>Elongación a la rotura</b>	ISO 1798	%	135	150	160	170
<b>Transmisión de vapor de agua</b> (38°C, Gradiente de humedad relativa =0/88.5%)	ISO 1663	µg/m <sup>2</sup> /seg	30	24	18	16
<b>Permeabilidad al vapor de agua</b> muestra de 25mm espesor	ISO 1663	ηg/Pa/s/m	0.13	0.1	0.08	0.07
<b>Absorción de agua</b>	DIN 53428	% vol				
1 día			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
7 días			<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
28 días			<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
<b>Coef. Conduct. térmica</b> (a 10°C de temperatura)	ISO 8302	W/m.K	0.040	0.043	0.048	0.051
<b>Características de inflamabilidad</b> (horizontal)	ISO 3582 BS 4735	mm/seg				
Espesor 5mm			1.5	1.3	1.1	1.0
Espesor 13mm			1.1	0.8	0.7	0.6
Espesor mínimo que cumple	FMVSS.302	mm	7	5	4	3
<b>Dureza Shore 00</b>	ISO 868		54	62	65	68

Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

PROPIEDADES	METODO ENSAYO	UNIDAD	REFERENCIA			
			LD 15	LD 18	LD 24	LD29
<b>Densidad</b>	ISO 845	kg/m <sup>3</sup>	15	18	24	29
<b>Rango de temperatura de operación</b>	Interno	°C	+95/-70	+95/-70	+95/-70	+105/-70
<b>Resistencia a la compresión</b>	ISO 3386/1	kPa				
25%			30	33	35	38
40%			60	62	65	72
50%			90	95	100	110
60%			140	145	150	165
<b>Deformación remanente</b> (50%comp., 72hr, 23°C, 1/2h recuperación)	ISO 1856	%	30	34	32	29
<b>Resistencia al desgarre</b>	EN ISO 8067	N/m	270	400	410	650
<b>Resistencia a la tracción</b>	ISO 1798	kPa	225	280	340	400
<b>Elongación a la rotura</b>	ISO 1798	%	94	95	105	125
<b>Transmisión de vapor de agua</b> (38°C, Gradiente de humedad relativa =0/88.5%)	ISO 1663	µg/m <sup>2</sup> /seg	.	60	43	45
<b>Permeabilidad al vapor de agua</b> muestra de 25mm espesor	ISO 1663	ηg/Pa/s/m	.	0.26	0.19	0.20
<b>Absorción de agua</b>	DIN 53428	% vol				
1 día			.	<0.1	<0.1	<0.1
7 días			.	<0.3	<0.3	<0.3
28 días			.	<0.5	<0.5	<0.5
<b>Coef. Conduct. térmica</b> (a 10°C de temperatura)	ISO 8302	W/m.K	.	0.037	0.037	0.039
<b>Características de inflamabilidad</b> (horizontal)	ISO 3582 BS 4735	mm/seg				
Espesor 5mm			2.5	2.4	2.1	1.7
Espesor 13mm			2.1	1.6	1.4	1.2
Espesor mínimo que cumple	FMVSS.302	mm	22	14	12	8
<b>Dureza Shore 00</b>	ISO 868		42	43	43	53

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

A continuación, se muestra las fichas técnicas de las espumas HL.

PROPIEDADES	METODO ENSAYO	UNIDAD	REFERENCIA		
			HL 34	HL 47	HL 79
<b>Densidad</b>	ISO 845	kg/m <sup>3</sup>	34	47	79
<b>Rango de temperatura de operación</b>	Interno	°C	+115/-70	+115/-70	+120/-70
<b>Resistencia a la compresión</b>	ISO 3386/1	kPa			
25%			45	50	10
40%			95	115	165
50%			140	170	250
60%			215	260	390
<b>Deformación remanente</b> (50%comp., 72hr, 23°C, 1/2h recuperación)	ISO 1856	%	30	28	21
<b>Resistencia al desgarre</b>	EN ISO 8067	N/m	1200	2000	4500
<b>Resistencia a la tracción</b>	ISO 1798	kPa	700	800	1350
<b>Elongación a la rotura</b>	ISO 1798	%	50	50	100
<b>Transmisión de vapor de agua</b> (38°C, Gradiente de humedad relativa =0/88,5%)	ISO 1663	µg/m <sup>2</sup> /seg	14	9	7
<b>Permeabilidad al vapor de agua</b> muestra de 25mm espesor	ISO 1663	ηg/Pa/s/m	0.06	0.04	0.03
<b>Absorción de agua</b>	DIN 53428	% vol			
1 día			<0.2	<0.2	<0.2
7 días			<0.4	<0.4	<0.4
28 días			<0.7	<0.7	<0.7
<b>Coef. Conduct. térmica</b> (a 10°C de temperatura)	ISO 8302	W/m.K	-	-	-
<b>Características de inflamabilidad</b> (horizontal)	ISO 3582 BS 4735	mm/seg			
Espesor 5mm			1.5	1.0	0.6
Espesor 13mm			0.7	0.7	0.4
Espesor mínimo que cumple	FMVSS.302	mm	5	3	3
<b>Dureza Shore 00</b>	ISO 868		64	68	81

Por último, destacar la ficha técnica del adhesivo utilizado en las espumas de polímero: ADH 218. Este adhesivo, está específicamente diseñado para espumas sintéticas donde la temperatura de servicio es importante.

Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

PROPIEDADES	METODO ENSAYO	UNIDAD	REFERENCIA ZF 218	
<b>Espesor</b>	ATM.7	Micras		
Adhesivo			60	
Protector			85	
<b>Elongación</b>	ATM.13	%	-	
<b>Resistencia a la tracción</b>	ASTM D882	kN/m	-	
<b>Tack</b>	ATM.8 FINAT.9	N/m	1670	
<b>Adhesión</b>	ATM.1 PSTC.1	N/m	20 min	24 hrs
Acero limpio			1300	1380
Acero con pintura			1140	1230
Polycarbonato			1140	1620
Polipropileno rígido			730	1000
<b>Resistencia al cizallamiento (estatico-1000g/25*25 mm)</b>	ATM.2 FINAT.8 PSTC.7	ks	40	
<b>Temperaturas</b>		°C		
Aplicación (mínimo)			+10	
Servicio (continuo)			-40 / +110	
Tiempos cortos			+130	
<b>Almacenamiento</b>	Dos años a 21°C, 50 % humedad relativa, sin exponer al sol.			

También se muestra las fichas de seguridad, tanto de la espuma HL como de la espuma LD.

La ficha de seguridad de la espuma LD es:

<p>Esta hoja de información técnica de seguridad ha sido realizada de acuerdo con los requerimientos de la Directiva de la Comunidad Europea 88/379/EEC y 91/155/EEC y proporciona información en relación con la manipulación segura de este producto.</p>														
<p><b>1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO/FABRICACIÓN Y LA EMPRESA</b></p> <p>1.1 Nombre del producto: Espuma Plastazote – LD Blanco y Colores (Todas las densidades)</p> <p>1.2 Nombre de la empresa: Z Foam España, S.L. P.I. Alfajarin, P.10 , E50172 ZARAGOZA Tel. 976 790640 Fax 976 100597 e-mail: zfoam@zfoam.com.</p> <p>1.3 Contacto de emergencia: Responsable de seguridad</p>														
<p><b>2. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN DE COMPONENTES</b></p> <table border="1"><thead><tr><th><u>Nombre químico</u></th><th><u>Nº CAS</u></th><th><u>% en peso</u></th></tr></thead><tbody><tr><td>Polietileno</td><td>9002-88-4</td><td>89-99</td></tr><tr><td>Copolimero EVA</td><td>24937-78-8</td><td>0-7</td></tr><tr><td>Pigmentos</td><td></td><td>0-4</td></tr></tbody></table>			<u>Nombre químico</u>	<u>Nº CAS</u>	<u>% en peso</u>	Polietileno	9002-88-4	89-99	Copolimero EVA	24937-78-8	0-7	Pigmentos		0-4
<u>Nombre químico</u>	<u>Nº CAS</u>	<u>% en peso</u>												
Polietileno	9002-88-4	89-99												
Copolimero EVA	24937-78-8	0-7												
Pigmentos		0-4												
<p><b>3. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA</b></p> <p>En caso de incendio, los productos en descomposición pueden incluir acroleína y otros aldehídos.</p> <p>Puede generar electricidad estática</p>														

**4. MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS**

Inhalación: No peligroso en condiciones normales de uso

Contacto con la piel: No peligroso en condiciones normales de uso

Contacto con los ojos: Lavar con agua

Ingestión: Lavar la boca y buscar atención médica

**5. MEDIDAS DE PROTECCIÓN CONTRA INCENDIOS**

Se recomienda agua en spray, pueden ser utilizados otros productos de extinción.

Los productos de descomposición pueden incluir acroleína y otros aldehídos.

**6. MEDIDAS A TOMAR EN CASO DE ACCIDENTE**

No relevante

**7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO**

Almacenar al nivel del suelo y fuera del alcance de la luz directa del sol y de fuentes de calor.

Mantener fuera del alcance de agentes oxidantes fuertes.

**8. CONTROL EN LA EXPOSICIÓN/PROTECCIÓN PERSONAL**

No se necesitan precauciones especiales.

## 9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

### 9.1 Propiedades generales

Forma: Espuma  
Color: Blanco o color  
Olor: Ninguno

### 9.2 Propiedades específicas

Punto de fusión: 107°C por DSC  
Punto flash: > 300°C  
Autoinflamabilidad: > 300°C  
Propiedades explosivas: Ninguna  
Presión de vapor: No aplicable  
Densidad: - Polímero: 0.92 g/cm<sup>3</sup> nominal  
- Espuma: 0.018 g/cm<sup>3</sup> a 0.070 g/cm<sup>3</sup> nominal  
Solubilidad al agua: Insoluble

## 10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad química: Se descompone por encima de 300°C  
Condiciones a evitar: Contactos con fuentes de ignición  
Materiales a evitar: Acidos oxidantes fuertes  
Productos peligrosos de descomposición: Puede incluir acroleína y otros  
Aldehidos

## 11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

No se conocen efectos tóxicos

<b>12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA</b>  El material es inerte e insoluble en agua
<b>13. RESIDUOS</b>  Vertedero controlado o incineración controlada Es posible el reciclaje
<b>14. INFORMACIÓN SOBRE EL TRANSPORTE</b>  IMDG                      El material está clasificado como no peligroso ICAO-TI RID/ADR
<b>15. INFORMACIÓN SOBRE REGLAMENTOS</b>  Ninguna
<b>16. OTRA INFORMACIÓN</b>  Ninguna

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

La ficha de seguridad de la espuma HL es:

<p>Esta hoja de información técnica de seguridad ha sido realizada de acuerdo con los requerimientos de la Directiva de la Comunidad Europea 88/379/EEC y 91/155/EEC y proporciona información en relación con la manipulación segura de este producto.</p>											
<p><b>1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO/FABRICACIÓN Y LA EMPRESA</b></p> <p>1.1 Nombre del producto: Espuma Plastazote – HL Negro (Todas las densidades)</p> <p>1.2 Nombre de la empresa: Z Foam España, S.L. P.I. Alfajarin, P.10 , E50172 ZARAGOZA Tel. 976 790640 Fax 976 100597 e-mail: zfoam@zfoam.com.</p> <p>1.3 Contacto de emergencia: Responsable de seguridad</p>											
<p><b>2. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN DE COMPONENTES</b></p> <table border="1"><thead><tr><th><u>Nombre químico</u></th><th><u>Nº CAS</u></th><th><u>% en peso</u></th></tr></thead><tbody><tr><td>Polietileno</td><td>9002-88-4</td><td>98-99</td></tr><tr><td>Negro de humo</td><td>1333-86-4</td><td>1-2</td></tr></tbody></table>			<u>Nombre químico</u>	<u>Nº CAS</u>	<u>% en peso</u>	Polietileno	9002-88-4	98-99	Negro de humo	1333-86-4	1-2
<u>Nombre químico</u>	<u>Nº CAS</u>	<u>% en peso</u>									
Polietileno	9002-88-4	98-99									
Negro de humo	1333-86-4	1-2									
<p><b>3. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA</b></p> <p>En caso de incendio, los productos en descomposición pueden incluir acroleína y otros aldehídos.</p> <p>Puede generar electricidad estática</p>											

**4. MEDIDAS DE PRIMEROS AUXILIOS**

Inhalación: No peligroso en condiciones normales de uso

Contacto con la piel: No peligroso en condiciones normales de uso

Contacto con los ojos: Lavar con agua

Ingestión: Lavar la boca y buscar atención médica

**5. MEDIDAS DE PROTECCIÓN CONTRA INCENDIOS**

Se recomienda agua en spray, pueden ser utilizados otros productos de extinción.

Los productos de descomposición pueden incluir acroleína y otros aldehídos.

**6. MEDIDAS A TOMAR EN CASO DE ACCIDENTE**

No relevante

**7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO**

Almacenar al nivel del suelo y fuera del alcance de la luz directa del sol y de fuentes de calor.

Mantener fuera del alcance de agentes oxidantes fuertes.

**8. CONTROL EN LA EXPOSICIÓN/PROTECCIÓN PERSONAL**

No se necesitan precauciones especiales.

## 9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

### 9.1 Propiedades generales

Forma: Espuma  
Color: Negro  
Olor: Ninguno

### 9.2 Propiedades específicas

Punto de fusión: 119°C por DSC  
Punto flash: > 300°C  
Autoinflamabilidad: > 300°C  
Propiedades explosivas: Ninguna  
Presión de vapor: No aplicable  
Densidad: - Polímero: 0.935 g/cm<sup>3</sup> nominal  
- Espuma: 0.034 g/cm<sup>3</sup> a 0.079 g/cm<sup>3</sup> nominal  
Solubilidad al agua: Insoluble

## 10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad química: Se descompone por encima de 300°C  
Condiciones a evitar: Contactos con fuentes de ignición  
Materiales a evitar: Acidos oxidantes fuertes  
Productos peligrosos de descomposición: Puede incluir acroleína y otros  
Aldehidos

## 11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

No se conocen efectos tóxicos

## **3.2. Técnicas de estudio de materiales**

En este apartado, se contemplan aquellas técnicas útiles para analizar y estudiar las diferentes características físicas y químicas del material que pueden cambiar cuando se somete a un ensayo de alteración. En este proyecto se han considerado: colorimetría, espectrometría infrarroja, microscopía electrónica y medición del pH superficial del material.

### **3.2.1. Técnicas de microscopía electrónica**

#### **3.2.1.1. Introducción**

La utilización de las distintas técnicas de microscopía se convierte en una necesidad cuando analizamos objetos cuyo tamaño, textura u otras características no pueden ser apreciados a simple vista. El microscopio es un instrumento que permite ampliar el tamaño de la imagen aparente de los objetos. La resolución de un microscopio, es decir, el tamaño del objeto más pequeño que es posible distinguir, es proporcional a la longitud de onda de la radiación utilizada para iluminar la muestra.

El tipo más común de microscopio y el primero que se inventó fue el microscopio óptico. Se trata de un instrumento óptico, que utiliza la luz visible como fuente de iluminación, y que contiene una o varias lentes que permiten obtener una imagen aumentada del objeto y que funciona por refracción. Sin embargo, su resolución es limitada, de modo que no es adecuado para el estudio de objetos muy pequeños (sólo pueden apreciarse partículas de tamaño superior a unas decenas de micras).

Por dicho motivo, se desarrolló la microscopía electrónica, que utiliza un haz de electrones como fuente de iluminación, lo que le confiere un mayor poder de resolución. Como se ha mencionado anteriormente, el principal inconveniente de la microscopía óptica es su baja resolución. Por este motivo, la microscopía electrónica utiliza electrones que tiene una longitud de onda mucho menor que la luz, por lo cuál puede mostrar estructuras mucho más pequeñas, aumentando así la resolución del equipo. La

longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 400 Å, mientras que la longitud de onda de los electrones es de alrededor de 0.5 Å.

### **3.2.1.2. Elementos básicos**

Existe una configuración básica común a todos los microscopios comerciales. Los elementos que los componen son:

- Cañón de electrones, que actúa como emisor o “fuente de iluminación”. Éste emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas. Se utilizan para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- Sistema de vacío. Se utiliza para evitar que los electrones sean desviados por las moléculas de aire.
- Sistema de detección de las diferentes señales.
- Sistema de registro. Muestra la imagen que producen los electrones, suele ser una computadora.

### **3.2.1.3. Tipos de microscopía electrónica**

La microscopía electrónica se basa en dos hechos. Por una parte, de Broglie, en 1924, postuló la dualidad onda-partícula: a una partícula en movimiento se le puede asociar una onda, cuya longitud depende de su masa y de su energía. Como ya se ha mencionado, en el caso de los electrones, esta longitud es mucho menor que la de la luz visible, por lo que el poder de resolución de un microscopio que utilice electrones como radiación de iluminación es mayor que el de uno óptico.

Posteriormente, en 1926 Brunsch demostró que se pueden emplear campos eléctricos y magnéticos como lentes para controlar un haz de electrones u otras partículas con carga, comenzando así la óptica electrónica.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

En 1939 se construyó el primer microscopio electrónico de transmisión con una resolución 100 veces superior a uno óptico. Después de la II Guerra Mundial el desarrollo ha sido muy rápido, primero con los de transmisión de alta resolución y a partir de 1965 los de barrido.

Existen dos tipos principales de microscopía electrónica:

- Microscopio electrónico de transmisión
- Microscopio electrónico de barrido.

Se analizará con más detalle la microscopía electrónica de barrido (SEM), ya que ha sido la técnica utilizada para observar las muestras.

### ➤ Microscopio electrónico de transmisión

Un microscopio electrónico de transmisión, también conocido como TEM, dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto, y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del objeto. Se debe cortar la muestra en capas no mayores a un par de miles de ángstroms, y entonces una placa fotográfica o una pantalla fluorescente colocada detrás del objeto, registra la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

### ➤ Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido, también conocido como Scanning o SEM (Scanning Electrón Microscopy), es un microscopio que usa electrones y no luz para formar la imagen. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos proporcionando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

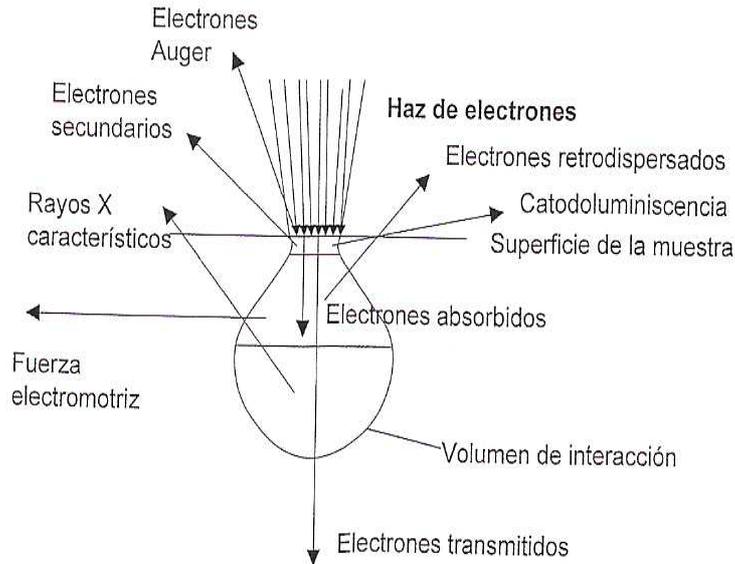
El elemento más importante del equipo es la columna en la que se produce y se mueve el haz de electrones. Los electrones se obtienen, en el caso más frecuente, por calentamiento de un filamento de wolframio o hexafluoruro de lantano. Los electrones que se obtienen así se aceleran posteriormente para su paso por la columna bajo la acción de una diferencia de potencial que puede tener un valor máximo de 30000 voltios. En toda la columna debe hacerse un alto vacío, para evitar que los electrones choquen con los átomos de gas que pudiesen existir en dicho espacio.

Los electrones salen del cañón como un haz divergente que se focaliza y condensa por medio de una serie de lentes magnéticas y aperturas. Al final de la columna existe un dispositivo magnético que induce en el haz el movimiento de barrido sobre la muestra. Las lentes de objetivo enfocan el haz para conseguir que tenga la sección más pequeña posible al incidir sobre la superficie de la muestra. Ésta está recubierta con una capa de un material conductor y colocada sobre un soporte que puede moverse de diferentes formas (rotación, inclinación y traslación en los tres ejes) para observar cualquier punto de la muestra y con distinta inclinación.

La cámara donde se coloca la muestra, igual que el cañón, se encuentra en vacío. En los SEM convencionales, este vacío debe alcanzar valores muy altos, del orden de  $10^{-4}$  Pa; en los modelos de última generación, denominados de bajo vacío o presión variable, la presión de trabajo en la cámara de muestra en este modo puede ser hasta de 270 Pa.

Cuando los electrones inciden sobre la muestra se producen diversas interacciones, que dan lugar a una serie de fenómenos, que pueden utilizarse con distintos fines analíticos. Para ello, en la cámara se instalan diversos detectores que recogen los distintos tipos de señal que se producen.

En la figura siguiente se representan las distintas señales emitidas por la muestra.



**Figura 3.3: Interacciones del haz de electrones con la muestra**

Las señales más utilizadas son las siguientes:

1. Los átomos que forman la muestra emiten electrones secundarios como consecuencia del choque del haz de electrones. Estos electrones secundarios tienen poca energía, por lo que sólo pueden proceder de una fina capa superficial y son los que más se usan para la observación de la morfología y topografía de la muestra. Esto se debe a que la cantidad de electrones secundarios emitidos por la muestra depende mucho del ángulo de incidencia del haz de electrones y, por tanto, de su relieve superficial.
2. Los electrones del haz penetran en la muestra y después de ceder parte de su energía a ésta retroceden y salen de la superficie; se produce la emisión de electrones retrodispersados, de muy alta energía, que proceden de zonas más internas. La producción de electrones retrodispersados está relacionada con el número atómico de los átomos que forman la muestra, de manera que este haz se puede utilizar para obtener datos sobre la composición elemental de la muestra. Normalmente se emplea produciendo imágenes con distintos tonos de gris que informan sobre la composición de cada zona.

3. Las transiciones de electrones que se producen en los átomos de la muestra provocan la emisión de rayos X, cuya energía es característica de los elementos presentes en ella, por lo que se pueden utilizar para identificar dichos elementos; pero además, la cantidad de fotones de cada energía emitidos es proporcional al número de átomos de cada tipo existentes. Por lo tanto, es posible realizar un análisis cualitativo (para elementos de número atómico superior a 10) y semicuantitativo (con una precisión aproximada del 10%). Como el haz de electrones se puede enfocar de forma muy fina, es posible analizar áreas muy pequeñas, incluso puntuales.

La formación de imágenes no es comparable a la de una imagen óptica, sino que se construye a partir de las señales que emergen de la muestra. En los diferentes detectores se convierten en señales eléctricas que, a través de un amplificador, se llevan a un tubo de rayos catódicos donde se produce la imagen. Así pueden obtenerse distintas imágenes según la señal que se esté utilizando, pudiéndose incluso combinar dos tipos de señal. Actualmente la imagen se obtiene en función de la relación entre el tamaño de la zona que barre el haz de electrones en la muestra y el de la imagen en el tubo de rayos catódicos; cuanto menor sea la zona barrida mayor es la amplificación.

Las principales características del SEM son:

1. Produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. Se puede obtener una información composicional de la muestra (al menos de componentes mayoritarios).
2. Gran profundidad de campo, que le da apariencia tridimensional a las imágenes.
3. La preparación de las muestras es relativamente fácil, pues la mayoría de estos equipos sólo requieren que éstas sean conductoras.
4. Permite apreciar con mayor facilidad texturas y objetos en tres dimensiones.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

Las principales aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

En este proyecto se han estudiado las aplicaciones de la microscopía electrónica de barrido al estudio de los bienes culturales. La microscopía electrónica de barrido se emplea para el estudio morfológico y/o el análisis elemental de numerosos materiales constitutivos de bienes culturales, de productos y agentes de deterioro o de tratamientos de conservación.

El microanálisis permite identificar pigmentos y cargas en películas pictóricas, pudiéndose también observar las características texturales de las distintas capas que forman la policromía: tamaño de los granos del pigmento, espesor de las capas, mezclas de pigmentos, etc.

En los objetos textiles es muy útil para el estudio de diversos materiales, como hilos y otros elementos metálicos.

En el caso de materiales pétreos y similares (cerámica, piedra, mortero, etc.) puede obtenerse la composición química de los minerales que los forman, incluso de aquellos que estén en proporción muy baja y no puedan detectarse por técnicas como la difracción de rayos X.

Similar es la aplicación en el caso de los metales, pudiéndose obtener la composición de las aleaciones y observar la estructura metalográfica: tamaño de grano, porosidad, etc., así como de sus productos de corrosión.

Otras aplicaciones posibles serían la caracterización de tintas, identificación de maderas o carbones, la identificación de pólenes, el estudio de huesos y otros restos biológicos en yacimientos arqueológicos o paleontológicos.

Por lo que se refiere al estudio de tratamientos, es posible estudiar el efecto de distintos tipos de tratamientos en diversos materiales; la eficacia de tratamientos biocidas

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

observando los microorganismos después de la aplicación, o bien sus efectos secundarios sobre el sustrato a través de la aparición de posibles subproductos.

En definitiva, la microscopía electrónica de barrido es una herramienta muy poderosa cuyas aplicaciones al campo del Patrimonio Histórico son amplísimas.

### **3.2.1.4. Preparación de las muestras**

Las muestras que se estudian por microscopía electrónica de barrido son muestras sólidas, ya sean partículas sueltas, fragmentos coherentes o bien preparaciones pulidas (probetas o láminas). La elección de un tipo u otro de muestra dependerá de la propia naturaleza del material a estudiar y también del aspecto que nos interese observar. En todos los casos es necesario fijar la muestra al portamuestras, que suele ser una pieza metálica cilíndrica. El pegamento que se utiliza debe ser conductor, estable en vacío, de fácil uso y de secado rápido. También se puede utilizar un pegamento no conductor y utilizar “puentes” de plata o carbono desde la muestra al portamuestras, de modo que se garantice la evacuación de cargas. En el caso de muestras en polvo se suele utilizar cinta adhesiva especial. La preparación de las muestras no debe modificar sus características o propiedades originales.

Uno de los pasos más delicados en este aspecto es el secado de las muestras. En efecto, dado que se trabaja en condiciones de vacío, la muestra debe estar perfectamente secas, ya que al someterla a vacío puede encogerse o deformarse. En muchas muestras inorgánicas el secado no introduce ninguna alteración apreciable. Sin embargo, tanto en las muestras biológicas como en ciertas inorgánicas la deshidratación conlleva modificaciones importantes. Existen métodos que minimizan estos efectos y en cualquier caso hay que tener en cuenta todos los aspectos a la hora de interpretar los resultados.

Si la muestra es conductora no se requiere ningún tipo de recubrimiento. Sin embargo, muchas de las muestras que se estudian tienen una conductividad baja, lo que produciría cargas que reducen la calidad y resolución de la imagen, a consecuencia de la incidencia del haz de electrones en su superficie. Para reducir este efecto, la muestra se recubre por

evaporación con una película conductora -metálica o de carbono- que cumple los siguientes objetivos: facilita la descarga de la muestra a través del soporte metálico, evacua calorías producidas por el bombardeo electrónico y mejora la emisión electrónica secundaria.

La película conductora debe ser continua y recubrir todas las partes de la muestra que se pueden iluminar con el haz electrónico. Para el recubrimiento se suelen emplear películas de carbono, oro/paladio, platino y otros metales y aleaciones. Con el oro se obtienen las mejores microfotografías. A pesar de proporcionar peor calidad de imagen, el carbono se utiliza con mucha frecuencia porque presenta propiedades muy convenientes. Las películas que forma son continuas y prácticamente sin estructura. Además, las evaporaciones producen depósitos alrededor de los bordes y debajo de las muestras sin tener que girarlas durante la evaporación. Por otra parte, los recubrimientos metálicos de Au, Pt, y otros metales de número atómico alto presentan una fuerte absorción de los rayos X de bajas energías emitidas por la muestra y sus espectros característicos, se superponen a los propios de la muestra. Por estas razones, la película de carbono es la más adecuada cuando se desea hacer microanálisis.

### **3.2.2. Técnicas de colorimetría**

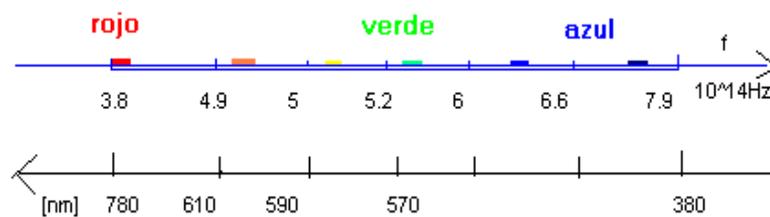
#### **3.2.2.1. Introducción**

El color no es más que una estimulación física de algunos órganos presentes en la retina. En ella hay dos tipos de células, los conos y los bastones. Los conos son los responsables de la visión del color. Hay tres tipos de conos, cada uno de ellos sensible a un tipo de luz distinta: a la luz roja, a la verde y a la azul. No importa cual sea la composición espectral de la radiación que llega a la retina, su respuesta será evaluada según tres parámetros (división monocromática).

Las diferentes longitudes de onda del espectro visible, comprendidas aproximadamente entre los 400 y los 700 nm, son percibidas por el ojo humano como colores. Todos los colores son combinación variable de la luz roja, verde y azul.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

El siguiente grafico muestra las escalas comparativas de frecuencia y longitud de onda del espectro visible. La relación entre longitud de onda,  $\lambda$  (distancia entre dos máximos de onda sucesivos), y frecuencia,  $f$  (número de ondas en un segundo) de la radiación viene dada por:  $c = \lambda * f$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz, 300000 Km/s, aproximadamente. Ambas variables son inversamente proporcionales, ya que la velocidad de la luz no varía en un mismo medio.



**Figura 3.4: Frecuencia y longitud de onda del espectro visible**

En el grafico anterior, se han destacado especialmente las zonas donde se encuentran aquellas tonalidades captadas por los conos del ojo: la zona de rojos hacia la izquierda y la de azules hacia la derecha. En el centro se ubican tonalidades verdes.

El color del objeto no sólo depende del objeto en sí, sino de la fuente de luz que lo ilumina, del color del área que lo rodea y del sistema visual humano (el mecanismo ojo-cerebro), es decir, hay una serie de factores subjetivos, y así, varias personas pueden ver como diferentes un mismo color, y al contrario.

Generalmente, el modo de representar el color se hace mediante coordenadas con el fin de intentar representar la sensación del color de una forma objetiva.

La colorimetría es la ciencia que estudia la medida de los colores y que desarrolla métodos para la cuantificación del color, es decir, obtiene valores numéricos del color. Una vez que se encuentran cuantificados, se puede operar con ellos y deducir características de los colores obtenidos mediante mezclas, así como averiguar las

cantidades que hay que mezclar de varios colores elegidos y considerados primarios para obtener el color deseado.

La colorimetría está cobrando importancia en la actualidad, aumentando su actividad tanto en el campo de la investigación científica, como en el de las aplicaciones industriales. En el caso de la industria, la colorimetría se usa como herramienta de control de calidad. Por citar algunos ejemplos, el color se usa como control de maduración de los alimentos, o como característica de definición para “denominaciones de origen”, o para establecer la calidad de un producto.

### **3.2.2.2. Modelos de color**

Para la representación del color se utilizan los llamados espacios de color. Éste se define como un modelo de composición de color. Por lo general un espacio de color está definido con una base de N vectores, cuya combinación lineal genera todo el espacio de color. Los espacios de color más generales intentan englobar la mayor cantidad posible de los colores visibles por el ojo humano, aunque existen espacios de color que intentan aislar tan solo a un subconjunto de ellos.

El espacio de color más utilizado es el de 3 dimensiones, por lo cuál, un color queda definido con tres coordenadas, las cuales representan su posición dentro de un espacio de color definido. Estas coordenadas no nos dicen cual es el color, sino que muestran donde se encuentra un color dentro de un espacio de color en particular.

Los tres parámetros utilizados para que un color quede perfectamente determinado son:

- Luminancia o brillo. Es la medición luminosa de la intensidad de la radiación. Depende del ángulo con que miremos la superficie. Se dice que un color tiene mucho brillo (claro) o poco brillo (oscuro). Por ejemplo, la luz blanca no tiene matiz (color), pero tiene brillo.
- Longitud de onda predominante o matiz. Se refiere al nombre del color, es la longitud de onda de la radiación y también se denomina tono. Como no es una radiación concreta (un color es un conjunto de radiaciones próximas), no es un

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

valor cuantitativo y se da cualitativamente por descripción, matiz verde, amarillo, naranja, etc. Según la longitud de onda predominante. Se simboliza con la letra  $\lambda$  y su unidad es el nm ó el Ångstrom.

- Pureza o saturación. Es la magnitud de la dilución de un color en blanco y se representa por un índice variable entre 0 y 1. Por ejemplo, dentro de un mismo color rojo podemos distinguir entre rojo pálido o un rojo fuerte según su distinta saturación. Cuanto más blanco contiene menos saturado está el color: el rosa pálido está poco saturado.

Al matiz y la saturación se les llama cromaticidad, así podremos definir a un color por ésta y su brillo.

Existen varios sistemas para definir el color, es decir, varias formas de especificar las variables anteriores. Buscamos un sistema de coordenadas tridimensional en el cual se defina un subespacio donde cada color quede definido por un punto único.

Los modelos de color más utilizados son:

- **Sistema Munsell**

Actualmente, uno de los más aceptados es el modelo de Albert Munsell basado en tonalidad, claridad y saturación. Desarrolló un sistema mediante el cual se ubican de forma precisa los colores en un espacio tridimensional. También ideó una hoja para la determinación de los colores en forma numérica.

Munsell define al color rojo, amarillo, verde, azul y púrpura como matices principales y los ubicó en intervalos equidistantes conformando el círculo cromático. Luego introdujo cinco matices intermedios: amarillo - rojo, verde - amarillo, azul - verde, púrpura azul y rojo púrpura. Se hace manualmente. En la siguiente figura se puede observar el modelo utilizado por Munsell:

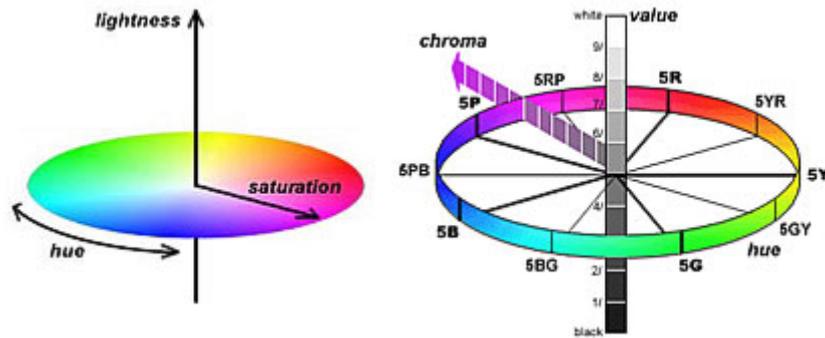


Figura 3.5: Modelo de Color Munsell

- **Sistemas CIE**

La CIE (Comisión Internacional sobre Iluminación) definió las longitudes de onda de los colores primarios de luz como 700 nm para el rojo, 546,1 nm para el verde y 435,8 nm para el azul. Se clasifican en:

• **Modelo CIE RGB (sistema triestímulo)**

Para especificar un color son necesaria y suficientes tres variables independientes: valores triestímulo. La descripción RGB de un color hace referencia a la composición del color en términos de la intensidad de los colores primarios con que se forma: el rojo, el verde y el azul. Es un modelo de color basado en la síntesis aditiva, con el que es posible representar un color mediante la mezcla por adición de los tres colores primarios, siendo el estándar de imagen de todo color que se utilice con monitores de vídeo y pantallas de ordenador. Estos tres estímulos definen un mapa de colores, de forma que todos los colores pueden expresarse como una mezcla de los tres primarios. Al ser mezclados en partes iguales crean el blanco; cuando ningún color luz está presente, uno percibe el negro. La figura siguiente muestra la mezcla aditiva del color:

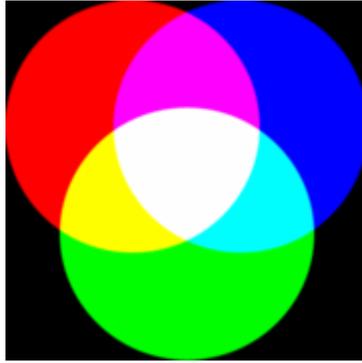


Figura 3.6: Mezcla aditiva del color

Para indicar con qué proporción mezclamos cada color, se asigna un valor a cada uno de los colores primarios, de manera, por ejemplo, el valor 0 significa que no interviene en la mezcla, y a medida que ese valor aumenta, se entiende que aporta más intensidad a la mezcla.

- **Modelo CIE Lab**

Este modelo es el que nosotros utilizaremos para a medición del color de las muestras. Consiste en tres canales, cada uno de los cuales contiene hasta 256 tonalidades diferentes: un canal L de Luminosidad y dos canales cromáticos, A (que oscila entre verde y rojo) y B (que oscila entre azul y amarillo). El componente de luminosidad L va de 0 (negro) a 100 (blanco). Los componentes A (eje rojo-verde) y B (eje azul-amarillo) van de +120 a -120, tal como muestra la siguiente figura:

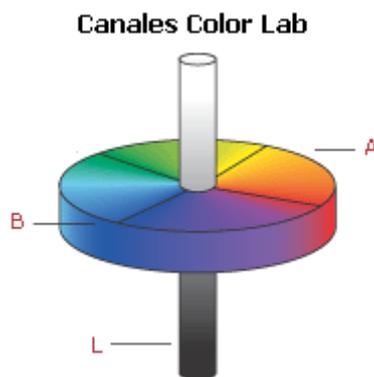


Figura 3.7: Modelo CIE Lab

El modelo de color Lab se basa en el modelo propuesto en 1931 por la CIE como estándar internacional para medir el color. En 1976, este modelo se perfeccionó y se denominó CIE Lab.

### **3.2.3 Técnica de espectrometría infrarroja**

#### **3.2.3.1. Introducción**

El espectro infrarrojo de un compuesto proporciona gran información sobre sus propiedades internas (composición química, impurezas, interacción entre sustituyentes, análisis de grupos funcionales, etc.), por lo que es de gran importancia en análisis cualitativo. Cada compuesto químico tiene asociado un espectro infrarrojo característico, donde los máximos de absorción corresponden a determinadas energías de vibración (tensión, flexión, etc.) de los enlaces químicos presentes. Por tanto, esta técnica permite detectar la presencia, en el material analizado, de grupos funcionales característicos (por ejemplo, átomos de hidrógeno formando enlaces, OH, NH, SiH...).

La técnica también es útil para análisis cuantitativo, dado que por su gran selectividad se puede cuantificar una sustancia en una mezcla compleja sin la realización de mucho trabajo previo de preparación. Para cuantificar el número de enlaces presentes en la muestra analizada hay que conocer previamente la absorptividad asociada al tipo de enlace correspondiente.

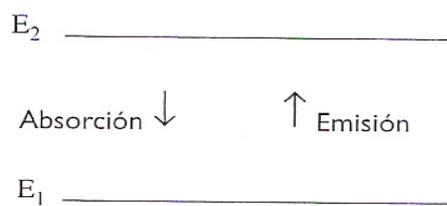
#### **3.2.3.2. Fundamentos principales de la espectrometría IR**

La espectroscopía infrarroja se basa en que los enlaces químicos tienen frecuencias específicas a las cuales vibran y que corresponden a distintos niveles de energía. La espectrometría FT-IR, al ser una técnica espectroscópica está basada en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Consideremos algunos aspectos básicos de las radiaciones electromagnéticas.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

Como hemos explicado anteriormente en las técnicas de colorimetría, la naturaleza ondulatoria de las radiaciones electromagnéticas permite su caracterización mediante parámetros tales como: longitud de onda, ( $\lambda$ ), frecuencia, ( $f$ ) y energía asociada a la onda ( $E$ ); estando relacionados la longitud de onda y la frecuencia por la siguiente ecuación:  $c = \lambda * f$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío, 300000 Km/s, aproximadamente.

Sabemos que la energía no es continua, es decir, no es posible cualquier valor de energía, sino determinados valores, de acuerdo con los principios de la química cuántica. Cada uno de esos valores de energía permitidos se denominan niveles de energía  $E_2$  y  $E_1$ , siendo  $E_2 > E_1$ , dan lugar a los fenómenos de emisión-absorción de radiación.



**Figura 3.8: Fenómenos de emisión-absorción de radiación**

La diferencia de energía entre los dos niveles está relacionada con la frecuencia a través de la expresión :  $E_2 - E_1 = h * f$ , siendo  $h$  la constante de Planck.

La tendencia termodinámica de cualquier sistema es ocupar siempre un estado de mínima energía, lo que supone la máxima estabilidad.

Supongamos un compuesto químico, donde sus moléculas estén ocupando un nivel de energía  $E_1$ . Al recibir una cantidad de energía  $E_2 - E_1$  se producirá un tránsito desde el nivel  $E_1$  al nivel  $E_2$ . El proceso se denomina absorción.

Como el nivel  $E_2$  es un estado de mayor energía, la tendencia de las moléculas del compuesto será pasar al nivel  $E_1$ , emitiendo la diferencia de energía  $E_2 - E_1$ . El fenómeno se denomina emisión.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

El espectro electromagnético es una banda de longitudes de onda de la radiación electromagnética. Su espectro puede dividirse en las siguientes regiones (de mayor a menor energía o de menor a mayor longitud de onda) en: rayos gamma, rayos X, radiación ultravioleta, luz visible, radiación infrarroja, ondas térmicas y de radio. Como la energía asociada a la radiación disminuye al aumentar la longitud de onda, los diferentes tipos de radiación actúan de distinta manera sobre las distintas sustancias.

La región infrarroja abarca las regiones del espectro comprendidos entre los números de onda de  $12800$  a  $10\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, lo que corresponde a las longitudes de onda de  $0,78$  a  $1000\text{ }\mu\text{m}$ . Tradicionalmente, la región infrarroja se suele subdividir en tres partes:

- **Infrarrojo lejano.** Las primeras aplicaciones químicas de esta técnica consistieron en estudios de absorción en el intervalo entre  $400$  y  $10\text{ cm}^{-1}$  ( $25$  y  $1000\text{ }\mu\text{m}$ ).

La región del infrarrojo lejano se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. Es especialmente útil en los estudios inorgánicos ya que la absorción causada por las vibraciones de extensión y flexión de los enlaces entre átomos metálicos y los enlaces inorgánicos u orgánicos, se produce por lo general a frecuencias menores de  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $17\text{ }\mu\text{m}$ ). Los estudios en el infrarrojo lejano de sólidos inorgánicos han proporcionado también información útil acerca de las energías de los retículos cristalinos y la energía de transición de materiales semiconductores.

- **Infrarrojo medio.** El infrarrojo medio abarca el intervalo de absorción desde  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  y puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibracional. Su aplicación se ha limitado a problemas en los que existe algún tipo de limitación energética. Por ejemplo, ha resultado útil para el estudio de micromuestras cuando la absorción se reduce a una región muy limitada; de esta forma se puede obtener el espectro para partículas tan pequeñas como de  $100\text{ }\mu\text{m}$ .

- **Infrarrojo cercano.** Su espectro se encuentra entre los  $14000$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  y puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas. Este tipo de espectroscopia está prácticamente orientada a la determinación y cuantificación de compuestos orgánicos,

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

los cuales se caracterizan por la presencia de grupos funcionales como  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{CO}$  Y  $-\text{CH}$  en las muestras que se analizan.

Fundamentalmente, la región que presenta mayores aplicaciones analíticas es la que va desde los 400 a los 4000  $\text{cm}^{-1}$ , es decir, el denominado infrarrojo medio. Al hablar de radiación infrarroja nos vamos a referir a esta región.

Como toda radiación lleva asociada una energía, la radiación infrarroja al incidir sobre una muestra producirá fenómenos de absorción-emisión, según hemos visto anteriormente.

La energía asociada a la radiación infrarroja es pequeña (menor que la asociada a la luz visible) y sólo es capaz de afectar a los niveles vibracionales y rotacionales de las moléculas. La espectrometría FT-IR que utiliza, como fuente de excitación, la radiación infrarroja es, por tanto, una técnica de espectroscopia molecular. Permite la identificación de compuestos orgánicos y algunos inorgánicos.

Cuando sobre una muestra incide radiación infrarroja, se produce la absorción selectiva de esta radiación. Esta absorción de radiación infrarroja se manifiesta en una excitación de las moléculas de la muestra, dando lugar a vibraciones moleculares características a determinadas longitudes de onda, lo que permite la identificación del grupo funcional y a partir de ahí caracterizar el tipo de sustancia.

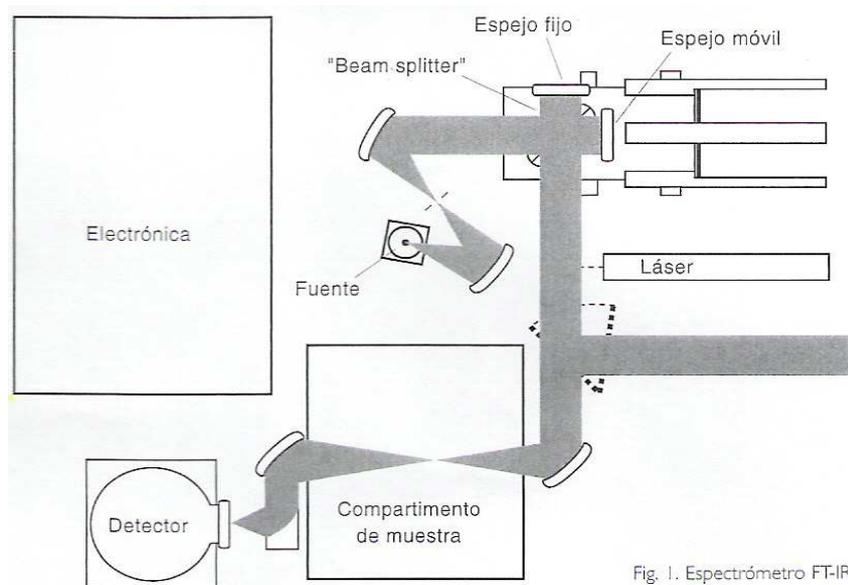
Una breve descripción del funcionamiento de un espectrómetro FT-IR es la siguiente: la fuente de radiación emite un haz infrarrojo que incide sobre el sistema óptico. Este sistema óptico consta de tres partes: el divisor del haz de rayos, un espejo fijo y un espejo móvil.

La radiación incide sobre el divisor del haz de radiación infrarroja, de modo que el 50% de la radiación incidente se dirige hacia el espejo móvil, mientras que el resto es reflejado por el espejo fijo. Una vez que ha incidido sobre ambos espejos, la radiación se recombina y llega de nuevo al divisor de haz. El 50% de la radiación obtenida se refleja, mientras que el resto se transmite, atravesando el compartimiento de la muestra y llega al detector. La diferencia de camino óptico entre las fracciones procedentes de

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

los dos espejos hace que se produzcan interferencias constructivas y destructivas, según los haces estén en fase o en desfase, respectivamente. Cuando las interferencias sean constructivas el detector producirá una señal, mientras que cuando sean destructivas no registrará ninguna señal.

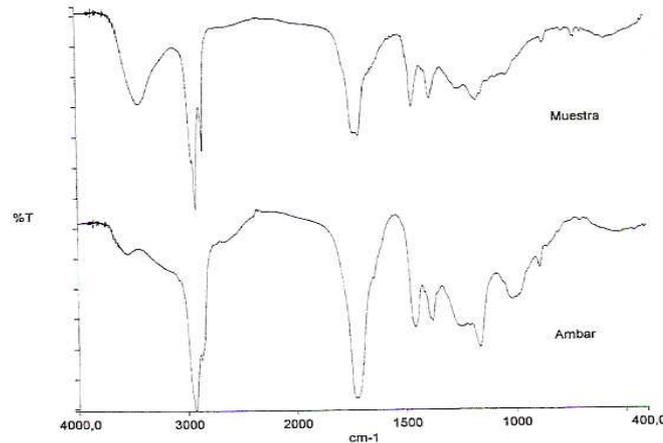
El espectrofotómetro de Fourier se muestra en la siguiente figura:



**Figura 3.9: Espectrofotómetro de Fourier**

A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales son los enlaces presentes en la muestra, es decir, es una representación gráfica de la intensidad de absorción de radiación frente a la frecuencia.

Por ejemplo, en el siguiente gráfico se muestra el espectro infrarrojo de una resina natural, posiblemente ámbar:



**Figura 3.10: Espectro resina natural (posiblemente ámbar)**

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes, y como tal es de gran utilidad en química orgánica. Con la espectroscopía infrarroja se obtienen espectros nítidos y altos niveles de pureza con pocos enlaces activos al IR. Aunque estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y a un espectro más complejo, esta técnica se ha podido utilizar para la caracterización de mezclas muy complejas.

### **3.2.3.3. Medidas de infrarrojo por reflexión total atenuada (FTIR-ATR) con resolución temporal**

Todos los métodos empleados para analizar superficies pueden potencialmente introducir alteraciones. Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma. Por dicho motivo, para construir una “imagen completa” de la superficie y extraer conclusiones definitivas acerca de la naturaleza de la misma deben emplearse un conjunto de métodos de análisis que aportan información complementaria y coherente.

Los métodos más utilizados se representan en la siguiente tabla, aunque en este proyecto se ha utilizado únicamente la técnica de FTIR-ATR, que se trata de una técnica no destructiva. La técnica de transformada de Fourier supuso una revolución en la

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

espectroscopía infrarroja y permitió la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones señal/ruido elevadas.

Método	Principio	Profundidad analizada	Resolución espacial	Sensibilidad analítica
Ángulos de contacto	La energía superficial se estima a partir del mojado de líquidos sobre superficies	3 – 20 Å	1 mm [1]	Baja o alta dependiendo de la comp. química
Espectroscopía electrónica para análisis químicos (ESCA o XPS)	Los rayos X producen la emisión de electrones de energía característica	10 – 250 Å	8–150 µm	0.1 % (atómica)
Espectroscopía electrónica Auger [2]	Un haz de electrones enfocados sobre la superficie produce la emisión de electrones Auger	50 – 100 Å	100 Å	0.1 % (atómica)
Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)	Un bombardeo de iones lleva a la emisión de iones secundarios desde la superficie	10 Å a 1 µm [3]	500 Å	Muy alta
Esp. infrarroja por reflexión total atenuada (ATR-FTIR)	La radiación infrarroja es absorbida por vibraciones moleculares excitadas	1 – 5 µm	10 µm	1 mol %
Microscopía de efecto túnel (STM) [4]	Medida de la corriente túnel cuántica entre una sonda metálica y una superficie conductora	5 Å	1 Å	Átomos individuales
Espectroscopía electrónica de barrido (SEM, ESEM)	Se mide y visualiza espacialmente la emisión de electrones secundarios causada por un haz de electrones enfocado hacia la superficie	5 Å	40 Å (usualmente)	Alta, no cuantitativa

[1] El tamaño de una gota pequeña es 1 mm. Sin embargo la resolución espacial de la línea interfacial en el borde de la gota es aproximadamente 0.1 µm. [2] La espectroscopía electrónica Auger daña la superficie de materiales orgánicos y se emplea usualmente para materiales inorgánicos. [3] SIMS estático aproximadamente 10 Å; SIMS dinámico hasta 1 µm. [4] Para materiales aislantes se emplea microscopía de fuerza atómica (AFM), que tiene una resolución espacial cercana a la del STM.

**Figura 3.11: Características y capacidades de algunos métodos comunes para el análisis de materiales**

La espectroscopía vibracional, en particular la espectroscopía infrarroja (FTIR) brinda información acerca de la estructura molecular. El espectro infrarrojo se origina por la absorción de radiación de frecuencia que está en resonancia con una transición vibracional determinada. La reflectancia Total Interna Atenuada (FTIR-ATR) es la aplicación de este método espectroscópico a la observación de superficies acoplado con el fenómeno físico de reflexión total interna (reflexión y refracción de radiación electromagnética en la interfase de dos medios de diferente índice de refracción) para restringir el volumen de análisis a la región superficial de la muestra. El haz es reflejado en la cara interna de un prisma transparente y con alta reflectancia, mientras que la

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

superficie es colocada en perfecto contacto con la cara del prisma en el que ocurre la reflexión.

El desarrollo de esta técnica permite la aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de superficies poliméricas óptimamente planas, pulidas y suficientemente flexibles como para permitir ser presionados en contacto con la cara del prisma. La profundidad de penetración del haz es de 1 a 5  $\mu\text{m}$ , por lo que proporciona información de una región importante próxima a la superficie. Se puede obtener información acerca de la estructura molecular del material, de interacciones inter e intra moleculares, cristanilidad, conformación y orientación de moléculas ( ejemplo: proteínas). Asimismo pueden observarse superficies poliméricas inmersas en agua u otro líquido, en estos experimentos se sustrae posteriormente la señal correspondiente a la fase líquida.

En esta figura se compara la sensibilidad de las diferentes técnicas en relación con la profundidad de las capas superficiales de material.

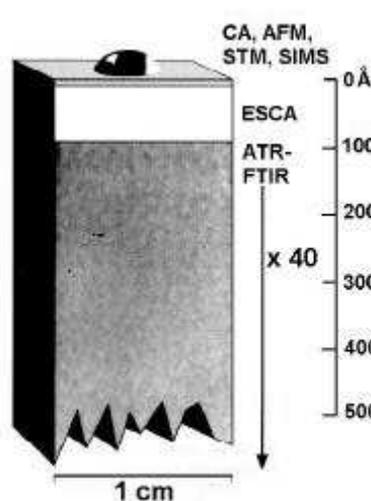


Figura 3.12: Comparación de la sensibilidad de algunas técnicas analíticas

- **Accesorio FTIR-ATR**

El ATR es un sensor/accesorio del espectrómetro IR. Este equipo proporciona un espectro de infrarrojos (que aporta información sobre los enlaces químicos presentes),

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

pero al hacerlo con el accesorio ATR la información obtenida procede de una capa más superficial del material que en la técnica tradicional (por transmisión). En cuanto a la resolución temporal es una capacidad añadida más por la que se obtiene un espectro 3D en el que la dimensión añadida es el tiempo, de manera que se puede disponer de información prácticamente en tiempo real a medida que se forman y se rompen los enlaces. En la técnica clásica, había que comparar espectros sucesivos con un salto temporal entre ellos derivado del tiempo necesario para barrer un espectro de longitudes de onda).

En el modo ATR las muestras no necesitan ninguna preparación aunque deben cumplir algunos requisitos. La utilización del accesorio de TAR con cristal de diamante permite la obtención de espectros de ATR de materiales poco usuales en esta técnica, como por ejemplo sólidos pulverulentos, espumas, fibras, etc. En el caso del modo de trabajo transmisión, las muestras sólidas deben mezclarse con KBr y molerse antes de conformarse en forma de pastilla. En estos momentos es posible el análisis de muestras líquidas y sólidas tanto por ATR como por transmisión.

Este método usa un diamante de aproximadamente 1 mm de diámetro como prisma ATAR. Además de obtener los espectros de films, tejidos, plásticos y cauchos, puede medir muestras en polvo y muestras líquidas. Como el diámetro del prisma de diamante es aproximadamente 1 mm, muestras pequeñas de hasta 0,5 mm pueden ser medidas.

- **Selección del cristal**

Existen varios criterios que debemos considerar a la hora de seleccionar un material cristalino ATR para una muestra específica:

- Índice de refracción. El cristal debe tener un índice de refracción más alto que la muestra. La mayoría de las muestras orgánicas tienen índices refractivos en el área de 1,5. Los cocientes inadecuados del índice de refracción pueden causar la distorsión de características espectrales.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

- Características químicas y físicas. Por razones obvias, el cristal del ATR debe ser químicamente y físicamente compatible con la muestra. Algunos materiales cristalinos pueden reaccionar con las muestras. Esto dañará típicamente la superficie cristalina y puede producir importantes efectos secundarios (por ejemplo, las soluciones ácidas,  $\text{pH} < 5$ , pueden dañar el cristal de ZnSe). Las consideraciones físicas son igualmente tan importantes que algunos cristales son más susceptibles a los cambios de presión y temperatura que otros.
- Sensibilidad. La longitud del camino eficaz del haz infrarrojo en la muestra debe ser el suficiente como para producir un espectro adecuado. Este parámetro es afectado por el número de reflexiones (más reflexiones proporcionan una absorbancia más alta), y la profundidad de penetración - que es una función de los índices refractivos y el ángulo del haz incidente. La mayoría de los accesorios del ATR se optimizan para proporcionar una mayor sensibilidad. Las configuraciones estándares proporcionan de 0 a 20 reflexiones con un ángulo de 45 grados de incidencia. Cambiar estos parámetros, que es posible con el ángulo variable ATR (o placas cristalinas especiales), pueden mejorar los resultados. Sin embargo, se deben tener en cuenta los siguientes criterios:
  - Un ángulo de incidencia más alto da lugar a menos reflexiones, por lo cuál la absorbancia del espectro total será menor. Esto es útil cuando se están midiendo muestras altamente absorbentes o con altos índices de refracción.
  - Un ángulo de incidencia más bajo da lugar a más reflexiones. Esto da lugar a una mejora en la sensibilidad, pero puede dar lugar a distorsiones debido a la gran variación del índice de refracción de la muestra.
- Diseño óptico. El diseño óptico total de un accesorio ATR- su trayectoria, calidad de los espejos y rendimiento de procesamiento óptico- tiene grandes efectos en los resultados analíticos. La colocación de un accesorio ATR de buena calidad con un cristal de ZnSe de 45 grados en el compartimiento de la muestra de un espectrómetro de FTIR debe dar lugar a un rendimiento de procesamiento de la energía desde el 25 hasta el 40%. Para verificar un

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

funcionamiento adecuado del accesorio ATR, se recoge el espectro del fondo con un compartimiento vacío de la muestra. Acto seguido, se coloca el accesorio en el espectrofotómetro y se recoge el espectro de la transmisión. El espectro que resulta debe estar en la gama de 25 al 40%.

### **3.2.3.3. Aplicaciones de la espectrometría IR**

La espectroscopia infrarroja es ampliamente usada en investigación y en la industria para realizar mediciones dinámicas y control de calidad de una forma sencilla. Los instrumentos en la actualidad son pequeños y pueden transformarse fácilmente.

La espectrometría infrarroja es una técnica compleja que permite, fundamentalmente, la identificación de compuestos orgánicos. Se aplica al análisis de adhesivos, consolidantes, aglutinantes, barnices y colorantes. También se aplica en algunos casos al análisis de algunos materiales inorgánicos, como es el caso de la determinación de sulfatos, carbonatos, silicatos, nitratos, oxalatos y algunos más. Todos estos compuestos pueden formar parte de materiales pétreos y capas pictóricas y de preparación. La espectrometría infrarroja es una técnica de aplicación general al análisis químico de los bienes culturales. Otras aplicaciones son: análisis de polímeros, aditivos, estudios forenses, identificación de compuestos ambientales, medicina, diversas áreas de la química (organometálica, inorgánica, orgánica, agrícola, industrial), etc.

El análisis de los materiales orgánicos que forman parte de los bienes culturales es, en general, mucho más difícil que el de los materiales inorgánicos, ya que la mayoría de las veces son mezclas complejas de macromoléculas y sólo puede disponerse de cantidades de muestra muy pequeñas. Los materiales orgánicos naturales originales suelen además estar acompañados de productos de degradación, con lo cual raras veces se puede determinar con exactitud la composición y a veces hay que conformarse con la determinación del tipo de material de que se trata.

Los compuestos orgánicos que pueden aparecer en las capas pictóricas y de preparación deben su uso a sus propiedades filmógenas (son sustancias que se aplican en estado

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

líquido y al secar son capaces de formar capas o películas), utilizándose para la preparación de aglutinantes, adhesivos, consolidantes y barnices.

Existen una serie de factores que van a complicar aún más el análisis:

-Envejecimiento de los materiales. Con el transcurso del tiempo se producen una serie de reacciones químicas entre los materiales constitutivos para dar lugar a una serie de productos que difieren de los inicialmente aplicados.

- Sistemas multicapas, habituales en pintura y que exigen la separación física de las diferentes capas.

- Tamaño de las muestras. La cantidad de muestra disponible para analizar suele ser pequeña, con lo que deben usarse técnicas de alta sensibilidad.

- Productos añadidos durante las diferentes intervenciones y que dificultan el análisis de los materiales originales.

### **3.2.4. Técnicas de medición de pH**

#### **3.2.4.1. Introducción**

El pH es un factor muy importante a tener en cuenta, ya que determinados procesos químicos solamente pueden tener lugar a un determinado pH. El pH se puede entender como un indicador de la acidez de una sustancia.

En 1909, el químico danés Sorensen definió el pH como el logaritmo negativo de la concentración molar de los iones hidrógeno. Esto es:

$$pH = -\log[H^+]$$

Esta definición fue un punto de partida ya que en la práctica es muy difícil medir la concentración de iones hidrógeno.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

En 1924, Sorensen y Linderstrom-Lang cambiaron la definición de pH teniendo en cuenta la actividad de los iones hidrógeno. La ventaja fundamental de este cambio es que la actividad sí puede ser medida. La actividad de  $H^+$  tiene un significado termodinámico y es de primordial importancia en la mayoría de los procesos químicos.

$$pH = -\log [a_{H^+}]$$

Desde entonces, el término pH ha sido universalmente utilizado por la facilidad de su uso, evitando así el manejo de cifras largas y complejas. En disoluciones diluidas en lugar de utilizar la actividad del ión de hidrógeno, se le puede aproximar utilizando la concentración molar del ión de hidrógeno.

El pH no tiene unidades se expresa mediante un número y típicamente varía de 0 a 14 en disolución acuosa, siendo ácidas las disoluciones con pH menores a 7, y básicas las que tienen pH mayores a 7. Un pH igual a 7 indica la neutralidad de la disolución, siendo el disolvente el agua. Cuánto más se aleje el pH por encima o por debajo de 7, más básica o ácida será la solución respectivamente.

El pH es un factor logarítmico; cuando una solución se vuelve diez veces más ácida, el pH disminuirá en una unidad. Cuando una solución se vuelve cien veces más ácida, el pH disminuirá en dos unidades, y así sucesivamente.

También se define el pOH que mide la concentración de iones  $OH^-$ .

Puesto que el agua está disociada en una pequeña extensión en iones  $OH^-$  y  $H^+$ , tenemos que:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

en donde  $[H^+]$  es la concentración de iones de hidrógeno,  $[OH^-]$  la de iones hidróxido, y  $K_w$  es una constante conocida como producto iónico del agua.

Por lo tanto,

$$\log K_w = \log [H^+] + \log [OH^-]$$

$$-14 = \log [H^+] + \log [OH^-]$$

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

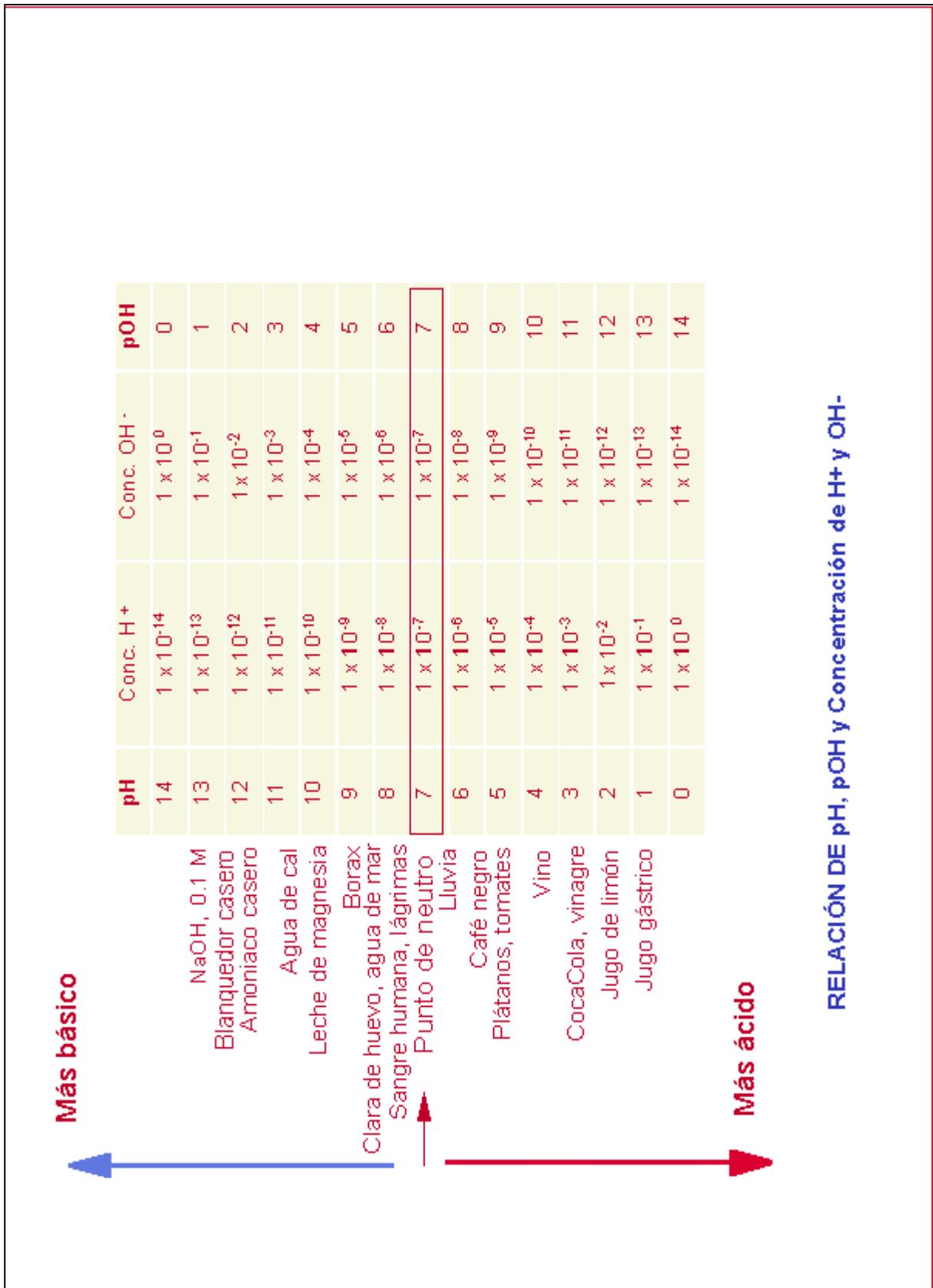
$$14 = -\log [H^+] - \log [OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

Por lo que se puede relacionar directamente el valor del pH con el del pOH.

En disoluciones no acuosas, o fuera de condiciones normales de presión y temperatura, un pH de 7 puede no ser el neutro. El pH al cual la disolución es neutra estará relacionado con la constante de disociación del disolvente en el que se trabaje.

La siguiente tabla muestra una relación entre el pH y el pOH.



## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

Existen varios métodos diferentes para medir el pH. Uno de estos es usando un trozo de papel indicador del pH. Cuando se introduce el papel en una solución, cambiará de color. Cada color diferente indica un valor de pH diferente. Este método no es muy preciso y no es apropiado para determinar valores de pH exactos. Es por eso que ahora hay tiras de test disponibles, que son capaces de determinar valores más precisos de pH, tales como 3.8 ó 8.5.

El método más preciso para determinar el pH es midiendo un cambio de color en un experimento químico de laboratorio. Este método se utiliza en valoraciones ácido/ base en química analítica y para medir el pH de una disolución de forma cualitativa.

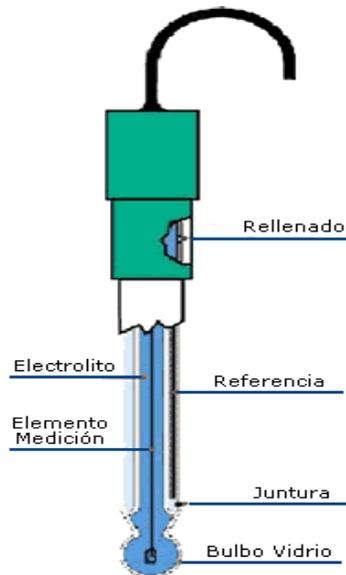
Para poder medir el pH de un medio, se usan unas sustancias conocidas como indicadores de pH. Habitualmente, se utiliza como indicador sustancias químicas que cambia su color al cambiar el pH de la disolución. El cambio de color se debe a un cambio estructural inducido por la protonación o desprotonación de la especie. Los indicadores ácido-base tienen un intervalo de viraje de unas dos unidades de pH, en la que cambian la disolución en la que se encuentran de un color a otro, o de una disolución coloreada, a una coloreada. Los más conocidos son el naranja de metilo, que vira en el intervalo de 3.1 a 4.4, de un color rojo a uno naranja, y la fenolftaleína, que vira desde un pH 8 hasta un pH 10, transformando disoluciones incoloras en disoluciones con colores rosados/ violetas.

Ninguno de estos métodos es apropiado para determinar los cambios de pH con el tiempo.

### **3.2.4.2. El electrodo de pH**

El electrodo de pH es un sensor basado en una celda electroquímica. Esta celda comienza a sufrir desgaste desde el momento de su fabricación hasta el final de su vida útil, por lo cuál, la vida de un electrodo es limitada, siendo la típica de 6 meses a 1 año. Es imprescindible el manejo cuidadoso y buena limpieza para un buen resultado en las mediciones, por este motivo, siempre antes de medir o calibrar, se debe enjuagar el electrodo con agua destilada y nunca debe tocarse el electrodo con los dedos, papel ni

otra cosa que no sea agua. En la figura siguiente se muestran las partes fundamentales de un electrodo de contacto:



**Figura 3.13: Partes fundamentales del electrodo de contacto**

Para calibrar el instrumento, se utilizan soluciones patrón (Buffer), considerando que los valores que se espera medir deben estar dentro del rango de los patrones utilizados. El primer patrón de calibración debe ser el de pH 7 (pH neutro), y luego el patrón correspondiente a valores Ácidos o Bases de acuerdo al rango de trabajo. Entre cada calibración siempre se debe enjuagar con agua destilada y eliminar luego el exceso de agua agitando el electrodo.

En este proyecto, la medición del pH de los materiales utilizados es muy sencilla. Hay que humedecer la punta del electrodo en agua destilada y a continuación colocar dicho electrodo directamente sobre las muestras y esperar a que la lectura del pH se estabilice. Cuando se termina de medir, se debe enjuagar el electrodo con agua destilada y almacenarlo. Esto puede realizarse en la tapa del electrodo o un frasco, en ambos casos, dejar el electrodo humedecido con una solución de almacenamiento que puede ser KCl 3.5M o en su defecto en buffer 4. No utilizar algodones humedecidos ni nada que toque el bulbo del electrodo, pues este se daña con mucha facilidad.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

En caso de que el electrodo requiera una mayor limpieza, ya sea por estar midiendo en aguas residuales o con mucho color, se debe utilizar una solución de limpieza a base de ácido clorhídrico al 0.1% sumergiendo la punta del electrodo por al menos 15 minutos.

En ocasiones, el electrodo puede tener restos de sal en su superficie. Esta sal se elimina enjuagando con agua destilada. Los bulbos de los electrodos deben estar libres de manchas y rayones, de lo contrario, no medirán correctamente el pH de la disolución.

### **3.2.5. Medida de propiedades hídricas**

Las condiciones ambientales a las que estarán sometidas las obras en su lugar de exposición y/o almacenaje pueden ser variables a lo largo del año, especialmente cuando se trata de edificios religiosos donde no se realiza un control activo de dichos parámetros.

Además, podrían producir situaciones accidentales de entrada de grandes cantidades de agua, como filtraciones de las cubiertas o ascensión de humedad capilar en los muros, en períodos de fuertes lluvias.

Dado que todos los materiales interactúan con el entorno que los rodea, estos posibles cambios de humedad pueden afectar a los materiales que están en contacto con las obras (además de a las propias obras). Un incremento en la humedad relativa del aire puede provocar absorción de agua por el material, que después deberá secarse cuando el ambiente lo haga. Si la cantidad de agua que absorbe es muy alta y la velocidad a la cual se seca es pequeña, permanecerá húmedo un período prolongado de tiempo y podrá proporcionar agua a la obra de arte con la que está en contacto. Esto podría favorecer deterioros de tipo físico e incluso biológico.

Por tanto, es muy importante evaluar el comportamiento hídrico de estos materiales en relación con su entorno.

### **3.2.5.1. Absorción de agua por higroscopicidad**

La higroscopicidad es la capacidad de los materiales para absorber la humedad atmosférica. Para cada sustancia existe una humedad que se llama de equilibrio, es decir, un contenido de humedad tal de la atmósfera a la cual el material ni capta ni libera humedad al ambiente. Si la humedad ambiente es menor que este valor de equilibrio, el material se secará, si la humedad ambiente es mayor, se humedecerá. Así, ciertos materiales como el cloruro de calcio son capaces de captar agua de la atmósfera en casi cualquier condición, porque su humedad de equilibrio es muy baja. Sustancias como estas son utilizadas en los desecadores. Otro ejemplo muy típico utilizado como desecante en los laboratorios químicos es el gel de sílice. En construcción son importantes los materiales que permiten impermeabilizar determinadas partes del edificio y así poder evitar humedades.

Es importante conocer el comportamiento higroscópico de los materiales empleados en almacenamiento y exhibición de obras de artes, ya que pueden conducir a dilataciones y contracciones que pueden conducir a fisuras y grietas en los mismos. Además, los materiales pueden captar humedad del ambiente la cual puede producir daños irreversibles en las obras de artes.

Estos materiales cuando están secos absorben humedad del aire en forma de vapor de agua en función de la humedad relativa del ambiente. Cuanto más alta sea su humedad relativa (HR) más alta será la cantidad de vapor de agua absorbido; ésta es la humedad higroscópica. Es decir, que los cambios de la HR, especialmente en interiores, puede ser causa de importantes alteraciones de ciertos materiales.

El ensayo de absorción de agua por higroscopicidad permite, pues, valorar:

- la extensión en que se producen determinados tipos de alteración, y
- la eficacia de los tratamientos con productos higroscópicos, que tiene por objeto impedir la cristalización de sales.

- ***Ensayo de absorción de humedad higroscópica***

El equipo del ensayo de absorción de agua por higroscopicidad consiste en un desecador de laboratorio de vidrio con una salida para hacer vacío.

El procedimiento consiste en colocar las probetas secas (MS) en diversos secadores que tengan humedades relativas diferentes y constantes. Para conseguir esto se utiliza como reactivo soluciones de ácido sulfúrico de diversas densidades (entre 1,475 y 1,025 g/ml). La temperatura de este ensayo se debe mantener constante entre 20-25 °C.

En la siguiente tabla aparecen las soluciones de ácido sulfúrico más utilizadas en este tipo de ensayo:

**Humedad relativa de soluciones de ácido sulfúrico (20°C)**

Densidad (g/ml)	1,475	1,395	1,330	1,270	1,190	1,060	1,025
Peso (%) SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	57,84	49,99	43,07	36,19	26,47	9,129	4,000
HR(%)	20	35	50	65	80	95	98

Si se desea alcanzar el equilibrio en el menor tiempo posible, se debe realizar un vacío del orden de 2 cm de mercurio mediante una bomba.

También puede realizarse el ensayo en una cámara climática en la que se controle la humedad y la temperatura a los valores deseados.

El siguiente paso de este ensayo es pesar periódicamente las probetas (M<sub>N</sub>) hasta conseguir obtener un peso constante. Hay que tener en cuenta que los tiempos de abertura del desecador o la cámara y la duración de cada pesada deben ser mínimos; debiéndose restablecer inmediatamente el vacío.

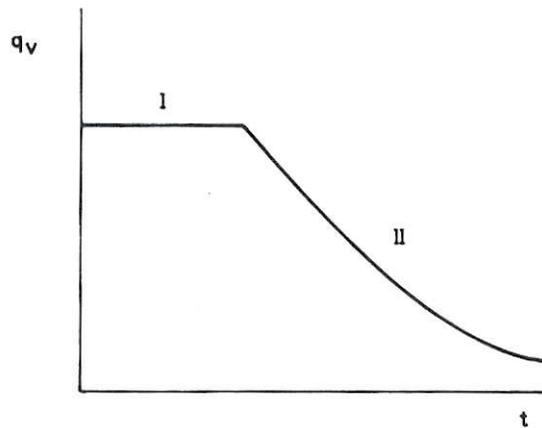
El cálculo del contenido en agua en % (W) es el objetivo principal en este ensayo. Para calcular los contenidos en agua correspondientes a las pesadas efectuadas al final de cada intervalo de tiempo, se utiliza la siguiente expresión:

$$W = \frac{M_N - M_S}{M_S} * 100$$

### 3.2.5.1. Ensayo de secado de agua

- **Definiciones**

Si se considera el secado de la superficie de los materiales empleados en este proyecto, se observa que, mientras esta superficie esté tan húmeda que la presión de vapor tenga su valor máximo, la cantidad de agua que se evapora de dicha superficie permanece constante. Esta primera fase, se aprecia en la parte I de la siguiente gráfica:



**Figura 3.14: Curva de secado**

En esta primera fase del secado, la cantidad de agua que se evapora dependerá de la temperatura, de la humedad relativa del aire ambiente y de su velocidad, siendo independiente de las propiedades del material. Así, la velocidad de secado máxima a 20°C, 40% HR y velocidad de aire cero, vendrá dada por:

$$\beta (P' - P)$$

donde:

$\beta$  = coeficiente superficial de transferencia de vapor de agua, cuyo valor depende de la velocidad de aire sobre la superficie. A velocidad del aire próxima a cero, es igual a  $22 \times 10^{-9} \text{ (kg/m}^2 \cdot \text{s, N/m}^2\text{)}$ .

$P'$  = presión de vapor máxima (2337 N/m<sup>2</sup>)

$P$  = presión de vapor del medio ambiente (935 N/m<sup>2</sup>)

es decir,

$$22 \times 10^{-9} \times 1402 = 3,1 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

y para una evaporación de 100\*100 mm<sup>2</sup> (0,01m<sup>2</sup>), se tendrá

$$0,31 \times 10^{-6} \text{ kg/s} = 1,12 \text{ g/h}$$

Durante un cierto período de tiempo permanece invariable esta situación de velocidad de secado constante. En tanto que pueda ser suministrada suficiente de agua desde el interior del material a la superficie, la presión de vapor en la misma se mantiene en su valor máximo. Sin embargo, el contenido de agua en la superficie irá disminuyendo de manera gradual y llegará un momento en que cese la transferencia de agua desde el interior a la superficie en fase líquida. Como consecuencia, la presión de vapor en la superficie tampoco podrá mantener su valor máximo, cayendo rápidamente; la cantidad de agua que se evapora en función del tiempo también decrecerá. El contenido de agua cerca de la superficie disminuye, ya que no puede ser suplida desde el interior de la misma cantidad que se evapora. El secado ya no tiene lugar desde la superficie sino desde el interior. (Ver parte II de la figura 3.12).

El objetivo es determinar la densidad de flujo de vapor de agua en función del tiempo del ensayo.

El proceso de difusión del vapor de agua, a través de los materiales empleados en este proyecto, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$q_v = \frac{\delta}{h} \text{ grad } P$$

donde:

$q_v$  = densidad de flujo de vapor de agua ( $\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )

$\delta$  = coeficiente de conductividad de vapor de agua o coeficiente de permeabilidad al vapor de agua ( $\text{Kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )

$h$  = altura o espesor de la probeta (m)

$P$  = presión parcial de vapor de agua ( $\text{N}/\text{m}^2$ )

El coeficiente de conductividad del vapor de agua o coeficiente de permeabilidad al vapor de agua de estos materiales es la cantidad de vapor de agua que pasa, por unidad de tiempo (s) y superficie ( $\text{m}^2$ ), a través de un material de 1 m de espesor en una

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

situación estacionaria y a una temperatura constante, cuando hay una diferencia de presión de vapor de 1 Pa entre las dos superficies del material.

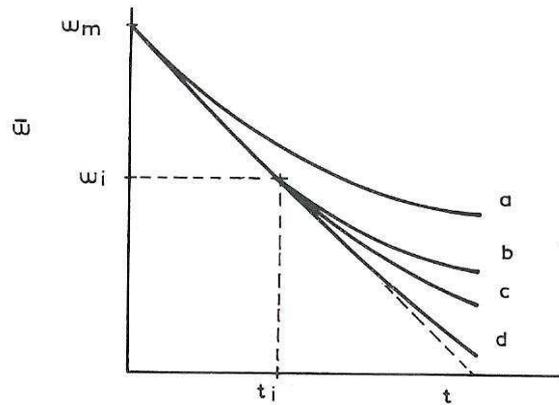
De lo antes expuesto, se deduce que, además de las condiciones ambientales (temperatura, humedad relativa y velocidad del aire), dos propiedades de los materiales son de gran importancia:

- el contenido de agua que determina si puede transferirse a la superficie agua en forma líquida (contenido de agua crítico,  $w_c$ ).
- la resistencia del material a la difusión del vapor de agua (factor de resistencia a la difusión,  $\mu$ ).

Un contenido de agua crítico del material bajo determina una velocidad rápida de secado, ya que una cantidad grande de agua puede emigrar a la superficie antes de que se disminuya la velocidad de secado.

Cuanto mayor sea  $\mu$  (factor de resistencia a la difusión del vapor de agua) de un material, o más bajo el valor de  $\delta$  (coeficiente de conductividad de vapor de agua) menor será se velocidad de secado.

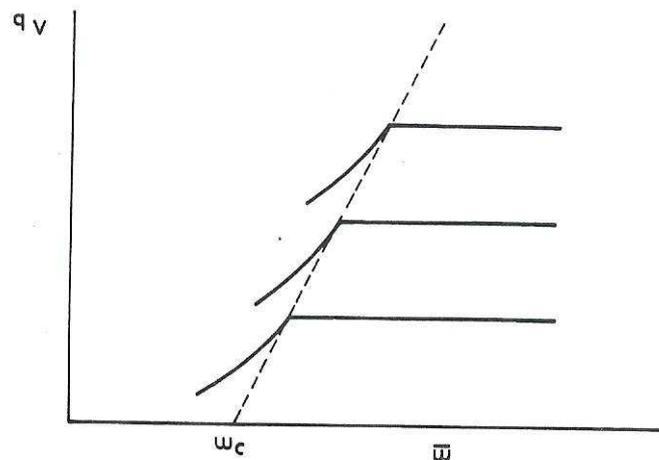
Durante el proceso de evaporación, el contenido de agua medio ( $\bar{w}$ ) del material decrece. En la primera fase del secado  $\bar{w}$  cambia linealmente con el tiempo, ya que la cantidad de agua que abandona el material es constante. Este fenómeno se puede observar en la siguiente gráfica:



**Figura 3.15:** Curva de secado ( $\bar{w}/t$ ). Contenido de agua medio de diferentes materiales en función del tiempo

Durante la segunda fase de secado, la curva  $\bar{w}/t$  se aparta de la línea recta. El tiempo en que se produce esa desviación depende, entre otros factores, del contenido de agua crítico del material.

En la siguiente figura se representa la curva de velocidad de secado  $q_v/\sqrt{w}$  para tres valores de contenido de agua inicial. Cada curva tiene un punto de inflexión que indica cuando el frente de agua se retira hacia el interior del material. La línea que une los puntos de inflexión corta al eje de abscisas para el valor del contenido de agua crítico.



**Figura 3.16:** Curva de secado ( $q_v/\sqrt{w}$ ) y contenido de agua crítico

- **Aplicaciones**

El proceso de secado es muy complicado, dependiendo del contenido y distribución del agua inicial, del contenido de agua crítico, de la conductividad del vapor de agua y de las dimensiones del material. Aunque es posible la determinación de cada uno de esos parámetros esto sería muy laborioso, y, por ello, se recurre con frecuencia a determinar la curva de secado. Este ensayo permite valorar la extensión en que se han llenado los poros por un tratamiento de impregnación.

En algunas circunstancias es aconsejable proceder a la medida de la conductividad del vapor de agua a fin de recabar información más directa sobre la eficacia de tratamientos de impermeabilización al vapor de agua y al agua (que permite la difusión del vapor de agua), por comparación de muestras tratadas y sin tratar.

### **3.2.5.3. Ensayo para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua**

Para poder realizar este ensayo en el laboratorio necesitamos:

- Equipo de trabajo. El equipo de trabajo está compuesto por vasos de vidrio de diámetros interiores comprendidos entre 4 y 8 cm, y alturas entre 6 y 10 cm. También consta de una balanza de 1 Kg que permita una lectura de 0,1 mg y de una caja o armario aislada térmicamente, en la que un sistema de regulación permita mantener constantes y bien definidas la temperatura y la presión de vapor. La representación gráfica de este equipo es la siguiente:

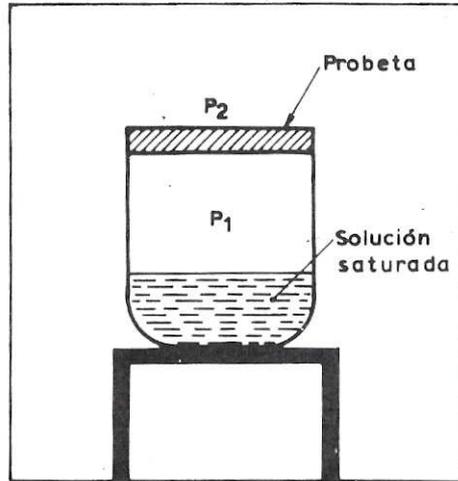


Figura 3.17: Dispositivo para determinar la permeabilidad al vapor de agua

- Reactivos. Los reactivos utilizados son soluciones saturadas de sales. En la siguiente tabla se representa la humedad relativa del aire situado encima de soluciones saturadas de una sal.

Humedad relativa del aire situado encima de soluciones saturadas de una sal (ISO R 483)

Solución saturada de sal	Temperatura (° C)									
	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
KOH .....	14	13	10	9	8	7	6	6	6	—
CLi.H <sub>2</sub> O .....	14	14	13	12	12	12	12	11	11	10
CH <sub>3</sub> COOK .....	—	21	21	22	22	22	21	20	—	—
Cl <sub>2</sub> Mg.6H <sub>2</sub> O .....	35	34	34	33	33	33	32	32	31	30
CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O .....	—	47	44	44	43	43	43	42	—	36
(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mg.6H <sub>2</sub> O .....	58	57	56	55	53	52	50	49	46	43
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O .....	59	58	56	55	54	52	51	50	47	—
ClNa .....	76	76	76	76	75	75	75	75	76	76
SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	82	82	81	81	80	80	80	79	79	—
ClK .....	88	88	87	86	85	85	84	82	81	80
NO <sub>3</sub> K .....	96	95	94	93	92	91	89	88	85	82

- Probetas. Se utilizan probetas cilíndricas cuyo diámetro sea el mayor posible entre 4 y 8 cm, obtenidas, por ejemplo, por barrenación o taladro. Las probetas deben acondicionarse previamente al ensayo, especialmente si han sufrido una fuerte humidificación durante el taladro, por colocación de la misma durante varios días en el laboratorio con contenido de humedad constante, hasta alcanzar el equilibrio.

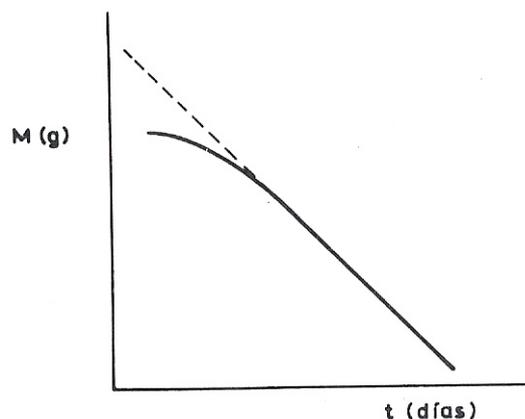
- **Procedimiento**

El procedimiento es también muy sencillo. Se llena el vaso hasta la mitad de su altura con la solución saturada de la sal elegida. Luego hay que colocar la probeta de tal forma que tape el vaso y quede fijada al mismo mediante un anillo de caucho para lograr una completa estanqueidad. Si es necesario sellar con parafina o cera de abeja. Hay que evitar que pueda humedecerse la probeta con la solución saturada durante las manipulaciones de ese dispositivo (célula de medida).

Acto seguido hay que pesar la célula de medida y colocar dicha célula en la caja con temperatura y presión de vapor constantes. Hay que pesar periódicamente, aproximadamente cada 24 horas, la célula de medida hasta que se alcance una situación estacionaria.

- **Cálculos**

Para calcular la cantidad de vapor de agua que pasa a través de la probeta por segundo conociendo la superficie de la muestra ( $Kg/m^2 \cdot s$ ), se debe calcular la pendiente de la recta de la gráfica de variaciones de peso diarias frente al tiempo. Se obtiene una curva como la siguiente:



**Figura 3.18:** Gráfica de secado  $M$  (g) frente a  $t$  (días)

Si tres puntos de dicha representación se encuentran en línea recta, las condiciones pueden considerarse estacionarias y la cantidad de vapor de agua que pasa a través de la probeta constante.

Acto seguido, se calcula el coeficiente de permeabilidad al vapor de agua o coeficiente de conductividad del vapor de agua  $\delta$ . Para calcular este coeficiente, se debe conocer la presión de vapor en la parte interna y externa del vaso,  $P_1$  y  $P_2$  respectivamente. Estas presiones están afectadas fuertemente por la temperatura ambiente. La fórmula utilizada es:

$$q_v = \frac{\delta}{h}(P_1 - P_2)$$

donde:

$q_v$  = densidad de flujo de vapor de agua ( $Kg/m^2 \cdot s$ ).

$\delta$  = coeficiente de permeabilidad al vapor de agua del material ( $Kg/m^2 \cdot s$ ).

$h$  = altura o espesor de la probeta (m).

$P_1$  = presión parcial de vapor de agua de la atmósfera situada encima de la solución saturada ( $N/m^2$ ).

$P_2$  = presión parcial de vapor de agua de la atmósfera existente en el armario ( $N/m^2$ )

### **3.2.6. Ensayo de corrosión : Test de Oddy**

Muchos materiales usados para almacenamiento y/o exhibición de obras de arte se degradan fácilmente y compuestos gaseosos (como por ejemplo, el ácido sulfhídrico) aparecen en esta degradación del material. En una zona cerrada como es el caso de vitrinas, la concentración de estos compuestos gaseosos aumenta hasta alcanzar niveles apreciables y aceleran el deterioro de muchos objetos, sobre todo de metales. Es conocido el deterioro que ciertas maderas experimentan en un museo, pero no es hasta los años 70, cuando se investigaron que otros tipos de materiales eran también susceptibles de sufrir algún tipo de corrosión. Para detectar la conveniencia de materiales para su uso en construcción de vitrinas destinadas a contener artefactos culturales y en almacenamiento, muchos investigadores y restauradores utilizan una sencilla prueba de corrosión acelerada, desarrollado en el Museo Británico, el cuál se conoce como el test de Oddy. El originario test de Oddy fue propuesto por Oddy en 1973. Sin embargo, científicos y restauradores del Museo Británico han realizado en los últimos años distintas variaciones del test original.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

Después de realizar los ensayos químicos y de analizar alrededor de 50 materiales, éstos se clasificaron de acuerdo al tiempo de utilización en contacto directo con los textiles.

Esta clasificación se hizo tomando como base la codificación usada para evaluar el test de Oddy, considerando además los resultados del conjunto de los análisis realizados.

Se definieron los términos:

- P: permanente. Estos materiales pueden estar en uso permanente con los textiles, debido a que son estables en condiciones apropiadas de conservación, es decir, permanecen sin alteraciones durante un transcurso muy largo de tiempo.
- T: temporal. Son aquellos materiales que corren el riesgo de acelerar su proceso de degradación y convertirse en materiales inestables si las condiciones ambientales no son controladas adecuadamente. Se recomienda preferentemente cambiarlos cada seis meses.
- I: inapropiado. Son materiales cuyo proceso de degradación comienza irreversiblemente al momento de su fabricación, acelerándose aún más su inestabilidad si se encuentran en condiciones adversas de conservación, por lo tanto no deben ser usados directamente con los textiles.

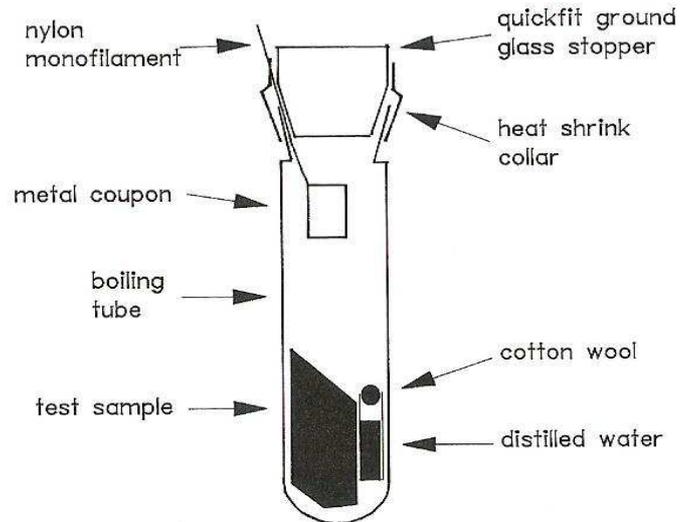
Estas clasificaciones son dadas cualitativamente más bien que cuantitativamente; sin embargo, han dado usos de a la plantilla de museos y guías satisfactorias durante muchos años para estimar la disponibilidad de los materiales.

### • Procedimiento y fundamento del Test de Oddy

El test de Oddy se basa en que el material que queremos estudiar para ver si se puede utilizar en el almacenamiento y/o exhibición de obras de arte es introducido en un vaso de reacción con un metal representativo del material que va a estar en contacto en las vitrinas de los museos. En muchos casos, se usa cobre, plomo o plata. Sin embargo, se utilizan otros materiales si es necesario y algunos test se han realizado con aluminio, magnesio o cinc. Para la separación física de los componentes, el test de Oddy usa un tubo en ebullición de 50 ml sujetando un metal, una muestra del material probado y

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

agua destilada. Esta pequeña cantidad de agua se añade para acelerar el proceso de corrosión. Además, la temperatura se establece aproximadamente en 60°C El metal está suspendido en el tubo por un hilo de nylon, el agua destilada está contenida en un tubo abierto de 0-5 ml. El tubo ardiendo es cerrado con un tapón de cristal y sellado con un collar de plástico caliente que reduce el tamaño. En la siguiente figura se representa un esquema del procedimiento estándar del test de Oddy:



**Figura 3.19: Esquema procedimiento estándar del Test de Oddy**

El test de Oddy se basa en la experimentación para estimar el grado de corrosión por cambios de color en los metales después de 28 días expuestos a condiciones de 60°C y 100% de humedad relativa. La evaluación de los resultados del test está basado en comparar los metales con estándares conocidos y aceptados que son agrupados en las tres agrupaciones anteriormente mencionadas: permanente (no visible a la corrosión, disponible para uso permanente), temporal (disponible para usos temporales inferiores a seis meses) e inapropiado (corrosión claramente visible y no disponible para vitrinas o almacenamiento)

### **3.3. Ensayos de alteración acelerada**

#### **3.3.1. Introducción**

El hecho de que los procesos de alteración sean muy lentos y la necesidad de disponer de datos suficientes para lograr los objetivos propuestos, son las razones del gran desarrollo alcanzado por los llamados ensayos de alteración. La necesidad de realizar estos tipos de ensayos surge con el fin de acortar la escala del tiempo.

Los ensayos acelerados se basan en una acción violenta y concentrada en el tiempo de los principales factores de alteración. Esto significa que se está simplificando el problema e incluso modificándolo, pues pueden aparecer mecanismos de alteración diferentes de los encontrados en la intemperie. Se elige aquel ensayo que mejor reproduzca las condiciones reales de exposición y los mecanismos de alteración que tengan lugar en el caso que se estudie. El conocimiento incompleto de la intensidad e importancia relativa de los parámetros causantes de la alteración, provoca que rara vez se encuentre una correlación válida entre los resultados de laboratorio y los correspondientes a la exposición del exterior. Así pues, hay que evaluar cada experiencia estableciendo hasta donde es válida la información que suministra, ya que las conclusiones obtenidas para un determinado sistema no tienen por qué ser aplicables a otro.

Uno de los inconvenientes que se les atribuyen a los ensayos que se indican a continuación es que son demasiado simplificados y sólo consideran el efecto de un único factor de alteración, sin tener en cuenta que pueden existir efectos sinérgicos entre las distintas variables. Por ello no existen garantías de que actúen los mismos mecanismos de alteración y de que se puedan comparar sus resultados con los obtenidos en la exposición real. Para solventar este problema, se recurre a la realización de combinaciones de ensayos que, normalmente, consisten en ciclos en los que se van alternando los distintos factores de alteración.

### **3.3.2. Clasificación de ensayos acelerados**

Existen cinco tipos básicos de ensayos acelerados:

- Heladicidad
- Cristalización de sales
- Ciclos termohigrométricos
- Ensayos de radiación UV
- Ataque químico con soluciones o atmósferas contaminadas

En el presente trabajo nos hemos centrado en la exposición a radiación ultravioleta y ciclos termohigrométricos. El ensayo realizado ha estado formado por los siguientes ciclos:

- 24 horas con 20° C Y 30% HR
- 24 horas con 45° C Y 80% HR

Las muestras han permanecido en la cámara climática del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico durante aproximadamente de 500 horas.



**Figura 3.20: Fotografía cámara climática**

Además, en este bloque se incluyen datos relativos a otras investigaciones en atmósferas controladas, heladicidad y cristalización de sales.

### **3.3.2.1. Ensayos de heladicidad**

Los objetivos del ensayo de heladicidad son reproducir el clima al que está sometido el material, o crear condiciones más severas, para obtener resultados en un menor intervalo de tiempo y, de esta forma, estudiar los daños originados por el hielo.

Este tipo de ensayos consiste, en líneas generales, en una serie de ciclos que incluyen una fase de hielo y otra de deshielo. En la fase de deshielo, la muestra se satura de agua y se somete durante unas horas a temperaturas del orden de  $-15$  a  $-25^{\circ}\text{C}$ , mientras que en la fase del deshielo, la temperatura oscila entre  $1^{\circ}\text{C}$  y temperatura ambiente y se realiza en tanques de agua. También se puede realizar de forma automática en una cámara frigorífica, donde además se puede establecer también la velocidad de cambio de una fase a otra.

Con esta experiencia se pretende evaluar el daño que el hielo puede ocasionar en los materiales.

Los resultados que se obtienen de este ensayo acelerado son: pérdida de peso y la observación, a simple vista o con microscopio, de la aparición de fisuras o grietas. También se puede determinar las propiedades físicas, hídricas y mecánicas y determinar las variaciones sufridas.

### **3.3.2.2. Cristalización de sales**

La cristalización de sales es una de las causas de deterioro más frecuente en los materiales de construcción. El objetivo de este ensayo es simular las tensiones que se producen en el interior de los poros del material cuando cristalizan o se hidratan sales; ambos hechos implican un aumento de volumen considerable, de forma que puede llegarse a la ruptura del material.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

El fundamento de este ensayo consiste en inducir sucesivamente la solubilización y cristalización de una sal determinada en el interior de las muestras. Esto se logra sometiendo las muestras a una fase de impregnación de la sal y a otra posterior de secado, repitiéndose este ciclo un determinado número de veces.

La sal más utilizada es el sulfato sódico, aunque también se usa el cloruro sódico, sulfato cálcico, sulfato magnésico, sulfato amónico, etc. Se suelen escoger los sulfatos porque pueden cristalizar con distinto número de moléculas de agua, por lo cuál el aumento de volumen de la muestra es mayor que en el caso del cloruro sódico.

Hay que tener en cuenta, que la concentración de las soluciones (del 10% al 14%) no afecta al ensayo, pero sí la temperatura de la solución. Si ésta es muy baja, se produce la cristalización del sulfato sódico en forma hidratada y el consiguiente aumento de volumen acelera la desintegración de las probetas. La impregnación con la solución salina puede efectuarse por inmersión, capilaridad o niebla salina.

La fase de secado se realiza a 65° C ó 105° C. Con 65° C existe el problema de que aumenta el tiempo necesario para lograr un secado completo y es difícil conseguir que la duración del ciclo sea igual o superior a un día; por otra parte, cuando se estudian muestras con tratamientos orgánicos, la adopción de temperaturas elevadas puede degradarlos. Otra opción es utilizar vacío. Hay que conseguir la total eliminación de agua de la muestra para que no afecte a los resultados relativos. Generalmente, la fase de secado incluye enfriamiento en desecador antes de realizar el siguiente ciclo.

Los resultados que en este caso se obtienen son: pérdida de peso y variación de porosidad. Además, puede medirse las propiedades hídricas y mecánicas y determinar las variaciones sufridas.

### **3.3.2.3. Ataque químico mediante soluciones y ensayos en atmósferas simuladas**

Es bien conocida la importancia de la contaminación atmosférica en la alteración de los materiales utilizados en la exhibición y obras de artes, con efectos que vienen a sumarse

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

a los de los agentes meteorológicos, multiplicando enormemente la velocidad de deterioro. Los contaminantes más peligrosos desde este punto de vista son gases ácidos capaces de reaccionar con los componentes de los materiales utilizados.

Con este ensayo se intentan reproducir los agentes contaminantes más comunes que afectan a los monumentos. Hay dos tipos:

- Ataque con soluciones. Se suelen utilizar soluciones con ácido sulfúrico en distintas concentraciones, en las que se sumergen las probetas. El contacto entre la solución ácida y las muestras puede conseguirse por inmersión o capilaridad, produciéndose un ataque muy activo. La concentración de ácido sulfúrico dependerá del grado de severidad del ensayo, pero sin considerar este grado de severidad, está claro que los mecanismos de reacción en fase líquida serán diferentes a los que tienen lugar en fase gaseosa.
- Experiencias en atmósferas contaminadas. Estas experiencias están más cerca de la realidad que las anteriores. La mayoría de estos ensayos utilizan SO<sub>2</sub> como contaminante, aunque en pocos casos se introducen otros contaminantes: ácido fluorhídrico, óxidos de nitrógeno o hidrocarburos, amoníaco, ácido nítrico. Las concentraciones de anhídrido sulfuroso utilizadas oscilan entre pocas partes por millón hasta 10.000, en función del grado de aceleración deseado. Este ensayo se centra en el anhídrido sulfuroso porque, bien en la atmósfera, bien sobre el material, puede transformarse en ácidos sulfuroso o sulfúrico, que reaccionan y dañan al material. Sin embargo, más recientemente se han llevado a cabo algunas experiencias en las que se estudia el efecto de otros contaminantes (como los óxidos y ácidos del nitrógeno y otros). El efecto de estos compuestos sobre los materiales poliméricos es el que se intenta reproducir por medio de este tipo de ensayos. La humedad también es un factor importante en estos ensayos. La mayoría de estos ensayos se desarrollan a humedades relativas altas y simulando lluvia con pulverización de agua.

En los últimos años se han desarrollado numerosas instalaciones de simulación ambiental que permiten la generación de atmósferas contaminadas, controlando además todas las variables ambientales – temperatura, humedad relativa, concentración de los

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

gases contaminantes – y permitiendo también el empleo de radiación UV y la simulación de lluvia o niebla ( con agua o soluciones de distinto tipo). En este tipo de cámaras es posible simular la acción de todos los factores de alteración, pudiendo desarrollarse todos los tipos de ensayos anteriormente mencionados, tanto de forma separada como combinados. Los ensayos que se desarrollan en estas instalaciones son los que mejor pueden reproducir las condiciones reales de exposición.

En nuestro caso, para estudiar los materiales empleados en almacenamiento y exhibición de obras de arte, como hemos mencionado anteriormente se han utilizados dos tipos de ensayos acelerados: ciclos termohigrométricos y ensayos de radiación UV.

### **3.3.2.4. Ensayos de radiación UV**

La estructura orgánica de los polímeros se ve afectada en alguna medida por la exposición a la luz del sol y la radiación ultravioleta. El problema principal es que hay muchos parámetros que afectan al nivel de exposición y hay varias formas de proporcionar resistencia a estos efectos.

La radiación ultravioleta (UV) es una forma de energía radiante que proviene del sol. Las diversas formas de radiación se clasifican según la longitud de onda medida en nanómetros (nm). Cuanto más corta sea la longitud de onda, mayor energía tendrá la radiación.

La radiación ultravioleta, cuyas longitudes de onda van aproximadamente desde los 40 nm hasta los 15 nm, es emitida por el sol en las formas UV-A, UV-B y UV-C pero debido a la absorción por parte de la atmósfera terrestre, el 99% de los rayos ultravioletas que llegan a la superficie de la Tierra son del tipo UV-A, siendo ésta la radiación menos dañina. Estos rangos están relacionados con el daño que producen en el ser humano, según se describe en la tabla siguiente:

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

DESCRIPCIÓN	INTERVALO DE LONGITUD DE ONDA (nm)	EFFECTO COMÚN
UVA	320 - 400	BRONCEADO DE LA PIEL
UVB	280 - 320	QUEMADURA DE LA PIEL
UVC	100 - 280	GERMICIDA

La radiación UV-C es la más nociva debido a su gran energía. Afortunadamente, no llega a la tierra porque es absorbida por el oxígeno y el ozono de la estratosfera, por lo tanto no produce daño.

La radiación UV-B puede ser muy nociva. La capa de ozono absorbe la mayor parte de los rayos UV-B provenientes del sol. Sin embargo, el actual deterioro de la capa aumenta la amenaza de este tipo de radiación, produciendo daño en la piel. La exposición prolongada a la radiación UV-B en los seres humanos puede provocar cáncer a la piel y acelerar su envejecimiento; también puede provocar lesiones oculares y debilitar el sistema inmunológico humano. También, la exposición excesiva de estos rayos inhibe los procesos de crecimiento de casi todas las plantas y el agotamiento del ozono podría causar la pérdida de especies vegetales. En los animales domésticos, la radiación UV-B puede producir cáncer.

Además de causar daños al ser humano, ésta tiene ventajas, puesto que se utilizan para generar espacios estériles.

Aunque la capa de ozono es la defensa principal y permanente contra la penetración de los rayos UV, existen otros factores que pueden causar efectos, tales como:

- Latitud. La radiación es más intensa en la línea ecuatorial, dado que el ángulo de incidencia de los rayos del sol en la superficie de la Tierra es allí mucho más directo.
- Estación. En el invierno la radiación solar recorre un trayecto más largo a través de la atmósfera para llegar a la superficie de la Tierra, por lo que tiene menor intensidad.
- Hora del día. La mayor cantidad de radiación UV llega a la Tierra alrededor del mediodía, cuando el sol se encuentra en su punto más elevado.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

- Altitud. El aire es más limpio en la cima de una montaña, por lo que ese lugar recibe más radiación UV que los lugares situados a menor altitud.
- Nubosidad. Una cubierta gruesa de nubes bloquea más rayos UV que una nubosidad ligera.
- Lluvia. Las lluvias reducen la cantidad de radiación UV que se recibe.
- Contaminación atmosférica. El smog urbano puede reducir la cantidad de rayos UV que llegan a la Tierra.
- Cubierta de la superficie terrestre. La nieve refleja hasta el 85 por ciento de la radiación UV que recibe mientras el agua refleja sólo el 5 por ciento.

### Efectos principales en los polímeros expuestos a UV

Todos los tipos de radiación UV pueden tener un efecto fotoquímico dentro de la estructura de los polímeros, el cuál puede ser beneficioso o puede ocasionar algún tipo de degradación en el material.

- **Degradación**

Los principales efectos visibles son un aspecto calcáreo y un cambio de color en la superficie del material, así como el hecho de que la superficie del componente se vuelve quebradiza. Estos efectos ocurren principalmente en la capa superficial del material y es poco probable que se extiendan a profundidades mayores a los 0,5 mm en la estructura. Sin embargo, las concentraciones de tensión ocasionadas por la naturaleza altamente quebradiza de algunos plásticos genéricos pueden provocar una falla completa del componente.

- **Beneficios**

Muchos de nosotros nos beneficiamos con los recubrimientos poliméricos protectores de la radiación UV, como los acrilatos de poliuretano o los componentes exteriores de los automóviles.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

Una pequeña cantidad de impurezas puede ser suficiente para que haya degradación; por ejemplo, la presencia de cantidades del orden de trazas por mil millones de sodio en el policarbonato iniciarán la inestabilidad del color.

Hay varias formas de evitar la degradación UV en los plásticos: utilizando estabilizadores, absorbentes y bloqueadores. Para muchas aplicaciones al aire libre, el simple agregado de negro de humo en un nivel de aproximadamente el 2% proporcionará la protección de la estructura. Otros pigmentos como el dióxido de titanio también pueden resultar efectivos. Los compuestos orgánicos como las benzofenonas y los benzotriazoles son absorbentes típicos que absorben la radiación UV de manera selectiva y la reemiten con una longitud de onda menos dañina, principalmente como calor. El tipo de los benzotriazoles es bueno, ya que tiene poco color y se puede utilizar en dosis bajas en proporciones por debajo del 0,5%.

El otro mecanismo de protección principal es añadir un estabilizador, el más común es el HALS (fotoestabilizadores a base de derivados de aminas), que absorben los grupos excitados y evitan la reacción química de los radicales.

En la práctica, los diferentes tipos de aditivos utilizados se encuentran en combinaciones o son compuestos incluidos en el polímero original para producir un grado especial de protección UV. El agregado de antioxidantes a algunos plásticos para evitar la fotooxidación puede resultar atractivo, pero se debe tener cuidado de que el antioxidante elegido no actúe como absorbedor de radiación UV, lo que en realidad aumentaría el proceso de degradación.

En definitiva, si se va a exponer un producto a la luz directa del sol, el diseñador o el ingeniero debe especificar estándares adecuados de prueba y asegurarse de que el plástico tenga la formulación adecuada para mantener las propiedades deseadas a largo plazo. La inclusión de aditivos en el polímero fundido puede proporcionar protección o, cuando los volúmenes son grandes, es posible incorporar los aditivos como componente de la resina.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

Los ensayos de radiación están orientados a determinar el efecto de la radiación UV sobre los materiales, especialmente los tratamientos de tipo orgánico. En estas experiencias la radiación utilizada es la ultravioleta, con energía suficiente para alterar sólo determinados enlaces presentes en los compuestos orgánicos; los compuestos inorgánicos componentes de las rocas no se ven afectados por esta radiación. Se han propuesto diversas fuentes de radiación (arco de carbón, arco de xenón, vapor de mercurio, tubos fluorescentes, etc.)

En numerosos casos el ensayo consiste sólo en someter las muestras a radiación UV durante períodos prolongados de tiempo, oscilando desde pocos días hasta un mes. En algunas ocasiones se combina el efecto de la radiación con los ciclos termohigrométricos.

La evaluación de los resultados se realiza determinando las variaciones en las propiedades de las muestras, ya que no aparecen alteraciones macroscópicas.

### **3.3.2.5. Ciclos termohigrométricos**

Las experiencias termohigrométricas pretenden estudiar los efectos que las variaciones de temperatura y humedad relativa tienen en los materiales.

Las condiciones de humedad se pueden lograr de tres formas:

- Por exposición a una atmósfera con humedad relativa elevada ( cerca de la saturación), lo cuál se consigue normalmente utilizando una cámara climática.
- Por inmersión en agua normalmente a temperatura ambiente.
- Con niebla, manteniendo la muestra a una temperatura inferior a la del resto del ambiente, para conseguir condensaciones.

## Metodología para ensayos de materiales empleados en obras de arte

Normalmente se establecen ciclos con condiciones variables que tengan la duración suficiente para que la muestra llegue al equilibrio.

Generalmente, no se producen alteraciones macroscópicas, por lo que para evaluar los resultados debe recurrirse a determinar las propiedades físicas, hídricas y mecánicas y ver las variaciones sufridas.

Tanto en los ciclos termohigrométricos como en los ensayos de radiación, las experiencias son muy poco severas; y, por tanto, de una gran duración, lo que los hace aplicables a la evaluación de tratamientos. En el caso concreto de las experiencias de radiación, a los tratamientos orgánicos.