



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**

Modelo de Superficies de Respuesta para la Limpieza de Pintura al Óleo

Influencia del barniz, del envejecimiento,
de la naturaleza de los pigmentos
y de la composición del limpiador

TESIS DOCTORAL

Nuria Pérez Villares

DIRECTORES DE TESIS

Rafael Bailón Moreno

Departamento de Ingeniería Química, UGR

Julio Romero Noguera

Departamento de Pintura, US

Fernando Bolívar Galiano

Departamento de Pintura, UGR

Facultad de Bellas Artes. Departamento de Pintura. Granada, Junio de 2017

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales

Autora: Nuria Pérez Villares

ISBN: 978-84-9163-372-3

URI: <http://hdl.handle.net/10481/47712>

Esta tesis doctoral ha sido realizada dentro del departamento de Pintura de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad de Granada.

La principal publicación relacionada hasta el momento con la tesis doctoral ha sido: *New simple procedure to produce white lead for special use in the plastic arts and in restoration* en la revista Journal of Cultural Heritage, 2017.

DIRECTORES:

Rafael Bailón Moreno

Departamento de Ingeniería Química, UGR

Julio Romero Noguera

Departamento de Pintura, US

Fernando Bolívar Galiano

Departamento de Pintura, UGR

A mis padres

En medio de la dificultad, yace la oportunidad.

Albert Einstein

Ninguna investigación humana puede ser llamada ciencia real si no puede demostrarse matemáticamente.

Leonardo da Vinci

Esperando, el nudo se deshace y la fruta madura.

Federico García Lorca

Resumen

Esta tesis doctoral se inscribe en el marco de la restauración de obras de arte y más concretamente en la limpieza de barnices en pintura al óleo sobre lienzo.

La limpieza de barnices es una de las intervenciones más delicadas a las que se enfrenta el restaurador de obras de arte y, por ello, es uno de los tratamientos que requieren más estudio. Se trata de una operación delicada, arriesgada y sobre todo irreversible, teniendo en cuenta que todo el material original que pueda eliminarse de las distintas capas de policromía, no puede ser restituido posteriormente. Por otra parte hay que tener en cuenta que en muchos casos la elevada toxicidad de los productos usados tradicionalmente para limpiar pueden poner en riesgo la salud del restaurador.

Analizando las investigaciones realizadas en los últimos años en el campo de la limpieza de pintura al óleo, se observa un gran desarrollo tecnológico con la aparición de nuevas y mejores técnicas analíticas para identificar los componentes de las distintas capas de policromía y comprobar la acción de los productos utilizados para la limpieza de barnices y de suciedad. Estos estudios han permitido perfeccionar técnicas y métodos analíticos para evaluar la eficacia de la limpieza, pero se echa en falta combinar estas técnicas en un espacio común que las integre bajo un modelo matemático único.

El objetivo de esta tesis doctoral consiste en representar el fenómeno complejo de la limpieza bajo un modelo de superficies de respuesta que permita ser simulado *in silico* para poner de manifiesto las relaciones sinérgicas y antagónicas de los principales factores que intervienen en ella: tipo de barniz, grado de envejecimiento, tipo de pigmento del óleo y la composición del limpiador. Para lograrlo se unificarán distintas respuestas (metodologías) que evalúan la eficacia de la limpieza. A su vez la simulación permitirá desarrollar productos limpiadores óptimos para tratamientos de limpieza específicos.

La propuesta metodológica de la tesis ha consistido en realizar primero ensayos experimentales en el laboratorio y, con la información recogida de ellos, se ha desarrollado el modelo de superficies de respuesta. En segundo lugar con el modelo se han realizado simulaciones con ordenador (*in silico*).

Para la parte experimental en el laboratorio se ha trabajado sobre muestras patrón que han simulado pintura al óleo sobre lienzo. Dicha pintura ha sido elaborada con pigmentos blanco de zinc y de plomo, amarillo cadmio, rojo cadmio y azul cobalto aglutinados con aceite de linaza. Unas muestras se recubrieron con un barniz terpénico a base de resina de almáciga y otras con un barniz sintético a base de resina acrílica. Para simular el deterioro de pintura antigua con el paso del tiempo, una parte de las muestras fue envejecida con radiación ultravioleta, mientras que otra parte se mantuvo sin envejecer para simular pintura contemporánea.

Los limpiadores están compuestos por cantidades variables de dos disolvente principales, agua y limoneno; dos tensioactivos, un alcohol graso etoxilado (Findet® 1214/N23) y un alquilpoliglucósido (Glucopón® 600); y un codisolvente (alcohol feniletílico). Se han aplicado sobre las muestras patrón según un diseño estadístico de experimentos generado por el software MODDE® 6.0 de la firma Umetrics.

Para la evaluación de la limpieza se han empleado 6 respuestas: juicio del experto usando luz visible, juicio del experto usando luz ultravioleta, limpieza O/V mediante cromatografía de gases unida a espectrometría de masas, así como la afectación del color, de la luminosidad y del brillo.

Con la simulación *in silico*, una vez establecido el modelo matemático de superficies de respuesta, se han podido simular multitud de escenarios de limpieza y analizarlos. Las simulaciones han sido de tres tipos: uno general de todos los escenarios posibles, otro fijando mezclas de referencia, y por último otro de optimización.

La simulación general ha permitido trazar diagramas triangulares con los valores de cada respuesta para todas las combinaciones posibles de escenarios. Se aprecia una elevada complejidad en el fenómeno de la limpieza donde todos los factores que intervienen se entrecruzan en efectos sinérgicos y antagónicos. La simulación con las mezclas de referencia han puesto de manifiesto la influencia que tienen sobre la limpieza el tipo de barniz, el grado de envejecimiento y el tipo de pigmento de la pintura. La optimización ha conducido mediante análisis MDS al desarrollo de un conjunto de 12 limpiadores específicos para distintas aplicaciones.

Tras los resultados obtenidos y el análisis que de ellos se ha realizado se han alcanzado las siguientes conclusiones:

- 1) Se han modelado los procesos de limpieza de pintura al óleo mediante un modelo de superficies de respuesta.
- 2) Gracias al modelo se ha podido simular *in silico* multitud de escenarios de limpieza y determinar cuáles son los principales factores que influyen en la limpieza evaluada a través de las respuestas: limpieza O/V, juicio del experto usando luz visible, juicio del experto usando luz ultravioleta, afectación del color, dELab, afectación porcentual de la luminosidad, ΔL , y afectación porcentual del brillo, ΔG .
- 3) Los principales factores en la limpieza han sido las concentraciones de agua y limoneno, como disolventes principales y que regulan el grado de hidrofilia y de lipofilia de los limpiadores, seguidos del tipo de barniz, el envejecimiento y los tipos de pigmentos. El resto de los componentes de los limpiadores son menos relevantes y en orden decreciente de relevancia son Findet® 1214/N23, alcohol feniletílico y Glucopon® 600
- 4) Se han revelado como muy importantes en la limpieza los efectos cruzados sinérgicos y antagónicos entre los componentes de los limpiadores, los pigmentos, el barniz y el grado de envejecimiento.
- 5) Es posible mediante simulación *in silico* formular composiciones específicas para distintos escenarios y aplicaciones de limpieza. Se ha desarrollado incluso un catálogo de 12 limpiadores óptimos, caracterizados por su baja toxicidad, para aplicaciones específicas.
- 6) Se propone para futuras investigaciones desarrollar modelos vectoriales en 3 dimensiones que recojan por un lado los aspectos materiales y fisicoquímicos de la limpieza, por otro lado lo relacionado con el experto restaurador, y finalmente la dimensión visual evaluable con metodologías ópticas.

Prefacio

En el año 1998, gracias a mis padres, pude realizar un curso en Florencia de especialización en restauración de obras de arte.

Por aquel entonces me encontraba restaurando un cristo de Domingo Sánchez Mesa con un contrato de investigación de la Fundación Empresa-Universidad de Granada bajo la dirección del profesor D. Luís Rodrigo Rodríguez Simón. Completaba créditos con la asignatura de restauración de pintura sobre lienzo con la profesora D^a Amparo Escolano Mesa para licenciarme en restauración escultórica en la facultad de Bellas Artes *Alonso Cano* de Granada.

La inquietud de trabajar en restauración y continuar estudiando me acompañaría desde entonces.

Después de consultar a compañeros de profesión que habían pasado por la experiencia de estudiar restauración en el extranjero, decidí matricularme en la *Università Internazionale dell'Arte* (UIA) de Florencia, para completar mi formación en Italia durante el año académico 1998-99. Así fue como, tras un examen de acceso, me incorporé al último de uno de sus cursos de especialización, el curso de Conservación y Teoría de Restauración de Obras de Arte en los sectores de Tela, Tabla y Papel coordinado y dirigido por los profesores D^a Ornella Casaza y D. Umberto Baldini y por el Dr. D. Mario Leone.

Me fascinó la atmósfera científica y técnica que se respiraba en torno a la conservación y restauración del patrimonio artístico en aquella *Villa Il Ventaglio*, sede de la UIA, transitada por conocidos profesores y estudiantes venidos de todo el planeta.

Entre las asignaturas de aquel inolvidable curso llamaron especialmente mi atención las centradas en la limpieza de obras de arte. Entre ellas, *Diagnosi e Studio dell'Intervento e Interventi di Pulitura: Conoscenza e Applicazione dei Solventi nella Pulitura dei Dipinti*, ambas desarrolladas por la profesora D^a Paola Bracco; *Caratterizzazione dei Materiali* que enseñaba el profesor D. Mauro Matteini; y la más fascinante para mí desde entonces, *Nuovi Sistemi di Pulitura dei Dipinti*, impartida por el profesor D. Paolo Cremonesi responsable de despertar en mí el interés por la investigación en nuevos sistemas de limpieza de barnices. Los inconvenientes derivados de la toxicidad de los disolventes orgánicos empezaban a pesarme como restauradora y la propuesta en sus clases de productos alternativos a éstos me sedujo desde el principio.

Las prácticas del curso que iniciaban el uso de esos nuevos sistemas de limpieza fueron tan reveladoras y estimulantes que me marcarían para siempre. No me olvido del resto de profesores, especialmente de D. Luciano Sostegni, quien me ayudó a conseguir unas prácticas en el taller de restauración *Ardiglione* de Florencia, dirigido por D^a. Nicoletta Marcolongo y D^a Angela Tascioni, a quienes agradeceré siempre su acogida y la oportunidad de experimentar con ellas lo aprendido en el curso.

Una vez regresé a España la incorporación al mundo laboral en Granada no resultó tan inmediata como esperaba, de modo que, animada por mis padres, decidí hacer el doctorado para seguir formándome. Me planteé la posibilidad de realizar una tesis experimental partiendo de las enseñanzas recibidas en Florencia por el profesor Cremonesi pero para ello necesitaba a un director de tesis relacionado con la restauración de obras de arte y con el, para mi siempre fascinante, mundo científico. Desafortunadamente ese año desaparecieron las especialidades de la facultad de Bellas Artes de Granada y se perdieron profesores de gran excelencia.

Buscando una dirección apropiada para el desarrollo del tema que me proponía, hablé con la profesora D^a Eloísa Manzano, mi antigua profesora de Métodos de Análisis I, con quien descubrí el enfoque científico que rodea a la restauración, pero ella ya no dirigiría más tesis en Bellas Artes. Compartió, sin embargo, mi intención de acudir a su homóloga en la Universidad Complutense de Madrid (UCM), D^a Margarita San Andrés Moya, quien me animó a presentar un proyecto para acceder a los estudios de tercer ciclo en los años 1999-00.

Aprobado el proyecto, fui admitida en la Universidad de Bellas Artes de Madrid cursando el periodo de docencia, mientras trabajaba en la restauración del Salón del Paraninfo de la Universidad Central de Madrid. Superados los cursos, comencé el periodo de investigación dentro del programa de *Materiales pictóricos y materiales utilizados en los tratamientos de conservación y restauración* donde desarrollé mi trabajo sobre *Tratamientos de limpieza, clasificación y estudio de su posible interacción con las capas de policromía*, dirigida por D^a Margarita San Andrés.

La culminación del trabajo de investigación se vio interrumpida en el año 2000-01 por la concesión de un trabajo como restauradora interna (*internship grant*) en el *Stichting Restauratie Atelier Limburg* (SRAL) de Maastricht, centro destacado por sus talleres de conservación y de restauración, así como por la investigación, donde pude disfrutar de magníficos talleres y laboratorios además de grandes profesores que no hicieron más que acrecentar mi interés por la investigación en la limpieza de barnices en busca de un mayor control de actuación y un menor riesgo para la salud del restaurador.

Una vez terminada mi estancia holandesa, acabé el periodo de investigación y adquirí el Diploma de Estudios Avanzados (DEA) en el 2001. Diferentes circunstancias me hicieron regresar a Granada algo frustrada por no poder contar con becas para financiar la tesis porque había transcurrido demasiado tiempo desde la obtención de mi licenciatura. A pesar de ello, seguí pensando en la tesis y, tras unos años adquiriendo experiencia profesional, volví a retomarla buscando esta vez un director en Bellas Artes y otro en la Facultad de Ciencias de Granada. Intenté orientar la investigación a la restauración de papel primero, y a pintura mural después, pero pasados unos meses concluimos que el tema que yo planteaba quedaba demasiado limitado en aquellos sectores.

En 2004 viajé al Instituto de Patrimonio Histórico Español (IPHE), al Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH) y a la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) con mi DEA bajo el brazo, en busca de un profesor interesado en dirigirme una tesis enfocada a la limpieza de barnices, pero no pudo ser. Agradezco a D^a María Victoria Vivancos Ramón, no sólo que me recibiera, sino que leyera mi trabajo de investigación porque, aunque no se materializó en nada concreto, me dio aliento para creer en el propósito de mi tesis. Algo desanimada y absorbida por el trabajo la dejé aparcada de nuevo un tiempo.

Años más tarde, volví a retomarla, pero como seguía encontrando problemas para desarrollar una tesis científica en Bellas Artes, me planteé desarrollar otro asunto, más teórico para culminar el tercer ciclo. Intenté llevar a cabo una tesis sobre la situación del restaurador en España, pero los vacíos legales y las dificultades que encontraba para interpretar los documentos me llevaron de nuevo al campo científico de la limpieza de barnices y el desarrollo de productos de baja toxicidad, preocupada cada vez más por los efectos perjudiciales que muchos de los disolventes empleados en la limpieza de obras de arte causan sobre el restaurador.

Fue a la vuelta de un congreso de Restauración en Castellón, cuando el Dr. D. Fernando Bolívar Galiano, uno de mis profesores de Restauración durante la carrera, ya catedrático de la Universidad de Granada, se ofreció a dirigirme una tesis sobre limpieza de obras de arte, en un momento en el que compartía un proyecto sobre barnices con la Universidad Politécnica de Valencia y reorienté de nuevo la investigación al trabajo recogido en el DEA. El asesoramiento de

D. Fernando y su contribución al estudio interdepartamental ha sido crucial para el desarrollo de esta tesis. Por ello y por poner a mi disposición los recursos materiales necesarios para su realización, le estaré eternamente agradecida.

En el despacho de Fernando conocí al Dr. Julio Romero Noguera, también profesor de Restauración de la facultad de Bellas Artes Granada por aquel entonces, a quien pedí que se sumara a la dirección de mi tesis. Agradezco que aceptase el ofrecimiento y su colaboración en la gestación de esta tesis y especialmente, su ayuda en el estudio cromatográfico de barnices.

En el año 2009 D. Fernando Bolívar me puso en contacto con la catedrática de Universidad D^a. Encarnación Jurado Alameda. A ella agradezco que nos abriera desde entonces las puertas del Departamento Ingeniería Química y sus laboratorios para materializar mi tesis con el enfoque científico que necesitaba. Gracias a ella conocí al Dr. D. Rafael Bailón Moreno, también profesor Ingeniería Química en la facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, un pilar esencial en esta tesis. Su valiosa experiencia en la industria y su acreditada investigación en tensioactivos, en evaluación de la ciencia y tecnología, en sistemas de conocimiento y en desarrollo de productos ha sido indispensable en el desarrollo y finalización de esta tesis. Me faltan palabras para agradecer su paciencia, entusiasta complicidad, esplendidez y maestría científica.

Tengo que agradecer también al Dr. D. José Miguel Ramos López, del servicio de Cromatografía y Espectrometría de Masas del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, su inestimable dedicación docente y sus aportaciones al presente estudio. Y por supuesto, a la Dra. D^a. Ana María Yebra Rodríguez, profesora de Óptica en la facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, a quien doy gracias por su continuo estímulo, predisposición y contribución al análisis colorimétrico y al análisis de brillo de esta tesis.

Sumario

Resumen.....	9
Prefacio	11
Sumario	15
Lista de figuras	19
Lista de tablas.....	33
1 Introducción.....	39
1.1 El concepto de limpieza.....	39
1.1.1 Evolución histórica de la limpieza de obras de arte.....	40
1.2 Estratos implicados en la limpieza de obras de arte: suciedad, barniz y capa pictórica.....	41
1.2.1 La suciedad	41
1.2.1.1 Clasificación.....	42
1.2.1.2 Factores de adhesión de la suciedad.....	42
1.2.2 La capa de barniz.....	43
1.2.2.1 Origen y Clasificación.....	43
1.2.2.2 Alteraciones	46
1.2.2.3 Procesos de polimerización-reticulación	48
1.2.3 La capa pictórica: pintura al óleo	49
1.3 Tratamientos de limpieza de pintura al óleo.....	54
1.3.1 Tipos de limpieza.....	54
Limpieza según la naturaleza del material.....	54
1.3.2 Métodos de limpieza	54
1.3.2.1 Métodos mecánicos.....	54
1.3.2.2 Métodos físico-químicos y químicos	55
1.3.2.3 Mixtos.....	55
1.3.3 Limpieza con disolventes	55
1.3.3.1 Propiedades de los disolventes.....	55
1.3.3.2 Parámetros y diagramas de solubilidad	58
1.3.4 Limpieza con formulaciones deterativas complejas	62
1.3.4.1 La acción deterativa.....	63
1.3.4.2 Tensioactivos.....	65
1.4 La investigación en el campo de la limpieza de barnices sobre pintura al óleo	81
1.4.1 El problema de la sobreinformación.....	81
1.4.2 Los Sistemas de Conocimiento. El Análisis de Palabras Asociadas.....	82
1.4.3 Vigilancia Estratégica Científica y Tecnológica	85
1.4.4 División en periodos y parámetros de la construcción de las redes.....	87

1.4.5	Análisis estructural.....	90
1.1.1.1	Periodo 1 (1976-1985)	90
1.1.1.3	Periodo 2 (1986-1995)	92
1.1.1.4	Periodo 3 (1996-2005)	94
1.1.1.5	Periodo 4 (2006-2015)	95
1.4.6	Análisis dinámico. Series temáticas y líneas de investigación.....	97
1.4.6.1	Enfermedades Ocupacionales (Occupational-Diseases).....	98
1.4.6.2	Disolventes (Solvents)	104
1.4.6.3	Barnices (Varnishes).....	107
1.4.6.4	Pigmentos (Pigments)	112
1.4.6.5	Óleos (Oil Painting).....	116
1.4.6.6	Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS)	118
1.4.6.7	Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	121
1.4.6.8	Tomografía de Coherencia Óptica (Optical Coherence Tomography)	123
1.4.6.9	Temas originados en el periodo 4 (2006-2015)	127
2	Objetivo	133
3	Materiales y métodos	137
3.1	Elaboración de muestras patrón.....	137
3.2	Diseño de experimentos. Software MODDE 6.0.....	140
3.3	Composiciones de limpieza	140
3.3.1	Componentes de las composiciones de limpieza	140
3.3.1.1	Agua.....	141
3.3.1.2	Limoneno.....	141
3.3.1.3	Alcohol feniletílico	142
3.3.1.4	Findet 1214/N23.....	142
3.3.1.5	Glucopon 600	142
3.3.2	Parámetros de solubilidad de los componentes.....	143
3.3.3	Formulaciones de limpieza.....	144
3.4	Ensayos de Limpieza	147
3.5	Técnicas analíticas	153
3.5.1	Examen con luz visible y ultravioleta	153
3.5.1.1	Examen con luz visible.....	153
3.5.1.2	Examen con luz ultravioleta	155
3.5.2	Cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS).....	157
3.5.2.1	Fundamentos de la cromatografía de gases.....	157

3.5.2.2	Espectrometría de masas.....	160
3.5.2.3	Evaluación de la eficacia de las composiciones limpiadoras con CG/EM.....	161
3.5.2.4	Cuantificación de la limpieza: Parámetro O/V	163
3.5.2.5	Extracción y metilación	164
3.5.2.6	Procedimiento Cromatográfico.....	164
3.5.3	Estudio colorimétrico	165
3.5.3.1	Fundamentos de Colorimetría.....	165
3.5.3.2	Medidas y cálculos colorimétricos	169
3.5.3.3	Brillo	171
4	Resultados y análisis.....	175
4.1	Ensayos de limpieza en taller/laboratorio.....	176
4.1.1	Respuestas.....	176
4.1.1.1	Respuesta estado físico.....	176
4.1.1.2	Respuesta limpieza según cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG/EM)179	
4.1.1.3	Respuestas limpieza según juicio de experto con luz visible y con luz ultravioleta 180	
4.1.1.4	Respuestas colorimétricas color, luminosidad y brillo.....	181
4.2	Modelo de superficies de respuesta.....	182
4.2.1	Ecuación del modelo. Coeficientes.....	182
4.2.2	Ejemplo de cálculo de una respuesta	187
4.2.3	Validez del modelo.....	190
4.2.3.1	Validez para la respuesta estado físico	190
4.2.3.2	Validez para la respuesta limpieza O/V según cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG/EM).....	191
4.2.3.3	Validez para las respuestas juicio del experto con luz visible y con luz ultravioleta 192	
4.2.3.4	Validez para las respuestas colorimétricas afectación del color, afectación de la luminosidad y afectación del brillo.....	192
4.2.4	Distancias al modelo de los valores experimentales	214
4.2.5	Principales factores por respuesta.....	217
4.2.5.1	Principales factores que influyen en el estado físico.....	217
4.2.5.2	Principales factores que influyen en la limpieza O/V	218
4.2.5.3	Principales factores que influyen en el juicio experto usando luz visible.....	218
4.2.5.4	Principales factores que influyen en el juicio experto usando luz ultravioleta ...	219
4.2.5.5	Principales factores que influyen en la afectación del color, dELab.....	221
4.2.5.6	Principales factores que influyen en la afectación de la luminosidad, ΔL	221

4.2.5.7	Principales factores que influyen en la afectación del brillo, ΔG	222
4.2.6	Principales factores con elevado VIP en el conjunto del modelo	222
4.2.7	Ausencia de redundancia entre respuestas del modelo	225
4.2.7.1	Relación entre estado físico y limpieza O/V	226
4.2.7.2	Relación entre limpieza O/V y afectación del color dELab	227
4.2.7.3	Relación entre afectación del color, dELab, y afectación de la luminosidad, ΔL 228	
4.2.7.4	Relación entre el juicio del experto con luz visible y el juicio del experto con luz ultravioleta.....	229
4.3	Simulación <i>in silico</i> y explotación del modelo de superficies de respuesta.....	231
4.3.1	Simulación general <i>in silico</i> y diagramas triangulares.....	232
4.3.1.1	Juicio de experto con luz visible	234
4.3.1.2	Juicio de experto con luz ultravioleta.....	235
4.3.1.3	Limpieza O/V mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG/EM)238	
4.3.1.4	Estudio colorimétrico	239
4.3.1.5	Luminosidad.....	241
4.3.1.6	Brillo	242
4.3.2	Simulación específica sobre limpiadores de referencia.....	245
4.3.2.1	Mezclas de referencia.....	245
4.3.2.2	Influencia del tipo de barniz	247
4.3.2.3	Influencia del envejecimiento	260
4.3.2.4	Influencia del tipo de pigmento	275
4.3.3	Productos de limpieza óptimos para aplicaciones específicas.....	277
4.3.3.1	Formulaciones óptimas para múltiples escenarios	279
4.4	Hacia un modelo de espacios vectoriales para la integración de las diferentes perspectivas en restauración de obras de arte. Propuesta para futuras investigaciones	303
4.4.1	Espacio de espacios: El meta-espacio de la limpieza.....	305
4.4.2	Justificación empírica de las dimensiones del espacio de la limpieza 3D	306
4.4.2.1	Categorizando las respuestas como dimensiones 3D mediante el índice de Mondrian 306	
4.4.2.2	Ajuste del modelo 3D a los valores experimentales	309
4.4.3	La propuesta para futuras investigaciones	313
5	Conclusiones	317
6	Referencias bibliográficas.....	321
7	Anexo	343

Lista de figuras

Figura 1.- Hidrocarburo isopreno (5 átomos de carbono)	44
Figura 2.- Composición química de las resinas dammar y almáciga.	45
Figura 3.- Principales procesos oxidativos en triterpenos de tipo dammarano	47
Figura 4.- Principales procesos oxidativos en triterpenos pentacíclicos	48
Figura 5.- Estructura de un ácido graso	49
Figura 6.- Triglicérido compuesto por los ácidos palmítico, oleico y linolénico	49
Figura 7.- Procesos físico-químicos que suceden a largo plazo en pintura al óleo	50
Figura 8.- Ácido azelaico.....	50
Figura 9.- Esfera de solubilización en el espacio 3D de parámetros de solubilidad de Hansen	60
Figura 10.- Triángulo de Teas: Disolventes más empleados en la limpieza de barnices	61
Figura 11.- Diagrama de Masschelein– Kleiner: Solubilidad de las sustancias filmógenas naturales. Obsérvese como hay superposición en parte entre resinas y estratos oleosos	62
Figura 12.- Modelo de Jurado, Bravo y Bailón de equilibrios de limpieza y redeposición entre una superficie sucia, el baño de lavado y una superficie auxiliar.....	64
Figura 13.- Molécula de tensioactivo	65
Figura 14.- Ángulo de contacto y mojado de la superficie.....	70
Figura 15.- Proceso de penetración de la solución detergente y solubilización de la suciedad . Suciedad adherida sobre la superficie (1), penetración del tensioactivo en solución (2), separación de la suciedad la suciedad (3) dispersión-emulsión- de la suciedad (4)	71
Figura 16.- Mojado preferencial y <i>rolling up</i> (Southall, 1990).....	71
Figura 17.- Tensión superficial de un tensioactivo como función de la concentración. Concentración micelar crítica (CMC)	73
Figura 18.- Formas de micelas de tensioactivo. Micelas formadas por distintos tensioactivos	74
Figura 19.- Propiedades fisicoquímicas y CMC de los tensioactivos	74
Figura 20.- Retención de las partículas de suciedad en el interior de las micelas. (1) Disposición de suciedad no polar en micelas de tensioactivo aniónico. (2) Disposición de suciedad polar en micelas de tensioactivo aniónico. (3) Disposición de suciedad mixta en micelas de tensioactivo no iónico	76
Figura 21.- Red del centro de interés <i>Curado</i> correspondiente a la red de la limpieza de barnices en pinturas al óleo del periodo 3 (1996-2005)	83
Figura 22.- Diagrama estratégico y tipología de los centros de interés o temas de investigación.....	86
Figura 23.- Número de centros de interés o temas de investigación por periodos desde 1976 hasta 2015. Periodo 1: 1976-1985; periodo 2: 1986-1995; periodo 3: 1996-2005 y periodo 4: 2006-2015	89
Figura 24.- Número de documentos, revistas e investigadores relevantes por periodos desde 1976 hasta 2015. Periodo 1: 1976-1985; periodo 2: 1986-1995; periodo 3: 1996-2005 y periodo 4: 2006-2015	89
Figura 25.- Diagrama estratégico del periodo 1 (1976-1985). Número total de revistas: 117. Número total de autores: 324.....	92
Figura 26.- Diagrama estratégico del periodo 2 (1986-1995). Número total de revistas: 132. Número total de autores: 502.....	93
Figura 27.- Diagrama estratégico del periodo 3 (1996-2005). Número total de revistas: 318. Número total de autores: 1416.....	95

Figura 28.- Diagrama estratégico del periodo 4 (2006-2015). Número total de revistas: 440. Número total de autores: 2541.....	96
Figura 29.- Series temáticas	98
Figura 30.- Serie temática Enfermedades Ocupacionales y temas relacionados organizados por periodos.....	99
Figura 31.- Red del centro de interés <i>Enfermedades Profesionales</i> correspondiente al periodo 1 (1976-1985).....	100
Figura 32.- Red del centro de interés <i>Asma</i> correspondiente al periodo 2 (1986-1995)	100
Figura 33.- Red del centro de interés <i>Factores de Riesgo</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	101
Figura 34.- Red del centro de interés <i>Exposición Ambiental</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	101
Figura 35.- Red del centro de interés <i>Calidad del Aire en Interiores</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	102
Figura 36.- Red del centro de interés <i>Envejecimiento</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	102
Figura 37.- Red del centro de interés <i>Enfermedades Ocupacionales</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	103
Figura 38.- Red del centro de interés <i>Pruebas Epicutáneas</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	103
Figura 39.- Red del centro de interés <i>Alergia de Contacto</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	103
Figura 40.- Serie temática <i>Disolventes</i> y temas relacionados organizados por periodos	104
Figura 41.- Red del centro de interés <i>Disolventes</i> correspondiente al periodo 1 (1976-1985).....	105
Figura 42.- Red del centro de interés <i>Disolventes</i> correspondiente al periodo 2 (1986-1995).....	105
Figura 43.- Red del centro de interés <i>Disolventes</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	106
Figura 44.- Red del centro de interés <i>Ratas</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005)	106
Figura 45.- Mapa del tema <i>Disolventes</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015)	107
Figura 46.- Red del centro de interés <i>Compuestos orgánicos volátiles</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	107
Figura 47.- Serie temática <i>Barnices</i> y temas relacionados organizados por periodos .	108
Figura 48.- Red del centro de interés <i>Barnices</i> correspondiente al periodo 1 (1976-1985)	108
Figura 49.- Red del centro de interés <i>Barnices</i> correspondiente al periodo 2 (1986-1995)	109
Figura 50.- Red del centro de interés <i>Barnices</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005)	110
Figura 51.- Red del centro de interés <i>Capas protectoras</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	110
Figura 52.- Red del centro de interés <i>Material Protector</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	111
Figura 53.- Red del centro de interés <i>Material Protector</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	111

Figura 54.- Red del centro de interés <i>Recubrimientos</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	112
Figura 55.- Serie temática <i>Pigmentos</i> y temas relacionados organizados por periodos	113
Figura 56.- Red del centro de interés <i>Pigmentos</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	113
Figura 57.- Red del centro de interés <i>Pigmentos</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	114
Figura 58.- Red del centro de interés <i>Espectroscopía RAMAN</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	114
Figura 59.- Red del centro de interés <i>Análisis Químico</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	115
Figura 60.- Serie temática <i>Óleos</i> y temas relacionados organizados por periodos	115
Figura 61.- Red del centro de interés <i>Óleos</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	116
Figura 62.- Red del centro de interés <i>Ácidos grasos</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	116
Figura 63.- Red del centro de interés <i>Curado</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	117
Figura 64.- Red del centro de interés <i>Aceites secantes</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	117
Figura 65.- Serie temática <i>Cromatografía de gases-espectrometría de masas</i> y temas relacionados organizados por periodos	119
Figura 66.- Red del centro de interés <i>Cromatografía de gases-espectrometría de masas</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	120
Figura 67.- Red del centro de interés <i>Cromatografía de gases-espectrometría de masas</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	120
Figura 68.- Red del centro de interés <i>Oxidación</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	120
Figura 69.- Red del centro de interés <i>Polímeros</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	121
Figura 70.- Red del centro de interés <i>Bacterias</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	121
Figura 71.- Serie temática <i>Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier</i> y temas relacionados organizados por periodos	122
Figura 72.- Red del centro de interés <i>Espectroscopía de Infrarroja Transformada de Fourier</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	122
Figura 73.- Red del centro de interés <i>Espectroscopía de Infrarroja Transformada de Fourier</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	123
Figura 74.- Serie temática <i>Tomografía de Coherencia Óptica</i> y temas relacionados organizados por periodos.....	124
Figura 75.- Red del centro de interés <i>Tomografía de Coherencia Óptica</i> correspondiente al periodo 3 (1996-2005).....	125
Figura 76.- Red del centro de interés <i>Fluorescencia</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	125
Figura 77.- Red del centro de interés <i>Obras de Arte</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	126
Figura 78.- Red del centro de interés <i>Técnicas de Imagen</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	126
Figura 79.- Red del centro de interés <i>Análisis de Imagen</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015).....	127

Figura 80.- Red del centro de interés <i>Historia</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015)	127
Figura 81.- Series temáticas <i>Microscopía Electrónica de Barrido y Propiedades Superficiales</i> del periodo 4 (2006-2015)	128
Figura 82.- Red del centro de interés <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015)	128
Figura 83.- Mapa del tema de <i>Propiedades Superficiales</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015)	129
Figura 84.- Red del centro de interés <i>Color</i> del periodo 4 (2006-2015)	129
Figura 85.- Red del centro de interés <i>Color</i> correspondiente al periodo 4 (2006-2015)	130
Figura 86.- Estratigrafía de una muestra patrón: [1] tela, [2] capa de preparación, [3] capa de óleo, [4] capa de barniz.	137
Figura 87.- Preparación de óleo blanco de cinc	138
Figura 88.- Envejecimiento de dos muestra patrón	138
Figura 89.- Muestras patrón: a) barniz de almáciga, b) barniz de almáciga envejecido, c) barniz acrílico, d) acrílico envejecido y medición de brillo antes de la limpieza	139
Figura 90.- Limoneno	141
Figura 91.- Alcohol feniletílico	142
Figura 92.- Triángulo de solubilidad de Teas para los componentes de las formulaciones propuestas	143
Figura 93.- Diagrama de Masschelein– Kleiner: Solubilidad de las sustancias filmógenas naturales	144
Figura 94.- Formulaciones preparadas para la limpieza de las muestras patrón	146
Figura 95.- Detalle del proceso de limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre óleo blanco de plomo	148
Figura 96.- Limpieza de barniz de almáciga sobre óleo blanco de plomo con las formulaciones N59, N60, N61 y N62 con luz visible a la izquierda y con luz ultravioleta a la derecha	148
Figura 97.-Proceso de limpieza de barniz de almáciga sin envejecer sobre óleo rojo cadmio con la formulación N44	149
Figura 98.- Microfotografía (500x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz de almáciga envejecida sobre blanco de cinc al óleo. A la izquierda con luz transmitida sin analizador y a la derecha con luz reflejada sin analizador. Se observa a la izquierda de la cada fotografía la zona sin barniz y a la derecha la zona barnizada. La superficie del barniz se muestra ennegrecida por la oxidación	149
Figura 99.- Preparación de láminas delgado-pulidas	150
Figura 100.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz almáciga no envejecida sobre óleo amarillo cadmio tras la limpieza con la fórmula N17 con luz transmitida sin analizador a la izquierda y con luz reflejada sin analizador a la derecha	150
Figura 101.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz almáciga envejecida sobre óleo blanco de cinc tras la limpieza con la fórmula N7 con luz transmitida sin analizador a la izquierda y con luz reflejada sin analizador a la derecha	151
Figura 102.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz alacrílico no envejecido sobre óleo amarillo cadmio tras la limpieza con la fórmula N24 con luz transmitida sin analizador a la izquierda y con luz reflejada sin analizador a la derecha	151

Figura 103.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz almáciga no envejecido sobre óleo azul cobalto tras la limpieza con la fórmula N29 con luz transmitida sin analizador a la izquierda con luz reflejada sin analizador a la derecha.....	152
Figura 104.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz acrílico no envejecido sobre óleo blanco de plomo tras la limpieza con la fórmula N72 con luz transmitida sin analizador a la izquierda con luz reflejada sin analizador a la derecha.....	152
Figura 105.- Limpieza de barniz de almáciga sobre óleo blanco de cinc con las formulaciones N6 y N7 con luz rasante a la izquierda y con luz ultravioleta a la derecha	154
Figura 106.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz de almáciga envejecida sobre blanco de cinc con luz transmitida sin analizador a la izquierda y con luz reflejada sin analizador a la derecha	154
Figura 107.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz de almáciga envejecida sobre óleo blanco de cinc tras la limpieza con la fórmula N7 con luz transmitida sin analizador a la izquierda con luz reflejada sin analizador a la derecha.....	154
Figura 108.- Espectro ultravioleta	155
Figura 109.- Fotografías con luz visible rasante a la izquierda y luz UV a la derecha de la muestra patrón de barniz de almáciga sobre óleo azul cobalto tras la limpieza con las formulaciones N33 y N36.....	156
Figura 110.- Fotografías con luz visible rasante a la izquierda y luz UV a la derecha de la muestra patrón de barniz de almáciga sobre óleo rojo cadmio tras la limpieza con la fórmula N44.....	156
Figura 111.- Esquema de un cromatógrafo de gases	158
Figura 112.- Componentes de un espectrómetro de masas	160
Figura 113.- Estructura de los ácidos palmítico, esteárico y linolénico y del producto de degradación, el ácido azelaico	162
Figura 114.- Cromatograma de una muestra patrón compuesta por óleo amarillo cadmio y barniz de almáciga envejecido tras la limpieza con la fórmula N21. Se observan los picos correspondientes a los ácidos grasos como marcadores principales del óleo a la izquierda (ácido azelaico <i>tR</i> ::7, palmítico <i>tR</i> ::11,1, oleico <i>tR</i> ::12,78 y esteárico <i>tR</i> ::13,02) y a los ácidos resínicos triterpénicos como marcadores principales de la resina a la derecha (ácido ursónico <i>tR</i> :23,53 , ursólico <i>tR</i> ::23,97, morónico <i>tR</i> ::25,99 y oleanónico <i>tR</i> ::26,37).	163
Figura 115.- Diagrama de cromaticidad CIE Yxy.....	166
Figura 116.- Representación esquemática del espacio de color CIELAB.....	167
Figura 117.-Espectrorradiómetro SpectraScan PR-704 empleado para las medidas colorimétricas.	169
Figura 118.- Esquema de la colocación y la medida de las muestras en la cabina de iluminación/observación.....	170
Figura 119.- Medida del blanco de referencia.....	170
Figura 120.- Esquema del glosímetro Minolta Multi-Gloss 268 empleado para examinar las muestras. S: fuente; C: colimador; A: apertura; D: detector.....	172
Figura 121.- Medición de brillo del barniz de almáciga sobre óleo blanco de cinc....	172
Figura 122.-Cromatograma de la limpieza de barniz de almáciga sobre óleo blanco de cinc con el limpiador N21	179
Figura 123.- Modelo de superficies de respuesta para la limpieza de cuadros al óleo con factores de composición, factores de proceso y las respuestas consideradas.....	182

Figura 124.- MODDE 6.0 para el diseño estadístico de experimentos, modelado con superficies de respuesta y optimización.	183
Figura 125.- MODDE 6.0: Ejemplo de ventana de simulación en diagrama triangular de las respuestas a distintas condiciones de operación y composiciones de limpieza	188
Figura 126.- Estado físico predicho de las composiciones limpiadoras frente al observado experimentalmente	194
Figura 127.- Distribución de los errores relativos como función del estado físico observado de las composiciones limpiadoras.....	195
Figura 128.- Distribución de los errores relativos en el estado físico como función del orden en que se han ido ejecutando las mezclas.....	195
Figura 129.- Limpieza, O/V, (por CG/EM) predicha de las composiciones limpiadoras frente a la observada experimentalmente	197
Figura 130.- Distribución de los errores relativos como función de la limpieza, O/V, predicha medida mediante CG/EM	198
Figura 131.- Distribución de los errores relativos en la limpieza, OV, (CG/EM) como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio.	198
Figura 132.- Juicio del experto con luz visible, V, predicho, de las composiciones limpiadoras frente a lo observado experimentalmente	200
Figura 133.- Distribución de los errores relativos como función del juicio del experto con luz visible, V, predicho	201
Figura 134.- Distribución de los errores relativos en el juicio del experto con luz visible como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio	201
Figura 135.- Juicio del experto con luz ultravioleta, UV, predicho, de las composiciones limpiadoras frente a lo observado experimentalmente	203
Figura 136.- Distribución de los errores relativos como función del juicio del experto con luz ultravioleta, UV, predicho	204
Figura 137.- Distribución de los errores relativos en el juicio del experto con luz ultravioleta como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio	204
Figura 138.- Distancia, dELab, entre el color de la muestra tras la limpieza y el color del óleo sin barnizar, predicha, de las composiciones limpiadoras frente a lo observado experimentalmente.....	206
Figura 139.- Distribución de los errores relativos como función de la distancia, dELab, entre el color de la muestra tras la limpieza y el color del óleo sin barnizar, predicha	207
Figura 140.- Distribución de los errores relativos en la distancia, dELab, entre el color de la muestra tras la limpieza y el color del óleo sin barnizar como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio.....	207
Figura 141.- Diferencia porcentual de luminosidad entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔL , predicha, de las composiciones limpiadoras frente a lo observado experimentalmente.....	209
Figura 142.- Distribución de los errores relativos como función de la diferencia porcentual de luminosidad entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔL , predicha	210
Figura 143.- Distribución de los errores relativos de la diferencia porcentual de luminosidad entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔL como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio.....	210
Figura 144.- Diferencia porcentual del brillo entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔG , predicha, de las composiciones limpiadoras frente a lo observado experimentalmente.....	212

Figura 145.- Distribución de los errores relativos de la diferencia porcentual del brillo entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔG como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio.....	213
Figura 146.- Distribución de los errores relativos de la diferencia porcentual del brillo entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔG como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio.....	213
Figura 147.- Distancia al modelo de los puntos experimentales.....	214
Figura 148.- Ensayos de limpieza N61 y N62 sobre blanco de plomo	216
Figura 149.- Correlación parcial del juicio del experto usando luz visible con la concentración de limoneno y la concentración de agua	219
Figura 150.- Correlación parcial del juicio del experto usando luz ultravioleta con la concentración de limoneno y la concentración de agua	220
Figura 151.- Factores y combinaciones de factores con un VIP superior a 0.90	223
Figura 152.- Limpieza O/V frente a estado físico de la composición limpiadora.....	227
Figura 153.- Afectación del color dELab frente a limpieza O/V	228
Figura 154.- Afectación del color dELab frente a la afectación de la luminosidad, ΔL	229
Figura 155.- Juicio del experto con luz visible frente a juicio del experto con luz ultravioleta.....	229
Figura 156.- Ejemplo de diagrama triangular de los resultados de la limpieza de barniz acrílico según el juicio de experto con luz ultravioleta. Envejecimiento (Sí), Barniz (Acrílico). Pigmento: Rojo Cadmio. Glucopón 600: 0´1%. Alcohol Feniletílico: 0.25%	233
Figura 157.- Ejemplo de limpiezas simuladas empleando los 10 limpiadores de referencia para barniz de almáciga no envejecido sobre pigmento amarillo de cadmio. Respuesta: juicio del experto empleando luz ultravioleta, y error absoluto estimado para cada limpieza	247
Figura 158.- Influencia del tipo de barniz en el juicio del experto con luz visible sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto	248
Figura 159.- Influencia del tipo de barniz en el juicio del experto con luz visible sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio	249
Figura 160.- Influencia del tipo de barniz en el juicio del experto con luz UV sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto	251
Figura 161.- Influencia del tipo de barniz en el juicio del experto con luz UV sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio	252
Figura 162.- Influencia del tipo de barniz en la limpieza O/V (CG/EM) sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto ...	253
Figura 163.- Influencia del tipo de barniz en la limpieza O/V (CG/EM) sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio.....	254
Figura 164.- Influencia del tipo de barniz en la afectación del color, dELab, sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto	255
Figura 165.- Influencia del tipo de barniz en la afectación del color, dELab, sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio.....	256
Figura 166.- Influencia del tipo de barniz en la afectación de la luminosidad, ΔL , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto	257

Figura 167.- Influencia del tipo de barniz en la afectación de la luminosidad, ΔL , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio	258
Figura 168.- Influencia del tipo de barniz en la afectación del brillo, ΔG , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto ...	259
Figura 169.- Influencia del tipo de barniz en la afectación del brillo, ΔG , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio.....	260
Figura 170.- Influencia del envejecimiento en el juicio del experto con luz visible sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto	261
Figura 171.- Influencia del envejecimiento en el juicio del experto con luz visible sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio	262
Figura 172.- Influencia del envejecimiento en el juicio del experto con luz UV sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto	263
Figura 173.- Influencia del envejecimiento en el juicio del experto con luz UV sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio	264
Figura 174.- Influencia del envejecimiento en la limpieza O/V (CG/EM) sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto ...	265
Figura 175.- Influencia del envejecimiento en la limpieza O/V (CG/EM) sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio.....	266
Figura 176.- Influencia del envejecimiento en la afectación del color, dELab, sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto	267
Figura 177.- Influencia del envejecimiento en la afectación del color, dELab, sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio	268
Figura 178.- Influencia del envejecimiento en la afectación de la luminosidad, ΔL , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto	269
Figura 179.- Influencia del envejecimiento en la afectación de la luminosidad, ΔL , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio	270
Figura 180.- Influencia del envejecimiento en la afectación del brillo, ΔG , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto	271
Figura 181.- Influencia del envejecimiento en la afectación del brillo, ΔG , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio.....	272
Figura 182.- Influencia del tipo de pigmento en el juicio del experto con luz visible, el juicio del experto con luz UV y la limpieza O/V (VG/EM).....	273
Figura 183.- Influencia del tipo de pigmento en la afectación del color, de la luminosidad y del brillo.....	274
Figura 184.- Módulo de optimización de MODDE 6.0.....	278
Figura 185.- Similitud entre limpiadores según sus vectores.....	281
Figura 186.- La proyección de la estructura tridimensional de la Torre Eiffel sobre el plano del suelo como un ejemplo MDS. Fuente: Wikimedia Commons: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sombra_Torre_Eiffel.jpg	283
Figura 187.- Proyección MDS de las 72 composiciones limpiadoras óptimas seleccionadas en la primera fase, clasificadas según su similitud en cuanto a su comportamiento	284
Figura 188.- Proyección MDS de la zona de limpiadores lipófilos con indicación de los productos limpiadores finales elegidos	285

Figura 189.- Esquema orientativo de los limpiadores lipófilos basados en limoneno y exentos de agua.....	286
Figura 190.- Proyección MDS de la zona de limpiadores hidrófilos-lipófilos con indicación de los productos limpiadores finales elegidos	287
Figura 191.- Proyección MDS de la zona de limpiadores hidrófilos con indicación de los productos limpiadores finales elegidos.....	288
Figura 192.- Aspecto de algunos de los limpiadores finales	289
Figura 193.- Limpieza de óleo a base de blanco de zinc barnizado con almáciga no envejecida usando el limpiador en base agua CL-12 (P6 en codificación obsoleta del taller).....	290
Figura 194.- Limpieza de barniz de almáciga con los productos óptimos P4 (CL-1) (moderada-baja, entre 2 y 4), P3 (CL-6) (baja, entre 1 visible y 3 UV)), P2 (CL-5) (baja-muy baja, entre 1 y 3 puntos, media 2) y P1 (CL-11)(buena limpieza, sobre 4). Almáciga envejecida sobre pigmento de blanco de zinc.....	290
Figura 195.- Ficha técnica del producto limpiador CL-1	291
Figura 196.- Ficha técnica del producto limpiador CL-2	292
Figura 197.- Ficha técnica del producto limpiador CL-3	293
Figura 198.- Ficha técnica del producto limpiador CL-4	294
Figura 199.- Ficha técnica del producto limpiador CL-5	295
Figura 200.- Ficha técnica del producto limpiador CL-6	296
Figura 201.- Ficha técnica del producto limpiador CL-7	297
Figura 202.- Ficha técnica del producto limpiador CL-8	298
Figura 203.- Ficha técnica del producto limpiador CL-9	299
Figura 204.- Ficha técnica del producto limpiador CL-10	300
Figura 205.- Ficha técnica del producto limpiador CL-11	301
Figura 206.- Ficha técnica del producto limpiador CL-12	302
Figura 207.- El vector Limpieza y sus componentes.....	304
Figura 208.- El meta-espacio de la limpieza (o de cualquier otro procedimiento de restauración)	305
Figura 209.- Vector y módulo de un vector en la dimensión del experto	306
Figura 210.- El índice de Mondrian como medio de comparación de superficies pixel a pixel.....	307
Figura 211.- Mapa MDS de las respuestas del modelo a partir del índice de Mondrian	308
Figura 212.- Valores calculados de la dimensión material o fisico-química frente a los observados.....	312
Figura 213.- Valores calculados de la dimensión del experto frente a los observados	312
Figura 214.- Valores calculados de la dimensión visual u óptica frente a los observados	313
Figura 215.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc	347
Figura 216.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo	348
Figura 217.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio.....	349
Figura 218.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio.....	350
Figura 219.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto.....	351

Figura 220.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc	352
Figura 221.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo	353
Figura 222.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio	354
Figura 223.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo calmio.....	355
Figura 224.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto.....	356
Figura 225.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de zinc	357
Figura 226.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de plomo.....	358
Figura 227.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre amarillo cadmio	359
Figura 228.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre rojo cadmio	360
Figura 229.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre azul cobalto.....	361
Figura 230.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de zinc	362
Figura 231.-Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de plomo.....	363
Figura 232.-Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre amarillo cadmio	364
Figura 233.-Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre rojo cadmio	365
Figura 234.-Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre azul cobalto.....	366
Figura 235.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc.....	369
Figura 236.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo	370
Figura 237.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio.....	371
Figura 238.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio.....	372
Figura 239.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto	373
Figura 240.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc.....	374
Figura 241.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo	375
Figura 242.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio.....	376
Figura 243.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo cadmio	377
Figura 244.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto	378

Figura 245.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de zinc	379
Figura 246.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de plomo.....	380
Figura 247.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre amarillo cadmio	381
Figura 248.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre rojo cadmio	382
Figura 249.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre azul cobalto.....	383
Figura 250.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de zinc	384
Figura 251.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de plomo.....	385
Figura 252.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre amarillo cadmio	386
Figura 253.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre rojo cadmio	387
Figura 254.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre azul cobalto.....	388
Figura 255.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc	391
Figura 256.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo.....	392
Figura 257.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio	393
Figura 258.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio	394
Figura 259.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto.....	395
Figura 260.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc	396
Figura 261.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo.....	397
Figura 262.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio	398
Figura 263.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo cadmio	399
Figura 264.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto.....	400
Figura 265.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc	403
Figura 266.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo.....	404
Figura 267.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio	405
Figura 268.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio	406
Figura 269.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto	407

Figura 270.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc	408
Figura 271.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo.....	409
Figura 272.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio	410
Figura 273.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo cadmio	411
Figura 274.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto	412
Figura 275.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de zinc	413
Figura 276.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de plomo	414
Figura 277.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre amarillo cadmio	415
Figura 278.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre rojo cadmio.....	416
Figura 279.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre azul cobalto.....	417
Figura 280.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de zinc	418
Figura 281.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de plomo	419
Figura 282.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre amarillo cadmio	420
Figura 283.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre rojo cadmio.....	421
Figura 284.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre azul cobalto.....	422
Figura 285.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc	425
Figura 286.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo.....	426
Figura 287.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio	427
Figura 288.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio	428
Figura 289.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto.....	429
Figura 290.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc	430
Figura 291.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo.....	431
Figura 292.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio	432
Figura 293.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo cadmio	433
Figura 294.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto.....	434

Figura 295.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de zinc	435
Figura 296.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de plomo.....	436
Figura 297.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre amarillo cadmio	437
Figura 298.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre rojo cadmio	438
Figura 299.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre azul cobalto.....	439
Figura 300.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de zinc	440
Figura 301.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de plomo.....	441
Figura 302.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre amarillo cadmio	442
Figura 303.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre rojo cadmio	443
Figura 304.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre azul cobalto	444
Figura 305.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc	447
Figura 306.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo.....	448
Figura 307.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio	449
Figura 308.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio	450
Figura 309 Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto	451
Figura 310.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc	452
Figura 311.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo.....	453
Figura 312.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio	454
Figura 313.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo cadmio	455
Figura 314 Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto.....	456
Figura 315.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de zinc	457
Figura 316.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de plomo	458
Figura 317.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre amarillo cadmio	459
Figura 318.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico sobre rojo cadmio	460
Figura 319 Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre azul cobalto.....	461

Figura 320.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de zinc	462
Figura 321.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de plomo	463
Figura 322.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre amarillo cadmio	464
Figura 323.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre rojo cadmio	465
Figura 324 Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre azul cobalto	466

Lista de tablas

Tabla 1.- Fuerzas secundarias en las moléculas de suciedad ⁽¹⁾ Fuerzas entre partes apolares de la suciedad y la superficie. ⁽²⁾⁽³⁾ Fuerzas entre las partes polares.....	41
Tabla 2.- Propiedades de los disolventes orgánicos	56
Tabla 3.- “Semejante disuelve a semejante”	57
Tabla 4.- Principales tensioactivos comerciales. Ejemplos de moléculas y firmas que los producen	67
Tabla 5.- Productos que disuelven determinados tipos de suciedad.....	76
Tabla 6.- Documentos más importantes por orden de relevancia del centro de interés <i>Curado</i> del periodo 3 (1996-2005).....	84
Tabla 7.- Número de documentos, revistas y autores de los distintos periodos estudiados del campo tecnocientífico de limpieza de barnices en pintura al óleo	88
Tabla 8.- Descriptores relevantes de la investigación en limpieza de barnices sobre pintura al óleo en el periodo 1 (1976-1985)	91
Tabla 9.- Descriptores relevantes de la investigación en limpieza de barnices sobre pintura al óleo en el periodo 2 (1986-1995)	92
Tabla 10.- Los 50 descriptores más relevantes de la investigación en limpieza de barnices sobre pintura al óleo en el periodo 3 (1996-2005)	94
Tabla 11.- Los 50 descriptores más relevantes de la investigación en limpieza de barnices sobre pintura al óleo en el periodo 4 (2006-2015)	96
Tabla 12.- Formulaciones de limpieza (fracción en peso).....	145
Tabla 13.- Identificación de las muestras por orden de realización	147
Tabla 14.- Estimación numérica del poder de limpieza de barniz para examen con luz visible y luz UV. Eliminación baja de barniz [1-3], Eliminación media [4-7], Eliminación alta de barniz [8-10]	153
Tabla 15.- ácidos grasos y compuestos terpénicos identificados en las muestras por CG-EM. (t_R =retention time; Mw=Molecular weight; ID=Identification: L, Wiley Mass Spectra Library; R, References; I, interpretation of MS fragmentation patterns; O=oil, V=varnish).....	162
Tabla 16.- Codificación del estado físico de los limpiadores.....	176
Tabla 17.- Respuestas experimentales en los ensayos de limpieza en taller	177
Tabla 18.- Coeficientes del modelo de superficies de respuesta	184
Tabla 19.- Cálculo de la respuesta juicio del experto con luz visible para un limpiador formado por un 10% de agua, un 10% de Glucopon 600 y un 10% de Findet 1214/N23 sobre un óleo de blanco de zinc con barniz de almáciga no envejecido.	189
Tabla 20.- Estado físico de las composiciones limpiadoras. Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos	193
Tabla 21.- Limpieza O/V (Por CG/EM). Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos	196
Tabla 22.- Juicio del experto con luz visible. Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos	199
Tabla 23.- Juicio del experto con luz ultravioleta. Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos.....	202
Tabla 24.- Distancia, dELab, entre el color de la muestra tras la limpieza y el color del óleo sin barnizar. Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos	205

Tabla 25.- Diferencia porcentual de luminosidad entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔL . Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos	208
Tabla 26.- Diferencia porcentual del brillo entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔG . Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos	211
Tabla 27.- Valores experimentales peor adaptados al modelo	215
Tabla 28.- Valores experimentales mejor adaptados al modelo.....	215
Tabla 29.- Valores observados y predichos con el modelo para el ensayo de limpieza N62	216
Tabla 30.- Valores observados y predichos con el modelo para el ensayo de limpieza N24	216
Tabla 31.- Principales factores que influyen en el estado físico	217
Tabla 32.- Principales factores que influyen en la limpieza O/V	218
Tabla 33.- Principales factores que influyen en el juicio del experto con luz visible ..	219
Tabla 34.- Principales factores que influyen en el juicio del experto con luz ultravioleta	220
Tabla 35.- Principales factores que influyen en la afectación del color, dELab	221
Tabla 36.- Principales factores que influyen en la afectación de la luminosidad, ΔL ..	221
Tabla 37.- Principales factores que influyen en la afectación del brillo, ΔG	222
Tabla 38.- VIP de los términos lineales de los factores.....	224
Tabla 39.- VIP de los términos cuadráticos de los factores.....	224
Tabla 40.- VIP de los términos cruzados de los factores.....	224
Tabla 41.- Coeficientes de correlación lineal, r, entre las respuestas del modelo.....	226
Tabla 42.- Limpieza simulada de barniz atendiendo al pigmento subyacente según el juicio del experto con luz visible. Rango de limpieza (R) y color del valor máximo alcanzado en cada rango (♦): ♦Elimina poco barniz [1-3], ♦: Eliminación media [4-7], ♦: Elimina mucho barniz [8-10].....	234
Tabla 43.- Limpieza simulada de barniz atendiendo al pigmento subyacente según el juicio del experto con luz ultravioleta. Rango de limpieza (R) y color del valor máximo alcanzado en cada rango (♦): ♦Elimina poco barniz [1-3], ♦: Eliminación media [4-7], ♦: Elimina mucho barniz [8-10].....	237
Tabla 44.- Limpieza simulada de barniz atendiendo al pigmento subyacente según la cromatografía de gases y la espectrometría de masas. Rango de limpieza (R) según O/V y color del valor máximo alcanzado en cada rango (♦): ♦No elimina (0) o elimina poco barniz [0,5-1,5], ♦: Eliminación media [2-3], ♦: Elimina mucho barniz [3.5-4.5] o eliminación total (5)	238
Tabla 45.- Limpieza simulada de barniz atendiendo al pigmento subyacente según el estudio del color. Rango de limpieza (R) según dELab y color del valor mínimo alcanzado en cada rango (♦): ♦Poca afectación del color original del óleo [0-11], ♦: Afectación media del color original [12-20], ♦: Alta afectación del color [21-30].....	240
Tabla 46.- Limpieza simulada de barniz atendiendo al pigmento subyacente relacionado con el estudio de la luminosidad. Rango de limpieza (R) según ΔL y color del valor más próximo a cero alcanzado en cada rango (C:♦): ♦ Oscurecimiento de la superficie [-50-(-10)], ♦: Luminosidad cercana a la original del óleo [-5-5], ♦: Ligero aclarado [10]	241
Tabla 47.- Limpieza de barniz simulada en función del pigmento subyacente relacionado con el estudio del brillo. Rango de limpieza (R) según ΔG y color del valor mínimo alcanzado en cada rango (C:♦): ♦ Poco incremento de brillo respecto del óleo	

[0-40], ◆: Incremento medio de brillo respecto del óleo [-50-70], ◆: Gran incremento de brillo respecto del óleo [80-120]	243
Tabla 48.- Limpiadores de referencia para la simulación específica	245
Tabla 49.- Ejemplo de limpiezas simuladas empleando los 10 limpiadores de referencia para barniz de almáciga no envejecido sobre pigmento amarillo de cadmio. Respuesta: juicio del experto empleando luz ultravioleta, y error absoluto estimado para cada limpieza	246
Tabla 50.- Limpiador lipófilo óptimo para almáciga envejecida craquelada sobre blanco de plomo	278
Tabla 51.- Limpiador de base acuosa óptimo para almáciga envejecida sobre blanco de plomo	279
Tabla 52.- Objetivos de optimización.....	279
Tabla 53.-Selección de 72 formulaciones óptimas y sus respuestas	280
Tabla 54.- Similitud usando el índice de Salton, S, entre formulaciones óptimas según sus respuestas en el espacio vectorial (se muestran como ejemplo las 6 primeras formulaciones).....	282
Tabla 55.- Índices de Mondrian, IMo, entre todas las respuestas para todos los escenarios de pigmentos, barnices y envejecimiento	308
Tabla 56.- Valores observados y calculados en un modelo 3D normalizado para la limpieza	310
Tabla 57.- Coeficientes de correlación lineal, r, entre las dimensiones	313

1 Introducción

1 Introducción

La limpieza de obras de arte policromadas es una tarea multidisciplinar condicionada por múltiples factores, entre los que destacan el tipo de suciedad adherida, las características y envejecimiento de la capa de barniz y de color, así como las consecuencias derivadas del uso de determinados productos para llevarla a cabo.

Para poder estudiar en profundidad la influencia de todos los factores implicados en la limpieza de pintura al óleo se recoge en este capítulo una revisión bibliográfica dividida en dos apartados, que servirán de soporte para apoyar conceptualmente esta tesis.

Con objeto de recoger los antecedentes históricos relativos a limpieza de barnices y detectar futuras necesidades de estudio, el primer apartado de esta introducción reúne los materiales que componen los estratos pictóricos implicados, así como los materiales y métodos utilizados para la limpieza de barnices, mientras el segundo apartado recoge las más recientes investigaciones publicadas sobre la limpieza de superficies policromadas al óleo.

Desde hace décadas, las investigaciones han ido consolidando la restauración científica de obras de arte desde un ámbito fundamentalmente tecnológico, en el que destacan productos y métodos de análisis muy diversos y avanzados. Estos estudios han permitido caracterizar con detalle los materiales que componen las obras de arte y acreditar experimentalmente los resultados obtenidos tras los tratamientos de restauración aplicados. Sin embargo, de ellos se deduce que una de las necesidades dentro del campo del análisis aplicado a la restauración de obras de arte es la correlación científica de los resultados analíticos obtenidos con modelos que los sustenten de forma adecuada, algo que no ha sido aportado al examen científico de obras de arte hasta el momento.

La presente tesis propone un modelo innovador que relaciona la naturaleza y condiciones de la obra que se desea limpiar, la composición del limpiador y los resultados obtenidos tras la limpieza desde múltiples perspectivas. Es interesante, antes de entrar en profundidades, realizar un repaso de los conceptos involucrados en la limpieza de obras de arte, materiales, alternativas, etcétera; y también analizar cuáles son los centros de interés en la investigación desde hace unas décadas hasta la actualidad más reciente.

1.1 El concepto de limpieza

La limpieza es uno de los tratamientos fundamentales que se aplican en la restauración de pintura y también uno de los más controvertidos por ser el que más afecta a la apariencia de una obra de arte. En el campo de la restauración, el término de limpieza se refiere a operaciones que abarcan desde la eliminación de suciedad, manchas y costras superficiales, a la eliminación de barnices, repintes o capas de policromía (Calvo 1997). Se plantea la eliminación de estas capas superficiales externas cuando dificultan la observación de la superficie original de la obra, no pertenecen a su composición o desvirtúan su lectura original.

Desde la antigüedad clásica hasta la actualidad, los criterios seguidos para aplicar tratamientos de limpieza sobre las obras de arte se han ido modificando paralelamente al desarrollo de conceptos y teorías en torno a la conservación y restauración.

1.1.1 Evolución histórica de la limpieza de obras de arte

La falta de control en el uso sustancias para la limpieza fue la causante de la pérdida total o parcial de policromía en muchas obras (Barros García 2000). Entre las sustancias utilizadas se incluían productos sumamente agresivos para una superficie policromada como son el jabón, la lejía diluida y la ceniza. La sosa, la orina, la sal, el alumbre, los ácidos, la hiel de buey, la leche o la yema de huevo, por ejemplo, eran productos de uso común durante los siglos XVII y XVIII.

Poco a poco fue emergiendo una toma de conciencia de la agresividad potencial de algunas de estas sustancias para las policromías. En la segunda mitad del XVIII ya se conocía el grado de evaporación de los disolventes y el mecanismo por el que actúan los jabones, las cenizas y los álcalis. En el siglo XIX, Vicente Poleró, en su *Arte de la Restauración* (Barros García 2000) ya recomienda empezar las limpiezas con un desempolvado y lavado con agua y jabón, mencionando la limpieza mecánica mediante frotamiento y el uso de otros sistemas más agresivos, como la ceniza común y la lejía de jaboneros, avisando de sus riesgos.

En el siglo XX se da un gran impulso a teoría y práctica de la limpieza de bienes culturales, principalmente debido a lo aprendido de las alteraciones producidas por muchos de los productos a lo largo del tiempo, y del riesgo relacionado con el empleo de disolventes. El mayor estímulo fue debido a los avances científicos alcanzados tras la Primera Guerra Mundial, los cuales suministraron una gran variedad de productos con propiedades físicas y químicas que permitieron resolver problemas y desarrollar nuevas técnicas. Las investigaciones realizadas en la segunda mitad de siglo sentaron las bases para una intervención restauradora más científica, que se ha centrado en el poder de solubilización de los principales disolventes y en la determinación del tipo de sustrato para conseguir su disolución (Cremonesi and Bellucci 1995; Mayer 1993; Phenix 2002; Stolorow 1972)

En la actualidad, la finalidad de la limpieza de superficies policromadas es similar a la de épocas anteriores, pero los medios utilizados han experimentado grandes cambios y existe una creciente sensibilización en torno al peligro que la limpieza puede ocasionar para la seguridad de la obra. La variedad de disolventes orgánicos que se utilizan en los procesos de limpieza es muy amplia no obstante, su uso puede verse limitado cuando entra en juego la salud del restaurador y la integridad de la obra de arte.

Una alternativa a los disolventes son los sistemas de limpieza de base acuosa que incorporan tensioactivos y otros aditivos en fórmulas deterativas complejas (Guizzo et al. 2016; Domingues et al. 2013; Bonelli et al. 2016). Conocer la composición de los detergentes y la superficie que desea limpiarse es fundamental para determinar la eficacia deterativa, pero aún así elegir el limpiador óptimo es bastante complicado ya que no es fácil interpretar resultados obtenidos según que circunstancias (Casoli, Di Diego, and Isca 2014). La propuesta de limpiadores apropiados para una limpieza de superficie concreta podría plantearse a partir de un método que relacionara todas las respuestas analíticas obtenidas tras la limpieza.

1.2 Estratos implicados en la limpieza de obras de arte: suciedad, barniz y capa pictórica

Los principales factores que con el tiempo alteran la apariencia del color de una obra de arte son la suciedad acumulada en la superficie, el oscurecimiento del barniz, el amarilleamiento y el índice de refracción creciente del aceite, la migración de pigmentos y los efectos de la luz visible y ultravioleta (Litvinov, Sugathan, and Cohen 2010). Cuando se realiza el tratamiento de limpieza de una policromía, los estratos afectados son: la suciedad que pueda estar adherida, la capa de barniz y la capa pictórica subyacente que, en nuestro caso de estudio, es pintura al óleo, pudiendo verse alterada la apariencia visual de la obra de arte (Erhardt, Tumosa, and Mecklenburg 2005).

1.2.1 La suciedad

La suciedad que podemos encontrar en la superficie de una pintura constituye un concepto difícil de definir y bastante variable según las circunstancias (Tabla 1) (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998). La más común es de naturaleza sólida, tratándose principalmente de materia grasa, hollín o polvo, aunque puede acompañarse de una fase líquida (Daher, Pimenta, and Bellot-Gurlet 2014; Daher et al. 2011). Ambas fases suele estar relacionadas y dispuestas arbitrariamente en el sustrato.

Tabla 1.- Fuerzas secundarias en las moléculas de suciedad ⁽¹⁾Fuerzas entre partes apolares de la suciedad y la superficie.⁽²⁾ ⁽³⁾Fuerzas entre las partes polares.

Naturaleza	Origen	Tipo de suciedad	Fuerzas intermoleculares
No polar	Orgánico	polvo y derivados de la combustión	van der waals
	Inorgánico	carbón, metales, etc.	
Polar	Orgánico	ceras parafinadas	van der waals
	inorgánico (iónico)	sales, tierras, productos de la corrosión	dipolares puentes de hidrógeno
Polar-apolar (anfífilas)	Orgánico	aceites, grasas, colas animales y vegetales, proteínas, ceras	van der waals ⁽¹⁾ dipolares ⁽²⁾ puentes de hidrógeno ⁽³⁾

Los estudios llevados a cabo sobre la composición de la suciedad, demuestran que en su mayor parte está constituida por compuestos orgánicos: productos derivados de los procesos de combustión; además de grasas, aceites y otros compuestos hidrocarbonados y, en menor escala, de origen inorgánico: partículas de carbono, sales, y otros materiales inorgánicos (Phenix and Burnstock 1992).

Según su procedencia puede distinguirse:

- Suciedad procedente de la atmósfera: polvo y otras sustancias sólidas, contaminantes, etc.
- Sustancias de origen biológico: excrementos de aves, mamíferos (murciélagos) o insectos difíciles de eliminar, microorganismos como bacterias y hongos -moho- que degradan con su metabolismo la superficie pictórica.
- Impurezas procedentes de intervenciones anteriores: restos de algodón, huellas dactilares, adhesivos (colas, resinas), pan de oro, repintes, etc.
- Adhesión por accidente: salpicaduras de pintura, cemento, tierra y otros productos.

1.2.1.1 Clasificación

En función del tratamiento de limpieza que precise la suciedad se destacan dos tipos:

1.2.1.1.1 Suciedad superficial

Se entiende por suciedad superficial al conjunto de los sedimentos que se depositan en la superficie de una obra dispuestos en múltiples capas, agrupadas o dispersas (Phenix and Burnstock 1992) por fuerzas de atracción diversas (Tabla 1). Engloba partículas de polvo, carbón y otros materiales de naturaleza sólida como arena, tierra, barro, productos de corrosión, sales sólidas y material cristalino. Puede incluir también materiales de la propia obra como pigmentos sueltos, eflorescencias salinas, etc. Es la responsable del velo grisáceo en la superficie pictórica y en ocasiones de daños mecánicos o reacciones con los materiales que la integran, al absorber sus componentes algunos agentes contaminantes de la atmósfera.

Las partículas de suciedad superficial de naturaleza apolar están unidas entre sí por fuerzas intermoleculares de carácter débil, y las polares por fuerzas dipolares de mayor intensidad. Para eliminar la suciedad superficial de la superficie suele bastar con la aplicación de medios mecánicos (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998)

1.2.1.1.2 Suciedad de carácter graso

El polvo y las sustancias contaminantes de la atmósfera que conforman la suciedad superficial típica de las obras de arte, quedan embebidos en depósitos de carácter graso que son una mezcla compleja de componentes (Cremonesi 1998). Los disolventes capaces de eliminarla pueden ocasionar daños sobre la capa pictórica, tanto en el momento de su aplicación como a largo plazo. Por ello la preocupación por sus efectos adversos sigue siendo objeto de nuevos estudios.

Este tipo de suciedad está compuesta por grasas naturales (lípidos) constituidas por triglicéridos que contienen ácidos grasos no saturados (susceptibles de oxidación por el aire) con la glicerina. Es más resistente y permanece adherida en la superficie después de la limpieza superficial por la mayor fuerza de sus enlaces (Southall 1990).

La suciedad aparece generalmente como una capa (Phenix and Burnstock 1992) en la que se combinan partículas y diversos tipos de materiales oleosos y grasos poseedores de dobles enlaces que pueden oxidarse y endurecerse, requiriendo para su eliminación el uso de métodos detergentes, disolventes orgánicos y aditivos. Cuanto mayor sea la proporción de ácidos grasos poliinsaturados en estos lípidos, mayor será con el tiempo su oxidación y el aumento de su polaridad.

Otros posibles componentes son los adhesivos que hayan quedado en la superficie en intervenciones anteriores, tales como restos de colas animales o vegetales, o resinas naturales y artificiales que al envejecer pueden endurecer y hacerse quebradizos, causando daños mecánicos. Reducen además el pH, pudiendo hidrolizar materiales originales de la obra en presencia de humedad (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998).

1.2.1.2 Factores de adhesión de la suciedad

Los factores que afectan a la acumulación de la suciedad dependen de:

- Condiciones ambientales (Phenix and Burnstock 1992): temperatura y humedad relativa, iluminación (que produce alteración química y visual de muchos materiales tanto soportes como aglutinantes y pigmentos, además de cambios de temperatura), contaminantes y calidad del aire.
- La suciedad en sí: composición química, tamaño, forma y distribución de partículas y propiedades físicas (carga eléctrica, mojabilidad, elasticidad-plasticidad).
- La naturaleza de la pintura: pigmentos y aglutinante, rugosidad, dureza, plasticidad, conductividad eléctrica y térmica.

1.2.2 La capa de barniz

Un barniz es un líquido que cuando se aplica sobre una superficie sólida seca formando una película transparente, con diversos grados de brillo, dureza, flexibilidad y protección según su composición (Mayer 1993). Se trata de un material de capital importancia en el campo de las técnicas artísticas y de la restauración y conservación de obras de arte, que ha de tener un acabado uniforme, ser transparente, estable, homogénea, reversible y evitar el desarrollo de eflorescencias. Sus principales funciones en una obra de arte son protectoras y estéticas. El barnizado final tiene la función de preservar la capa de pintura original (Kanjian, Stulik, and Miller 2004), aislándola de los agentes atmosféricos y la acción directa de la luz. Su función estética mejora las características ópticas de la pintura, al aumentar sensiblemente el contraste cromático de ésta y aplana las irregularidades de la superficie, la cual queda más lisa y reduce notablemente la difusión de la luz (Matteini and Moles 1984). En la apariencia del color influyen, además, la rugosidad de la capa de pintura, el índice de refracción de la resina y el peso molecular de los componentes del barniz (Page et al. 2001).

1.2.2.1 Origen y Clasificación

Según su antigüedad, se distinguen resinas fósiles y resinas recientes. Las resinas fósiles de origen vegetal, como el ámbar, pueden tener una antigüedad de miles a millones de años y se han recogido del suelo donde quedaron sedimentadas, lo que les otorga una menor solubilidad. Las resinas recientes como el dammar, la almáciga o la colofonia se obtienen de árboles y arbustos vivos y son las utilizadas en las técnicas pictóricas. Aunque se desconoce cuándo se fundieron por primera vez resinas para pintura artística, el uso de sustancias como el copal se remonta a tiempos remotos, citándose en recetarios antiguos por sus buenas propiedades ópticas y su capacidad adhesiva y filmógena. Plinio en su *Historia Naturalis* afirma que todas las resinas se disuelven en aceite. Fuentes de la pintura bizantina como el Lucca-Manuskript y los Mappae Clavicula hablan también de disolver resinas en aceite caliente, pero parece ser que sólo el *Scedula Diversarium Artium*, del monje benedictino Theophilus Presbyter, describe por primera vez con precisión el proceso de fusión y habla de una resina llamada *Firnis*. De ahí procede la palabra alemana *Firnis* que en castellano se traduce como barniz (Doerner 1998).

Generalmente, los barnices se preparaban calentando las resinas con una cantidad variable de aceite. Estos barnices cocidos creaban películas más duras y de secado más rápido que el de los aceites como el de linaza, pero resultaban muy viscosas y oscuras. A partir del siglo XVII se dispuso de aceite de trementina en grandes cantidades y a bajo precio, lo cual permitió aligerar esos barnices y obtener capas más claras y exentas de aceite. Tradicionalmente, las más usadas en pintura han sido las resinas terpénicas de origen natural, como la colofonia, la sandárac, el mastic o el dammar

Desde el punto de vista compositivo e histórico se distinguen diferentes tipos de formulaciones (Matteini and Moles 1984; Mayer 1993):

- Barnices oleosos: soluciones de resinas que se mezclan, calentándolas, con aceites como el de linaza y después se diluyen con esencia de trementina. Estos barnices son mucho menos resistentes a la penetración de vapor de agua que los de resinas puras y pueden penetrar (lixiviar) parcialmente en una pintura al óleo y unirse irreversiblemente a la capa de pintura, siendo imposible su eliminación (Mayer 1993).
- Barnices esenciales. Son disoluciones coloidales de resinas naturales o sintéticas en disolventes orgánicos volátiles, como las compuestas por resina dammar o mástic en esencia de trementina, o la goma-laca en alcohol. El barniz se forma por evaporación del disolvente, formando una película fina, elástica y reversible.
- Los esmaltes. Son pinturas o revestimientos pigmentados industriales derivados de barnices o mezclas de barniz y aceite.
- Los barnices sintéticos se fabrican a partir de resinas no extraídas de productos naturales y se utilizan sin pigmentar para usos industriales y, en algunos casos, para fines artísticos. Un ejemplo de ello serían los barnices acrílicos.

1.2.2.1.1 Resinas terpénicas

Las resinas terpénicas disueltas en un aceite secante o un disolvente volátil constituyen, por tanto, los barnices usados tradicionalmente como recubrimientos de obras de arte, formándose las películas de barniz por evaporación del disolvente en superficie (Masschelein- Kleiner 1981). Son sustancias orgánicas viscosas e insolubles en agua, que exudan espontáneamente árboles y plantas coníferas y angiospermas (Matteini and Moles 1989). Estas resinas son químicamente una mezcla compleja de terpenos, ácidos resínicos, ácidos grasos y otros componentes complejos como alcoholes, ésteres, etc. La proporción de cada componente depende de la especie arbórea y el origen geográfico. Por su solubilidad se clasifican como lipófilos (Gomez 1998b) siendo solubles total o parcialmente en solventes apolares como la trementina o el white spirit.

Los terpenos son compuestos formados por unidades de isopreno (2-metil-1,3 butadieno) (Figura 1). Dependiendo del número de carbonos se dividen en mono- (10), sesqui- (15), di- (20), o tri-terpenos (30). En un mismo producto de origen natural no aparecen nunca a la vez diterpenos y triterpenos (Mills and White 1987)

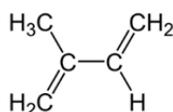
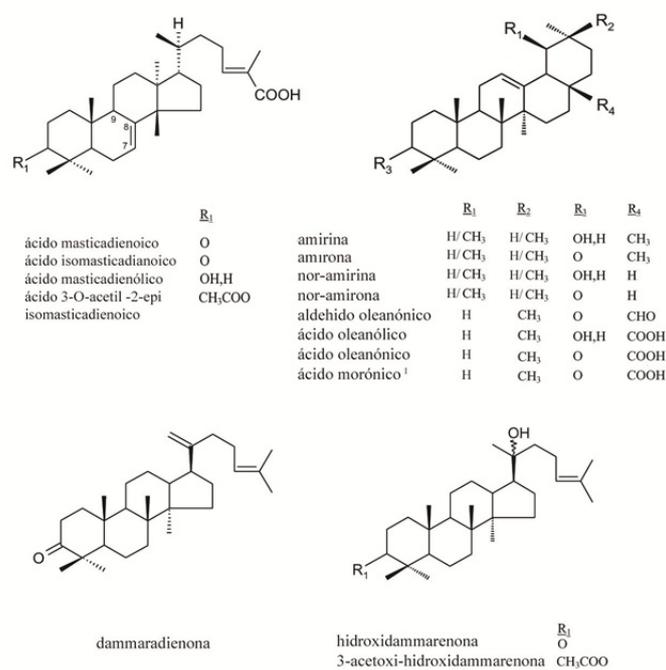


Figura 1.-Hidrocarburo isopreno (5 átomos de carbono)

Los barnices de uso artístico son químicamente diterpenos (20C) como la resina de pino (colofonia), la sandárica o el copal de Manila, y especialmente triterpenos (30C), que son los que tienen capacidad de producir películas sólidas duraderas de mayor calidad (Hildebrand and Scott 1950a) Entre los triterpenos destacan las resinas dammar por su estabilidad, debida a una menor acidez, y el mástic o almáciga por su flexibilidad (Masschelein- Kleiner 1981)

Los triterpenos con 30 carbonos y seis unidades de isopreno, son productos tetra o pentacíclicos con una oxigenación común en el carbono 28, que da aldehídos, alcoholes o ácidos. También presentan dobles enlaces, lo que los hace susceptibles de sufrir fenómenos de oxidación y polimerización. Los más importantes aparecen en la Figura 2.



¹ En el ácido morónico el doble enlace se localiza en C18

Figura 2.- Composición química de las resinas dammar y almáciga.

La resina mastic o de almáciga ha sido la elegida para realizar la parte experimental de la presente tesis doctoral por su amplio uso a lo largo de los siglos en la tradición pictórica europea. Se ha usado para la fabricación de barniz para pintura desde el siglo IX hasta finales del XIX, momento en el que tiene lugar la aparición del dammar (Van der Doelen 1999).

El mastic es una resina que se obtiene del lentisco (*Pistacia lentiscus*), árbol de la familia de las *Anacardiaceae* que crece en la costa del Mediterráneo y se explota en Quíos y en Levante. Se extrae mediante una pequeña incisión o raspando la corteza, brotando la resina en forma de lágrimas. Es de color amarillento claro y bastante brillante. La resina de almáciga fresca se disuelve en disolventes como la esencia de trementina, hidrocarburos aromáticos, ésteres y cloroformo, (Matteini and Moles 1989), formando un barniz transparente, claro y vítreo que con el tiempo ha perdido popularidad por su tendencia a eflorescencias y oscurecimiento (Doerner 1998). Es la más flexible de las resinas triterpénicas. Cuando se mezcla con aceite de linaza forma una mezcla gelatinosa (llamada *Melgip*) muy usada en los siglos XVII y XIX que, envejecida, produce todo tipo de defectos en la película pictórica (De Viguerie et al. 2009; de Viguerie et al. 2017), que se ve afectada por grietas, ampollas y oscurecimientos, por lo que no debe usarse para óleos o temples. Por ello, solo se recomienda el uso de almáciga en barnices de solución sencilla que no contengan aceites secantes (Matteini and Moles 1989). Una vez seco y envejecido, el barniz de almáciga ya no es soluble en los mismos disolventes en los que fue aplicado, requiriendo disolventes más polares para su completa disolución (Mills and White 1987) (Van der Doelen 1999)

Su composición es similar a la del dammar, aunque más compleja y menos conocida. Los triterpenos preponderantes son pentaciclos de la serie del oleanano, como los derivados de la amirona, el ácido oleanónico, y su isómero el ácido morónico (Figura 2). Este último compuesto resulta bastante estable y suele considerarse un marcador de la presencia del barniz de almáciga.

Asimismo, son importantes los tetraciclos de estructuras de tipo eufano y dammarano, como la hidroxidammarenona, y los ácidos masticadienoico e isomasticadienoico. También se ha descrito la presencia de diversos triterpenos bicíclicos y tricíclicos (Mills and White 1987) (Van der Doelen 1999) (Assimopoulou and Papageorgiou 2005a) (Assimopoulou and Papageorgiou 2005a). Es destacable la presencia de una pequeña fracción polimérica apolar (aproximadamente un 2% del total) compuesta (Van den Berg KJ 1998) por sustancias hidrocarbonadas del tipo cis-1,4-poli- β -mirreno.

Resinas acrílicas

Las resinas sintéticas artificiales se obtuvieron por primera vez en laboratorio en el siglo XIX. Desde 1901, año en el que se produjo la primera resina *glyptal*, se ha desarrollado la producción de importantes materias primas, desplazando a los aglutinantes antiguos y revolucionando la industria de la pintura al aportar características químicas y físicas que no se encuentran en las sustancias naturales. La pintura acrílica data de la primera mitad del siglo XX, y fue desarrollada paralelamente en Alemania y Estados Unidos.

Las resinas sintéticas son productos muy complejos y de composición variada, destacando las resinas acrílicas, las alquídicas y las de ciclohexano. Actualmente las resinas sintéticas más utilizadas en pintura derivan del ácido metacrílico por su alta resistencia a la luz, su buena resistencia al envejecimiento y solubilidad en benzina (Doerner 1998).

Los poliácridatos son derivados del ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) y el metacrílico ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$), en los que son utilizados como monómeros ésteres como el metil, etil, n-butil o el 2-etilhexil acrilato. Los polímeros y los copolímeros formados por mezclas de dichos monómeros dan barnices y plásticos transparentes muy empleados en Bellas Artes. Los copolímeros acrílicos son estables, no amarillean, ni se reticulan bajo influencia de luz ultravioleta. Por ello se utilizan como barnices desde 1950 y se aplican especialmente como barniz protector tras la restauración de pinturas. Destacan frente a otros sintéticos también transparentes, por la versatilidad de sus propiedades, aunque entre algunos inconvenientes destaca el hecho de que sus propiedades ópticas son menos satisfactorias que las de las resinas naturales (Mills and White 1987). Se disuelven fácilmente en hidrocarburos aromáticos y algunos clorados, cetonas o ésteres y son insolubles en alcoholes e hidrocarburos alifáticos (Matteini and Moles 1989). El barniz acrílico forma al secarse películas menos brillantes que el dammar y menos aún que el de almáciga y, aunque tarda el mismo tiempo en endurecer que éstos, se seca al tacto en menos de una hora. Aplicado en capa fina, aporta el brillo característico de la pintura al óleo, pudiéndose aplicar también en capas gruesas para obtener capas brillantes aunque no confieren la profundidad y luminosidad a veces deseada. Los barnices de metacrilato pueden disolverse en esencia de trementina y tienen cualidades parecidas a las de la resina dammar (Mayer 1993). Las películas formadas son transparentes y presentan buena adherencia, soportan el paso del tiempo y son resistentes a la luz y al rayado (Doerner 1998). Se siguen sintetizando y desarrollando nuevos tipos de resinas acrílicas con propiedades mejoradas (Nurlybayeva et al. 2015a).

1.2.2.2 Alteraciones

Las resinas triterpénicas se alteran con el paso del tiempo. Los procesos de envejecimiento van ocurriendo de fuera a dentro de la capa de barniz cambiando sustancialmente su composición y propiedades, además de la apariencia de la policromía.

Entre las **alteraciones físicas** que pueden producirse destacan (Cremonesi and Bellucci 1995):

- Aspecto blanquecino, característico del acúmulo de polvo y contaminantes atmosféricos.
- Depósitos grasos del medio ambiente o de antiguas restauraciones.
- Pasmados, que suponen una pérdida de transparencia de la capa de barniz y eflorescencias o desplazamientos de material hacia la superficie. Su aparición se relaciona con la humedad.
- Azuleamientos, causados por agentes atmosféricos como la humedad o por materiales del sustrato.
- Disgregación o pulverulencia, por envejecimiento natural de los materiales, que se ve acentuado por la presencia de humedad.
- Craquelados que matifican el barniz, producidos por agentes externos como cambios bruscos de temperatura o internos, por el movimiento y envejecimiento de los materiales.
- Descamación de la capa de protección, por causas ambientales y comportamiento de sus componentes con el paso del tiempo.
- Irregularidad de brillo, causado por el paso del tiempo y la naturaleza de los materiales constitutivos.

El análisis de las **alteraciones químicas** de los procesos de envejecimiento resulta especialmente dificultoso por la complejidad de su composición, su variabilidad y, frecuentemente, por la interferencia de otras sustancias, dependiendo de las recetas de preparación utilizadas. La composición hidrocarbonada y la presencia de dobles enlaces hacen a estas sustancias susceptibles de sufrir procesos de oxidación, iniciados generalmente con la absorción de luz ultravioleta o de energía térmica, o bien por la presencia de oxidantes ambientales como el ozono. Como consecuencia, se forman dos tipos de productos: terpenos oxidados, más polares, y compuestos polimerizados a través de mecanismos radicalarios (Nevin et al. 2009).

Esquemáticamente, podemos distinguir entre los procesos oxidativos que afectan a las moléculas con esqueleto dammarano (tetracíclicas) y a las moléculas de tipo oleanano/ursano (pentacíclicas). Los dammaranos se oxidan principalmente en la cadena lateral, siendo frecuentes las reacciones de adición electrofílica sobre los dobles enlaces, con formación de alcoholes que en muestras muy envejecidas evolucionan a estructuras de tipo lactónico o epóxido (Figura 3.- Principales procesos oxidativos en triterpenos de tipo dammarano. También se ha descrito la oxidación (Figura 3b) del grupo cetónico en C-3 hasta ácido carboxílico, con apertura del primer anillo del tetraciclo (Van Der Doelen et al. 1998) (Van der Doelen 1999; Van Der Doelen And Boon 2000).

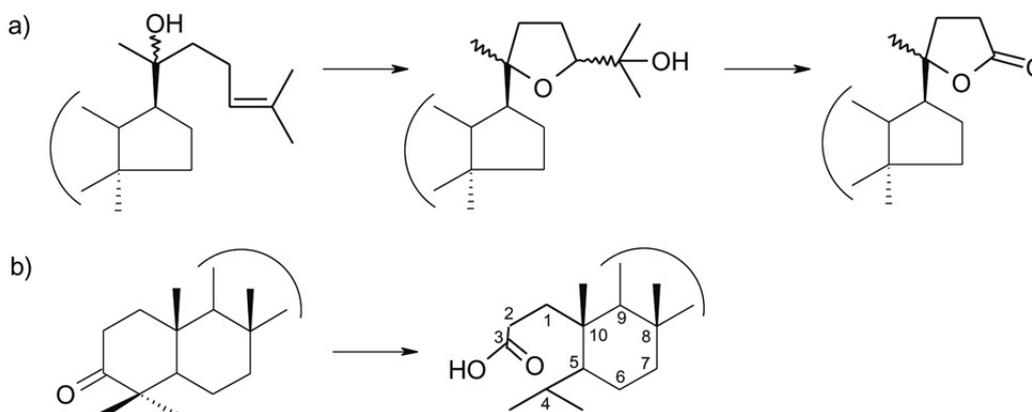


Figura 3.- Principales procesos oxidativos en triterpenos de tipo dammarano

Los triterpenos de tipo oleanano y ursano, pentacíclicos (Figura 4), se oxidan en ciertas posiciones preferentes como la C-28, produciendo al inicio derivados hidroxilados y posteriormente aldehídos o ácidos carboxílicos. Otros procesos descritos son la descarboxilación en C-28, la hidroxilación en C-17 o la oxidación (Figura 8) en C-11 hasta (Van Der Doelen et al. 1998) (Van Der Doelen 1999; Van Der Doelen and Boon 2000)

La formación de sustancias oxidadas incrementa la polaridad de los barnices, requiriendo el empleo de disolventes cada vez más polares para su eliminación y tratamientos más largos, que pueden deteriorar la película pictórica por fenómenos de hinchamiento y lixiviación de la película pictórica (De la Rie ER. 1988) (Gomez 1998b). También tiene efectos de cara al comportamiento mecánico del barniz, ya que la interacción entre moléculas polares es mayor por formación de puentes de hidrógeno, fenómeno que puede verse interrumpido en presencia de humedad y producir cambios físicos como craquelados o pasmados (Van Der Doelen, Van Den Berg, and Boon 1998).

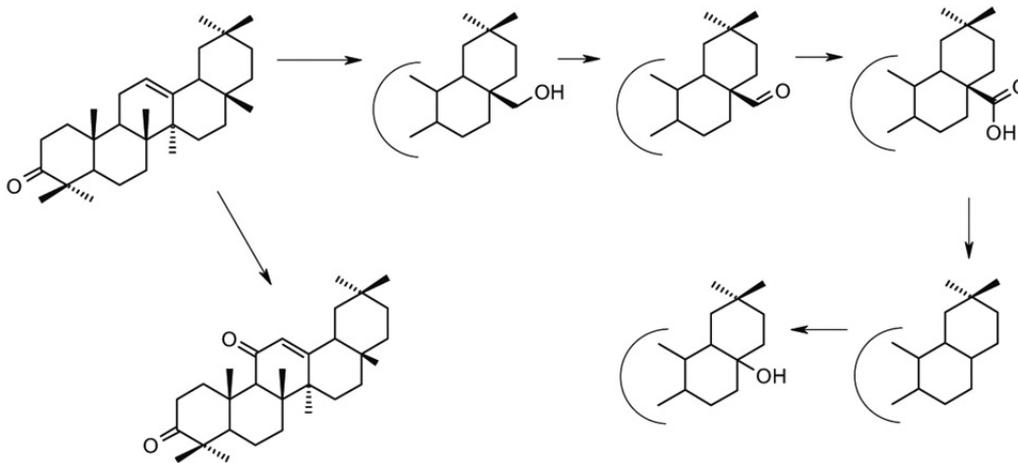


Figura 4.- Principales procesos oxidativos en triterpenos pentacíclicos

1.2.2.3 Procesos de polimerización-reticulación

Estudios cuantitativos por CG/EM empleando un estándar interno (hexadecano) han mostrado que la cantidad total de triterpenos decrece con el paso del tiempo, mientras que aumenta el contenido en productos de alto peso molecular (De la Rie ER. 1988) (Van Der Doelen, Van Den Berg, nd Boon 1998; Van Der Doelen 1999; Van Der Doelen nd Boon 2000).

Estas sustancias se forman por mecanismos radicalarios, iniciados mediante procesos oxidativos sobre los dobles enlaces que llevan a la formación de radicales peróxido, muy inestables, que evolucionan a radicales alquílicos altamente reactivos. Dichos radicales interaccionan entre sí a través de enlaces cruzados de carácter covalente, con la consiguiente polimerización y generación de productos de alto peso molecular. Estudios realizados por HPLC sugieren que el amarilleo del dammar y la almáciga se deben a la formación de estas sustancias, ya que los triterpenos libres oxidados no muestran absorbancia en el UV-VIS (Van Der Doelen, Van Den Berg, and Boon 1998).

El deterioro de los barnices, no solo pone en riesgo la policromía subyacente que queda parcialmente desprotegida, sino que resta valor estético a la pintura, ya que las alteraciones del barniz arriba descritas modifican visualmente los colores, la forma, el claroscuro o los efectos de la perspectiva de la capa de color, desvirtuando la lectura original de la obra de arte. Como se ha visto, la degradación mecánica y óptica del barniz ha sido objeto de numerosos estudios y sigue constituyendo uno de los principales problemas a los que se enfrenta el restaurador. El propósito del presente estudio es precisamente avanzar en el análisis de limpieza de barnices desde una perspectiva multidisciplinar que permita controlar desde distintos tipos de análisis la acción del limpiador en función de una determinada superficie.

1.2.3 La capa pictórica: pintura al óleo

La pintura al óleo ha dominado el campo artístico desde el siglo XV a la actualidad por la variedad de recursos pictóricos que ofrece relativos a la opacidad, transparencia, claroscuro, o posibilidad de modificación (Calvo 1997). Una capa de óleo está constituida por partículas de pigmento finamente molido dispersas uniformemente en un aceite secante de origen vegetal. Los más usados desde la antigüedad son el de nueces, el de adormideras, y especialmente el de lino, por formar películas transparentes tras el proceso de secado con óptimas propiedades mecánicas y ópticas (Matteini and Moles 1989).

Un aceite secante es un vehículo o aglutinante líquido, compuesto principalmente por triglicéridos de ácidos grasos (Figura 5) de 16 y 18 carbonos esterificados con la glicerina.



Figura 5.- Estructura de un ácido graso
(https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_graso)

En los aceites secantes la mayoría de los ácidos grasos son poliinsaturados. Entre los ácidos grasos insaturados destacan el ácido oleico (18 C, un doble enlace), el ácido linoleico (18C, dos dobles enlaces) y el ácido linolénico (18C, tres dobles enlaces) (Figura 6) (Gómez 1998b) (San Andrés Moya and de la Viña Ferrer 2009)

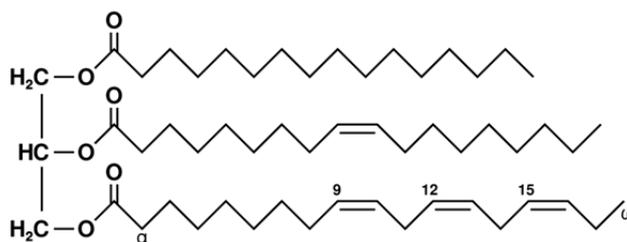


Figura 6.- Triglicérido compuesto por los ácidos palmítico, oleico y linolénico
(<https://es.wikipedia.org/wiki/Aciliglic%C3%A9rido>)

Los aceites secantes no secan por evaporación, sino por oxidación y posterior polimerización de los ácidos grasos insaturados de los triglicéridos, los cuales reaccionan con el oxígeno del aire y polimerizan hasta formar una película relativamente dura y elástica. Aunque la película de óleo seca

al tacto en semanas, experimenta nuevas reacciones químicas durante décadas (Erhardt, Tumosa, and Mecklenburg 2005). Tras una serie de reacciones químicas complejas (Figura 7) que incluyen procesos de reticulación, oxidación de ácidos insaturados e hidrólisis de enlaces de glicéridos se acaba formando una nueva sustancia que suele denominarse linolina, muy diferente en propiedades físico-químicas al aceite líquido original, que no volverá por ningún medio a su estado inicial. En las reacciones de secado influyen la luz, los iones metálicos de los pigmentos, el grosor de la capa, la disponibilidad de oxígeno y el grado de pre-polimerización del óleo en aceites previamente semipolimerizados por cocción (Mills and White 1987).

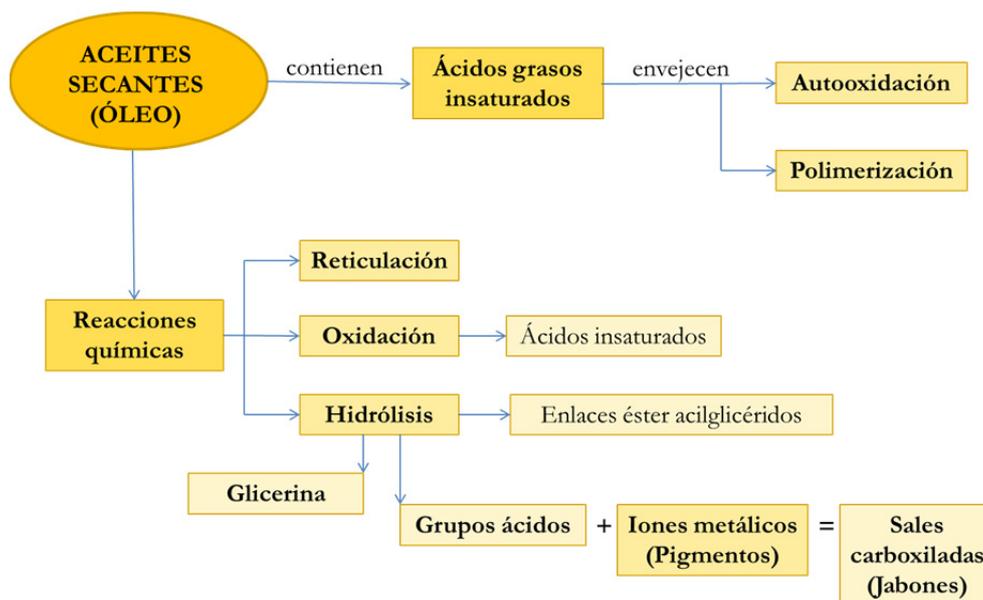


Figura 7.- Procesos físico-químicos que suceden a largo plazo en pintura al óleo

La **hidrólisis** de los triglicéridos produce ácidos grasos libres. Los ácidos grasos insaturados palmítico (C16) y esteárico (C18), que inicialmente estaban en una proporción baja, en torno al 30% del total, en óleo envejecido, son marcadores analíticos importantes al no verse afectados por reacciones oxidativas (Figura 114). Los ácidos grasos insaturados suelen terminar unidos a la matriz de óleo reticulado tras una intensa transformación química. Un producto de oxidación típico de óleos envejecidos es un ácido dicarboxílico de 8 carbonos: el ácido azelaico (Figura 8) que se forma a partir del linoléico por hidrólisis del enlace éster y oxidación.

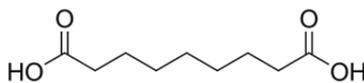


Figura 8.- Ácido azelaico (https://en.wikipedia.org/wiki/Azelaic_acid)

Los ácidos grasos libres producidos por la hidrólisis pueden reaccionar también con iones metálicos presentes en muchos pigmentos y producen jabones metálicos en la capa pictórica. Un ejemplo es la reacción del ácido azelaico libre con los iones metálicos de pigmentos como los de plomo y de cinc, formándose azelato de forma acelerada durante dos primeros meses y ralentizada en los dos años siguientes. La **oxidación** de los aceites se acelera en presencia de pigmentos compuestos de metales como el cobalto o el manganeso (aunque los jabones de este último tienden a hincharse,

por lo que no son recomendables en pintura). Los jabones de plomo y de cinc disminuyen el tiempo de secado del aceite y estabilizan la capa de óleo. Los de plomo cubren mejor y son menos frágiles y duros que los de cinc, mejoran la calidad de la pintura neutralizando los productos ácidos de descomposición de las películas envejecidas de aceite y aumentan su resistencia a la humedad y su adherencia. Los de cinc son más estables a la luz que los de plomo, los cuales además tienden a amarillear en presencia de gases sulfurosos formando sulfuro de plomo (Doerner 1998)

Estudios realizados sobre los procesos de hidrólisis y la formación de jabones en pintura al óleo (Erhardt, Tumosa, and Mecklenburg 2005) han demostrado que:

- La mayor parte de los ácidos libres aparecen como ácidos (no como jabones).
- El grado de hidrólisis es un proceso lento que depende de las reacciones de polimerización iniciales y aumenta con la edad del aceite.
- La hidrólisis reduce el porcentaje de reticulación entre los glicéridos.
- La hidrólisis no vuelve necesariamente quebradiza la película de óleo con el tiempo; son las condiciones de temperatura y humedad o el tratamiento con disolventes las que lo hacen, al eliminarse el material plastificante con bajo peso molecular. Cuando esa película de óleo envejece bajo condiciones ambientales moderadas, el cambio de las propiedades mecánicas en las primeras décadas es más lento.
- La reticulación del óleo se produce principalmente durante los dos primeros años. Durante la década siguiente continúa cambiando pero lentamente. En las primeras fases de secado ya empiezan a disminuir la cantidad de polímeros extraíbles de bajo peso molecular y los ácidos grasos libres se van convirtiendo en sales metálicas (Erhardt, Tumosa, and Mecklenburg 2005)

La **degradación química** de los distintos componentes se ve favorecida por el craquelado provocado por el envejecimiento natural de la capa pictórica, así como por los movimientos de la preparación y del soporte ya que aumenta la superficie de la pintura. Las propiedades físicas de la capa pictórica al óleo pueden verse además alteradas por intervenciones de restauración destinadas a la limpieza donde el uso de disolventes ha sido poco apropiado.

Cuando se quiere eliminar un barniz de una superficie policromada hay que tener en cuenta que, bajo el barniz, hay una capa pictórica de pigmentos aglutinados con aceite que podría verse dañada (Carlson 2004). La limpieza con disolventes puede producir cambios en las propiedades y composición del óleo, favoreciendo la lixiviación de fracciones que continúan presentes en el óleo ya seco y que, al eliminarse, disminuyen la flexibilidad de la capa. Se trata de fenómenos de desplazamiento del aglutinante que, tras sufrir procesos de alteración, presenta cadenas más cortas y transportables. Como consecuencia de esa lixiviación, la capa pictórica original se va resecaando y manifiesta una pérdida de aglutinante.

Por el proceso de lixiviación, los disolventes hinchán y ablandan la capa de aceite de linaza seco, produciendo la descomposición del material plastificante presente en los intersticios de la capa pictórica (cetonas, alcoholes, agua, ácidos dicarboxílicos como el azelaico ácido di carboxílico, etc.). Este proceso repercute en las propiedades físicas de la capa pictórica reduciendo su volumen, aumentando su densidad y volviéndola quebradiza y opaca (Kanjian, Stulik, and Miller 2004).

Los cambios dependen del tiempo de exposición y del tipo de disolvente usado. Los análisis (Khandekar 2004) desvelan que, con la limpieza, se pueden extraer especies de bajo peso molecular, como ácidos grasos de bajo peso molecular y mono, di y triglicéridos. La mayor parte del material extraíble con los disolventes está constituido por ácidos grasos saturados libres, mientras que pequeñas cantidades de ácidos grasos insaturados libres y sus productos de degradación

permanecen en la película pictórica (Erhardt, Tumosa, and Mecklenburg 2005). Las concentraciones bajas de ácidos orgánicos, inorgánicos y sus sales pueden dañar potencialmente las superficies pictóricas o promover efectos secundarios con el paso del tiempo.

Este fenómeno se produce cuando se aplican los disolventes de manera repetitiva o en cantidades excesivas, provocando el desgaste de la superficie al ser arrastrados los pigmentos con la película oleosa que los protege. En anteriores estudios (Erhardt, Tumosa, and Mecklenburg 2005) los mayores cambios observados en pintura al óleo se han debido al uso de tolueno, alcohol y/o acetona.

Evaluar los efectos que los disolventes pueden ocasionar en capas de pintura al óleo es enormemente complejo. El tipo de disolvente usado para la limpieza es determinante, aunque parece que la pintura de más edad es menos sensible al tipo de disolvente. Phenix (Phenix 2002: 64) determinó que los estratos oleosos antiguos son más susceptibles a la dilatación por acción de disolventes polares que los más recientes. La oxidación e hidrólisis de los triglicéridos iniciales con el paso el tiempo va provocando cambios en la estructura química de la pintura al óleo, haciéndola más polar (Kanjian, Stulik, and Miller 2004).

El tratamiento con disolventes produce cambios en peso, grosor, color y brillo del óleo que dependerán del tipo de disolvente elegido, de los pigmentos que lo constituyen y del tiempo de contacto. Generalmente la capa de óleo se vuelve más mate y menos amarillenta, pero cuando se usan disolventes inadecuados, puede provocar el hinchamiento de la capa y procesos de deterioro más graves como la saponificación (Matteini and Moles 1989).

La naturaleza del pigmento también influye en el efecto de los disolventes sobre el óleo. Así encontramos por ejemplo como el blanco de plomo, catalizador de la reticulación y degradación oxidativa del aceite secante, minimiza la acción de los disolventes, incluso en capas de óleo bastante jóvenes (Erhardt, Tumosa, and Mecklenburg 2005)

Los **pigmentos** que se han utilizado aglutinados con aceite de linaza en esta tesis doctoral han sido de origen sintético inorgánico (Doerner 1998):

- **Blanco de plomo:** Es uno de los pigmentos blancos utilizados en pintura más antiguos. Conocido desde las civilizaciones griega y romana, se prepara artificialmente (Pérez-Villares N. and Bailón-Moreno R. 2017). Químicamente es carbonato básico de plomo $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, también conocido por otros nombres como el albayalde y cerusa. Fue el pigmento más usado en pintura por su densidad, poder cubriente y gran capacidad de reflexión. Mezclado con aceite, el blanco de plomo favorece su secado y proporciona una pintura muy estable por la afinidad del $\text{Pb}(\text{CO})_2$ con los triglicéridos, especialmente con el ácido linolénico, con el que forma linoleato de plomo (San Andres Moya and de la Vigna Ferrer 2009), elevando el poder de adherencia y la resistencia de la película. Curiosamente, pierde capacidad cubriente y con el tiempo tiende a formar películas transparentes debido a que, con el tiempo, el índice de refracción del aceite aumenta y se aproxima al del pigmento. Entre los inconvenientes de este pigmento destacan su toxicidad y la posibilidad de ennegrecerse si reacciona con pigmentos que contengan azufre o con gases sulfurosos (H_2S) de la atmósfera formando sulfuro de plomo (PbS) de color negro.
- **Blanco de Zinc** o de China: Químicamente es óxido de cinc (El-Feky et al. 2014). Conocido desde el principio de la Edad Media, pero hasta 1800 no se utiliza como pigmento. Forma jabones con los aceites, con lo cual acelera su secado y estabiliza la película pictórica, aunque queda menos flexible y más frágil que las de plomo. Es muy

apropiado para la técnica del óleo aunque en aceite cubre peor y resulta más azulado que el blanco de plomo. Es muy sólido frente a la luz

- **Amarillo de cadmio:** Químicamente es sulfuro de cadmio (CdS). Fue descubierto en 1817. Tiene estructura cristalina y preparado con procedimientos modernos es muy sólido frente a la luz. Esa solidez frente a la luz aumenta del amarillo claro al rojo oscuro. Puede mezclarse con pigmentos de plomo sin peligro. No sucede lo mismo con los de cobre.
- **Rojo de cadmio:** Es una mezcla de sulfuro y seleniuro de cadmio (Gómez 1998). Se menciona por primera vez en el siglo XIX y ha sustituido al cinabrio o bermellón clásico, el sulfuro de mercurio. Las condiciones de fabricación influyen en el tamaño de las partículas y determinan a la vez matices en el tono del color. Todos los pigmentos de cadmio tienen una capacidad cubriente y colorante de buena a muy buena.
- **Azul cobalto:** Químicamente es óxido doble de cobalto y aluminio ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Se descubrió en 1977 en ensayos químicos con soplete. Presenta excelentes propiedades de pureza y es perfectamente sólido frente a la luz, el calor y a los ácidos. Pueden mezclarse con todos los pigmentos. Su poder colorante es pequeño. Se utiliza en pintura, pese a su alto precio, por su tonalidad clara y fresca y su calidad al ser aplicado en veladura. En la película de óleo acelera su secado. El azul cerúleo o celeste es óxido de estaño y cobalto ($\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$ (Gómez 1998). Sus propiedades de solidez y compatibilidad con otros pigmentos se asemejan al azul de cobalto, con buena capacidad cubriente y poder colorante limitado, seca muy bien en aceite.

1.3 Tratamientos de limpieza de pintura al óleo

Como se ha comentado anteriormente, la limpieza de una obra de arte implica la eliminación selectiva de sustancias accesorias a la obra que alteran su lectura original o que ha dejado de ejercer su función. Entre estas sustancias se incluyen la suciedad, el barniz y los repintes.

1.3.1 Tipos de limpieza

Limpieza según la naturaleza del material

Cuando se habla de limpieza (Gómez 1998) han de distinguirse diversas operaciones:

- Limpieza superficial: eliminación de la suciedad no adherida, como manchas resistentes y costras insolubles.
- Limpieza de barniz: eliminación total o parcial. La suciedad resistente de carácter graso y la oxidación de un barniz pueden llegar a constituir un estrato donde ambos están íntimamente relacionados. Dichos estratos pueden ser eliminados conjuntamente durante el tratamiento de limpieza.
- Levantamiento de repintes, llamado también decapado: implica el estudio de los valores históricos, estéticos y materiales de dichos añadidos

Siempre que la obra lo permita, se aconseja la eliminación parcial de la capa de barniz. Esta limpieza parcial se considera más beneficiosa para la obra en el sentido histórico, estético y preventivo, ya que deja en superficie una fina película sin afectar a los estratos más internos de la estructura pictórica.

Partiendo de los experimentos de Stolow (Stolow 1972) no debería realizarse nunca un desbarnizado total ya que, por acción de los disolventes, se producirían fenómenos de lixiviación en pinturas de naturaleza oleosa.

A veces, la intervención llevada a cabo durante la limpieza puede ser imposible sin la eliminación de algunos componentes originales de bajo peso molecular. En este caso se plantea una limpieza superficial para dejar intacta la policromía. También puede plantearse una limpieza parcial que evite el arrastre de materiales originales (Southall 1990).

1.3.2 Métodos de limpieza

La limpieza puede realizarse en seco o por medio de disolventes.

1.3.2.1 Métodos mecánicos

Se realizan con aspiradores, plumeros, brochas o pinceles suaves, cepillos, paños, aire a presión, o también goma de borrar, cepillos de fibra de vidrio, torno de borrar, micro-chorro de arena, láser y bisturí (Calvo 1997). Se emplean en limpiezas superficiales, como tratamiento previo a cualquier intervención en el campo de la restauración y en casos de suciedad, barnices o repintes imposibles de eliminar, cuando los disolventes u otros métodos no son efectivos o puedan dañar los estratos subyacentes originales de la obra. Los métodos mecánicos se practican sin el uso un disolvente para

eliminar partículas sólidas de suciedad, aunque en algunos casos la limpieza no puede ser realizada en seco y es apoyada con el empleo limitado de disolventes.

1.3.2.2 Métodos físico-químicos y químicos

Los métodos físico-químicos participan de una limpieza con disolventes para ablandar y dispersar o solubilizar la materia que se desea eliminar, formando una mezcla homogénea con ella. Se completa con el arrastre mecánico del hisopo de algodón o bien con soportes inertes como compresas, geles o materiales fibrosos que mantienen activo el producto durante más tiempo (Calvo 1997).

Intervienen métodos químicos cuando la limpieza necesita ser reforzada con sustancias químicas como reactivos ácidos o básicos, catalizadores bioquímicos específicos como enzimas, agentes secuestrantes, *buffers* o tampón que mantienen constante el pH necesario en el tratamiento.

1.3.2.3 Mixtos

Se refieren a la limpieza que mezcla métodos mecánicos, físico-químicos o químicos.

En los métodos físico-químicos y mixtos es indispensable llevar un control de la temperatura y duración del tratamiento así como de los métodos y sistemas empleados, realizando su correspondiente aclarado si lo precisa. Todos estos factores influirán en la eficacia de la limpieza (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998).

1.3.3 Limpieza con disolventes

La técnica de limpieza con disolventes, comprende líquidos volátiles orgánicos y el agua, los cuales se pueden combinar con agentes tensioactivos, espesantes, geles, etc.

Se han usado tradicionalmente para la limpieza de barnices y otras capas no deseadas, existiendo una gran variedad de productos con diferentes propiedades físicas y químicas. Se usan en restauración siguiendo los protocolos de limpieza establecidos y tests estándares de solubilidad.

1.3.3.1 Propiedades de los disolventes

Hay dos procesos diferentes estrechamente relacionados en la acción de los disolventes. Éstos son (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998):

- Reblandecimiento inicial del sustrato por hinchamiento de las cadenas de sus moléculas.
- Posterior dispersión desordenada o solubilización de las partículas que dan lugar a la disolución.

Para solubilizar la suciedad y el barniz es necesario eliminar las fuerzas entre las moléculas del disolvente y del soluto (compuesto por la suciedad y barniz) (Phenix and Burstock 1990). Esto sucede espontáneamente cuando las fuerzas de atracción entre las distintas moléculas en disolución son mayores que las existentes en las moléculas de disolvente y las moléculas de soluto.

Las fuerzas que determinan las propiedades físicas de las sustancias son las fuerzas intermoleculares, responsables de la cohesión de las moléculas y los iones que constituyen cada material. Dependen del tamaño, la forma irregular o esférica de las partículas; la viscosidad de la superficie, la

deformación de las superficies blandas y de las propiedades elásticas de la partícula y el sustrato (Southall 1990).

Conviene recordar que estos tipos de fuerzas intermoleculares son:

- Las fuerzas de dispersión o de London (también conocidas como dipolo instantáneo-dipolo inducido), son las que mantienen unidas moléculas apolares como las de los hidrocarburos aromáticos (Kanjian, Stulik, and Miller 2004).
- Las fuerzas ion-dipolo, dipolo-dipolo inducido o dipolo-dipolo son las que, junto con las de dispersión, principalmente mantienen unidas moléculas polares como la de la acetona.
- Los puentes de hidrógeno son un tipo particular de fuerza dipolar (la mayor fuerza de interacción molecular) (Southall 1990). Son las que mantienen en mayor extensión unidas moléculas como la del agua o los alcoholes y su efecto es muy superior a las anteriores que también se encuentran en estas moléculas muy polares.

Las moléculas de suciedad o barniz no polares (polvo, metales, carbón, barniz terpénico fresco) se mantienen unidas principalmente por fuerzas débiles de dispersión, pero las moléculas polares (barniz terpénico envejecido) tienen una fuerza adicional de atracción electrostática que se debe a la desigual distribución de carga eléctrica de los dipolos.

Cuando se trata de barniz terpénico envejecido, hay que tener en cuenta los cambios de composición química y estructura física que experimenta con el tiempo, los cuales alteran las fuerzas originales que unían sus moléculas. El barniz se hace más soluble en mezclas de disolventes polares como alcoholes, cetonas, sulfóxidos o disolventes nitrogenados, aunque no tanto como para volver el barniz hidrosoluble (Tabla 2) (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998).

Tabla 2.- Propiedades de los disolventes orgánicos

Grupo orgánico	Disolvente	Polaridad	Material que solubiliza
Hidrocarburos alifáticos	Éter de petróleo, bencina, <i>p-Naphtha</i> , <i>White Spirit</i>	No polar	Grasas, aceites, betunes, parafinas, resina dammar, látex, gomas
Hidrocarburos aromáticos	tolueno, xileno, p-xileno	Polaridad limitada	Derivados de la celulosa, aglutinantes: aceites secantes, resinas naturales jóvenes
Hidrocarburos Cíclicos	Ciclohexano, trementina, esencia de trementina	No polar	Resinas naturales jóvenes, ceras naturales, aceites no envejecidos, polímeros sintéticos
Hidrocarburos halogenados	Cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetano	Polaridad media	Suciedad grasa, aceites, grasas, ceras, resinas naturales (hincham capas de aceites secantes)
Alcoholes	Metílico, etílico, butanol etilenglicol, glicerina	Muy polares	Suciedad de grasa, aceites, grasas, goma laca, ceras, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, copal fresco, sandaraca, etil celulosa (hincham capas de óleo)
Cetonas	Acetona, metil-etil-cetona, diacetona alcohol,	Polaridad media	Ceras, algunas resinas naturales, óleos recientes, polímeros sintéticos, etc.
Ésteres	Etil acetato, n-butil acetato, etc.	Polaridad media	Grasas, aceites, resinas naturales, polímeros sintéticos, etc.
Éteres	Dietil éter, dioxan, tetrahydrofurano,	Polaridad media	Grasas, aceites, resinas naturales, Ceras, polímeros sintéticos

Compuestos de nitrógeno	Dimetil Formamida	Muy polar	Resinas naturales oxidadas, poliuretano, etc. (hincham resinas epoxi)
Bases orgánicas	Etanolamina, trietanolamina, morfolina, piridina	Muy polar	Grasas y aceites, trietanolamina ceras, resinas naturales, goma laca, caseína; óleos envejecidos (piridina)
Compuestos de sulfuro	Sulfuro de carbono	Polaridad alta	Gomas naturales y sintéticas y otros adhesivos

Es importante añadir el agua a esta lista de disolventes teniendo en cuenta su baja toxicidad. Actúa a la vez como disolvente muy polar y como medio de reacción con un alto poder disociante (Gómez 1998). Las moléculas de agua son dipolares debido a la diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y el hidrógeno. Disuelven suciedad de tipo orgánico como la cola animal o la goma arábiga y suciedad inorgánica gracias a la atracción eléctrica del polo positivo del agua (hidrógeno) por la suciedad cargada negativamente, y a la atracción del polo negativo del agua (oxígeno) por la suciedad con carga positiva. Usada para la limpieza de suciedad, no debe contener los iones característicos de las aguas duras porque limita la eficacia detergente de la solución. El agua pura (desionizada o destilada) se considera un disolvente fuerte por ser energéticamente más favorable en la limpieza de la suciedad que contiene compuestos hidrosolubles disociante (Gómez 1998) (Lynn 1983) (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998).

Volviendo a lo anterior, es necesario introducir concepto termodinámico, ya que estudia los intercambios de energía que ocurren durante la disolución de un barniz o la vaporización de un solvente (Phenix 2002). Según los principios de la termodinámica, cada tipo de sustrato ha de ser disuelto por un disolvente de semejante polaridad (Gomez 1998b). Es fundamental que exista similitud química entre las moléculas del disolvente y el soluto. Esta semejanza química está definida por las fuerzas intermoleculares citadas. Lo que comúnmente se conoce como “semejante disuelve a semejante” se refiere, pues, a que un disolvente eliminará la capa de barniz y/o suciedad cuando interactúe con ella con el mismo tipo de fuerzas de atracción que las que mantiene unidas sus moléculas (Tabla 3) (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998).

Tabla 3.- “Semejante disuelve a semejante”

Polaridad	Disolventes	Fuerzas intermoleculares (disolvente- soluto)	Suciedad (soluto) a disolver
Alta	Agua, alcoholes, disolventes orgánicos con nitrógeno, dimetil formamida	Puentes de hidrógeno, grupos: - OH - NH ₂	Gelatinas, azúcares, polisacáridos, alcoholes polivinílicos
Media	Ésteres, éteres, cetonas (acetonas), hidrocarburos clorados	Dipolares	Resinas, ceras, aceites, grasas
Limitada /no polar	White spirit, esencia de trementina, parafinas, n-heptano,	Dispersión Van der waals	Resinas naturales, componentes insaturados de: White spirit y esencia de trementina.

Para la limpieza de cualquier sustrato tendrán que seleccionarse los limpiadores óptimos para su solubilización y tener en cuenta factores como su penetración, volatilidad y retención en la obra, sin olvidar nunca los valores de toxicidad para el restaurador (Matteini and Moles 1989).

- *La penetración.* Depende del tamaño, la estructura, la forma de la molécula y del tiempo que actúe el disolvente en la fase de hinchamiento; también de la presión ejercida al depositar el disolvente, la viscosidad y el tipo de movimiento del líquido, así como de la porosidad de la

superficie que se quiera limpiar y las interacciones sólido-líquido (Gomez 1998b). Existen dos formas de penetración: por capilaridad (transporte por grietas y poros) y por difusión (transporte a nivel molecular a través de la fase orgánica sólida de la pintura) (Crowley, Teage G. S., and Lowe 1966).

- La *tensión superficial*. Depende de la polaridad, siendo más baja para disolventes orgánicos (apolares) que para disolventes acuosos (polares). La solubilidad de la mayoría de los disolventes orgánicos con los acuosos es limitada a temperatura ambiente, pero puede ser posible la mezcla gracias a la adición de tensioactivos.
- La *retención*. Está ligada a la evaporación de los disolventes. Depende del tiempo que pueden permanecer en un estrato hasta su total evaporación.

1.3.3.2 Parámetros y diagramas de solubilidad

Hildebrand propuso que el fenómeno de la solubilidad de las sustancias no electrolíticas está relacionado con la energía de cohesión de las moléculas (Hildebrand and Scott 1950b; Hildebrand and Scott 1962) (Crowley, eage G. S., and Lowe 1967). Definió el parámetro δ , que representa el promedio de fuerzas intermoleculares del disolvente, es decir, mide la energía cohesiva total entre las moléculas de un disolvente o una sustancia polimérica.

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}}$$

Donde:

V es el volumen molar (cm^3/mol)

E es la energía de vaporización (cal/mol)

El parámetro de solubilidad de Hildebrand, δ , tiene como unidades en el sistema cegesimal $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ y en el sistema internacional $\text{MPa}^{1/2}$. Esta magnitud permite determinar qué disolventes podrían solubilizar una sustancia determinada sólo comparando sus parámetros de solubilidad, δ .

Según esta teoría, mientras más parecidos son los parámetros de solubilidad de dos sustancias, más posibilidad existe de que sean miscibles entre sí. Feller y Stollow (Hedley 1980) durante los años 60 y 70, realizaron los primeros ensayos de solubilidad sobre diversos tipos de barnices sobre pintura al óleo y fueron los primeros que estudiaron, según esta nueva óptica, el comportamiento de los disolventes durante la limpieza. Stollow (Feller and Stollow 1981) encuentra que los disolventes que provocan mayor hinchamiento son aquellos cuya energía de cohesión y, por tanto, parámetro de solubilidad, es similar al del aceite (óleo).

Desde un punto de vista termodinámico el parámetro de solubilidad de Hildebrand está plenamente justificado (Hansen 2007). En efecto, la solubilización, como cualquier proceso fisicoquímico, se produce espontáneamente cuando la diferencia de energía libre de Gibbs es negativa, $\Delta G < 0$. Por definición, la energía libre es:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

donde:

ΔH .- Diferencia de entalpía

T.- Temperatura absoluta

ΔS .- Diferencia de entropía

Los procesos de solubilización implican la disgregación de las sustancias y eso significa una entropía positiva, por lo que el término $T\Delta S$ siempre resta, y tanto más cuanto mayor sea la temperatura. Por lo tanto, la solubilización depende fundamentalmente de la diferencia de entalpia entre el soluto y el disolvente. Dicho más claramente, la energía libre de Gibbs, ΔG , será negativa cuando ΔH sea lo más pequeña posible, preferentemente cuando sea incluso nula. Y teniendo en cuenta que:

$$\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

donde:

1 y 2 hacen referencia a soluto y disolvente

v.- Volumen molar

δ_1 y δ_2 .- Parámetros de solubilidad de 1 y 2

De aquí se concluye y se demuestra termodinámicamente, que se produce solubilización cuando los parámetros de solubilidad son iguales o muy semejantes, es decir, "lo semejante disuelve a lo semejante"

Esta investigación, junto con los estudios de Crowley, Teage y Lowe (Hansen 1967; Feller R.L. 1976), Hansen (Torraca 1981), y Teas sentó las bases para la restauración científica de las superficies policromadas. Todos ellos intentaron ajustar el parámetro de solubilidad a los datos obtenidos de la experiencia para poder usarlo en casos prácticos.

No obstante, los buenos resultados predictivos del parámetro de solubilidad de Hildebrand, δ , se encontraron casos en que sustancias con valores de δ muy similares eran insolubles o muy poco solubles entre sí. Ello hizo pensar a Charles Hansen que en vez de representar la energía de cohesión mediante un simple escalar, esta energía era el resultado de un modelo vectorial 3D, donde, por un lado se hablaría de una dimensión donde se situaría la energía de cohesión debida a las fuerzas de dispersión, por otro una segunda dimensión que contemplara la energía de cohesión debida a las contribuciones dipolares y, finalmente, una tercera dimensión que contemplaría la cohesión debida a fuertes polaridades relacionadas sobre todo con el enlace de hidrógeno (Hansen 1967a; Hansen 1967d; Hansen 1967c; Hansen 1969; Hansen and Beerbower 1971; Hansen 1997; Hansen et al. 2003; Hansen and Bjrkman 2004).

En el espacio de solubilidad de Hansen (Figura 9), cada sustancia viene representada por un punto o un vector de posición cuyos componentes son las energías de cohesión debidas a la dispersión, δ_d , a la polaridad, δ_p , y al enlace de hidrógeno, δ_h : (δ_d , δ_p , δ_h). El módulo del citado vector sería entonces la energía de cohesión total y correspondería con el parámetro de solubilidad de Hildebrand, δ . Es decir:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

- δ_d^2 : interacción por fuerzas de dispersión entre moléculas no dipolares
- δ_p^2 : interacciones entre dipolos
- δ_h^2 : interacciones entre enlaces de hidrógeno

A cada material que se desea solubilizar se le asocia una esfera de solubilización, dentro de la cual se encuentran los buenos disolventes de ese material. El radio de la esfera de solubilización se define como:

$$R_a = \sqrt{4\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$$

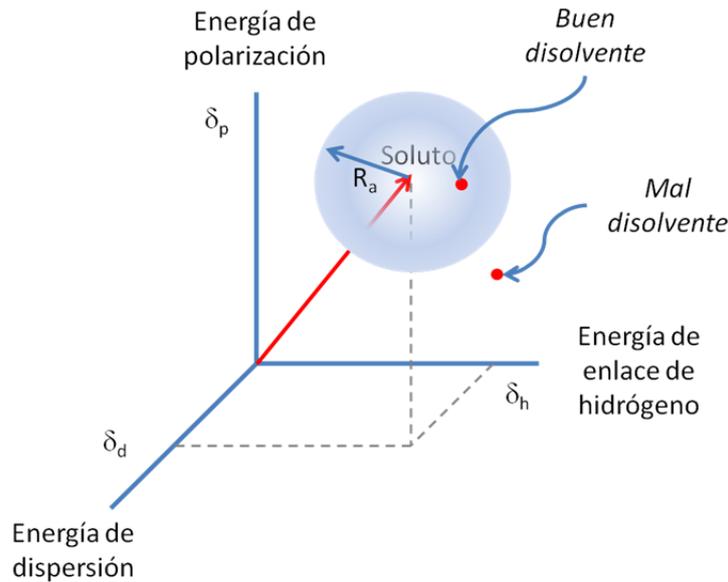


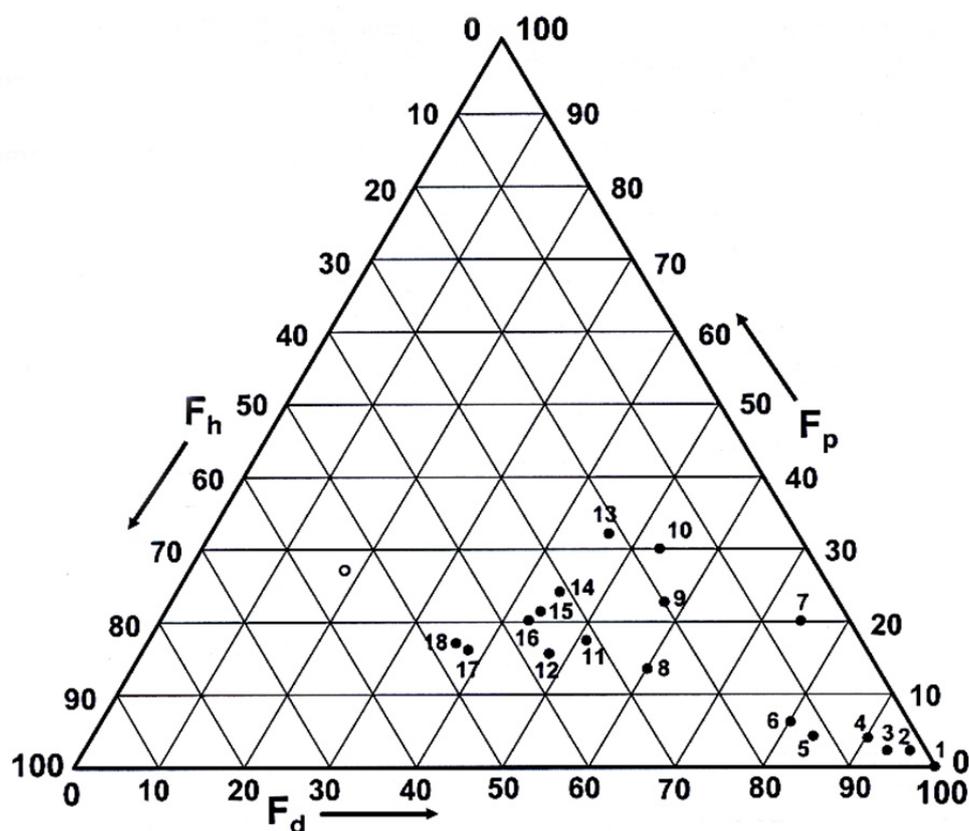
Figura 9.- Esfera de solubilización en el espacio 3D de parámetros de solubilidad de Hansen

Las fuerzas de atracción intermoleculares entre el disolvente y el soluto se identificaron y cuantificaron gracias al cálculo de los parámetros de solubilidad de Hansen ($\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$) correspondientes a cada tipo de atracción molecular, que hacen posible precisar el comportamiento de determinados disolventes sobre el material que quería eliminarse (Hansen 1967b; Sarnecki and Szabo 2001; Fardi et al. 2014) (Kanjian, Stulik, and Miller 2004).

La representación en 3 dimensiones del espacio de solubilidad de Hansen cuesta trabajo de visualizar y, para pasar a una representación de los tres parámetros en una superficie plana, Teas propone representar en un diagrama triangular no los parámetros de Hansen directamente, sino la fracción de cada uno de ellos expresada en %, que representan en la molécula considerada: F_h , F_d , F_p (Figura 10). Cada lado del triángulo simboliza una de las energías cohesivas (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998; Phenix 2002):

- F_d : lado inferior del triángulo (fracción porcentual de la interacción por fuerzas de dispersión entre moléculas no dipolares)
- F_p : lado derecho (fracción porcentual de las interacciones entre dipolos)
- F_h : lado izquierdo (fracción porcentual de las interacciones entre enlaces de hidrógeno)

La suma total de los tres parámetros para una sustancia es 100. Cuanto más parecidos sean estos parámetros en dos sustancias, disolvente y soluto, tanto mayor será la selectividad y eficacia del disolvente para realizar su función.



1	Isoctano	10	Etilmetilcetona
2	Ligroina	11	Etilacetato
3	Ciclohexano	12	Acohol bencílico
4	White spirit	13	Acetona
5	Xileno	14	Etil lactato
6	Tolueno	15	Dowanol PM
7	Limoneno	17	Isopropanol
8	Butilacetato	18	Etanol
9	Isobutilmetilcetona	o	Agua

Figura 10.- Triángulo de Teas: Disolventes más empleados en la limpieza de barnices

Sus investigaciones se completaron entre 1975 y 1981 con los ensayos de Mora y Philippot y los estudios de Feller (Masschelein-Kleiner 1983) y Torraca (Masschelein-Kleiner 1982-1983), que facilitó el uso de los disolventes necesarios para la limpieza, desarrollando tablas que detallan su solubilidad, volatilidad, toxicidad e inflamabilidad.

Hay que decir que Masschelein-Kleiner (Phenix 2002; Stollow 1972), dio el gran salto a una visión organizada de la limpieza en intervenciones de restauración, destacando la determinación del tipo de sustrato como el principal objetivo para conseguir su más exacta disolución. Además, creó una lista de disolventes y mezclas volátiles siguiendo un orden creciente de polaridad y volatilidad para

eliminar sustratos de dureza y espesor cada vez mayores, muy requerido por los restauradores para realizar los tests de solubilidad (Barros Garcia 2000).

Horie (Horie 1987) analizó las propiedades solubilizadoras de los disolventes representadas en estos diagramas mediante símbolos y localizó, por áreas, los disolventes que solubilizan una determinada sustancia, los que la reblandecen-hinchán y los que no solubilizan. Así definió el área de solubilidad, no-solubilidad y la zona limítrofe para cada tipo de material, expresando la mayor posibilidad de disolución cuanto más cerca se hallen disolvente y aglutinante. Hedley (Cremonesi 1997) delimitó la zona de máxima hinchazón de los disolventes para las capas de óleo (Figura 11) y, finalmente, Phenix (Bial Martí 1978; Jurado-Alameda et al. 2004) clasificó los disolventes en función de su capacidad para dilatar dichas capas (Kanjian, Stulik, and Miller 2004).

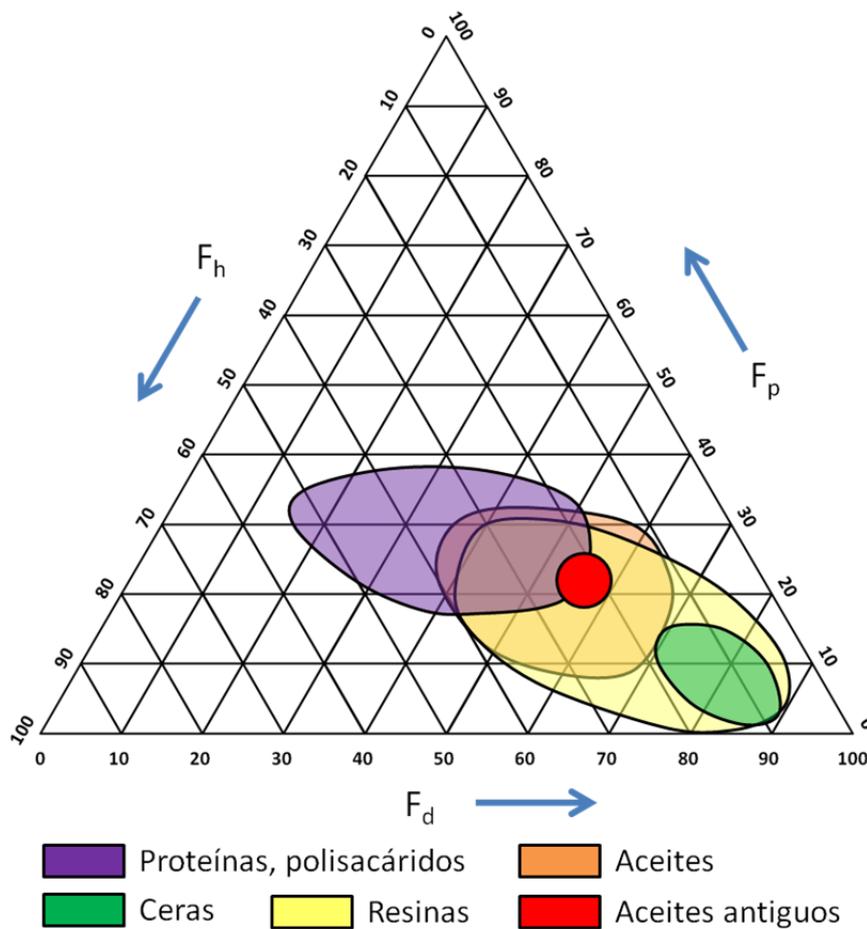


Figura 11.- Diagrama de Masschelein– Kleiner: Solubilidad de las sustancias filmógenas naturales. Obsérvese como hay superposición en parte entre resinas y estratos oleosos

1.3.4 Limpieza con formulaciones deterativas complejas

Se define como detergencia el proceso por el cual se elimina una suciedad de una superficie. En la detergencia intervienen:

- El sustrato: un objeto sólido que se desea eliminar o limpiar
- La suciedad, unida al sustrato (que desaparece durante el lavado)

- El baño líquido que actúa sobre el sustrato.

Las formulaciones deterativas son sistemas complejos. Su eficacia depende de la composición detergente y de las variables del proceso de lavado (temperatura, pH, etc.).

Un detergente es una mezcla de componentes, cada uno de los cuales realiza una función específica. Generalmente, las limpiezas acuosas no pueden solubilizar suciedad apolar sin el apoyo de tensioactivos como agentes deterativos primarios, además de diversas sustancias que pueden colaborar claramente en la detergencia como sales, ácidos y bases inorgánicas, agentes quelantes, y otros aditivos con funciones especiales Schwart.(Cremonesi 1998).

El detergente hace posible que la suciedad se desprenda y se disperse/disuelva en el baño sin volver a depositarse. Su función consiste en alterar los efectos interfaciales en los diversos límites de fase del sistema y solubilizar la suciedad del sustrato con el baño (Cremonesi 1998).

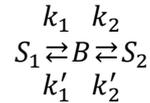
Wolbers (Barros Garcia 1998) propone formulaciones que combinan disolventes, tensioactivos, ácidos o bases, agentes quelantes, enzimas, tampones y espesantes en formas y cantidades diversas, buscando la mejor interacción con la materia que desea eliminarse. Diseña, previo análisis e identificación química de los componentes pictóricos, una serie de “sistemas a medida”, que se adaptan a la configuración física de la estructura pictórica y superficial (Barros Garcia 2000).

1.3.4.1 La acción deterativa

El efecto del sistema deterativo depende, principalmente, de la naturaleza de los elementos y las relaciones fisicoquímicas que tengan lugar. La solubilidad de la suciedad obedece a los siguientes factores (Cremonesi 1998):

- La naturaleza de la suciedad y del sustrato sobre el que se encuentra adherido.
- El tamaño (peso molecular) de las moléculas de suciedad, que influye en la penetración del disolvente, siendo más lenta en caso de que el material a eliminar contenga cadenas largas de polímeros (colas animales y vegetales) o redes de polímeros (resinas epoxi o de poliéster) que sólo permiten el hinchamiento en superficie de estos compuestos de gran tamaño tras la aplicación del disolvente.
- La composición química y pH del sistema disolvente o baño.
- Incluye compuestos activos que facilitan la detergencia (builders), cambios en la composición producidos por y durante la limpieza (adicción de suciedad, adsorción de componentes y disolución, lixiviación de materia soluble del sustrato o la suciedad), así como la interacción química entre todos los componentes (baño, suciedad, sustrato y productos lixivados).
- Adsorción, humectación y solubilización de la suciedad por el baño que, según el tamaño de la partícula dispersa de suciedad, hacen que ésta se desprenda totalmente cuando el sistema ha alcanzado su equilibrio
- Las condiciones físico mecánicas del lavado: duración del tratamiento, grado y tipo de acción mecánica. También influyen la temperatura que, al elevarse, favorece la solubilidad especialmente de las grasas; sin embargo, debe ser moderada (realizar ensayos preliminares) y el tratamiento limitarse al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio termodinámico en la interfase suciedad-baño.
- Las cantidades relativas de sustrato, suciedad y baño.

Jurado-Alameda, Bravo-Rodríguez, Bailón-Moreno y colaboradores han desarrollado un modelo cinético de la detergencia que tiene en cuenta la naturaleza de las superficies, de la suciedad y del baño de lavado, así como las acciones mecánicas, que se denomina BSF (Baño-Sustrato-Flujo) (Alameda et al. 2003; Jurado Alameda et al. 2011). Este modelo considera que la detergencia es un equilibrio cinético de la suciedad entre la superficie que se desea limpiar, S_1 , el baño de lavado, B y otras superficies auxiliares como las del propio sistema de limpieza, S_2 . En definitiva, ese equilibrio se representa de la siguiente forma:



donde las constantes cinéticas representan lo siguiente:

k_1 .- Limpieza (suciedad extraída de la superficie sucia S_1 que se dirige al baño de lavado, B)

k'_1 .- Redeposición (suciedad del baño de lavado, B, que retorna hacia la superficie sucia S_1)

k_2 .- Ensuciado de otras superficies (suciedad del baño de lavado que ensucia otras superficies auxiliares S_2)

k'_2 .- Limpieza de otras superficies auxiliares (suciedad de S_2 que retorna al baño de lavado, B)

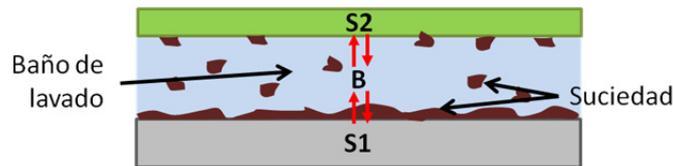


Figura 12.- Modelo de Jurado, Bravo y Bailón de equilibrios de limpieza y redeposición entre una superficie sucia, el baño de lavado y una superficie auxiliar.

El modelo se comprende fácilmente con dos ejemplos:

- Limpieza de vajilla con una máquina lavavajillas. El detergente limpia la vajilla y la suciedad puede quedar en el baño de lavado que posteriormente se desecha o parte de la suciedad queda manchando la vajilla e incluso el interior de la máquina. Una formulación óptima haría que tanto vajilla como interior de la máquina queden completamente limpios.
- Limpieza de una superficie aplicando un hisopo de algodón. Lo ideal es que la superficie quede limpia de suciedad y que esta suciedad se elimine en el baño de lavado (que impregna el hisopo) o se adhiera a la superficie del propio hisopo que se desecha posteriormente.

Las constantes del modelo dependen de multitud de factores como composición del limpiador, pH, temperatura, acción mecánica, etc. Para estudiar la limpieza en sistemas CIP (Cleaning In Place) habituales en la industria de la alimentación, existe una patente de invención de un dispositivo experimental que usa el modelo BSF propiedad de la Universidad de Granada (Jurado-Alameda et al. 2006).

1.3.4.2 Tensioactivos

Un tensioactivo es una sustancia cuyas moléculas tienen dos partes claramente diferenciadas, de las cuales una es de carácter lipófilo, se disuelve en disolvente apolares como aceites y grasas, y la otra parte es de carácter hidrófilo, por lo que se disuelve en disolventes polares como el agua. Se dice entonces que un tensioactivo es una molécula anfifílica, ya que puede disolverse en estos dos tipos de disolventes indistintamente.

La parte lipofílica suele ser una cadena hidrocarbonada larga, apolar, hidrófoba, y la parte hidrofílica es de carácter polar y está constituida por iones o por estructuras polarizadas (Figura 13)

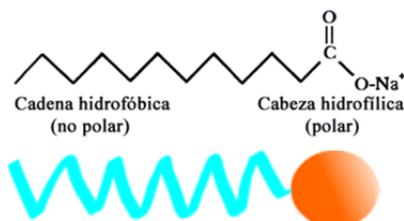


Figura 13.- Molécula de tensioactivo

Los tensioactivos se denominan así por su capacidad de bajar la tensión superficial y la tensión interfacial de sólidos y líquidos. Además presentan propiedades especiales consecuencia de lo anterior, entre las cuales se pueden destacar las siguientes:

- Son *emulsionantes* ya que pueden formar emulsiones: sistemas bifásicos de sustancias que son insolubles entre ellas pero que, en presencia de los tensioactivos se consigue que una de las fases, finamente dividida en gotitas (fase dispersa), se mantenga en suspensión en la otra fase (fase continua). La apariencia de las emulsiones es lechosa o cremosa. Dependiendo si la emulsión es de una fase oleosa dispersa en una fase acuosa o a la inversa, la emulsión se denomina O/W para el primer caso y W/O para el segundo. También es posible formar emulsiones múltiples del tipo O/W/O o bien W/O/W. Las emulsiones son siempre inestables y, antes o después, terminan separándose en sus fases correspondientes. Este fenómeno puede tardar minutos o años.
- Son *dispersantes*. El comportamiento es similar al anterior pero ahora se trata de pequeñas partículas sólidas que quedan suspendidas en un líquido. Las dispersiones también son termodinámicamente inestables
- *Forman microemulsiones*. Las microemulsiones son similares a las emulsiones pero al tener una energía libre de Gibbs negativa, $\Delta G < 0$, son termodinámicamente estables. Externamente tienen el aspecto de un gel viscoso trasparente o muy ligeramente opalescente
- *Forman espumas*. Es consecuencia, también, de la bajada de tensión superficial y realmente lo que se produce es un sistema disperso de aire en un líquido. Las espumas también son inestables ya que $\Delta G > 0$.
- Son *detergentes*. Como son capaces de bajar la tensión interfacial pueden despegar suciedades oleosas e incluso particuladas (sólidos en forma de polvo) de las superficies. La detergencia ocurre bajo varios mecanismos que más adelante se explicarán detalladamente.
- Son *humectantes*. Es decir, hacen que el agua sobre una superficie en vez de formar gotas se extiende en forma de capa fina y continua. También ayudan a que ese agua penetre en sólidos porosos

- Son *hidrótrofos*, es decir solubilizantes de materias oleosas en sistemas acuosos dando lugar a geles e incluso soluciones acuosas homogéneas y claras.

Sobre estas propiedades y muchas otras se pueden encontrar en una extensísima bibliografía general, aparte de la específica, en artículos científicos. Pero son destacables, por la gran cantidad de aspectos sobre los tensioactivos que se tratan, la rigurosidad y la facilidad de acceder a través de internet los "cuadernos FIRP", del Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos de la Universidad de los Andes (Venezuela) (<http://www.firp.ula.ve/site/es/cuadernos-firp-gratuitos>)

El área que abarca el grupo de los tensioactivos es muy extensa y merece ser estudiada con detenimiento, dado el empleo frecuente de los detergentes y tensioactivos en la restauración, especialmente en el ámbito de la limpieza de bienes culturales. Por ello, es necesario su estudio morfológico y clasificación, además de sus propiedades y parámetros más destacados. En los apartados siguientes se hace un somero repaso de ello.

1.3.4.2.1 Clasificación de los tensioactivos

Los tensioactivos suelen clasificarse atendiendo a la naturaleza de la parte hidrofílica de la moléculas en:

- *Iónicos*
 - Aniónicos
 - Catiónicos
 - Anfóteros
- *No iónicos*

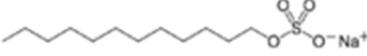
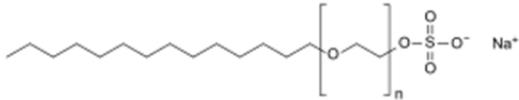
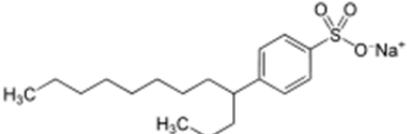
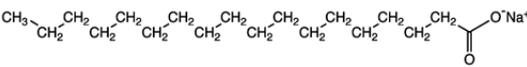
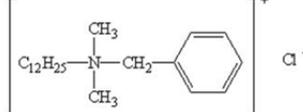
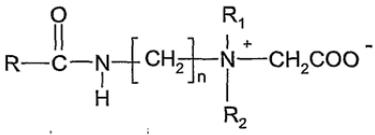
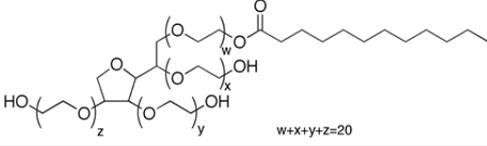
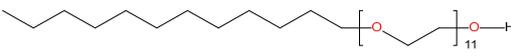
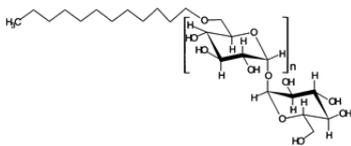
Un tensioactivo se considera iónico cuando su parte hidrofílica se disocia en agua en forma de iones. Estos iones pueden ser aniones tales como sulfatos, carboxilatos, sulfonatos, fosfatos, etc.; o cationes tales como el ión amonio, o anfóteros como las alquilamido betainas, que se comportan como aniónicos a pH alcalino y como catiónicos a pH ácido. Los tensioactivos no iónicos no se disocian en iones pero la parte hidrofílica está muy polarizada por la presencia de grupos muy oxigenados, tales como alcoholes, glicoles, óxido de etileno, glucosa, sorbitol, etcétera.

En la Tabla 4 se recogen algunos de los tensioactivos principales que hay actualmente en el mercado. Se indica el tipo de tensioactivo, nombre químico, nombre comercial de una empresa líder del sector que lo produce y su fórmula molecular desarrollada.

Entre los iónicos se ha destacado el lauril sulfato sódico, LSS, que suele comercializarse en forma de polvo o granulado y es de aplicación principal en las pastas de dientes ya que no presenta sabor alguno. Como es más irritante que otros no suele emplearse en aplicaciones sobre la piel y el cabello. La cadena grasa es C12 y el anión el sulfato.

El lauriléter sulfato sódico, LESS, es sin duda el tensioactivo aniónico más importante del mercado ya que es prácticamente inocuo. Se caracteriza por su elevada espuma, la posibilidad de preparar composiciones en forma de gel, muy bajo olor de base, bastante estable a pH neutro y alcalino y excelente capacidad limpiadora. Se utiliza como tensioactivo principal en champús, geles de baño, limpiadores lavavajillas manuales y todo tipo de limpiadores generales. La cadena grasa es C12 y la parte hidrofílica consta de un grupo éter formado por entre 2 y 4 moles de óxido de etileno y finalmente un grupo sulfato.

Tabla 4.- Principales tensioactivos comerciales. Ejemplos de moléculas y firmas que los producen

Tipo	Nombre químico	Fórmula
Aniónico	Lauril sulfato sódico (Emal 10G, Kao Corporation)	
Aniónico	Laurilétersulfato sódico (Emal 270D, Kao Corporation)	
Aniónico	Dodecil benceno sulfonato sódico (LAB, Petresa, grupo Cepsa)	
Aniónico	Estearato sódico (jabón, Yamei Aspartame)	
Catiónico	Cloruro de benzalconio (Tetranyl 80, Kao Corporation)	
Anfótero	Cocoamidopropil betaína (Betadet HR, Kao Corporation)	
No iónico	Polisorbato 20 (Tween 20, Croda)	
No iónico	Lauriléter 11 OE / Miristiléter 11 OE (Findet 1214/N23, Kao Corporation)	
No iónico	Lauril glucósido (Glucopon 600, Basf)	

El dodecilbenceno sulfonato sódico es el tensioactivo base, junto con el LESS, de los lavavajillas manuales. También es el tensioactivo principal de los detergentes textiles para lavado a máquina. Se suele combinar con multitud de ingredientes tales como secuestrantes de iones, jabones, oxidantes, blanqueantes ópticos, enzimas, etcétera. El mayor productor mundial es Petresa, cuya fábrica principal está en San Roque (Cádiz, España)

Un tensioactivo clásico son los jabones, como el estearato sódico que se muestra en la tabla. También es corriente en la industria el oleato de potasio, sobre todo en aplicaciones agrícolas. El estearato, miristato, palmitato y laurato de sódio son la base de los jabones de manos.

Como ejemplo de tensioactivo catiónico se ha puesto el cloruro de benzalconio. El grupo polar es un ión amonio tetrasustituido por cadenas grasas. Los tensioactivos catiónicos, y éste en especial, tienen características desinfectantes y se utilizan en la preparación de algicidas para piscinas o en líquidos para lentillas. Los tensioactivos catiónicos con dos cadenas grasas largas tienen efecto suavizante y se emplean en suavizantes textiles y en mascarillas capilares. Su capacidad detergente es muy limitada pero sus propiedades antiestáticas son muy interesantes.

El tensioactivo anfótero por excelencia es la cocoamidopropil betaína, constituida por una amida grasa, normalmente vegetal, procedente del aceite de coco y, en la parte hidrofílica, incluye un grupo betaina, análogo a un aminoácido. Como todos los aminoácidos, su comportamiento iónico depende del pH del medio. Tiene propiedades antiestáticas, desinfectante suave, poco irritante para la piel y mucosas, y de uso desde champús hasta detergentes para las carrocerías de los coches, por citar algunos de sus múltiples aplicaciones.

De entre los tensioactivos no iónicos se han seleccionado tres ejemplos muy representativos. El polisorbato 20, comercialmente conocido por su marca comercial Tween 20. Es un éster grasoso de óxido de etileno y el azúcar sorbitol y un magnífico emulsionante no iónico, poco irritante, de aplicaciones en cosmética, productos farmacéuticos e incluso en alimentación como aditivo alimentario bajo la codificación europea E432.

El lauriléter/miristiléter con 11 moles de óxido de etileno es un ejemplo de alcohol graso etoxilado. Estos tensioactivos no iónicos se caracterizan porque son magníficos detergentes, muy buenos emulsionantes y solubilizantes. Sin olor de base, forman soluciones totalmente incoloras, muy estables en pHs desde ácidos a alcalinos pasando por neutros, en sí tienen pH 7, es decir son neutros y no se hidrolizan en agua. Son estables frente a iones metálicos en especial calcio y magnesio, por lo que la dureza del agua no les afecta. Son muy biodegradables, poco tóxicos, y se usan en multitud de aplicaciones, desde limpiadores de todo tipo, hasta productos cosméticos como emulsionantes de cremas cosméticas. Son muy compatibles con la piel y las mucosas. Se utilizan como emulsionantes en productos alimentarios como salsas y postres bajo los códigos E430 y E431.

Finalmente, y como tercer tensioactivo no iónico, se muestra en la Tabla 4 uno de los más recientemente llegados a la industria de la familia de los alquilpoliglucósidos: el lauril glucósido. Los alquilpoliglucósidos constan de un alcohol graso como cadena lipofílica y glucosa como grupo hidrofílico. Son conocidos desde hace más de un siglo a nivel de laboratorio, pero la gran dificultad de fabricarlos suficientemente puros a nivel industrial frenó sus aplicaciones. En los años 90 del siglo XX los técnicos de la empresa Henkel en su sede de Barcelona encontraron un método industrial para su producción con una extraordinaria pureza, un elevado rendimiento y a un precio competitivo: nace la era GlucoPON. Se le han encontrado multitud de aplicaciones en limpiadores para el hogar, industriales, limpieza CIP, productos de higiene personal tales como champús y geles de baño, productos cosméticos como leches, cremas, etcétera. Se caracteriza por una buena capacidad limpiadora como co-tensioactivo con efectos sinérgicos muy interesantes en limpieza, espumación, compatibilidad con la piel y las mucosas. Junto con los alcoholes grasos etoxilados como Findet 1214/N23, los tensioactivos GlucoPON han sido ampliamente estudiados en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, resultando varias tesis, artículos en revistas de impacto e incluso patentes de invención con la Universidad de Granada y empresas privadas (Alameda et al. 2003; Jurado-Alameda et al. 2004; Bravo Rodríguez et al. 2005; Jurado-Alameda et al. 2006; Jurado Alameda et al. 2007; Jurado Alameda et al. 2011; Jurado Alameda et al. 2011).

1.3.4.2.2 *Propiedades de los tensioactivos*

Cuando se añade un tensioactivo a una solución, modifica sus propiedades. Las sustancias tensioactivas se clasifican según su capacidad de humectación, dispersión, penetración, emulsificación, detergencia y su acción solubilizadora de compuestos normalmente insolubles (Southall 1990).

1.3.4.2.2.1 *Tensión superficial (con el aire) interfacial*

La tensión superficial es consecuencia de la gran fuerza de atracción existente entre las moléculas de un líquido. La actividad superficial de un tensioactivo dependerá del disolvente que lo contiene.

Las moléculas del agua son dipolos que se atraen entre sí por fuerzas de atracción eléctricas de Van der Waals y dipolares especialmente unidas por puentes de hidrógeno, las cuales operan fuertemente en todas las direcciones manteniendo un equilibrio intermolecular. Pero en la interfase o zona de contacto con el aire u otro medio, el equilibrio de fuerzas del líquido se interrumpe, acumulando energía, lo que se conoce como tensión superficial. La tensión superficial se mide en Newton por metro y su medida es diferente para cada disolvente, ya que depende de sus fuerzas intermoleculares propias. El valor de la tensión superficial del agua es de 0,073 N/m (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998)

Cuando se incorpora un tensioactivo, su particular estructura hace que éste se oriente en la superficie de forma que rompa el equilibrio del interior del líquido y disminuya la fuerza que mantiene la cohesión de las moléculas en éste, alcanzando un equilibrio termodinámico. En la interfase agua-aire, las partes lipófilas de las moléculas de tensioactivo se orientan a la superficie, reduciendo la tensión superficial del medio acuoso en la superficie. El tiempo necesario depende de la orientación más o menos fuerte del tensioactivo en la interfase. La adición de un tensioactivo al agua disminuye la tensión superficial hasta aproximadamente los 0,030 N/m (Cremonesi and Bellucci 1995; Cremonesi and Bellucci 1995)

Cuanto mayor es la presencia de carbonos en el agente tensioactivo, más interviene en la tensión superficial. Esto se debe a que la fuerza de cohesión de la parte hidrocarbonada es inferior a la del agua (muy fuerte) (Southall 1990).

1.3.4.2.2.2 *Capacidad de mojado*

Cuando se aplica un disolvente sobre un sólido y la adsorción de tensioactivo en la interfase (disolvente-superficie) es considerable, el líquido se extiende mojando (humectando) la superficie. Esta habilidad del tensioactivo de facilitar el bañado una superficie está estrechamente relacionada con la tensión superficial, la cual ha de ser baja para posibilitar esa adhesión.

La propiedad bañante o humectante de un líquido depende de su estructura química y estereoquímica (longitud de las partes hidrófobas e hidrófilas y la simplicidad de las cadenas) y viene dada por las fuerzas de adhesión entre el cuerpo sólido (suciedad, barniz) y el disolvente. Los tensioactivos no iónicos son los mejores agentes humectantes, sobre todo los que poseen una cadena hidrocarbonada corta (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998)

La capacidad de mojado de un tensioactivo se mide a través del *ángulo de contacto* con la superficie. Si se reduce a menos de 90° permitirá mojar la superficie (Figura 14).

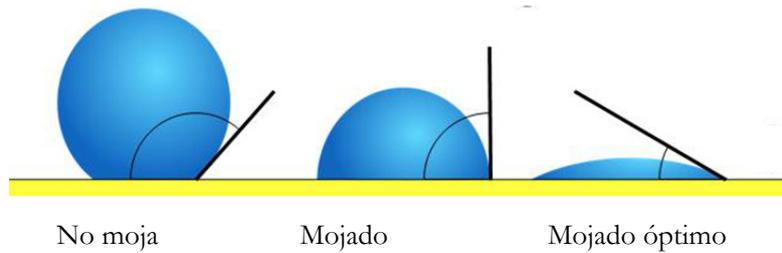


Figura 14.- Ángulo de contacto y mojado de la superficie

En caso de suciedad grasa, la orientación del tensioactivo en la interfase agua-aire permite aumentar el ángulo de contacto propio de la grasa (forma plana), gracias al poder bañante que confiere al agua y entonces colaborará en la separación del estrato de suciedad (ya con la forma esférica de una gota) mediante el efecto de *rolling-up* (Figura16). Este efecto está relacionado con la energía (agitación) y la temperatura ambiente (Southall 1990).

1.3.4.2.2.3 Propiedades emulsionantes

Otra de las principales propiedades de los tensioactivos es la de formar dispersiones coloidales y emulsionar dos fases heterogéneas (acuosa y oleosa) siendo solubles en al menos en una de las dos (Cremonesi and Bellucci 1995).

Una emulsión es una dispersión coloidal o coloide entre dos líquidos o lo que es lo mismo, una mezcla homogénea de dos fases líquidas inmiscibles, finamente dispersas entre sí. Pueden actuar como coloides hidrófilos o hidrófobos. Se denominan de diferente manera según aparezca una fase en mayor o menor proporción sobre otra:

- La fase dispersante, continua, o externa, es aquella presente en mayor cantidad. Imparte las propiedades a la emulsión, definiéndola como O/W o W/O dependiendo de su carácter acuoso u oleoso.
- La fase dispersa o interna es la que aparece en menor cantidad.

La estabilización de coloides hidrófobos puede conseguirse con los llamados coloides protectores o por adsorción de iones. Cuando se trata de una emulsión, el coloide protector se llama también agente emulsionante. En emulsiones hidrófilas, las micelas rodean las moléculas formando una solución estable (emulsión) de sustancias orgánicas insolubles en agua en un medio acuoso a través de un agente tensioactivo. Esta propiedad emulsionante de disolver grasas (sustancias no solubles) en agua determina el poder detergente y de solubilización.

1.3.4.2.2.4 Poder solubilizante

La solubilidad es una función especial de las micelas o iones de tensioactivo, las cuales se asocian en la solución formando coloides (al alcanzar la CMC) con la propiedad de envolver o recoger en su parte interna, sustancias lipófilas y dispersarlas en la solución acuosa. Por lo tanto, el poder de solubilización o la detergencia no es producto de las moléculas de tensioactivo aisladas o de la capa monomolecular que baña la interfase (propiedades superficiales), sino de la emulsificación o dispersión de la suciedad, llevada a cabo por las micelas (Figura 15) (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998).

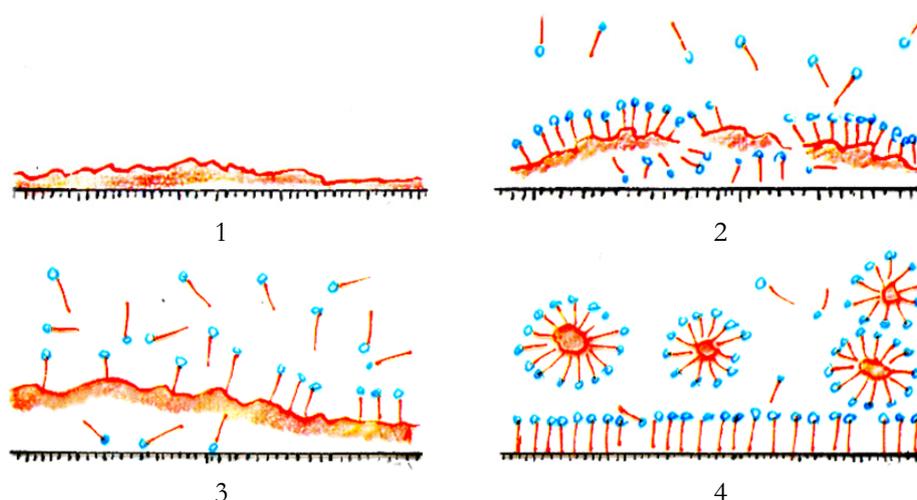


Figura 15.- Proceso de penetración de la solución detergente y solubilización de la suciedad .
 Suciedad adherida sobre la superficie (1), penetración del tensioactivo en solución (2),
 separación de la suciedad (3) dispersión-emulsión- de la suciedad (4)

Para obtener propiedades detergentes, los valores de HLB del tensioactivo deben comprenderse entre 13 y 15 y su concentración deberá sobrepasar la CMC.

Para que se produzca la detergencia y la solubilización de suciedad es necesario el estudio de dos fenómenos (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998)

1.3.4.2.2.5 *Rolling up* mecanismo de limpieza

El fenómeno *rolling up* se produce por el aumento del ángulo de mojado con la superficie y se ve favorecido por el aumento de temperatura. Cuando el ángulo de contacto entre la suciedad y la superficie alcanza los 180° , se forman gotas de suciedad y se produce la separación del estrato pictórico.

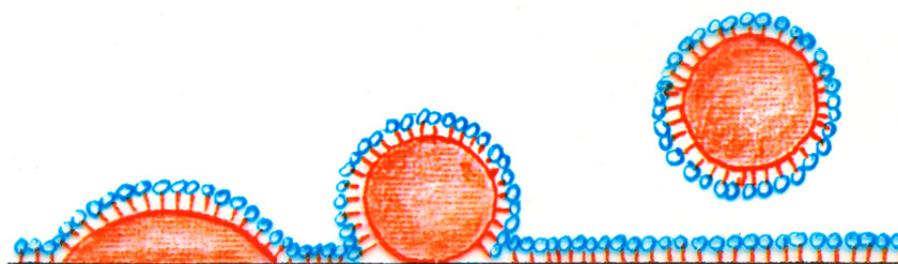


Figura16.- Mojado preferencial y *rolling up* (Southall, 1990)

Cuando la suciedad y la superficie pictórica presentan carga eléctrica, conviene seleccionar un detergente iónico. La limpieza de partículas de suciedad es más eficaz con detergentes aniónicos (pH 6,0-8,0) porque durante el proceso de *rolling up* las cargas negativas (del tensioactivo y la superficie pictórica) se repelen colaborando en la separación de la suciedad (Figura16).

Estos tensioactivos deben usarse con cuidado, especialmente el Vulpex, ya que puede saponificar la suciedad, el barniz e incluso la pintura.

En caso de que la distribución de cargas sea negativa para la suciedad y positiva para la superficie, la acción detergente será siempre menos arriesgada para la policromía si se emplean agentes catiónicos.

Los tensioactivos no iónicos suelen ser adecuados para eliminar suciedad tanto iónica como no iónica, gracias a la ausencia de carga en su molécula.

1.3.4.2.2.6 Biodegradabilidad

Para conocer mejor el comportamiento de los tensioactivos en la naturaleza hay que conocer los siguientes casos (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998):

- Su degradación biológica es más rápida cuanto mayor es la distancia entre el extremo hidrófobo y el grupo hidrófilo, en el caso de los detergentes aniónicos.
- Su biodegradación es más lenta cuando mayor ramificación esté presente en sus cadenas hidrocarbonadas.
- La velocidad de degradación de los grupos de óxido de etileno en los tensioactivos no iónicos será mayor cuanto menor sea el tamaño de sus cadenas.

1.3.4.2.3 Parámetros relacionados con la acción detergente de los tensioactivos

Para comprender el funcionamiento de los tensioactivos en las formulaciones propuestas, conviene describir los parámetros que intervienen en la limpieza con tensioactivos de obras de arte.

1.3.4.2.3.1 Balance hidrófilo lipófilo

Los tensioactivos pueden ser solubles en la fase dispersante o en la dispersa gracias a sus propiedades hidrófilas e hidrófobas. Dichas propiedades se miden a través de un parámetro denominado número HLB (*Hydrophile Lipophile Balance*). Este número determina el equilibrio hidrófilo-lipófilo, o lo que es lo mismo, la afinidad simultánea de un tensioactivo por una fase acuosa u oleosa. El HLB fue definido por Griffin (Griffin 1949; Griffin 1954) para los tensioactivos no iónicos basados en óxido de etileno como:

$$HLB = \frac{H}{H + L} 20$$

donde:

H.- Peso molecular de la fracción hidrófila del tensioactivo.

L.- Peso molecular de la fracción lipofílica del tensioactivo.

Cuando el HLB es 10 el tensioactivo tiene igual peso en la parte hidrófila que en la parte lipofílica. Cuando el HLB es elevado se disuelve bien en agua, mientras que cuando el HLB es bajo se disuelve bien en grasas.

La definición anterior de HLB es para tensioactivos no iónicos y la escala oscila entre 0 y 20. Para tensioactivos iónicos y atendiendo a propiedades de emulsionar, se puede determinar experimentalmente un valor de HBL muy superior, que en el caso de los tensioactivos aniónicos es del orden de 40 y en el de los catiónicos del orden de 35.

Los tensioactivos de HLB por debajo de 10 se prefieren como emulsionantes W/O mientras que los que superan este valor, del orden de HLB entre 12 y 13, son útiles como emulsionantes O/W. A partir de HLB>14 sus propiedades más destacadas están relacionadas con la detergencia.

1.3.4.2.3.2 Concentración Micelar Crítica (CMC)

Cuando se añade un tensioactivo a una solución, generalmente acuosa, la tensión superficial va disminuyendo progresivamente. Las moléculas de tensioactivo se dirigen a la interfase agua-aire orientando sus terminaciones polares y apolares en un porcentaje. Este porcentaje está determinado por fuerzas que obligan a las terminaciones apolares a evitar el medio hidrófilo, además de las fuerzas que repelen las partes polares del agua y el agente tensioactivo añadido de la misma carga (la carga negativa en los aniónicos o la nube electrónica en las partes polares de los no iónicos) (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998)

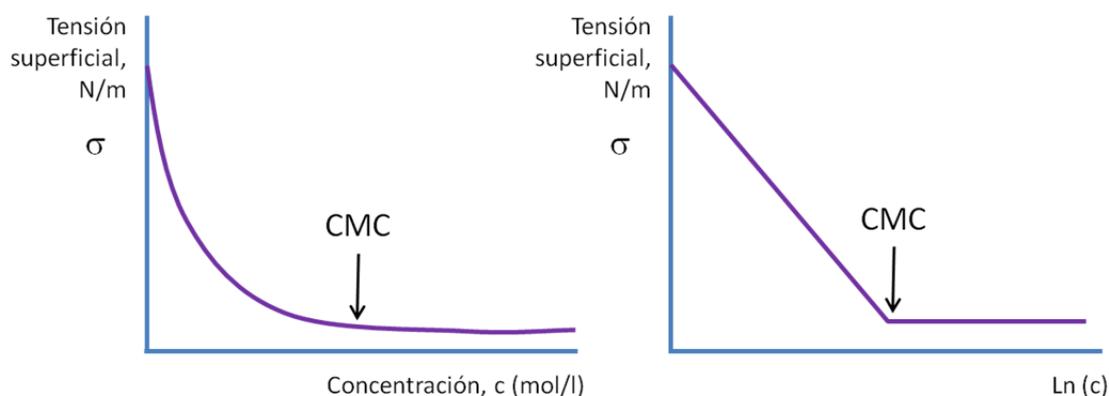


Figura 17.- Tensión superficial de un tensioactivo como función de la concentración. Concentración micelar crítica (CMC)

Conforme se agrega tensioactivo, va aumentando su concentración hasta que la tensión superficial permanece estable. Pero si se sobrepasa esa cantidad, el exceso de moléculas de tensioactivo no puede acceder a la superficie, ya saturada (equilibrada), y comienzan a formarse en el interior del líquido agrupaciones de moléculas de tensioactivo orientadas de forma muy particular llamadas micelas.

La formación de micelas es un proceso espontáneo que tiene como resultado un estado estable de energía. Cuando se alcanza este grado se está hablando de concentración micelar crítica (CMC). En la Figura 17 se representa la tensión superficial frente a la concentración de tensioactivo. La concentración micelar crítica se manifiesta porque la tensión superficial, σ , que es una energía por unidad de superficie, se hace constante. La representación de la tensión superficial frente al logaritmo de la concentración de tensioactivo pone de manifiesto más claramente la concentración a la que aparece la CMC.

Así, visto lo anterior, cuando se adiciona un tensioactivo a un recipiente con agua la situación es la siguiente:

- La mayor parte de un tensioactivo disuelto en agua trata de evitar el agua pero, en lugar de separarse de ésta formando dos fases distintas, es retenido por la atracción de los grupos polares del otro extremo; y se dispersa en la interfase, orientándose de manera

que la parte apolar de la molécula (hidrorrepelente) se dirija fuera el agua, con el fin de disminuir la fuerza de repulsión, y la polar (hidrófila) se dispone orientada hacia el agua (orientación monolaminar).

- El resto de moléculas de tensioactivo presentes en el interior del recipiente tienden a adherirse a la parte hidrorrepelente de sus moléculas a la superficie sólida (pared del recipiente) más que en el agua. Esto explica la adsorción preferencial de la interfase.

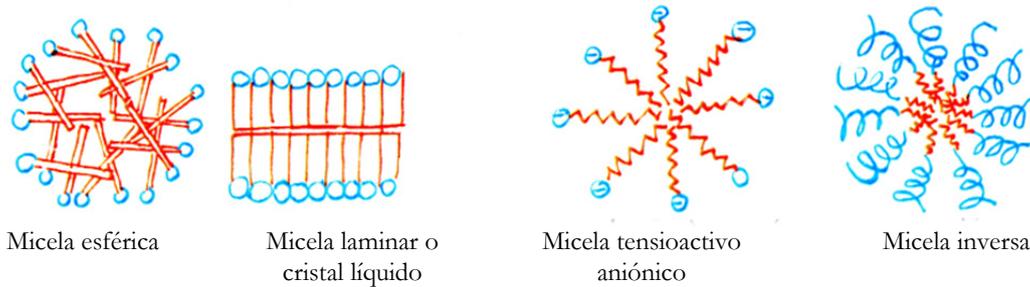


Figura 18.- Formas de micelas de tensioactivo. Micelas formadas por distintos tensioactivos

Cuando se añade más tensioactivo, hasta el punto de saturar la adsorción de la interfase, las nuevas moléculas de tensioactivo se dirigen al interior de la solución. Entonces, las moléculas del tensioactivo se agrupan formando micelas, orientándose de manera tal que las partes polares se dirigen hacia fuera (hacia el agua) y los extremos apolares se disponen hacia dentro, de manera que el interior (apolar) de las moléculas de tensioactivo se minimiza el contacto con las moléculas de agua. Así queda estructurada la micela que, dependiendo de su composición química y de su estructura estereoquímica, tendrá una configuración esférica o plana (Figura 18) (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998)

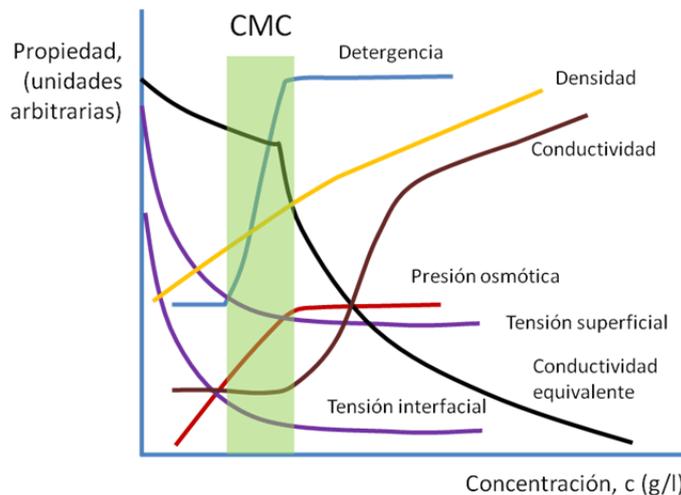


Figura 19.- Propiedades fisicoquímicas y CMC de los tensioactivos

En torno a la CMC y la formación de micelas muchas de las propiedades de las disoluciones de tensioactivos cambian bruscamente (Figura 19). Es de destacar la capacidad detergente que es pequeña sin tensioactivo y sólo cuando se alcanza la CMC ésta se eleva fuertemente y a partir de ahí es cuando se alcanzan las capacidades limpiadores plenas. Por ello cuando se formula un detergente es necesario que al diluir éste en el baño de lavado, la concentración del tensioactivo se encuentre por encima de la CMC, pero no tanto que sea tan excesiva que el propio detergente se convierta en

suciedad y se empeore incluso la limpieza. Como el tensoactivo se adhiere a la superficie de la suciedad, cantidades elevadas de suciedad necesitarán cantidades proporcionalmente elevadas de tensoactivo, pero las justas como para que se cubra superficialmente toda la suciedad y que la concentración que quede libre en el baño de lavado sea la suficiente como para alcanzar la CMC.

1.3.4.2.3.3 *Temperatura y solubilidad. Punto de turbidez*

La temperatura es un factor a destacar en la solubilidad del tensoactivo.

Si bien la solubilidad de los tensoactivos iónicos aumenta con la temperatura, curiosamente y en contra a lo esperable, la solubilidad de los tensoactivos no iónicos disminuye. La razón de ello está en que los tensoactivos no iónicos se solvatan con las moléculas de agua del medio acuoso y eso es lo que les proporciona la solubilidad. Pero al aumentar la temperatura bruscamente disminuye la solvatación y se insolubilizan.

El punto de turbidez es la temperatura a la cual la solubilidad del tensoactivo disminuye, manifestándose una nebulosa blanquecina producida por la insolubilidad del tensoactivo (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998)

La presencia de electrolitos modifica la fuerza iónica de la solución acuosa y el grado de solvatación de las moléculas de tensoactivo. Todo ello repercute en una disminución de la temperatura de turbidez. En cambio la presencia de ciertos disolventes polihidroxilados, alcoholes, glicoles y azúcares, en solución acuosa actúan como hidrótrofos y aumenta el punto de turbidez.

A la hora de formular un detergente con tensoactivos no iónicos es muy importante tener en cuenta cómo se afecta el punto de turbidez, ya que si se supera, la detergencia suele caer bruscamente y la estabilidad del producto detergente se ve seriamente comprometida.

1.3.4.2.4 *Tensoactivos aplicados en la limpieza de barnices*

Los tensoactivos aniónicos y los no iónicos son los dos grupos más destacados en los procesos de limpieza. Los catiónicos tienen poca utilidad en limpieza porque la mayoría de las superficies tiene una carga negativa y los cationes se absorben sobre ellas en lugar de solubilizar la suciedad adherida.

Los detergentes aniónicos tienen una gran capacidad para eliminar la suciedad apolar en sus largas cadenas hidrocarbonadas. Sin embargo, cuando se trata de suciedad polar resultan insuficientes, ya que poseen una parte polar pequeña.

Los tensoactivos no iónicos eliminan mejor lo que generalmente se entiende por suciedad de carácter graso (Figura 20) (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998).. Esto se debe a la naturaleza de este tipo de suciedad que es al mismo tiempo polar y apolar y que coincide precisamente con la estructura que caracteriza a los tensoactivos no iónicos (Southall 1990).

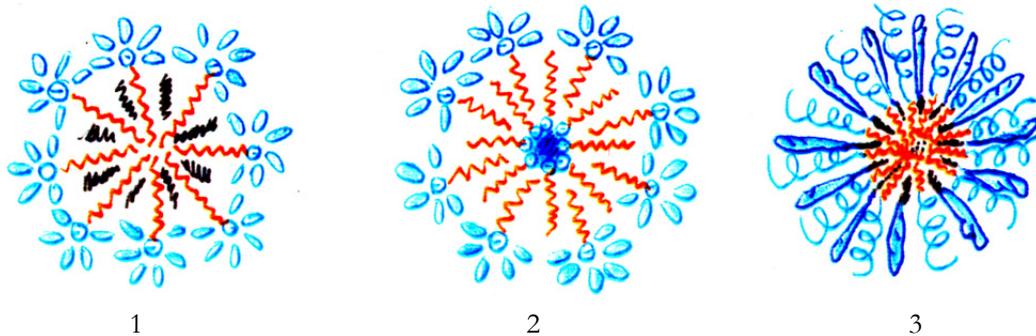


Figura 20.- Retención de las partículas de suciedad en el interior de las micelas. (1) Disposición de suciedad no polar en micelas de tensioactivo aniónico. (2) Disposición de suciedad polar en micelas de tensioactivo aniónico. (3) Disposición de suciedad mixta en micelas de tensioactivo no iónico

Sin embargo, para conseguir mayor poder de solubilización en la solución detergente sobre algunos tipos de suciedad, es necesario combinar tensioactivos. Por ejemplo, cuando existen diversos tipos de componente polares y apolares en la suciedad que se desean eliminar de la superficie. En estos casos, la mezcla de tensioactivos puede ser muy útil para incrementar el poder detergente.

La mezcla de un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico mejora la limpieza de suciedad de naturaleza anfífila (polar y apolar. El aniónico aporta su gran eficacia para eliminar suciedad de carácter graso (no polar) mientras el no iónico mejora la penetración del aniónico en la mezcla de suciedad) (Southall 1990) (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998)

Tabla 5.- Productos que disuelven determinados tipos de suciedad

Tipo de suciedad	Disolventes o reactivos usados para su limpieza
Polvo	Detergentes aniónicos
Tierra, barro	Jabones en disolución
Cola animal, gelatinas	Soluciones detergentivas: enzimas
Depósitos alcalinos	Ácido acético diluido, detergentes no iónicos (adecuado para un pH < 6)
Manchas ácidas	Hidróxido de amonio, detergente aniónico (activos a pH 8-14)
Manchas de cemento	Solución diluida de ácido acético
Suciedad ácida	Acetona+hidróxido de amonio diluido
Suciedad alcalina	Acetona+ácido acético diluido;
Productos de corrosión	Secuestrantes, resinas de intercambio iónico, detergentes, agentes blanqueantes
Manchas de grasa	Soluciones detergentivas (aniónicas y no iónicas); hidróxido de amonio diluido; enzimas (lipasa/oleasa)

El sinergismo permite efectos detergentes combinados, sobrepasando la suma de sus efectos individuales (Cremonesi 1998).

- Mejora la acción en mezclas de tensioactivos similares
- Logran, con la mezcla de tensioactivos opuestos (aniónicos y catiónicos), efectos no manifestados individualmente y reducen la cantidad total del detergente.
- Emulsionan suciedad oleosa en un sistema detergente

Cuando la suciedad es de carácter muy graso se puede introducir en el detergente un disolvente lipofílico en estado de emulsión para que, por su acción disolvente, se produzca un efecto sinérgico en la limpieza (Southall 1990).

Los tensioactivos no suelen ser solubles en disolventes apolares, aunque sean capaces de solubilizar materia no polar. No obstante, pueden serlo en al menos una de las fases del baño. Muchos tensioactivos no iónicos como los polietoxilatos se solubilizan en hidrocarburos como el white spirit, usándose para procesos de limpieza con disolventes orgánicos (Figura 16) (Timar-Balazsy and Dinah Eastop 1998) en caso de manchas de grasa y sustancias no acuosas más resistentes (Southall 1990). Los mecanismos y la actividad frente a la suciedad son similares a los acuosos pero no iguales. El efecto de adsorción será menor y la CMC más alta. La estructura de la micela es también ligeramente distinta.

1.3.4.2.4.1 Jabones resinosos

El desarrollo de los tensioactivos y los detergentes que tuvo lugar a partir de la segunda mitad del siglo XX y su continua investigación permitió ampliar su aplicación dentro del mundo de la limpieza de obras de arte, más allá de su utilización para la eliminación de suciedad.

Richard Wolbers propone sistemas alternativos al empleo de los disolventes tradicionales para la limpieza de barnices de resinas terpénicas, con la intención de adquirir un mayor control de la acción de los compuestos sobre determinados estratos de la obra, impidiendo su difusión hacia capas más internas, así como reducir al máximo la toxicidad de éstos para el restaurador, en respuesta a la creciente demanda de productos menos tóxicos que los considerados tradicionales para la limpieza de barnices (Stavroudis 1990).

Estos sistemas siguen la ley de “semejante disuelve a semejante”. La propuesta de sistemas acuosos se centra en la capacidad de solubilización de sustancias terpénicas envejecidas en disolventes más polares que aquellos en las que fueron aplicados. Limpiar estos barnices empleando solo disolventes polares no sólo resulta insuficiente y complicado, sino también arriesgado, debido a su baja interacción con las secciones terpénicas no polares.

Por otro lado, el uso de disolventes orgánicos en pinturas al óleo envejecidas es arriesgado, porque pueden provocar que componentes de éstas de bajo peso molecular lixivien, es decir, migren a la superficie, alterando la capa pictórica y dificultando la visión de la obra. Estos componentes del estrato oleoso actúan como plastificantes de la capa pictórica y corren el peligro de ser arrastrados por los disolventes, provocando el endurecimiento y pérdida de flexibilidad de la capa pictórica y alterando la capa de color (Cremonesi and Bellucci 1995; Cremonesi and Bellucci 1995)

Durante la década de los 80, Wolbers diseñó los denominados jabones resinosos, para la limpieza de repintes y barnices envejecidos.

Se trata de disolventes que contienen ácidos resínicos, diseñados para la limpieza o aligeramiento de barnices terpénicos, por su capacidad de disolver los monómeros más oxidados e hidrorrepelentes, disminuyendo el conjunto de moléculas del barniz, en lugar de dividir las moléculas que lo constituyen en partes más pequeñas (Cremonesi and Bellucci 1995).

La aparición de estos nuevos sistemas de limpieza de barnices fue posible gracias al estudio real y específico de la semejanza química y estructural, establecida entre los ácidos resínicos y biliares y las resinas naturales o terpenos que componen los barnices de resina dammar o mastic.

Los jabones resinosos se emplean cuando los materiales y métodos tradicionales no producen la limpieza deseada en la obra, son insuficientes o inapropiados, y suponen un peligro para la obra o

para el restaurador. Wolbers los considera muy adecuados porque logran una lenta y controlada disolución de barnices terpénicos (almáciga y dámbar) y porque evitan el aspecto blanquecino (pasmados) que los disolventes orgánicos pueden llegar a causar (Shenderovich et al. 2015).

Sugiere un detergente aniónico de composición similar (segmentos no polares) a la del barniz en un baño acuoso ligeramente alcalino. Para la formación del jabón mezcla en agua una base, ya sea orgánica o inorgánica, con un ácido graso (oleico, deoxicólico, abiético, etc.) y otros componentes secundarios (Stavroudis 1990).

Los primeros que se formularon fueron el jabón de ácido abiético (terpénico) [abietato de trietanolamina (ABA-TEA) o trietanolamonioabietato] y el jabón de ácido deoxicólico (bilioso) [deoxicolato de trietanolamina (DCA-TEA) o trietanolamoniodeoxicolato].

La concentración del jabón resina debe superar su CMC para formar micelas y que actúen como detergentes. Para aumentar el tiempo en superficie de la solución detergente y se facilite el contacto con la superficie resínica, siempre hidrorrepelente, se preparan de forma espesada

El jabón se aplica con algodón o un pincel blandoy se deja actuar de 1-5 minutos a temperatura ambiente. Durante la limpieza es muy importante controlar el nivel de actuación sobre el sustrato, diferenciando en cada momento la capa de protección de la capa pictórica que nunca debe ser alcanzada. Transcurrido el tiempo de acción se retira y se aclara la superficie.

El lavado o aclarado de la superficie incluye:

- Solución acuosa de un tensioactivo (saliva/artificial, hiel de buey, Tween 20)
- Aclarado acuoso
- Aplicación (una vez seco) de hidrocarburos ligeros-alifático (White spirit, esencia de trementina, etc.)

Aunque la limpieza del barniz no sea completa, la aplicación del jabón resinoso, siempre facilita el tratamiento, que puede finalizarse con la acción mecánica de un hisopo de algodón y con la solución detergente empleada durante el aclarado (fragmentos disgregados previamente por el jabón). El aclarado debe ser efectivo para controlar los tiempos de actuación.

Wolbers propone añadir alcohol bencílico (2-3% del volumen total) o n-metil-2-pirrolidone (2-5%) ya que son productos de gran efecto sobre las resinas (y al mismo tiempo polares), que disuelven resinas muy oxidadas. Según este autor, su estructura aromática lo hace muy muy afín a la de las resinas naturales envejecidas que han ido experimentado una oxidación (deshidrogenización) cada vez mayor (Stavroudis 1990)

Cremonesi (Stavroudis 1990) explica las precauciones que se deben tener cuando se usan estos jabones:

- Deben usarse sólo en pinturas al óleo que sobrepasen los 70 años desde su ejecución.
- Usarlos en forma viscosa reduce el baño excesivo del sustrato al disminuir el aporte de agua.
- El lavado acuoso de la superficie es esencial en el tratamiento para la eliminación de residuos, desaconsejando el uso de estos sistemas en caso de no poder retirarse. Debería evitarse este tratamiento en superficies sensibles al agua ya que sufriría en el proceso de lavado (Khandekar, 2001) (Lorenzon et al. 2015).
- Es necesario comprobar la sensibilidad al tratamiento del soporte (si presenta deformaciones y grietas) para evitar alteraciones Aplicar estos jabones sobre superficies

pictóricas muy deterioradas que presentan profundos craquelados, levantamientos, lagunas, etc. supone un peligro para los estratos subyacentes. Estas alteraciones aumentan la penetración y la retención del producto, lo que desencadenaría un incremento de residuos. El deterioro de la superficie se consideraría también un problema si se aplicasen disolventes tradicionales, lo cual implica que limpiar una superficie gravemente dañada supondría un riesgo para la obra en ambos casos.

- Como tensioactivo secundario, es más aconsejable el uso de derivados de sorbitol (como *Tween* o *Span*) o de ácidos grasos polietoxilatos (como *Brij*) que, al no poseer estructura aromática, no tienen características penetrantes; además, aumentan la capacidad de mojado del jabón. Cremonesi propone también el empleo, además de los polietoxilados, de tensioactivos aniónicos como el coco colágeno o la bilis.

1.3.4.2.5 *Envejecimiento de los tensioactivos*

Los estudios sobre las características de envejecimiento de los tensioactivos se han basado en tensioactivos aplicados sobre películas de pintura al óleo y envejecidos artificialmente con radiación ultravioleta. Para poder detectar los tensioactivos con técnicas analíticas cromatográficas (GC-MS y Py GC-MS) se necesitaría aplicar una gran cantidad de tensioactivo, ya que el nivel de residuos que permanecen tras los procedimientos de aclarado no es detectable por estos métodos. Sin embargo incluso a altos niveles de tensioactivo, éstos parecen degradarse independientemente sin afectar químicamente a la superficie de pintura al óleo fresca o envejecida con FTIR, GC-MS y SEM (Burnstock and R. White 1990).

Los iónicos, al ser mucho más estables por contener cadenas hidrocarbonadas similares a las de los componentes de la pintura al óleo, pueden permanecer en superficie durante periodos largos de tiempo y, en su descomposición, dejar sustancias no volátiles en la capa pictórica (a excepción los basados en sulfato sódico, que se eliminan fácilmente con agua) (Burnstock and R. White 1990).

Los tensioactivos no iónicos, sin embargo, se degradan bastante rápido en componentes volátiles, desapareciendo del sustrato. Por ello es menos arriesgado su uso para el medio ambiente y la conservación de la obra de arte.

La presencia de residuos de tensioactivo en la obra puede dejar la superficie cargada por la migración en superficie de materiales internos, pudiendo debilitar la policromía irreversiblemente. Eliminar completamente de la superficie de la obra los restos de detergente no es fácil de valorar a simple vista y ha desarrollado mucha polémica.

En pinturas al óleo recientes, el uso de tensioactivos debe realizarse con moderación, porque puede provocar también la lixiviación de ciertos materiales, a pesar de que representan una alternativa más segura que el empleo de disolventes orgánicos (Castro Concha 2004).

El aclarado de soluciones en las que interviene un tensioactivo es muy importante. De forma similar, tras el empleo de determinados disolventes tradicionales, debe contrarrestarse el efecto del disolvente aplicado e interrumpir su acción en el momento para que no continúe actuando.

Durante los años 90 se debatió particularmente en torno a los residuos de tensioactivo y los efectos en la superficie pictórica. Se cuestionaron una serie de aspectos en los que se han centrado investigaciones posteriores (Burnstock and R. White 1990) abriéndose una discusión/controversia sobre la eficacia de fórmulas como la del jabón de resina abiético de Richard Wolbers en la limpieza de obras de arte (Phenix and Burnstock 1992).

Uno de los principales aspectos tratados fue el de los efectos que los residuos de tensioactivo pueden tener sobre la pintura, ya que estos residuos pueden cambiar los parámetros de solubilidad de los aglutinantes pictóricos, causando un daño potencial (Southall 1990). Estudios recientes sobre los efectos de los geles acuosos de limpieza (Stulik et al. 2000), demuestran cómo sus residuos tras el aclarado alteran las características de envejecimiento, cambian los parámetros de solubilidad y generan productos dañinos para la obra de arte (cambios de color, corrosión, descomposición de la superficie, etc.). Sin embargo, en dicho estudio los residuos detectados por PyG-CMS procedían en pequeña concentración del espesante usado (Carbopol 954), más que de los tensioactivo (Ethomeen C/25), del cual se encontraron concentraciones muy bajas de residuos en pintura al óleo barnizada sobre lienzo, bien porque la cantidad de tensioactivo encontrada estuviera por debajo de los límites detectables de la metodología analítica o bien porque el tensioactivo había empezado a degradarse, alcanzando valores por debajo de los límites de detección (1µg) Lo que queda por ver es si el óleo se ha visto alterado por la degradación de los tensioactivos (Stulik et al. 2000; Kanjian, Stulik, and Miller 2004).

También se discutió sobre los efectos que los componentes de los jabones resinosos pueden ocasionar en sustratos de pintura al óleo, ya que pueden aumentar la fuerza de los activos débiles y disminuir la fuerza de los limpiadores más fuertes (Wolbers 2004).

Más tarde, se sumaron investigaciones en las que se analizaron distintos procedimientos para la eliminación de restos de geles de disolvente (Bailey et al. 2015) y se propusieron varios métodos para poder detectar la presencia de tensioactivos durante el aclarado (Southall 1990; Kulma et al. 2015).

La detección de residuos en objetos limpiados con geles acuosos requiere estudiar la composición de los residuos de gel y evaluar las características de envejecimiento de todos los componentes del gel (BUNDSCHUH and QUARCOO 2015).

El uso de estos sistemas está todavía siendo objeto de experimentación. Por esta razón, no deben ser empleados como receta común de restauradores. Su empleo debe ser respaldado por una formación técnica del restaurador, que ha de estar en continuo crecimiento. Como Cremonesi explica, debemos colaborar de manera constructiva en el progreso con nuevos procedimientos y técnicas como una magnífica vía para la investigación.

1.4 La investigación en el campo de la limpieza de barnices sobre pintura al óleo

En apartados anteriores se ha hecho un repaso de los conceptos básicos relacionados con la limpieza de pinturas al óleo, motivo de esta tesis doctoral. Así se han tratado someramente aspectos como los conceptos básicos de la limpieza de obras de arte y los estratos implicados en la limpieza con sus características y problemáticas generales. Luego se ha introducido la cuestión más específica de la limpieza de la pintura al óleo tratándose cuestiones como tipos y métodos de limpieza, limpieza con disolventes y limpieza con mezclas complejas a base de tensioactivos. Sobre los tensioactivos se han recordado conceptos relacionados con la acción detergente, tipos y capacidades emulsionantes y solubilizantes, mecanismos de limpieza y biodegradabilidad; así como parámetros relacionados con ellos como el HLB, la CMC o el punto de turbidez. Finalmente se han planteado las posibles ventajas e inconvenientes que pueden surgir cuando se usan los tensioactivos en la limpieza de barnices sobre pintura al óleo.

1.4.1 El problema de la sobreinformación

Toda esa revisión realizada atrás es muy necesaria para tener en mente todos los conceptos fundamentales que se necesitan para el desarrollo de esta tesis pero, como todo trabajo de investigación, es imprescindible identificar previamente qué es lo que realmente está siendo el foco de la investigación en el campo científico tecnológico considerado en tiempos precedentes y en la actualidad.

Es decir, a la hora de plantear la tesis doctoral hay que tener claro sobre qué se va investigar en concreto, cuáles son los objetivos que se pretenden alcanzar, etcétera, pero también es necesario saber qué están estudiando otros investigadores a nivel internacional, y cuáles son las preocupaciones principales y centros de interés en las líneas de investigación actuales. De esta forma se debería identificar *qué es lo que hay, donde nos podemos situar estratégicamente y qué posibles novedades se pueden aportar a estas cuestiones que se podrían llamar 'calientes'*.

Pero hacer un diagnóstico certero sobre ello en la práctica científica actual, puede suponer toparse con un problema importante: la sobreabundancia de información. Hoy día son cientos e incluso miles los grupos de investigación que trabajan en campos tecnocientíficos incluso muy específicos y en apariencia muy pequeños. Hoy se investiga mucho y se producen muchísimos, quizás demasiados, documentos científicos, en su gran mayoría artículos de revista.

Las nuevas tecnologías ponen a la disposición del investigador a golpe de ratón toda esta masa de información y para poder tomar decisiones acertadas sobre cómo orientar la investigación hay que conocer en sus rasgos más importantes de qué tratan todos esos miles de documentos y las relaciones conceptuales que se pueden establecer entre ellos. Para conocer fundadamente y con conocimiento de causa habría que leerlos, analizarlos, reflexionar y asimilar mentalmente toda esa información para convertirla en lo que se denomina conocimiento positivo: conocimiento para tomar decisiones. Con miles de documentos en liza ello es materialmente imposible si no se dispone de alguna herramienta, también informática, que permita leer por nosotros (Bailon-Moreno 2003).

1.4.2 Los Sistemas de Conocimiento. El Análisis de Palabras Asociadas

Los sistemas de conocimiento son programas —software—, que permiten procesar masivamente la información contenida en miles y miles de documentos científicos y de esa masa generar conocimiento positivo accesible a un investigador.

Los sistemas de conocimiento consideran que la Ciencia y la Tecnología está formada por una extensa red de actores. Los actores incluyen a los investigadores, sus centros de investigación, sus recursos económicos, sus metodologías y laboratorios, las revistas donde publican y sobre todo los temas o líneas de investigación. En cualquier caso e independientemente del actor o actores considerados en un análisis llevado a cabo por un sistema de conocimiento, los actores y las redes pueden ser expresados por relaciones de conceptos y palabras. Esos conceptos y esas palabras están escritos en los documentos científicos y lo que hay que hacer es poner de manifiesto esas relaciones (Ruiz-Baños et al. 1999b; Ruiz-Baños et al. 1999a; Jimenez-Contreras et al. 2005; Bailon-Moreno et al. 2005b; Bailon-Moreno, Jurado-Alameda, and Ruiz-Baños 2006; Courtial and Bailon-Moreno 2006; Bailon-Moreno et al. 2007; Courtial, Dumont, and Bailon-Moreno 2007).

Supongamos que elegimos al azar un documento de entre una gran masa de ellos y nos fijamos que en el documento están juntas en el título, o en las palabras clave, o en todo el cuerpo del documento, la palabra *i* y la palabra *j*. Ello puede ser debido al azar. Si volvemos a entresacar otro documento cualquiera y en ese documento vuelven a aparecer juntas la palabra *i* y la palabra *j*, de nuevo la casualidad podría estar jugando un papel principal. Pero si tras consultar muchos otros documentos vemos que cada vez que aparece la palabra *i* hay una probabilidad muy elevada de que aparezca también la palabra *j*, ello significa de que no es casual, sino que entre la palabra *i* y la palabra *j* hay una relación conceptual y que ambas forman parte de la acción científica de un actor o actores de esa red tecnocientífica. Simultáneamente se podría comprobar, por ejemplo, que siempre que la palabra *j* aparecía también, con cierta frecuencia, las palabras *k* y *m*, y cada vez que aparecía la *k*, no aparecía la *i*, pero cuando aparecía la *m* siempre aparecía la *i*. Es decir, entre las palabras *i*, *j*, *k* y *m*, se puede establecer una red compleja de relaciones que identifican una acción determinada.

Se define el **índice de equivalencia** entre la palabra *i* y la palabra *j*, e_{ij} , como el cociente:

$$e_{ij} = \frac{c_{ij}^2}{c_i c_j}$$

donde:

c_{ij} .- Co-ocurrencia de las palabras *i* y *j*, o número de documentos en que parecen juntas o asociadas

c_i .- Ocurrencia de la palabra *i*, o número de documentos en que aparece *i*

c_j .- Ocurrencia de la palabra *j*, o número de documentos en que aparece *j*

Estadísticamente hablando el índice de equivalencia, e_{ij} , es la probabilidad cruzada de que si en un documento aparece la palabra *i*, aparezca también la palabra *j*, y viceversa. El índice de equivalencia presenta valores entre 0 y 1, donde 0 representa una probabilidad nula de que cuando aparezca la palabra *i* aparezca también la palabra *j*, mientras que 1 en cambio representa una probabilidad del 100%. Un $e_{ij} = 0.35$, por ejemplo, indica que la probabilidad cruzada es del 35%

El **Análisis de Palabras Asociadas** es la metodología subyacente en los sistemas de conocimiento que, usando el concepto de red de actores, el índice de equivalencia y algoritmos de tratamiento de redes extensas, permite identificar los principales actores de las redes, los centros de interés y su

evolución a lo largo del tiempo (Jurado-Alameda, Bailon-Moreno, and Ruiz-Baños 2002a; Jurado-Alameda, Bailon-Moreno, and Ruiz-Baños 2002b).

Para ello se "leen" todos los documentos y se construye una matriz de adyacencia con tantas filas y columnas como palabras que, con una ocurrencia mínima prefijada, intervengan en los documentos analizados. La matriz de adyacencia puede contener miles e incluso millones de celdillas, representando cada celdilla una asociación, relación o enlace, dentro de la extensa red tecnocientífica. Esta matriz se normaliza con el índice de equivalencia y mediante un algoritmo denominado de centros simples o alternativamente de enlace simple y, tras imponer un umbral de co-ocurrencia mínimo, se identifican aquellas zonas de la red más extensamente enlazadas y que representan los centros de interés, temas de investigación o actores principales. Un ejemplo de sistema de conocimiento es Techné CoWord (Bailon-Moreno 2003) desarrollado por Bailón-Moreno.

En la Figura 21 se muestra un ejemplo de red de palabras asociadas obtenida usando palabras clave que representa un centro de interés en la investigación de la limpieza de barnices sobre pintura al óleo durante el periodo que va desde los años 1996 a 2005. Obsérvese cómo las palabras y conceptos enlazados mediante el sistema de conocimiento definen claramente el objeto de estudio que representa este tema de investigación. El grosor de los enlaces dibujados hace referencia a la fuerza de la asociación evaluada mediante el índice de equivalencia.

Se aprecia claramente que durante este periodo la cuestión del curado o secado de resinas es muy relevante, estudiándose más específicamente las resinas fenólicas y las epoxídicas y adhesivos. Igualmente es de interés el curado de aceites de linaza. Para el caso de las resinas y adhesivos es relevante también el estudio de la resistencia a la tracción en recubrimientos, pero no así para los aceites de linaza donde este parámetro no parece de interés, así como el efecto de la radiación ultravioleta, las transformaciones químicas y el entrelazado molecular. De un golpe de vista se ha podido identificar una de las cuestiones investigadoras más relevantes del citado periodo.

Tras la red de este centro de interés del ejemplo hay un subconjunto de documentos que el sistema de conocimiento te permite mostrar ordenados desde el documento más relevante al menos, para estudiarlo más detenidamente, qué investigadores a nivel internacional investigan sobre la cuestión, para poder relacionarse con ellos, qué centros de investigación los sustentan y si es necesario establecer relaciones institucionales y en qué revistas publican preferentemente en las cuales uno mismo puede publicar también si llegara el caso.

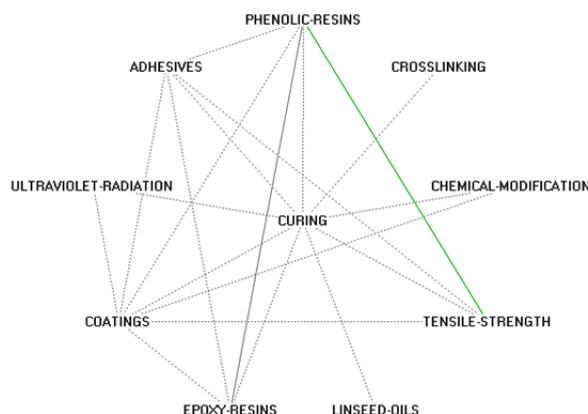


Figura 21.- Red del centro de interés *Curado* correspondiente a la red de la limpieza de barnices en pinturas al óleo del periodo 3 (1996-2005)

En la Tabla 6 se muestran los 10 documentos de los 21 asociados a este tema de investigación o centro de interés que Techné CoWord ha identificado ordenados por orden de relevancia. Obsérvese que el artículo considerado como más importante se ajusta en cuanto a su temática bastante bien a lo que expresa la red de palabras. Una breve lectura de las referencias de estos documentos ya muestran una imagen muy real de uno de los temas de investigación preferentes en el periodo citado de 1996 a 2005.

Tabla 6.- Documentos más importantes por orden de relevancia del centro de interés Curado del periodo 3 (1996-2005)

Orden	Documento	Resumen
1	Motawie, A.M.//Sadek, E.M. Adhesives and coatings based on phenolic/epoxy resins. <i>Polymers for Advanced Technologies</i> . 1999; (10): 223-228	Low molecular weight epoxy resin based on bis (4-hydroxy phenyl) 1,1 cyclohexane was prepared and modified with various types of the prepared phenolic resins. Phenol-, cresol-, resorcinol-and salicylic acid-formaldehyde resins were used. The optimum conditions of formulation and curing process were studied to obtain modified wood adhesives characterized by high tensile shear strength values. This study indicated that the more suitable conditions are 1:2 weight ratio of phenol-or cresol-formaldehyde to epoxy resin in the presence of phthalic anhydride (20 wt%) of the resin content as a curing agent at 150°C for 80 min. Resorcinol-or salicylic acid-formaldehyde/epoxy resins formulated at 1:2 weight ratio were cured in the presence of paraformaldehyde (20 wt%) at 150°C for 60 min. The effect of the structure of phenolic resins on the tensile shear strength values of formulated resin samples, when mixed with the epoxy resins and cured under the previously mentioned optimum conditions for different times, was investigated. Metallic and glass coatings from the previous resins were also prepared and evaluated as varnishes or paints.
2	Motawie, A.M.//Sadek, E.M. Adhesives and coatings based on poly(vinyl acetal)s. <i>Journal of Applied Polymer Science</i> . 1998; (70): 1769-1777	Phenolic resins such as resole phenol- and cresol-formaldehyde, as well as low-molecular-weight epoxy resin based on bis(4-hydroxy phenol) cyclohexane were prepared and modified with various types of the prepared poly(vinyl acetal)s. Poly(vinyl formal), poly(vinyl isobutylal), and poly(vinyl propional) were used. This study indicated that the optimum conditions for curing phenolic or epoxy resin-poly(vinyl acetal)s adhesive compositions are of an equal weight ratio or a 2 : 1 weight ratio in the presence of phthalic anhydride (10 or 20 wt %) of resin content as a curing agent at 150°C for 20 or 60 min, respectively. The effect of acetal type on the tensile shear strength values of resin samples, cured under the previously mentioned optimum conditions for different times, was investigated. The effect of structure of cresol-formaldehyde and epoxy resins was also studied. Metallic and glass coatings from the previous pure resins and their formulated mixtures were also prepared and evaluated as varnishes or paints. + 1998 John Wiley & Sons, Inc
3	Motawie, A.M.//Sadek, E.M. Adhesives and coatings from phenolformaldehyde/resorcinol-formaldehyde resins. <i>Polymers for Advanced Technologies</i> . 1998; (9): 837-843	Resole phenol-formaldehyde resins were prepared and modified with the prepared resorcinol-formaldehyde resins. The optimum conditions of formulation and curing processes were studied to obtain modified wood adhesives characterized by high-tensile shear strength values. This study indicated that the more suitable conditions are equal weight ratios of phenol-formaldehyde to resorcinol-formaldehyde resins in the presence of paraformaldehyde (10 or 15 wt%) of the resin content as a curing agent at 80 or 25°C for 40 min or 100-110 days, respectively. The activation energies of the curing reactions for phenol-formaldehyde/resorcinol-formaldehyde resin samples were determined. Metallic and glass coatings from the previous pure resins and their formulated cured mixtures were prepared and evaluated as varnishes or paints. + 1998 John Wiley & Sons, Ltd.
4	Mallegol, J.//Gardette, J.-L.//Lemaire, J. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Photo- and thermooxidation of cured linseed oil. <i>Jaocs, Journal of The American Oil Chemists' Society</i> . 2000; (77): 257-263	Thermooxidation at 100 °C and photooxidation at wavelengths above 300 nm of dried oil films were evaluated. The chemical modifications of the networks were determined by infrared analysis coupled with gaseous treatments (NO, SF4, and NH3). The dried films are rather stable in thermooxidation, whereas in photooxidation, important degradation of the network occurs with many chain scissions. This photoinstability results from the presence of crosslinks that are sensitive to radical attack because of the lability of the hydrogen atom on the tertiary carbons. The photooxidation reactions are fully described in this paper. Yellowing of the cured samples, observed with ultraviolet-visible and fluorescence spectrometries, rapidly is decreased by irradiation because the oil contaminants that are mainly responsible for the yellowness are photooxidized. On the contrary, yellowing slowly but continuously increases during thermooxidation at 100 °C
5	Stowe, R.W. Key factors of UV exposure for UV curing. <i>Ink Maker</i> . 2003; (81): 5-7	UV brings huge benefits to screen printing, such as quality, speed, reduction of setup and cleanup, elimination of workplace solvents, and elimination of VOCs. A number of factors have to be considered and balanced in order to achieve an efficient cure system, and the variety of applications seems to make it more difficult to find common approaches or solutions. Careful attention to optical factors and interaction of inks and lamps can provide a successful UV system with

Orden	Documento	Resumen
		wide operating limits.
6	Higuchi, S.//Hamada, T.//Gohshi, Y. Examination of the photochemical curing and degradation of oil paints by laser Raman spectroscopy. <i>Applied Spectroscopy</i> . 1997; (51): 1218-1223	In the present study, the curing and the degradation of oil paints by irradiation with ultraviolet light was investigated by laser Raman spectroscopy. At present, the curing reaction of oil paints is interpreted by several reaction schemes, although none of them is considered to be based on definite experimental evidence. The most typical examples are as follows: one is the radical termination reaction of the crosslinking type; the other, the polymerization reaction of the Diels-Alder reaction (diene reaction) type. In the present investigation, oil paint film (ZnO White and TiO ₂ White) was irradiated with a Xe lamp, and the time dependence of the Raman spectra of the films was examined. It is shown that the curing reaction cannot be explained by either of the above-mentioned reaction schemes. A new reaction mechanism for the curing and the degradation of paint films is proposed. It is concluded that the microscopic approach to the elucidation of the degradation mechanism of oil paint films based on Raman spectroscopy is very useful for the improvement of oil painting techniques.
7	Mallegol, J.//Gardette, J.-L.//Lemaire, J. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Fate of hydroperoxides in drying oils. <i>Jaocs, Journal of the American Oil Chemists' Society</i> . 2000; (77): 249-255	The thermal stability of linseed oil and poppyseed oil hydroperoxides in a temperature range from ambient to 120 °C has been investigated on the basis of iodometric titration. The peroxide value (PV) vs. oxidation time curves show similar developments at the six temperatures chosen for the experiments. These curves are characterized by a fast increase in the PV up to a maximal value, followed by a decrease in the PV at a lower rate. The maximal PV is higher when the curing temperature is lowered. This result indicates thermal decomposition of the hydroperoxides. The peroxy crosslink concentration in the dried oil film varies similarly to the hydroperoxide concentration. This indicates that, for dried films, the network is almost totally constituted of ether and C-C crosslinks. A comparison of the rates of peroxide decomposition under thermolytic and thermooxidative conditions has evidenced that the only homolytic scission of the O-O bonds cannot justify the decrease of the PV in thermooxidation. Another mechanism accounting for hydroperoxide decomposition, based on an induced decomposition of the hydroperoxides, has been proposed. These results have permitted completing the description of the curing mechanisms of drying oils.
8	Mallegol, J.//Gardette, J.-L.//Lemaire, J. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. I. Spectroscopic analysis of curing drying oils. <i>Jaocs, Journal of the American Oil Chemists' Society</i> . 1999; (76): 967-976	The curing of drying oils at 60°C has been investigated by Fourier transform infrared spectroscopy and Fourier transform Raman analysis of linseed oil and poppyseed oil. In the first step, hydroperoxides are formed (broad vibration band centered around 3425 cm ⁻¹) with concomitant conjugation and cis-trans isomerization of the double bonds (disappearance of cis bands at 3011 and 716 cm ⁻¹ , appearance of trans conjugated and trans nonconjugated bands at 987 and 970 cm ⁻¹). The subsequent decomposition of hydroperoxides in the presence of oxygen leads to the formation of alcohols (nitrite band at 779 cm ⁻¹ after nitrogen monoxide treatment), aldehydes (bands at 2810 and 2717 cm ⁻¹ in gas phase), ketones (saturated and unsaturated at 1720 and 1698 cm ⁻¹ , respectively), carboxylic acids (saturated and unsaturated acid fluorides identified at 1843 and 1810 cm ⁻¹ after SF ₄ treatment), and peresters or γ -lactones (near 1770 cm ⁻¹). A rapid decrease in the double-bond concentration is recorded when curing continues, and the formation of epoxides, characterized by a vibration band at 885 cm ⁻¹ , is observed. Thermolysis experiments have suggested the proposal of a reaction of addition of peroxy radicals on the conjugated double bonds as a probable mechanism. This mechanism explains both the rapid disappearance of conjugated double bonds and the formation of epoxides as intermediate products observed in the initial step of curing.
9	Kemalov, R.A.//Stepin, S.N.//Kemalov, A.F.//Fakhrutdinov, R.Z.//Diyarov, I.N.//Ganieva, T.F. Manufacture of special asphalt varnish with improved properties. <i>Chemistry and Technology of Fuels and Oils</i> . 2003; (39): 275-277	Technology was developed for manufacturing special asphalt varnish with improved properties directly in the stage of oxidation of the feedstock by addition of modifiers. Oxidation is intensified and the yield of target product increases. The asphalt obtained satisfies the requirements in GOST 21822-87 for brittle petroleum asphalts for paints and varnishes. The performance characteristics of coatings made from this asphalt are significantly improved.
10	Anon Annual Book of Astm Standards, 1977 - Part 28. Paint - Pigments, Resins and Polymers. Astm Book Astm Stand Annu.	This volume contains the specifications for inert or low hiding pigments, white, black, bronze and miscellaneous metallic pigments, blue, green, yellow, orange, brown and red pigments. The test methods for chemical tests, general and physical tests, and color and opacity tests are included. The general, chemical physical, solubility and miscibility tests for resins are also included as well as a metric practice guide

1.4.3 Vigilancia Estratégica Científica y Tecnológica

Los temas de investigación no están aislados, sino formando parte de una red muy extensa conformada por un conjunto también enlazado de otros temas de investigación. Además, dentro de

esa red, la posición que éstos ocupen puede aportar una información muy interesante (Ruiz-Baños et al. 1999a; Bailon-Moreno 2003; Bailon-Moreno et al. 2005a; Bailon-Moreno, Jurado-Alameda, and Ruiz-Baños 2006; Lopez-Herrera et al. 2009; Garcia Rios et al. 2010; Pino-Díaz et al. 2011).

Se define **densidad** de un tema de investigación, centro de interés o subred, como el cociente entre la suma de los índices de equivalencia de todos los enlaces internos y el número de palabras que constituyen el tema o centro de interés. Cuanto más enlaces y más fuertes sean, más denso y cohesionado es el tema.

Se define **centralidad** de un tema, centro de interés o subred como la suma los índices de equivalencia de todos los enlaces externos hacia palabras de otros temas y del resto de la red. Un tema muy enlazado externamente es porque está en el centro de la red, mientras que si está poco enlazado es porque se encuentra en la periferia.

El **diagrama estratégico** es una representación cartesiana de densidad frente a centralidad. Según la posición en que se situen los temas de investigación o centros de interés la posición estratégica es diferente (Figura 22)

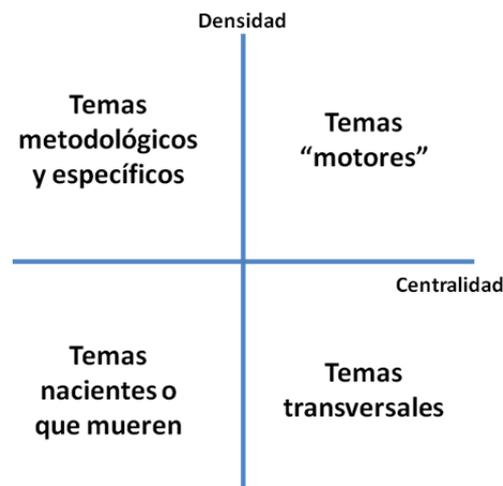


Figura 22.- Diagrama estratégico y tipología de los centros de interés o temas de investigación.

Los temas de alta centralidad y alta densidad, es decir, en el centro de la red, bien relacionados externamente y muy bien cohesionados internamente, se sitúan en el cuadrante superior derecho. Son los centros de interés más relevantes, los temas de investigación que "tiran" o son "motores" del campo tecnocientífico considerado.

Los temas que tienen elevada centralidad, pero poca densidad interna (cuadrante inferior derecho) es porque son temas de investigación de carácter transversal, forman parte de todas las subredes y se relacionan con casi todos los conceptos y metodologías. Forman el entramado base que da consistencia y estructura al campo tecnocientífico.

Los temas o centros de interés del cuadrante superior izquierdo se caracterizan por una elevada cohesión interna, pero son de alguna manera accesorios dentro de la red. Aquí suelen aparecer

centros de interés de otras ciencias o tecnologías cercanas a los que se le piden "prestadas" por ejemplo sus metodologías. También aparecen subredes de casos específicos y un tanto especiales.

Finalmente los del cuadrante inferior izquierdo son temas importantes, sin duda, ya que por el hecho de aparecer en el diagrama estratégico es porque son verdaderos centros de interés, pero no tienen la cohesión interna suficiente todavía y se encuentran alejados del centro de la red. Aquí suelen aparecer temas nacientes, en sus primeros inicios de desarrollo o bien temas que ya han agotado su ciclo de vida y están "muriendo".

Un análisis a lo largo de los distintos periodos de tiempo de la evolución de la posición de los temas de investigación en el diagrama estratégico, permite realizar estudios prospectivos y prever escenarios futuros a corto y medio plazo.

Una vez realizada esta sucinta introducción a los sistemas de conocimiento, el análisis de palabras asociadas y la vigilancia estratégica científica y tecnológica es el momento de analizar el campo tecnocientífico de la limpieza de barnices sobre pintura al óleo.

1.4.4 División en periodos y parámetros de la construcción de las redes

Se ha empleado el sistema de conocimiento Techné Coword sobre un cuerpo de 2218 artículos científicos descargados de la base de datos Scopus usando la interrogación siguiente:

“varnish* and “oil painting*” and (art*or paint* or clean*) and (not dent* or maxilo* or wastewater*)”

La interrogación, esencialmente, recoge términos relacionados con limpieza, barnices, pintura y arte, y excluye específicamente los términos relacionados con dientes, maxilar y aguas residuales, ya que en una búsqueda previa se observó que también se descargaban documentos relacionados con esos temas tan ajenos al campo tecnocientífico bajo estudio.

La búsqueda se ha extendido entre 1976 y 2015, un total de 40 años, para así poder analizar un recorrido amplio en el tiempo, desde casi los "orígenes" hasta la actualidad. Los años 2016 y 2017 no se han recogido porque este análisis era un paso previo a la redacción de la tesis y se realizó justamente a inicios de 2016. En un año y medio que es el tiempo transcurrido entre la búsqueda y la actualidad no se prevén cambios relevantes en cuanto a la estructura del campo tecnocientífico y sus tendencias.

La bibliografía se ha dividido en 4 periodos iguales de 10 años y se han trazado las redes con el sistema de conocimiento Techné Coword imponiendo una ocurrencia mínima de los descriptores de 3, una co-ocurrencia de 3 también, y las subredes se ha establecido que deben constar de al menos de 4 descriptores y hasta un máximo de 10 descriptores. Se ha utilizado el algoritmo de centros simples sobre palabras clave de los documentos.

En la Tabla 7 se muestra un resumen de los resultados obtenidos. Obsérvese que conforme transcurren los periodos de una década de extensión temporal, cada uno el número de centros de interés detectados por el sistema de conocimiento crece exponencialmente (Figura 23).

Tabla 7.- Número de documentos, revistas y autores de los distintos periodos estudiados del campo tecnocientífico de limpieza de barnices en pintura al óleo

Periodo	Nº de Tema	Tema	Nº de Documentos	Nº de Revistas	Nº de Autores
1 (1976-1985)	1	<i>Occupational-disease</i>	17	16	53
	2	<i>Solvents</i>	16	12	27
	3	<i>Art</i>	4	1	2
	4	<i>Varnishes</i>	9	9	16
2 (1986-1995)	1	<i>Asthma</i>	13	12	57
	2	<i>Solvents</i>	21	17	77
	3	<i>Art</i>	13	8	17
	4	<i>Varnishes</i>	14	11	30
	5	<i>Allergic-contact-dermatitis</i>	5	2	22
3 (1996-2005)	1	<i>Patch-tests</i>	11	6	35
	2	<i>Rats</i>	10	8	25
	3	<i>Risk-factors</i>	16	13	53
	4	<i>Indoor-air-pollution</i>	13	9	32
	5	<i>Mass-spectrometry</i>	17	17	94
	6	<i>Ink</i>	29	16	18
	7	<i>Aged</i>	13	10	56
	8	<i>Fourier-transform-infrared</i>	11	8	43
	9	<i>Oil-paintings</i>	19	16	62
	10	<i>Material-coating</i>	21	14	41
	11	<i>Solvents</i>	18	17	56
	12	<i>Pigments</i>	41	26	117
	13	<i>Curing</i>	21	16	40
	14	<i>Protective-coating</i>	13	11	43
	15	<i>Varnishes</i>	93	67	227
	16	<i>Environmental-exposure</i>	9	8	27
	17	<i>Art</i>	6	6	21
	18	<i>Optical-Coherence-T</i>	5	1	25
	19	<i>Occupational-disease</i>	8	6	27
	20	<i>Color</i>	3	2	4
	21	<i>Fungi</i>	4	3	9
	22	<i>Fatty-acids</i>	8	5	34
	23	<i>Polymers</i>	8	8	20
	24	<i>Image-analysis</i>	6	3	21
4 (2006-2015)	1	<i>Odds-ratio</i>	10	9	53
	2	<i>Bacteria-(microorganism)</i>	14	11	63
	3	<i>Protective-coatings</i>	13	12	46
	4	<i>Mass-spectrometry</i>	42	23	113
	5	<i>Occupational-exposure</i>	13	11	72
	6	<i>Fagus-orientalis</i>	12	6	27
	7	<i>Spectrum-analysis,-r</i>	14	9	52
	8	<i>Solvents</i>	14	14	48
	9	<i>Art</i>	16	12	42
	10	<i>Ink</i>	9	7	31
	11	<i>Wood</i>	15	10	49
	12	<i>Chemical-analysis</i>	12	9	58
	13	<i>Scanning-electron-mi</i>	25	21	95
	14	<i>Pigments</i>	20	14	81
	15	<i>Drying-oils</i>	25	16	94
	16	<i>Polymers</i>	17	16	69
	17	<i>Fourier-transform-in</i>	28	19	127
	18	<i>Coatings</i>	18	15	46
	19	<i>Color</i>	40	20	125
	20	<i>History</i>	23	10	77
	21	<i>Paintings</i>	54	32	197
	22	<i>Works-of-art</i>	14	10	48
	23	<i>Fluorescence</i>	26	19	86
	24	<i>Non-photorealistic-r</i>	20	6	60
	25	<i>Volatile-organic-com</i>	13	6	41
	26	<i>Surface-properties</i>	14	11	46
	27	<i>Imaging-techniques</i>	9	6	43
	28	<i>Patch-tests</i>	5	4	18

Periodo	Nº de Tema	Tema	Nº de Documentos	Nº de Revistas	Nº de Autores
	29	<i>Environmental-monito</i>	7	6	34
	30	<i>Rock-varnish</i>	9	8	38
	31	<i>Analytic-method</i>	6	4	15
	32	<i>Formaldehyde</i>	3	1	7
	33	<i>Drug-effect</i>	7	5	31
	34	<i>Particle-size</i>	7	5	23
	35	<i>Food-contamination</i>	4	3	14
	36	<i>Contact-allergy</i>	4	4	19
	37	<i>Electrochemical-corrosion</i>	8	8	19
	38	<i>Corrosion-resistance</i>	6	5	25
	39	<i>Esters</i>	6	6	25
	40	<i>Image-analysis</i>	6	3	20
	41	<i>Oxidation</i>	3	2	2

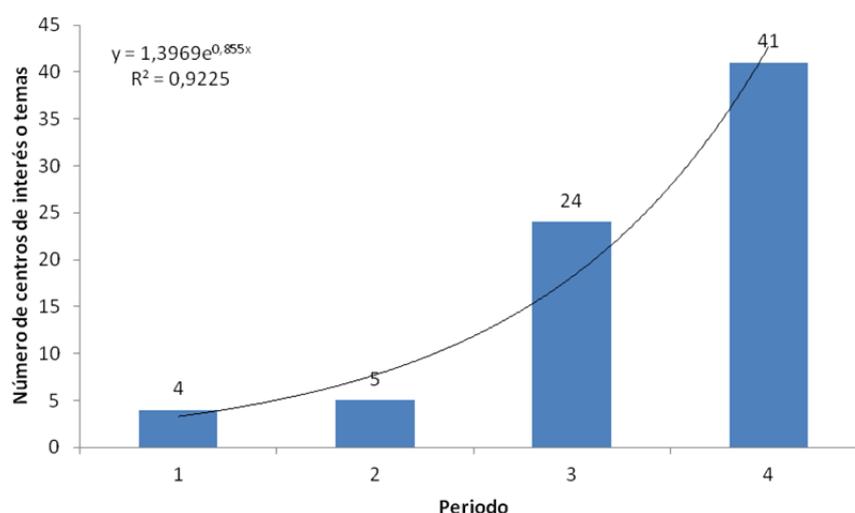


Figura 23.- Número de centros de interés o temas de investigación por periodos desde 1976 hasta 2015. Periodo 1: 1976-1985; periodo 2: 1986-1995; periodo 3: 1996-2005 y periodo 4: 2006-2015

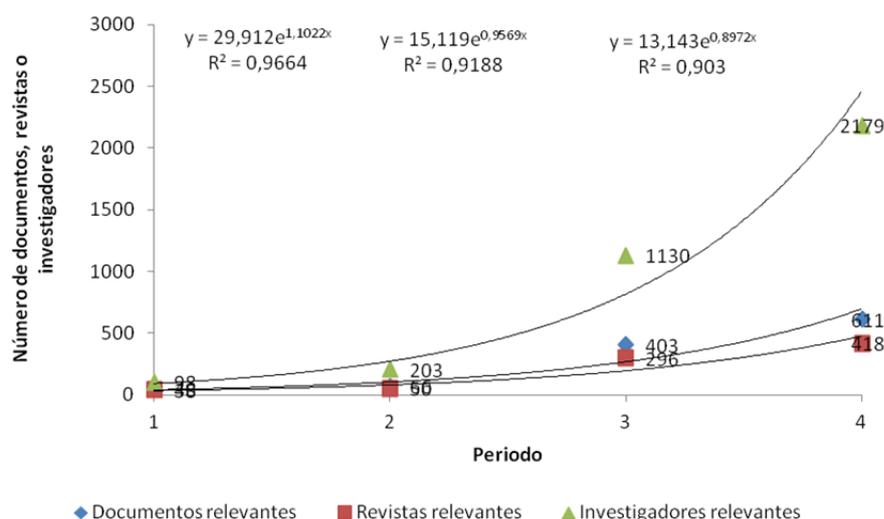


Figura 24.- Número de documentos, revistas e investigadores relevantes por periodos desde 1976 hasta 2015. Periodo 1: 1976-1985; periodo 2: 1986-1995; periodo 3: 1996-2005 y periodo 4: 2006-2015

Igualmente, en la Figura 24, se representan el número de documentos relevantes, revistas relevantes e investigadores relevantes y se observa que hay un incremento exponencial. Se considera que un documento, una revista o un investigador es relevante cuando participa en algún documento asociado a cualquiera de los centros de interés detectados. Todo ello habla de la "salud" investigadora en este campo tecnocientífico.

1.4.5 Análisis estructural

Esta tesis no es de Ciencimetría, por lo que no se va a entrar en profundidad describiendo el campo tecnocientífico de la limpieza de barnices sobre pintura al óleo. No ha lugar. Pero al menos se van a mostrar las pinceladas suficientes para establecer, y confirmar, que la investigación llevada a cabo en esta tesis está en línea con lo que se investiga internacionalmente. En el análisis estructural se van a mostrar tan solo los diagramas estratégicos y una tabla con las palabras o descriptores más relevantes en cada periodo.

Más adelante, en el apartado "1.4.6.- Análisis dinámico. Series temáticas y líneas de investigación" en la página 97 se conectarán según similitudes entre descriptores, los centros de interés o temas de unos periodos con otros para ver las evoluciones de las principales líneas de investigación existentes y, en ese caso, se entrará algo más en detalle sobre investigaciones concretas.

1.4.5.1 Periodo 1 (1976-1985)

En la Tabla 8 se listan los descriptores relevantes de la investigación en el campo tecnocientífico de la limpieza de barnices sobre pintura al óleo en el periodo 1 (1976-1985). Se considera que una palabra o un descriptor es relevante cuando forma parte de un centro de interés o, no formando parte directamente de ninguno, está enlazado a palabras de alguno de ellos. Así, en la tabla la columna *Rango* nos indica el número de orden según una ordenación de mayor a menor ocurrencia de los descriptores. La columna *Id* es un identificador interno de Techné CoWord que permite conectar palabras de unos periodos de tiempo a otros. La columna *Ocurrencia* representa el número de documentos en que aparece el citado descriptor.

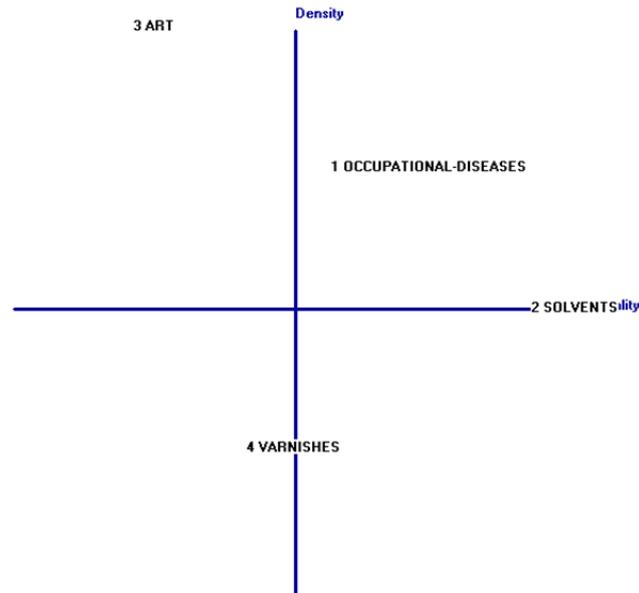
Como se aprecia, aparte de los descriptores identificativos del campo tecnocientífico que se está considerando (*Paint, Varnishes*), la mayor parte de los términos hacen referencia a cuestiones de salud, toxicidad, enfermedades profesionales, etcétera, en relación con distintos disolventes empleados en la limpieza de barnices o en su producción. Sin duda la investigación en la década que va de 1976 a 1985 estaba fundamentalmente orientada a la seguridad de uso de los disolventes (Figura 25).

Se observa que el tema motor (cuadrante superior derecho) es el número 1 sobre *Enfermedades Profesionales* (constituido por los términos: OCCUPATIONAL-DISEASES, IATROGENIC-DISEASE, OCCUPATIONAL-EXPOSURES, ETIOLOGY, DIAGNOSIS, RESPIRATORY-SYSTEM, TOLUENE-DIISOCYANATE, RISK, ASTHMA y TOLUENE-2,4-DIISOCYANATE). El tema 2 *Disolventes* se encuentra a caballo entre el cuadrante superior derecho y el inferior, dando a entender la importancia de este tema por sí mismo pero a la vez es el centro de interés transversal todo este campo tecnocientífico en esta década. El tema 4 *Barnices* es más de lo mismo, pero concretando y centrando los problemas de salud sobre los barnices. Curiosamente el tema 3 que es un centro de interés accesorio, ya que sale en el cuadrante superior izquierdo, está relacionado con la investigación de la historia de la medicina en el *Arte*.

La visión general de este periodo al nivel de "zoom" que se le ha establecido al sistema de conocimiento Techné CoWord es que la investigación es endeble, con pocos centros de interés y más centrado en cuestiones de salud de los restauradores y trabajadores en general del sector de barnices que de la propia limpieza de los barnices en sí.

Tabla 8.- Descriptores relevantes de la investigación en limpieza de barnices sobre pintura al óleo en el periodo 1 (1976-1985)

Rango	Id	Ocurrencia	Tema	Descriptor
1	2	65	2	PAINT
2	1	25	4	VARNISHES
3	10	21	4	PROTECTIVE-COATINGS
4	20	16	1	OCCUPATIONAL-DISEASES
5	5	14	2	SOLVENTS
6	125	11	1	IATROGENIC-DISEASE
7	30	11	4	ENVIRONMENTAL-EXPOSURE
8	9	11	1	OCCUPATIONAL-EXPOSURES
9	250	10	1	ETIOLOGY
10	247	9	1	DIAGNOSIS
11	115	9	4	INTOXICATION
12	329	7	0	BUTANOLS
13	165	7	2	BLOOD
14	128	7	2	METABOLISM
15	539	6	2	BLOOD-AND-HEMOPOIETIC-SYSTEM
16	100	6	2	XYLENES
17	54	6	0	DRUG-EFFECT
18	41	6	2	AIR-POLLUTANTS,-OCCUPATIONAL
19	638	5	1	RESPIRATORY-SYSTEM
20	571	5	0	DRUG-TOXICITY
21	272	5	1	TOLUENE-DIISOCYANATE
22	148	5	0	VOLATILIZATION
23	53	5	0	AIR-POLLUTANTS
24	21	5	0	POLYURETHANES
25	629	4	0	PREVENTION
26	578	4	2	ENZYMولوجY
27	499	4	2	OCCUPATIONAL-MEDICINE
28	388	4	0	CYANATES
29	232	4	1	RISK
30	190	4	3	HISTORY-OF-MEDICINE
31	141	4	3	MEDICINE-IN-ART
32	113	4	1	ASTHMA
33	89	4	0	TIME-FACTORS
34	58	4	0	TOLUENE
35	15	4	3	ART
36	1090	3	0	USSR
37	965	3	0	LYMPHOCYTES
38	593	3	3	HISTORY-OF-MEDICINE,-16TH-CENT.
39	369	3	1	TOLUENE-2,4-DIISOCYANATE
40	350	3	2	INDUSTRIAL-HYGIENE
41	137	3	0	DERMATITIS,-OCCUPATIONAL
42	118	3	0	POLYMERIZATION
43	116	3	0	LACQUERS
44	18	3	3	HISTORY



**Figura 25.- Diagrama estratégico del periodo 1 (1976-1985). Número total de revistas: 117.
Número total de autores: 324**

1.4.5.2 Periodo 2 (1986-1995)

En este periodo, segunda mitad de los 80 y primera mitad de los 90, la investigación es similar al periodo anterior. Se han identificado 5 centros de interés, en vez de cuatro, relacionados con las *Alergias*, el *Asma*, los *Disolventes* y los *Barnices* (Figura 26). Las posiciones en el diagrama estratégico son similares aunque el tema que en el periodo anterior tenía como palabra central *Enfermedades Profesionales*, se ha reforzado en forma de dos temas situados en la zona del cuadrante superior derecho denominados *asma*, como palabra central, y *Dermatitis de contacto alérgica (Alergias)* como palabra central en el otro.

Entre los descriptores relevantes (Tabla 9) se repiten muchos de los del periodo anterior relacionados con disolventes y problemas de salud. No obstante, ya aparecen timidamente algunos otros como *Pigmentos*, donde se empieza a relacionar los barnices justamente con los pigmentos subyacentes y descriptores relacionados con técnicas analíticas instrumentales: CHROMATOGRAPHY,-GAS, X-RAY-ANALYSIS o el más genérico CHEMICAL-ANALYSIS.

Tabla 9.- Descriptores relevantes de la investigación en limpieza de barnices sobre pintura al óleo en el periodo 2 (1986-1995)

Rango	Id	Ocurrencia	Tema	Descriptor
1	2	48	2	PAINT
2	1	28	4	VARNISHES
3	5	20	2	SOLVENTS
4	9	17	1	OCCUPATIONAL-EXPOSURES
5	20	15	1	OCCUPATIONAL-DISEASES
6	3	13	3	PAINTINGS
7	41	12	2	AIR-POLLUTANTS,-OCCUPATIONAL
8	8	12	4	COATINGS
9	15	10	3	ART
10	10	10	4	PROTECTIVE-COATINGS

Rango	Id	Ocurrencia	Tema	Descriptor
11	53	8	2	AIR-POLLUTANTS
12	45	8	0	CORROSION-PROTECTION
13	364	7	2	SUPPORT,-NON-U.S.-GOV'T
14	113	7	1	ASTHMA
15	7	7	4	PIGMENTS
16	341	6	1	DERMATITIS,-CONTACT
17	190	6	3	HISTORY-OF-MEDICINE
18	141	6	3	MEDICINE-IN-ART
19	125	6	0	IATROGENIC-DISEASE
20	108	6	5	PATCH-TESTS
21	104	6	1	CONTACT-DERMATITIS
22	88	6	4	STEEL
23	69	6	2	ENVIRONMENTAL-MONITORING
24	31	6	5	EPOXY-RESINS
25	18	6	3	HISTORY
26	594	5	3	HISTORY-OF-MEDICINE,-19TH-CENT.
27	145	5	5	SKIN-ALLERGY
28	21	5	1	POLYURETHANES
29	490	4	0	MAXIMUM-ALLOWABLE-CONCENTRATION
30	369	4	1	TOLUENE-2,4-DIISOCYANATE
31	333	4	2	CHROMATOGRAPHY,-GAS
32	306	4	1	OCCUPATIONAL-ASTHMA
33	272	4	1	TOLUENE-DIISOCYANATE
34	235	4	0	X-RAY-ANALYSIS
35	182	4	5	ALLERGIC-CONTACT-DERMATITIS
36	36	4	2	ORGANIC-SOLVENTS
37	35	4	2	CHEMICAL-INDUSTRY
38	17	4	0	CHEMICAL-ANALYSIS
39	843	3	0	BULGARIA
40	842	3	1	BRONCHIAL-PROVOCATION-TESTS
41	712	3	3	FACIAL-NEOPLASMS
42	607	3	3	LETTER
43	278	3	0	BIOLOGICAL-MONITORING
44	249	3	2	ETHYLENE-GLYCOL
45	186	3	4	FINISHING

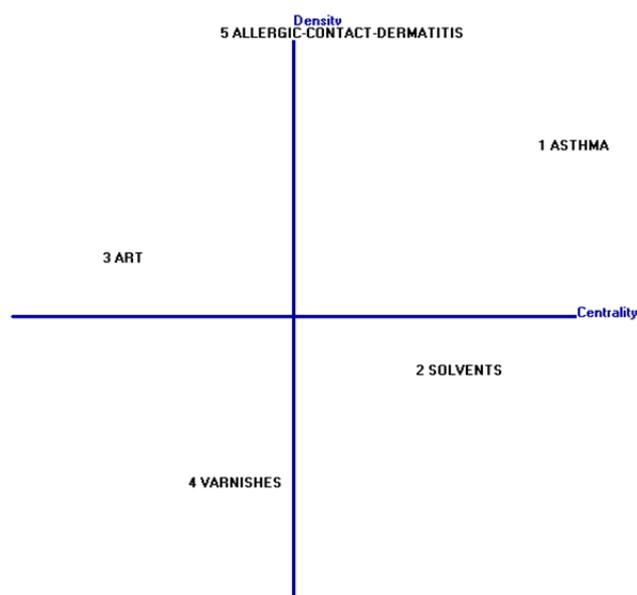


Figura 26.- Diagrama estratégico del periodo 2 (1986-1995). Número total de revistas: 132.
Número total de autores: 502.

1.4.5.3 Período 3 (1996-2005)

El período 3 comprende las publicaciones realizadas durante la década de 1996 a 2005, centradas en el estudio de *Pruebas Epicutáneas, Ratas, Factores de Riesgo, Polución en Interiores, Espectrometría de Masas, Envejecimiento, Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier, Pintura al Óleo, Material Protector, Disolventes, Pigmentos, Curado, Capas Protectoras, Barnices, Exposición Ambiental, Arte, Tomografía de Coherencia Óptica y Enfermedades Ocupacionales* (Figura 27). Como se aprecia, la producción científica ha aumentado mucho y, aunque se mantienen las anteriores preocupaciones de salud que traen consigo el uso de los disolventes, el número de centros de interés ha crecido mucho, pasando de tan sólo 5 en el período anterior a 24. Se investiga ahora sobre los pigmentos, fenómenos de curado y envejecimiento y toman buenas posiciones estratégica las técnicas analíticas instrumentales. También se muestran ensayos más sofisticados para investigar las cuestiones toxicológicas.

Así, de la Tabla 10 se pueden entresacar numerosos descriptores nuevos que van a marcar este período: MASS-SPECTROMETRY, GAS-CHROMATOGRAPHY, INFRARED-SPECTROSCOPY, FOURIER-TRANSFORM-INFRARED-SPECTROSCOPY, SCANNING-ELECTRON-MICROSCOPY, OPTICAL-COHERENCE-TOMOGRAPHY-(OCT), IMAGE-ANALYSIS, FLUORESCENCE o FLUORESCENCE.

En definitiva, durante la década 1996-2005 se produce un fuerte impulso de metodologías instrumentales y se entra en el laboratorio químico y físico. La limpieza de obras de arte ya es una cuestión también de químicos y de físicos.

Tabla 10.- Los 50 descriptores más relevantes de la investigación en limpieza de barnices sobre pintura al óleo en el período 3 (1996-2005)

Rango	Id	Ocurrencia	Tema	Descriptor
1	1	258	15	VARNISHES
2	2	160	12	PAINT
3	3	73	9	PAINTINGS
4	7	48	12	PIGMENTS
5	6	42	5	RESINS
6	9	40	3	OCCUPATIONAL-EXPOSURES
7	5	39	11	SOLVENTS
8	8	35	13	COATINGS
9	25	28	6	INK
10	14	27	5	MASS-SPECTROMETRY
11	12	27	5	GAS-CHROMATOGRAPHY
12	4	25	9	OIL-PAINTINGS
13	29	22	15	VOLATILE-ORGANIC-COMPOUNDS
14	26	22	6	PRINTING
15	17	22	15	CHEMICAL-ANALYSIS
16	10	22	14	PROTECTIVE-COATINGS
17	33	20	5	ANALYTIC-METHOD
18	19	20	10	WOOD
19	23	19	8	INFRARED-SPECTROSCOPY
20	11	19	8	FOURIER-TRANSFORM-INFRARED-SPECTROSCOPY
21	55	18	10	MATERIAL-COATING
22	39	17	15	OXIDATION
23	16	17	23	POLYMERS
24	47	16	15	DISPERSIONS
25	40	16	13	ULTRAVIOLET-RADIATION
26	35	16	0	CHEMICAL-INDUSTRY
27	63	15	3	RISK-FACTORS
28	46	15	13	CURING
29	43	15	10	WATER
30	31	15	13	EPOXY-RESINS
31	27	15	24	CLEANING
32	22	15	12	SCANNING-ELECTRON-MICROSCOPY

33	21	15	15	POLYURETHANES
34	134	14	0	ADHESIVE-AGENT
35	83	14	0	COATING-TECHNIQUES
36	78	14	4	INDOOR-AIR-POLLUTION
37	58	14	15	TOLUENE
38	52	14	0	WEATHERING
39	20	14	19	OCCUPATIONAL-DISEASES
40	15	14	17	ART
41	13	14	20	COLOR
42	140	13	6	MARKETING
43	56	13	15	PAINT-INDUSTRY
44	42	13	24	IMAGE-ANALYSIS
45	37	13	7	AGED
46	36	13	0	ORGANIC-SOLVENTS
47	34	13	13	LINSEED-OILS
48	32	13	0	FLUORESCENCE
49	24	13	5	GAS-CHROMATOGRAPHY-MASS-SPECTROMETRY
50	187	12	6	GRAPHIC-METHODS

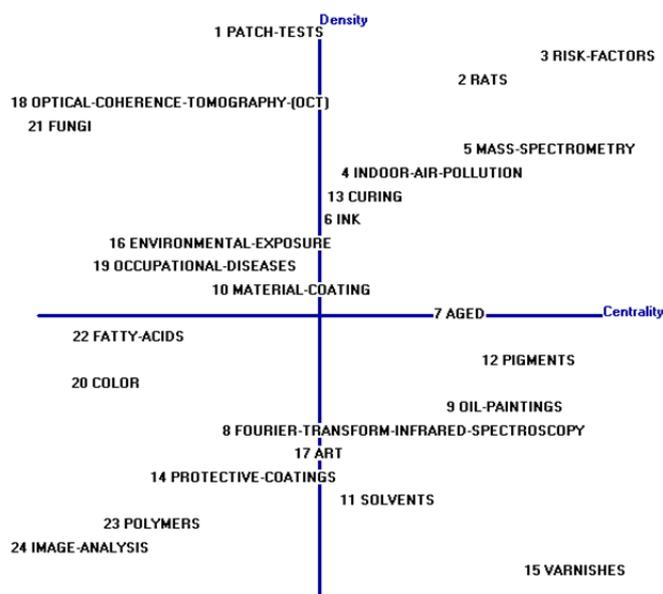


Figura 27.- Diagrama estratégico del periodo 3 (1996-2005). Número total de revistas: 318. Número total de autores: 1416.

1.4.5.4 Periodo 4 (2006-2015)

El periodo 4 recoge trabajos centrados en el estudio de *Capas Protectoras, Bacterias, Espectrometría de Masas, Exposición Ocupacional, Análisis por Espectroscopía RAMAN, Disolventes, Arte, Microscopía Electrónica de Barrido, Pigmentos, Aceites Secantes, Polímeros, Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier, Recubrimientos, Color, Historia, Pinturas, Obras de Arte, Fluorescencia, Compuestos Orgánicos Volátiles, Propiedades Superficiales, Técnicas de Imagen, Pruebas Epicutáneas, Monitoreo Medioambiental, Alergia de Contacto, Análisis de Imagen y Oxidación* (Figura 28).

Esta última década es la que está marcando la investigación actual. Se siguen con las anteriores preocupaciones sobre los riesgos para la salud de los disolventes empleados, pero ahora las mejores tecnologías concebibles se aplican a estudiar, no solo esos disolventes, sino la estructura de los barnices, las capas pictóricas y los aceites y los pigmentos que las constituyen. Entresacando

algunos descriptores se pueden citar algunos nuevos llamativos: NON-PHOTOREALISTIC-RENDERING-(NPR), RAMAN-SPECTROSCOPY, ALGORITHMS, THREE-DIMENSIONAL, COLORIMETRY u OPTICAL-PROPERTIES.

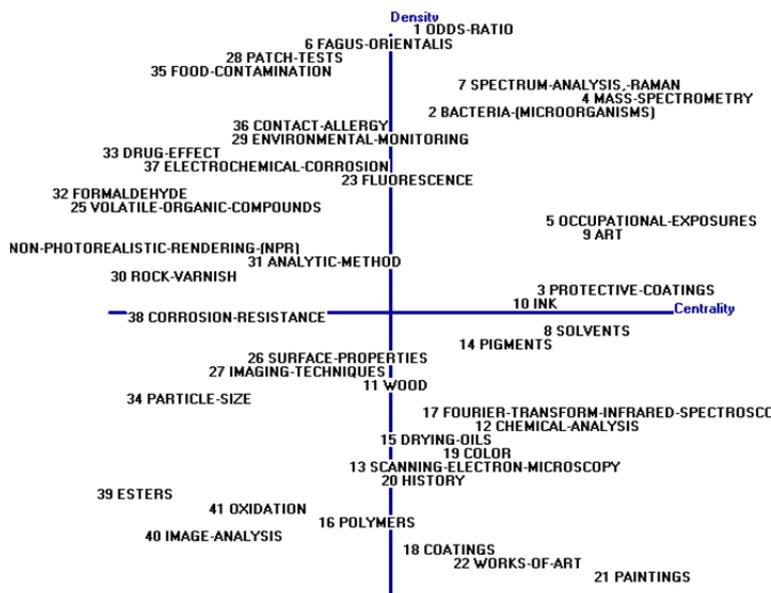


Figura 28.- Diagrama estratégico del periodo 4 (2006-2015). Número total de revistas: 440. Número total de autores: 2541.

Tabla 11.- Los 50 descriptores más relevantes de la investigación en limpieza de barnices sobre pintura al óleo en el periodo 4 (2006-2015)

Rango	Id	Ocurrencia	Tema	Descriptor
1	1	208	23	VARNISHES
2	2	171	21	PAINT
3	4	132	19	OIL-PAINTINGS
4	3	125	21	PAINTINGS
5	11	57	17	FOURIER-TRANSFORM-INFRARED-SPECTROSCOPY
6	6	56	4	RESINS
7	13	50	19	COLOR
8	8	46	18	COATINGS
9	12	40	4	GAS-CHROMATOGRAPHY
10	7	40	14	PIGMENTS
11	14	35	4	MASS-SPECTROMETRY
12	18	34	20	HISTORY
13	15	32	9	ART
14	28	31	15	DRYING-OILS
15	22	29	13	SCANNING-ELECTRON-MICROSCOPY
16	5	29	8	SOLVENTS
17	24	28	4	GAS-CHROMATOGRAPHY-MASS-SPECTROMETRY
18	17	27	12	CHEMICAL-ANALYSIS
19	19	26	11	WOOD
20	10	26	3	PROTECTIVE-COATINGS
21	23	25	17	INFRARED-SPECTROSCOPY
22	16	25	16	POLYMERS
23	21	24	6	POLYURETHANES
24	71	22	24	NON-PHOTOREALISTIC-RENDERING-(NPR)
25	27	22	0	CLEANING
26	9	22	5	OCCUPATIONAL-EXPOSURES
27	76	21	27	CULTURAL-HERITAGE
28	99	19	13	X-RAY-DIFFRACTION
29	32	19	23	FLUORESCENCE

30	117	18	4	MS-ANALYSIS
31	74	18	7	RAMAN-SPECTROSCOPY
32	64	18	26	SURFACE-PROPERTIES
33	38	18	13	DEGRADATION
34	34	18	15	LINSEED-OILS
35	26	17	10	PRINTING
36	91	16	24	ALGORITHMS
37	82	16	12	CHEMICAL-STRUCTURE
38	73	16	15	OIL
39	44	16	22	BINDERS
40	133	15	22	WORKS-OF-ART
41	132	15	26	THREE-DIMENSIONAL
42	111	15	26	REFLECTION
43	93	15	20	OPTICAL-COHERENCE-TOMOGRAPHY-(OCT)
44	65	15	15	VEGETABLE-OILS
45	59	15	11	ADHESION
46	50	15	17	SPECTROSCOPIC-ANALYSIS
47	179	14	20	OPTICAL-TOMOGRAPHY
48	147	14	26	SURFACES
49	124	14	19	COLORIMETRY
50	85	14	22	OPTICAL-PROPERTIES

1.4.6 Análisis dinámico. Series temáticas y líneas de investigación

La Ciencia se caracteriza porque se puede verbalizar mediante palabras, pero también se caracteriza porque la misma investigación va dejando obsoletos unos términos y va acuñando o introduciendo otros nuevos. Una forma de poner de manifiesto líneas de investigación evolucionando a lo largo del tiempo es ir comparando las palabras de que constan los centros de interés de unos periodos temporales a otros y establecer nexos de unión temporal.

En la Figura 29 se muestran todos los temas o centros de interés periodo a periodo. Se ha evaluado el número de descriptores que pasan de un tema a otro entre periodos y se han podido establecer las relaciones que en la imagen se indican. Las líneas más intensas aparecen cuando hay muchos descriptores comunes que se van heredando de un periodo a otro. Cuando las líneas son débiles es porque hay similitudes pero no tantas: se podría decir que la evolución conceptual es muy fuerte. Cuando no hay líneas de unión es porque no hay parecido suficiente como para considerar que un tema o centro de interés hereda de otro u otros anteriores sus conceptos fundamentales.

El análisis de estas series temáticas por periodos ha permitido poner de manifiesto que, en el campo tecnocientífico de la limpieza de barnices sobre pintura al óleo, existen las siguientes grandes líneas de investigación:

- 1) *Enfermedades ocupacionales o profesionales*
- 2) *Disolventes*
- 3) *Barnices*
- 4) *Pigmentos*
- 5) *Óleos*
- 6) *Cromatografía de gases - Espectrometría de masas*
- 7) *Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier*
- 8) *Tomografía de Coherencia Óptica (OTC)*
- 9) Otros temas del periodo 4 (2006-2015) que no tienen antecedentes anteriores

Como se observa, hay una línea de investigación relacionada con la salud (*Enfermedades ocupacionales o profesionales*), cuatro líneas relacionadas con los materiales físicos (*Disolventes* para la limpieza, *Barnices*, *Pigmentos* y *Óleos*) y otras cuatro líneas por cuatro grandes metodologías de análisis (*Cromatografía de*

Gases-Espectrometría de Masas, Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier, y Tomografía de Coherencia Óptica (OTC). En el periodo 4, el más reciente, se identifican centros de interés que no tienen antecedentes pero que en el futuro podrían ser el origen de nuevas líneas de investigación.

Aunque se haga esta distinción de líneas de investigación, todas ellas se entrecruzan entre sí. Por ejemplo, la de enfermedades ocupacionales o profesionales está en relación con los disolventes principalmente. Y los disolventes se conectan con los barnices y los óleos, pero a la vez éstos con la cromatografía de gases, etcétera. Estas divisiones se hacen a efectos de clasificación. Evidentemente habrá artículos e investigaciones donde lo importante sea una mejora, por ejemplo de una técnica analítica, pero ésta mejora se hace sobre un barniz, o sobre un óleo. En este caso la investigación se asociaría más a la línea de la técnica analítica. En cambio otro artículo hablará principalmente de los efectos, por ejemplo, del envejecimiento sobre los barnices y para ello usará una técnica analítica. Pero en este caso el artículo se asociaría a la línea de los barnices y no a la línea de la técnica analítica.

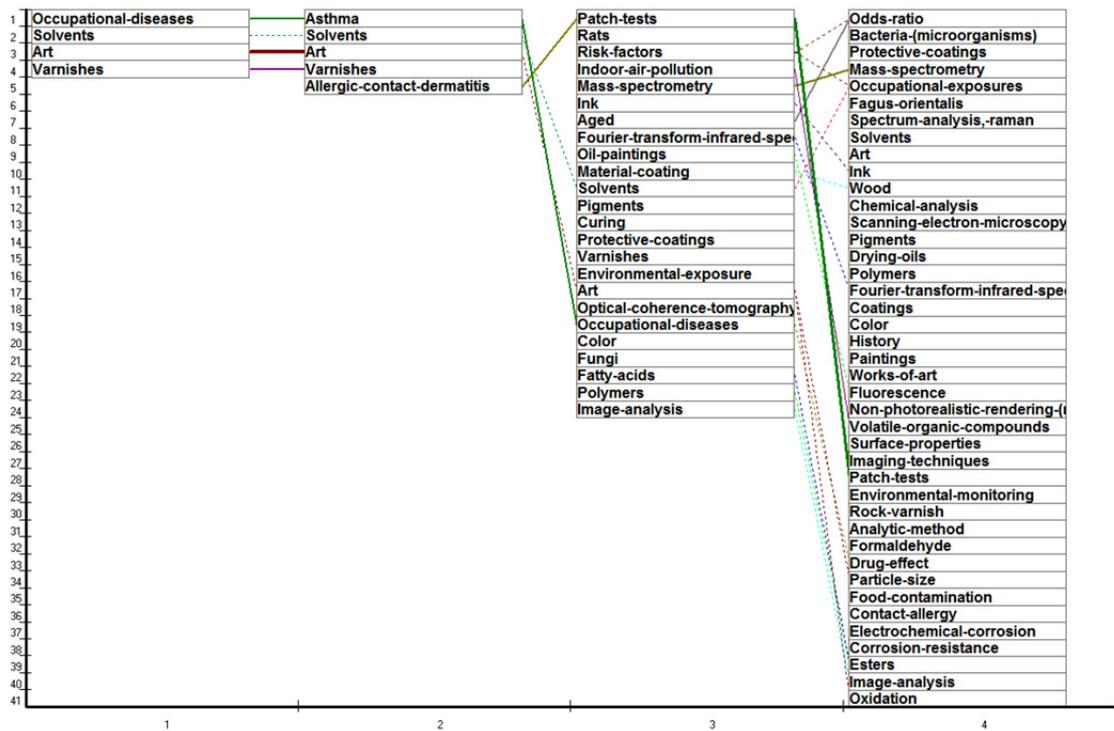


Figura 29.- Series temáticas

En las siguientes páginas se va a entrar en detalles más concretos de la evolución de estas líneas de investigación.

1.4.6.1 *Enfermedades Ocupacionales (Occupational-Diseases)*

En el esquema de la serie temática *Enfermedades Ocupacionales* (Figura 30), se observa que las investigaciones sobre óleos y barnices realizadas desde el periodo 1 (1976-1985) hasta el periodo 4 (2006-2015), se centran en temas vinculados a las consecuencias que determinados disolventes han tenido en la salud de los profesionales pertenecientes al sector de pinturas y barnices. Destacan especialmente los estudios epidemiológicos que describen casos de asma y alergia de contacto,

incorporándose a partir de periodo 3 (1996-2005), artículos que tratan sobre el riesgo de padecer cáncer y que analizan la calidad de aire en edificios y sus alrededores.

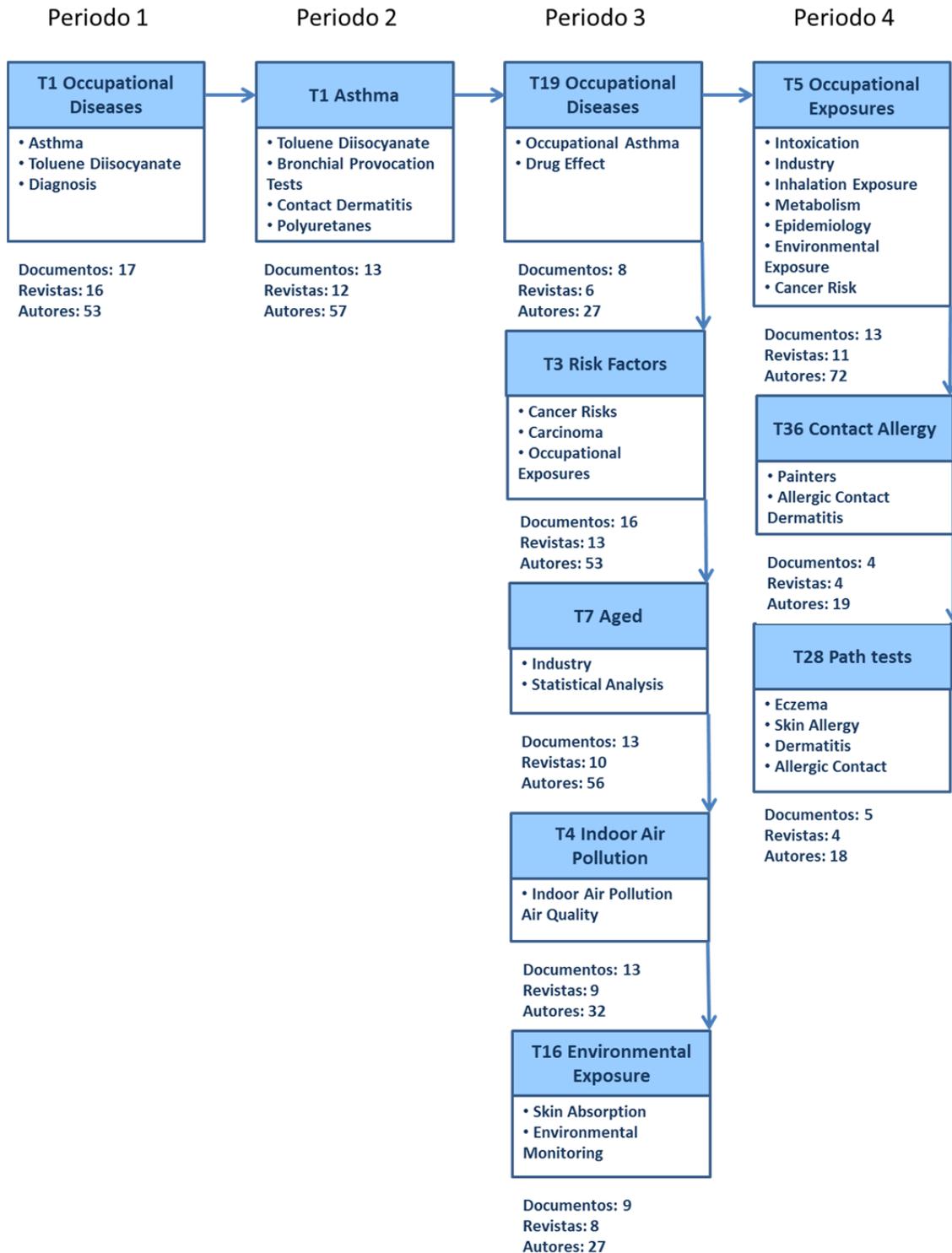


Figura 30.- Serie temática *Enfermedades Ocupacionales* y temas relacionados organizados por periodos

Los documentos relativos al estudio de las *Enfermedades Ocupacionales* en el periodo 1 (1976-1985) se centraron en estudios epidemiológicos que registraban casos de alergias y asma bronquial por

exposición a disolventes (Mehrotra and Saxena 1979) (Anon 1979), (Blandin, Fargetton, and Latil 1987), observándose enfermedades renales (Mccammon JR. et al. 1985) y daños neurológicos en grupos de trabajadores de fábricas de pintura y barniz expuestos a disolventes orgánicos (Olesen 1985), así como casos de vértigo en trabajadores de fábricas de pintura y barnices (Roth 1982)

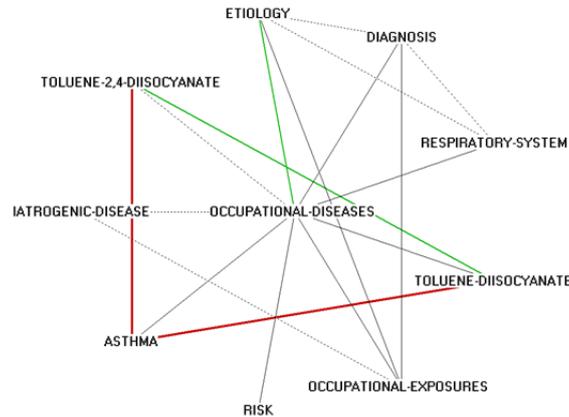


Figura 31.- Red del centro de interés *Enfermedades Profesionales* correspondiente al periodo 1 (1976-1985)

En el periodo 2 (1986-1995), se estudia el *Asma* relacionada con la exposición a diisocianato de tolueno (TDI) (Myasoedov 1988) (Chiang and Chiang 1988) (Wilms and Wiegghaus 1988) (Mastronardi, Carfagna, and Nicolais 1983) y se examinó la exposición a éteres de glicol para estimar el valor límite de concentración tolerable (Parykin, Vlasova, and Pozhidaev 1986). También se revisó el método de producción de la colofonia y sus efectos sobre la salud, al tratarse de un sensibilizador de la piel y la tercera causa más alta del asma ocupacional (Harrington et al. 1991).

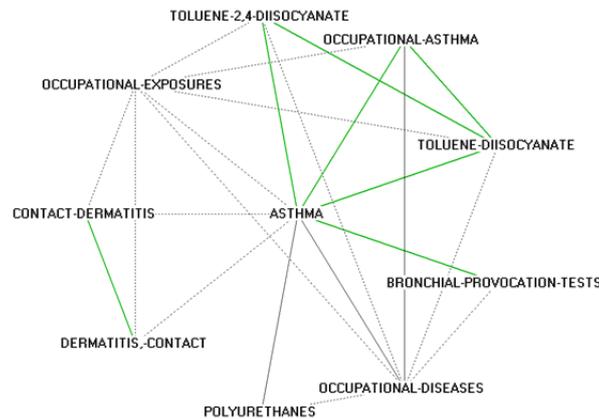


Figura 32.- Red del centro de interés *Asma* correspondiente al periodo 2 (1986-1995)

Durante el periodo 3 (1996-2005), en el tema de *Enfermedades Ocupacionales*, se siguieron presentando casos de dermatitis de contacto (Blazdell 2000), así como casos de asma ocupacional debido a diisocianato de tolueno (TDI), insistiendo en la necesidad de evaluar los riesgo para la salud de la población (Kren' and Rudnitskii 2000) (Cox and Sheppard 2001). Los isocianatos fueron considerados los principales agentes causales de enfermedades respiratorias ocupacionales de los

sectores de pintura y barnizado (Assimopoulou and Papageorgiou 2005b). Por otro lado, también se estudió la relación entre el cáncer de esófago y la exposición ocupacional a alcoholes minerales, tolueno, adhesivos sintéticos, otras pinturas y barnices (Pidal et al. 1999).

En el tema de *Factores de Riesgo* del periodo 3, destaca el examen del sistema nervioso de trabajadores expuestos crónicamente a mezclas de disolventes orgánicos por la fabricación de pinturas, barnices y lacas (Ravin et al. 1995). La literatura evidencia, además, que la exposición crónica a la pintura, barniz y a las lacas es un factor de riesgo de padecer cáncer del tracto digestivo superior (Dobrotin, Sizov, and Chernyatin 1996).

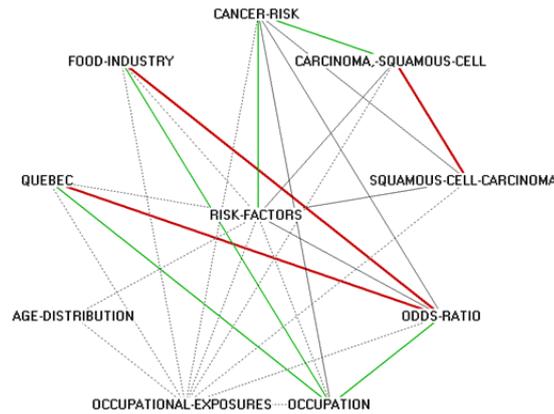


Figura 33.- Red del centro de interés *Factores de Riesgo* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

En el mismo periodo 3 se recogen estudios sobre la *Exposición Ambiental* de productos como tintas, barnices y pinturas que contienen propilen glicol monometil éter (PGME) (Nadai 1999) y 2-butoxietanol, un éter de glicol (Painter 2003).

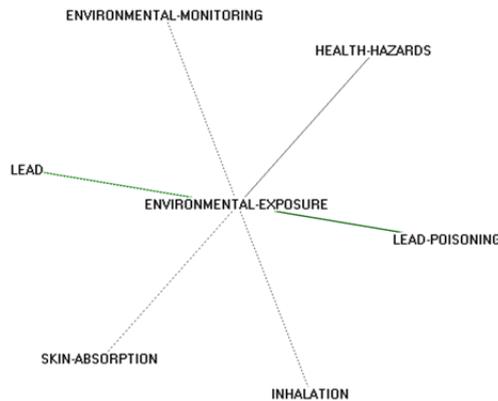


Figura 34.- Red del centro de interés *Exposición Ambiental* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

También en el periodo 3, se analizó la *Calidad del Aire en Interiores* mediante un estudio de conservación que midió la concentración de vapores de disolventes orgánicos utilizados en la limpieza y la eliminación de barnices antiguos, lacas y pintura (Kaemling et al. 2005).

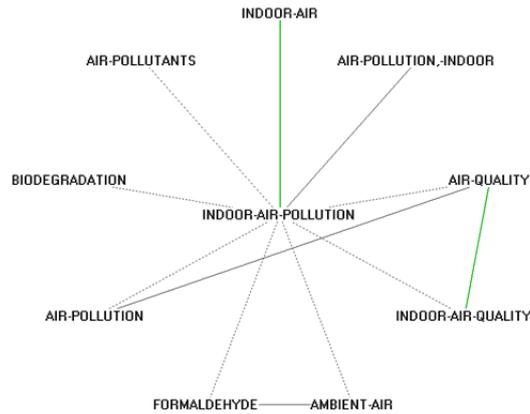


Figura 35.- Red del centro de interés *Calidad del Aire en Interiores* correspondiente al periodo 3 (1996-2005).

En el tema de *Envejecimiento* del periodo 3 se mostró el riesgo de leucemia asociado a la exposiciones ocupacionales o industriales a disolventes (De Krom, Mulder, and Mestach 2001), así como los efectos de la exposición a solventes en el trabajo sobre la función reproductiva en los hombres (Ganitis et al. 2004).

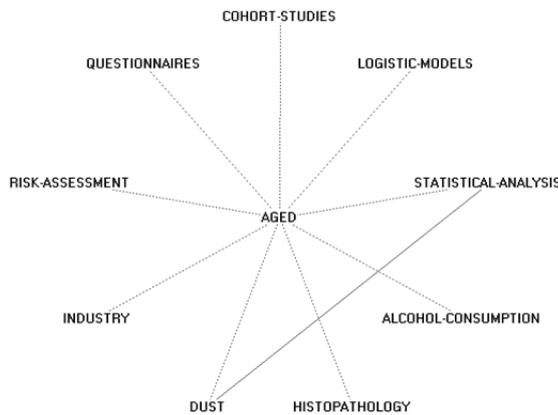


Figura 36.- Red del centro de interés *Envejecimiento* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

En el tema de *Enfermedades Ocupacionales* del periodo 4 (2006-2015) destaca un trabajo que relaciona la exposición ocupacional a disolventes orgánicos y la prevalencia de la bronquitis crónica (Yu 2008), una investigación sobre el riesgo de linfoma no Hodgkin (Mukhida and Mendez 2007) y un estudio que relaciona exposiciones ocupacionales a lacas, barnices, xileno y asfalto con el trastorno del espectro autista (TEA) (Yushina and Rafienko 2013)

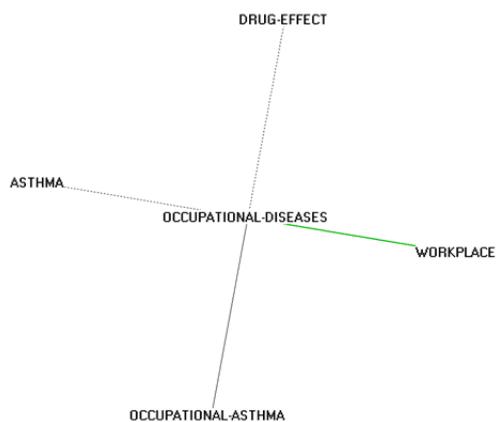


Figura 37.- Red del centro de interés *Enfermedades Ocupacionales* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

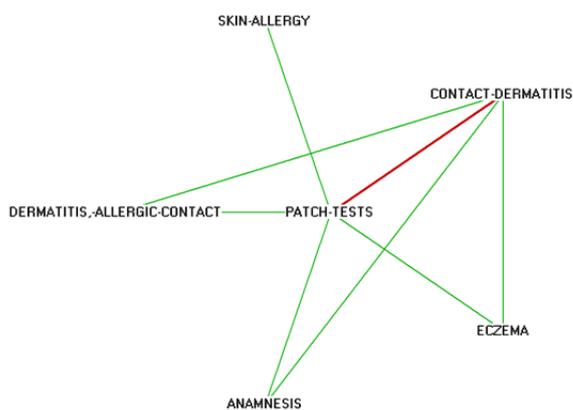


Figura 38.- Red del centro de interés *Pruebas Epicutáneas* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

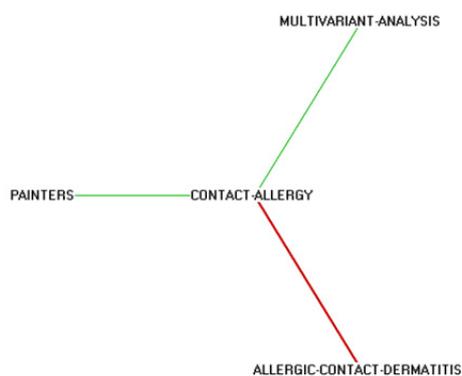


Figura 39.- Red del centro de interés *Alergia de Contacto* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

En el tema de *Pruebas Epicutáneas* del periodo 4 se incluye un estudio que muestra un aumento de dermatitis alérgica de contacto a la trementina (Chapman, Frost, and Bruetsch 2008).

1.4.6.2 *Disolventes (Solvents)*

En el esquema de la serie temática *Disolventes* (Figura 40), se advierte que las investigaciones sobre óleos y barnices, realizadas del periodo 1 al 4, se agrupan en torno a la medicina ocupacional. Concretamente se plantean cuestiones relativas a la inhalación de disolventes de pintura y resinas, asma, alérgenos y embarazo. El tema de la contaminación ambiental se empieza a plantear en el periodo 1 (1976-1985) y se desarrolla durante el periodo 2 (1986-1995) y 3 donde evolucionará focalizándose en la calidad del aire, vista en el apartado anterior. Es muy interesante el planteamiento de soluciones acuosas como alternativa al uso de disolventes que se plantea en el periodo 3 (1996-2005) y continúa en el periodo 4 (2006-2015), más centrada en el empleo de geles para eliminar barnices.

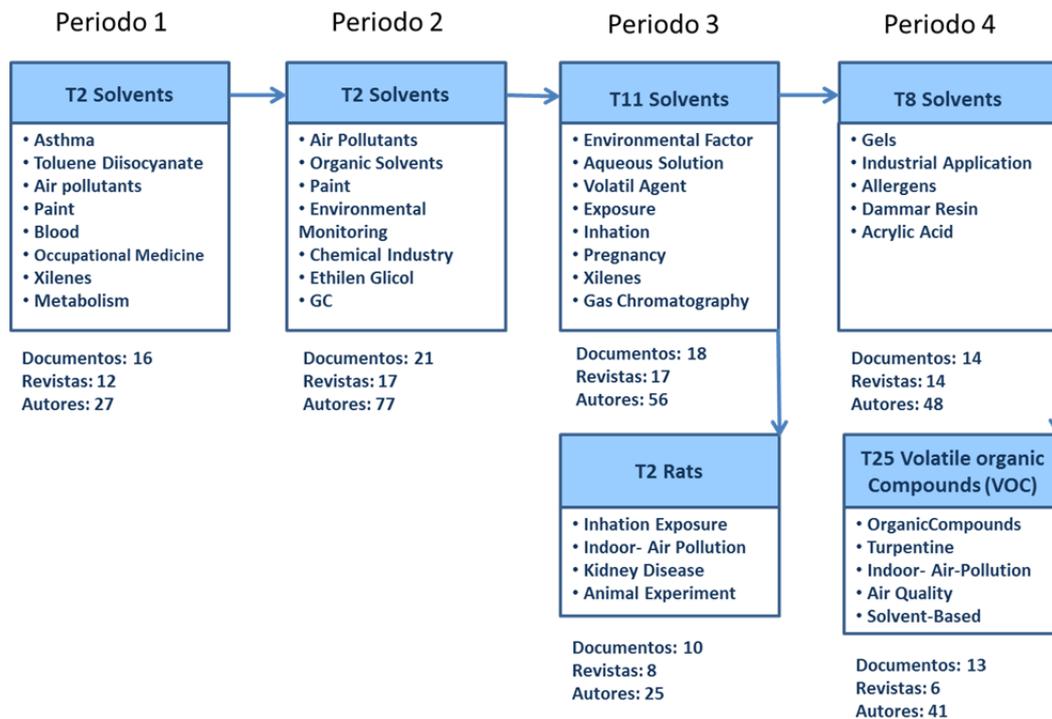


Figura 40.- Serie temática *Disolventes* y temas relacionados organizados por periodos

El tema referente a los *Disolventes Orgánicos* durante el periodo 1 (1976-1985), demostró que la evaporación en los primeros tiempos de secado, es la principal responsable de la contaminación del aire (Bobev and Koen 1976). Además se discutió sobre la regulación de la venta de materiales peligrosos en la industria de la pintura y los barnices (Beckmann 1976). Este tema estuvo ligado al de las enfermedades profesionales con estudios epidemiológicos sobre la evaluación de los efectos tóxicos del benceno, tolueno y xileno sobre los linfocitos (Moszczyński and Starek 1978) y estudios de toxicidad aguda de diluyentes de barnices utilizados en la industria del mueble (Senczuk, Orłowski, And Jodynis 1977). Destacan, además, estudios médicos sobre las condiciones de trabajo y el estado de salud de mujeres que manipularon barnices que contenían tolueno (Syrovadko And Malysheva 1977). Se realizaron también ensayos de laboratorio con ratas expuestas a disolventes de barnices específicos que contenían proporciones altas de xileno, butanol, ciclohexanol, elilenglicol y butilglicol, apreciándose cambios en su metabolismo (Starek, Moszczyński, And Chlobowska 1980)

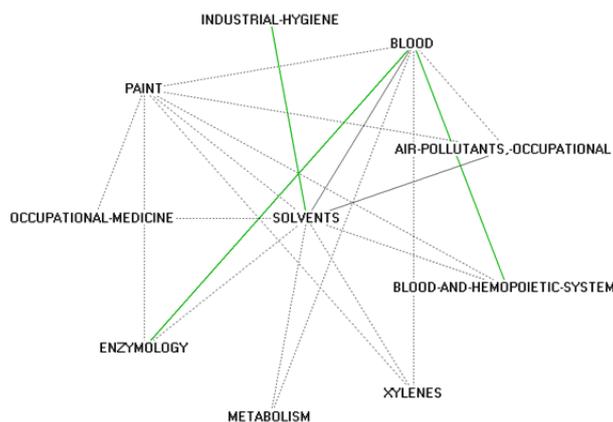


Figura 41.- Red del centro de interés *Disolventes* correspondiente al periodo 1 (1976-1985)

En el tema relativo a los *Disolventes* del periodo 2 (1986-1995) se detectaron éteres de glicol de etileno en pequeños establecimientos de una amplia variedad de industrias donde había tenido lugar la impresión con tintas, pinturas y barnices, (Veulemans et al. 1987) (Sohnlein et al. 1993). Posteriormente se desarrollaron métodos para estimar la exposición ocupacional en talleres de pintura y barniz a componentes aromáticos (Wesoowski and Czernski 1992) Se investigaron también los trastornos de salud y la toxicidad atmosférica en entornos escolares con elevadas concentraciones de formaldehído y tolueno (Vozenilkova et al. 1991), así como posibles cambios pre-clínicos en el sistema nervioso de hombres y mujeres dedicados a la fabricación de colorantes y barnices, expuestos a mezclas de disolventes orgánicos que contenían benceno (SiCzuk-Walczak, Wesoowski, and Wilczyńska 1995).

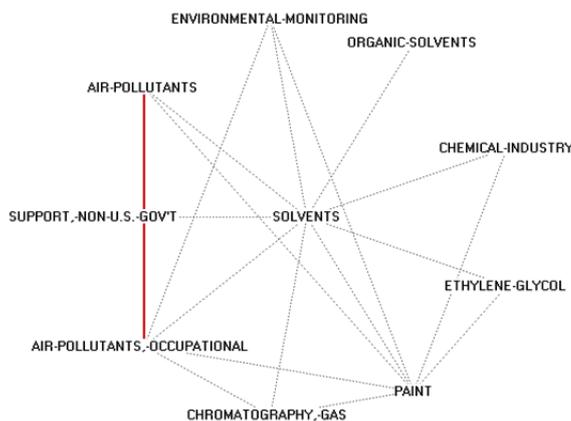


Figura 42.- Red del centro de interés *Disolventes* correspondiente al periodo 2 (1986-1995)

En los artículos que tratan sobre *Disolventes* durante el periodo 3 (1996-2005), se incluyen estudios sobre la concentración de vapor de disolventes volátiles, concretamente alifáticos y aromáticos hidrocarburos, alcoholes, ésteres y cetonas, durante la limpieza de barnices antiguos, lacas y pinturas en un departamento de conservación de pintura y escultura policromada (Ligor, Gorczya, and Buszewski 2005). Otros estudios evaluaron la toxicidad del xileno (Miller and Edwards 1999; Thrall and Woodstock 2003), el White Spirit (National Toxicology Program 2004; DOI Et al. 2004) y los ésteres de glicol presentes en pintura, en barnices y en productos para el hogar (Etiemble 2003).

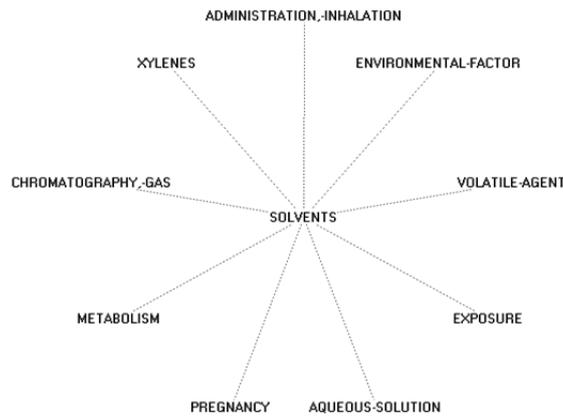


Figura 43.- Red del centro de interés *Disolventes* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

Durante el periodo 3 se investigó, en el tema de *Ratas*, sobre los efectos del tricloroetileno (TCE), diluyente para pinturas y barnices, en la actividad testicular de ratas (Dutta 2001).

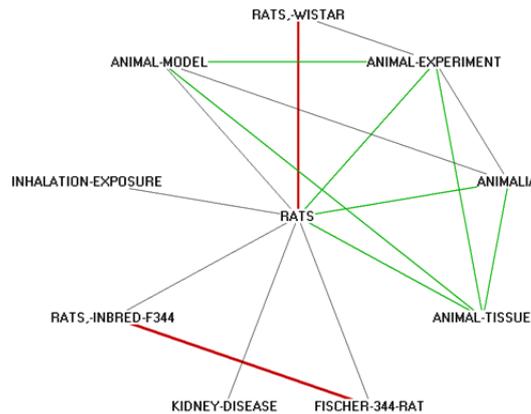


Figura 44.- Red del centro de interés *Ratas* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

En el tema de los *Disolventes* del periodo 4 (2006-2015) siguen estudiándose sustancias nocivas para la salud como es el caso de los éteres de glicol de etileno (Starek and Szabla 2008). Las investigaciones abarcan estudios sobre el linfoma no Hodgkin (LNH) por exposición ocupacional a disolventes (Colt et al. 2007), un hidrogel para limpiar barniz oxidado de pintura antigua (Carretti et al. 2009) y análisis de la resina dammar envejecida con transformada de Fourier (FT-ICR-MS) (Vahur et al. 2012)

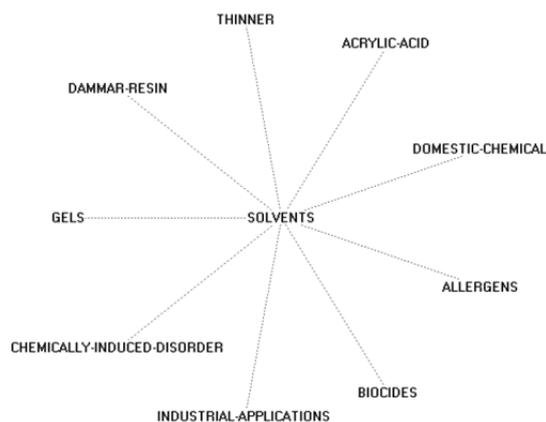


Figura 45.- Mapa del tema *Disolventes* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

En el tema de *Compuestos Orgánicos Volátiles*, también del periodo 4, se miden compuestos orgánicos volátiles (COV), en un entorno exterior simulado con el fin de estudiar el grado de contaminación y los riesgos para la salud del trabajador (Paint - Finishing and Facade: Still more colorful and versatile. The right fair concept at the right time 2007)

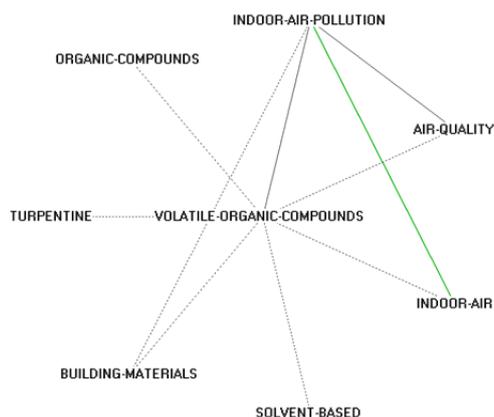


Figura 46.- Red del centro de interés *Compuestos orgánicos volátiles* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

1.4.6.3 Barnices (Varnishes)

En el esquema de la serie temática *Barnices* (Figura 47), se aprecia que las investigaciones sobre óleos y barnices, realizadas durante los periodos 1, 2 y 3 se refieren a la protección de material metálico pintado. Merece especial atención en el periodo 2 (1986-1995) y 3 la propuesta de productos acuosos para reducir la toxicidad de la pintura y que en el periodo 3 (1996-2005) se analicen los efectos que los compuestos orgánicos volátiles (en inglés, *Volatile Organic Compound, VOC*) tienen sobre el ambiente y la salud y empiezan a determinarse las características físicas del barniz que afectan al brillo y al color de una obra. También entonces se desarrollan varios procedimientos analíticos para examinar los estratos de policromía y determinar resinas naturales y sintéticas. Estos métodos irán perfeccionando durante el periodo 4 (2006-2015) su sensibilidad, repetibilidad y

precisión dando paso a una gran variedad de técnicas instrumentales cada vez menos destructivas para la caracterización de pigmentos, aglutinantes y capas protectoras.

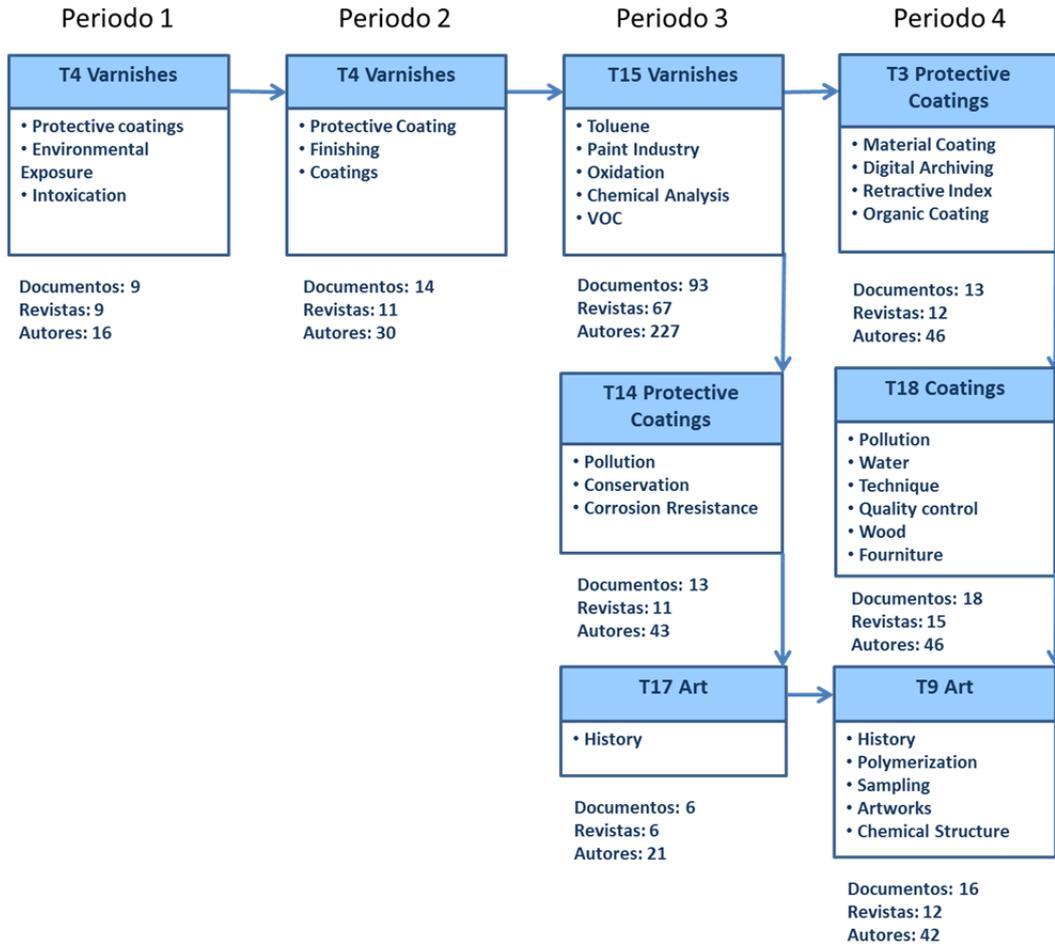


Figura 47.- Serie temática *Barnices* y temas relacionados organizados por periodos

Los documentos sobre *Barnices* en el periodo 1 (1976-1985) recogen la lucha de la industria de maquinaria contra el ataque de la corrosión (Markina 1985)

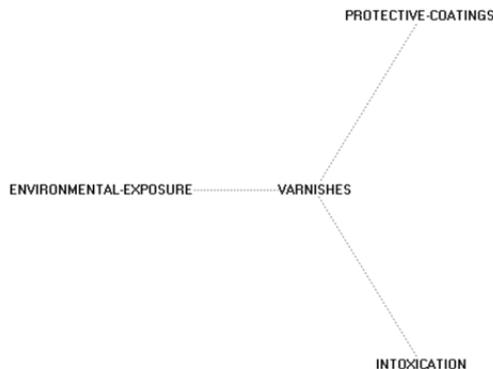


Figura 48.- Red del centro de interés *Barnices* correspondiente al periodo 1 (1976-1985)

En el periodo 2 (1986-1995) las investigaciones sobre *Barnices* se centraron también en la corrosión de metal pintado (Reifsnnyder 1996). Se analizaron los problemas ecológicos derivados de la

aplicación de revestimientos y se propuso pintura diluida en agua para disminuir su toxicidad, los efluentes peligrosos y los riesgos de incendio (Maier and Tisch 1997)

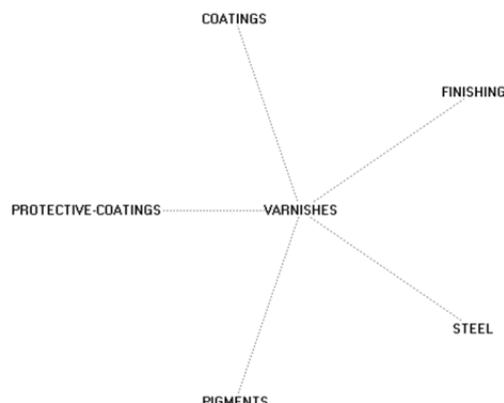


Figura 49.- Red del centro de interés *Barnices* correspondiente al periodo 2 (1986-1995)

En el tema de *Barnices* del periodo 3 (1996-2005) se recoge una publicación de la Comisión Europea sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles para reducir los efectos en el medio ambiente y los riesgos potenciales para la salud humana (Nuthall 2003) (Osakwe And Maduako 2004) (Simonot et al. 2003). Otros trabajos describen cómo la influencia del índice de refracción del barniz puede modificar una pintura por su relación con el brillo y el color (Fehrs 1996) (International exhibitions in the Ekspotsentr (Moscow) 'Mosbild/Batimat-2003' 2003). (Imprimerie Deschamps installs new machine 2004) o el fotoenvejecimiento artificial de triterpenos (Bathelt 2000). Se demostró que las resinas frescas disponibles en el mercado ya se encuentran en una fase avanzada de oxidación y degradación y que los barnices se oxidan muy rápidamente, incluso cuando se mantienen en la oscuridad (Sutherland 2000) (Salaries under the magnifying glass: Initial results of the income survey of FARBE&LACK and Verband der Ingenieure des Lack und Farbenfaches (VILF) Association of Engineers of the Varnish and Paint Profession 2004). También se evaluaron procedimientos analíticos como la tomografía de coherencia óptica (OCT) de alta resolución para la investigación de estratos pictóricos de forma no destructiva (Figedyova et al. 2005), la cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas para la determinación de resinas naturales (Kumar, Prasad, and Dutta 2000) (Varnish stripping by spraying made to measure for aircraft components 2005) (Romieu, Lacasana, and McConnell 1997) (Hansen et al. 2003) (Leuninger et al. 2004), la fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) para la determinación cuantitativa de elementos (Tidblad et al. 2004), la espectroscopía micro-Raman (MRS) como método no destructivo de análisis de aglutinantes orgánicos y barnices (Vollrath 1999) y la espectrometría de masas MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Mass Spectrometry) para el examen de terpenoides altamente oxidados de barniz fresco y envejecido.

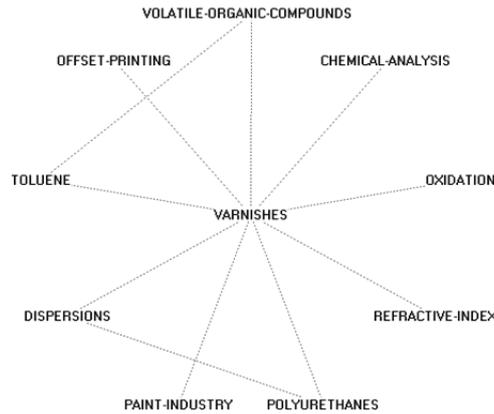


Figura 50.- Red del centro de interés *Barnices* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

Los estudios realizados sobre *Capas de Protección* en el periodo 3 permitieron identificar resinas sintéticas por espectroscopia infrarroja transformada de Fourier para diferenciar restauraciones en obras de arte (Wright 2001). También se propuso un software de contaminación para entender el impacto de partículas y contaminantes atmosféricos (Núñez 2004).

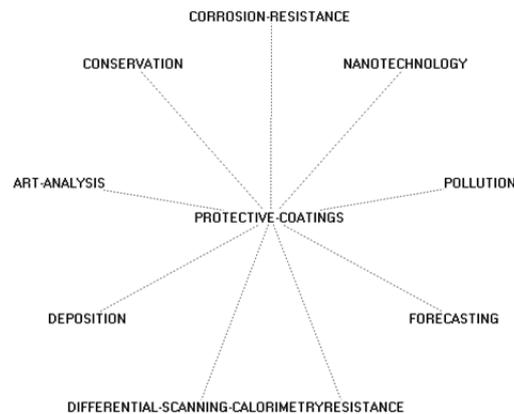


Figura 51.- Red del centro de interés *Capas protectoras* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

También en el periodo 3 se estudiaron *Recubrimientos* a base de nanopartículas que mejoraban significativamente la resistencia al rayado. (Dawes 2004). El tema de *Arte* del periodo 3 (1996-2005), se propusieron geles 'reversibles' como técnica para la restauración de obras de arte como una manera menos arriesgada para revertir los estragos del tiempo (CDR Pigments and Dispersions 2004)

En cuanto a *Recubrimientos Protectores* y *Arte* del periodo 4 (2006-2015) se estudia el biodeterioro microbiológico de resina dammar cuando se dan altos niveles de humedad (Lutzenberger, Stege, and Tilenschi 2010) y se revisan los más recientes avances en la identificación y determinación de compuestos orgánicos presentes en el arte y en materiales de conservación, recogiendo nuevos métodos analíticos para la caracterización de aglutinantes y revestimientos protectores en las obras

de arte. Entre ellos, las técnicas de inmunofluorescencia, radiación UV-Vis, FTIR y espectroscopía Raman, microespectroscopía FTIR, cromatografía de gases (GC) (Guszko 2011), espectrometría de masas, pirólisis-GC, cromatografía líquida de alta resolución y electroforesis capilar (Vincitorio et al. 2008) (Chain reaction dna materials are becoming a trusted, common solution for brand owners. Brand investigates 2009) (Hansen et al. 2003) (Yu, Liu, and Luo 2007).

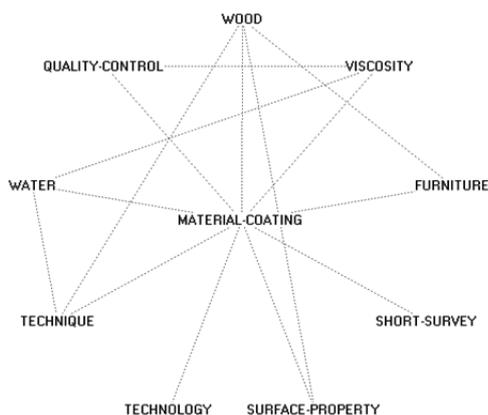


Figura 52.- Red del centro de interés *Material Protector* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

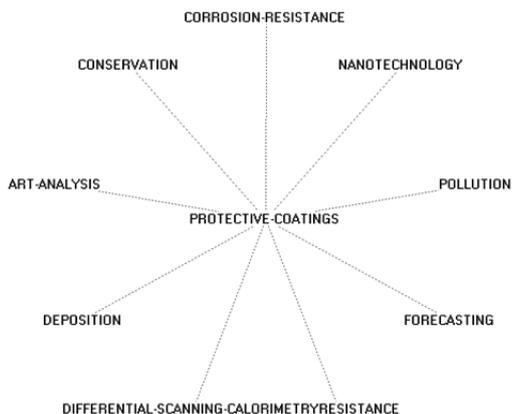


Figura 53.- Red del centro de interés *Material Protector* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

En *Recubrimientos* del periodo 4 (2006-2015) destacan los aspectos ecológicos de la producción y utilización de pintura (Bonaduce et al. 2013).

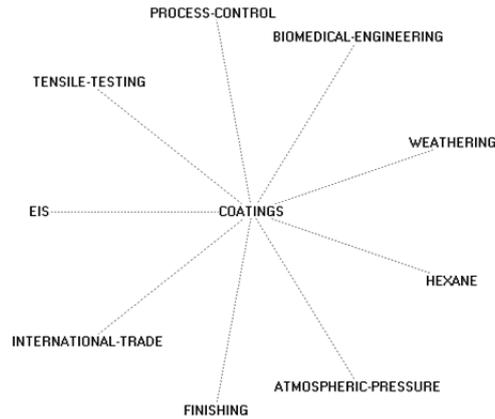


Figura 54.- Red del centro de interés *Recubrimientos* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

1.4.6.4 *Pigmentos (Pigments)*

En el periodo 3 (1996-2005) y 4 se desarrolla el tema *Pigmentos* (Figura 55) en el que se tratan métodos destructivos y no destructivos para su caracterización, estudio de propiedades específicas, cantidad de pigmento, etc. También en ambos periodos se estudia la degradación de pigmentos en pintura al óleo y la degradación de resinas en presencia de pigmentos.

El tema *Pigmentos* aparece en el periodo 3 (1996-2005) analizando el tamaño de cristales (Fixler And Threlkeld 1998) y la cantidad de pigmento presentes en muestras (De Souza And Gaylarde 2002). Parte de las investigaciones de este periodo se centraron en poner a punto técnicas para la identificación de pigmentos de cuadros utilizando métodos de análisis no destructivos (Erramouspe, Galvez, And Fischel 1996) como espectroscopia de imagen (IS) (Callen 1997) y espectroscopía Raman (Vollrath 1999) (Vinod Kumar and Sethuraman 2000). Se utilizaron otros métodos como microscopía electrónica de barrido y espectroscopia FTIR (SPYROS and ANGLOS 2004), espectroscopía de reflectancia de la fibra óptica (De Souza And Gaylarde 2002) y SEM-EDX, FTIR para para analizar pigmentos y observar productos de deterioro en pinturas al óleo (Product news: Cleanest fluid ever 2004) (Kee 2013). También se analizaron las manchas en pintura al óleo debidas a la formación de jabones de plomo (Holland 2004) y los mecanismo de degradación de algunos pigmentos en pintura al óleo mediante simulaciones en laboratorio (Basu, Sarkar, and Datta 2003). Además, se examinó la influencia de la pigmentación, la edad de la pintura y el tratamiento de limpieza con disolventes sobre el proceso de lixiviación (Destais-Orvoen 2003) y se analizó la autenticidad de cuadros al óleo (Copper-8-quinolinolate chemistry for specialty wood preservative uses 2002) (Bracco et al. 2003). Asimismo se preparó una base de datos de espectros referencia FT-Raman de 60 pigmentos (De Zotti, Muran, And Zambon 2000).

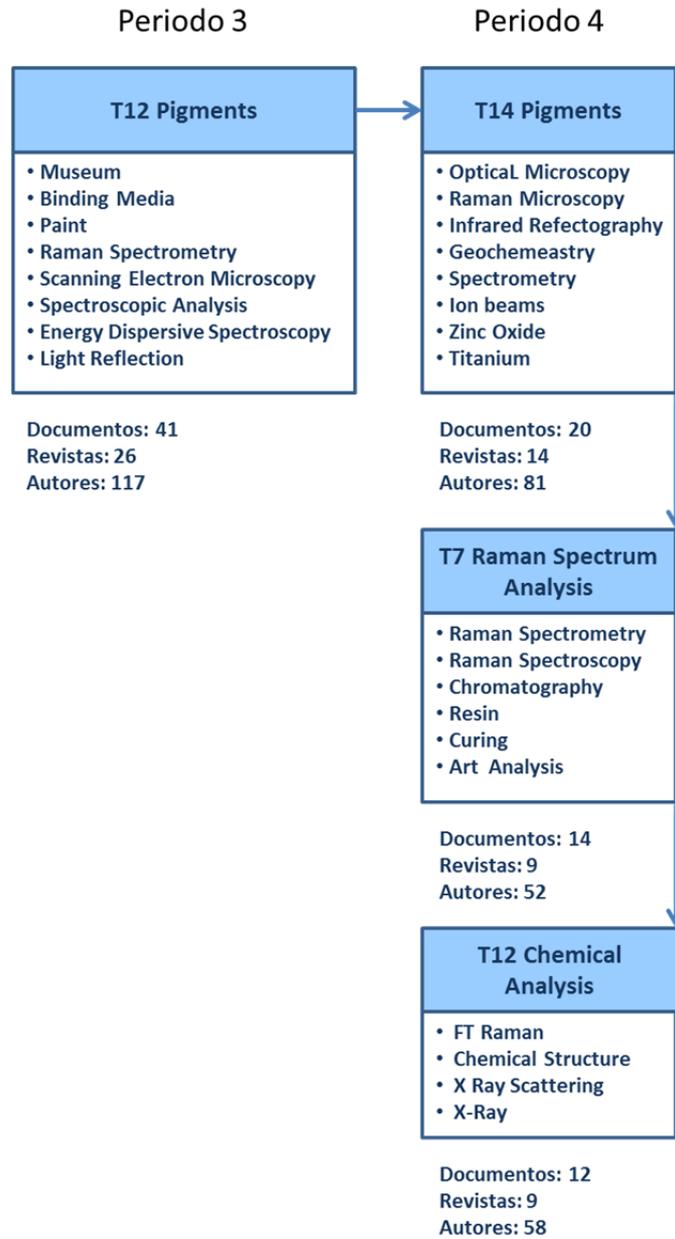


Figura 55.- Serie temática *Pigmentos* y temas relacionados organizados por periodos

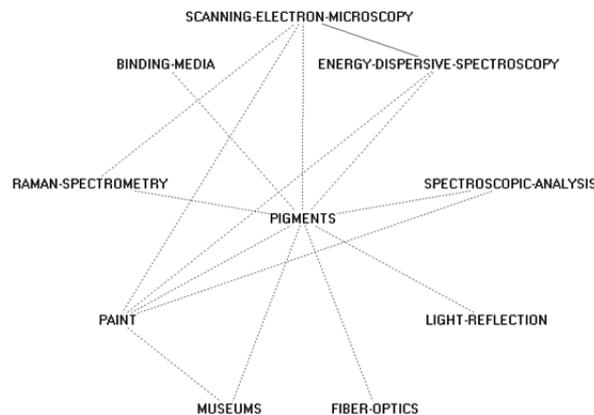


Figura 56.- Red del centro de interés *Pigmentos* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

En el periodo 4 (2006-2015), en el tema de los *Pigmentos*, se estudian los diferentes productos de degradación de las resinas naturales en presencia de pigmentos (Hu et al. 2009). Destacan además, estudios experimentales para la identificación de pigmentos inorgánicos (IDLE 2010) y caracterización mediante espectroscopía Raman (Ilinskas, Lozovski, and JurkUs 2010).

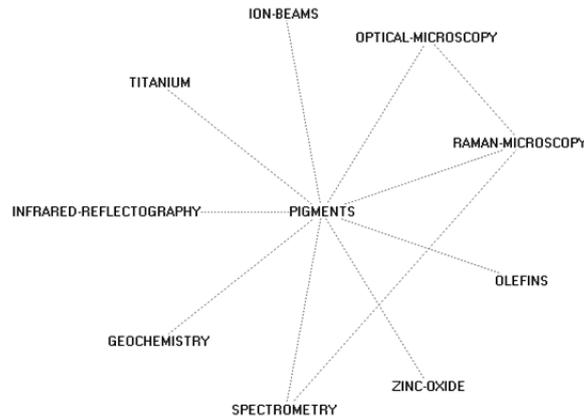


Figura 57.- Red del centro de interés *Pigmentos* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

En el periodo 4 aparece el tema de análisis de *Análisis por Espectroscopía RAMAN*. Se defiende entonces el uso combinado de la Cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC-MS) y la espectroscopia Raman para minimizar la toma de muestras en la caracterización de materiales orgánicos en de objetos de museo (National Toxicology Program 2007).

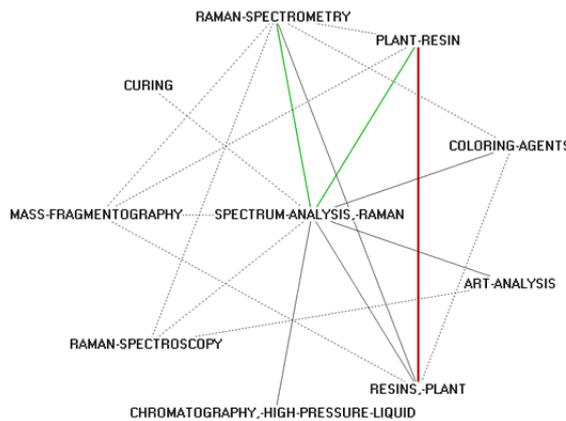


Figura 58.- Red del centro de interés *Espectroscopía RAMAN* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

En el tema de *Análisis Químicos* del periodo 4 destaca un estudio que propone una metodología para el análisis cuantitativo no invasivo de barnices por espectroscopias vibracionales (Stolow 1972). En otro estudio se desarrolló un enfoque multi-método para la caracterización de aglutinantes proteicos, secado de los aceites y pigmentos presentes en pinturas sobre tabla (Qian, Xiao, and Wu 2007).

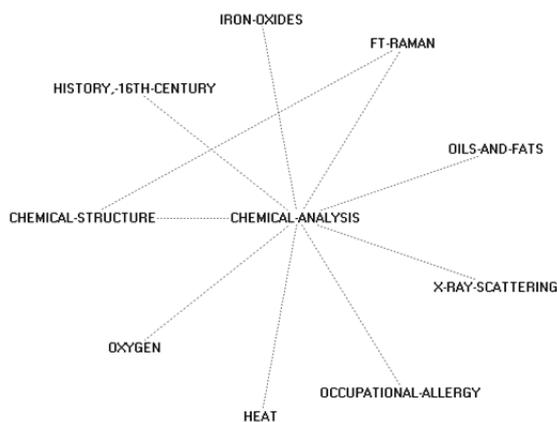


Figura 59.- Red del centro de interés *Análisis Químico* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

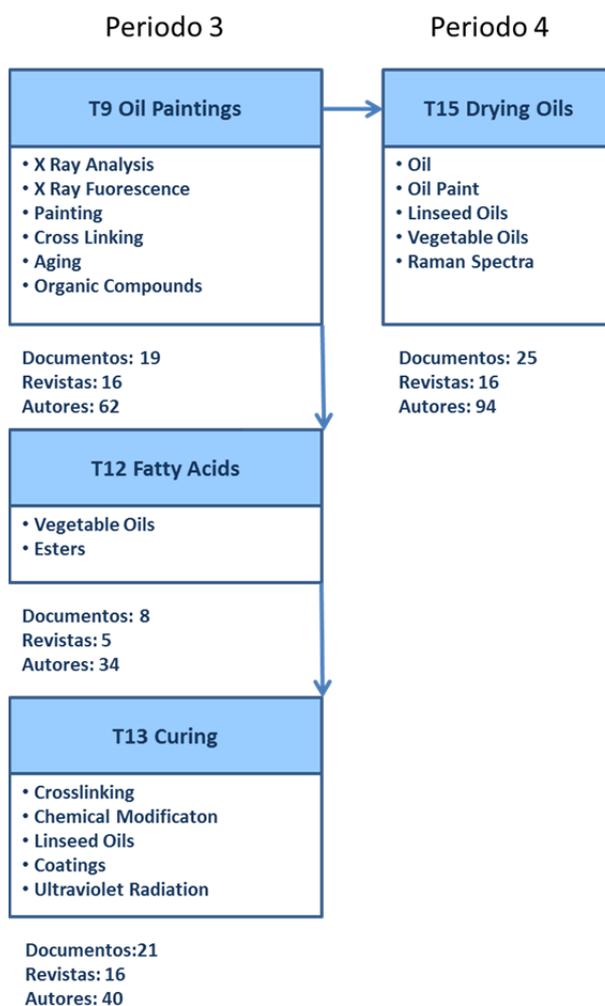


Figura 60.- Serie temática *Óleos* y temas relacionados organizados por periodos

1.4.6.5 Óleos (Oil Painting)

En el periodo 3 (1996-2005) y 4 se desarrolla el tema *Óleos* (Figura 60) donde destaca la identificación de aceites secantes y se proponen marcadores que manifiestan su presencia y envejecimiento. También investigó sobre el curado de los aceites secantes y la influencia del barniz en la apariencia del color.

En el tema *Óleos* del periodo 3 se definieron marcadores de varios aceites secantes sensibles a los procesos de hidrólisis y oxidación que reflejan el grado de envejecimiento de pinturas al óleo (Thomas 2004). También se propusieron técnicas analíticas como los rayos X (PIXE), análisis por activación neutrónica (NAA), microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), microespectroscopia Raman (MRS), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) para identificar cuadros al óleo y datar la obra (CDR Pigments & Dispersions 2005) y fluorescencia-PLC para identificar los aceites secantes de los aglutinantes y del barniz de obras pictóricas (Challener 2005). También se realizó un análisis para predecir el fenómeno visual causado por el barnizado de pintura al óleo (Page et al. 2001).

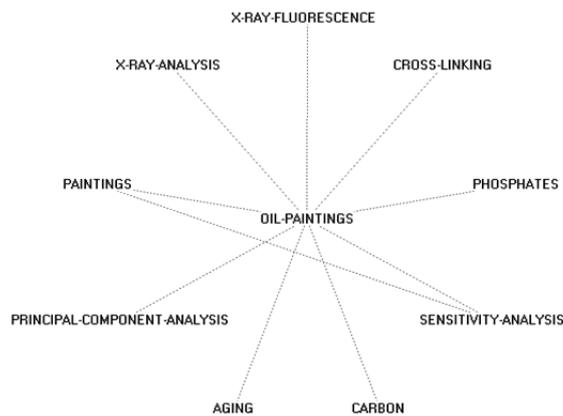


Figura 61.- Red del centro de interés *Óleos* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

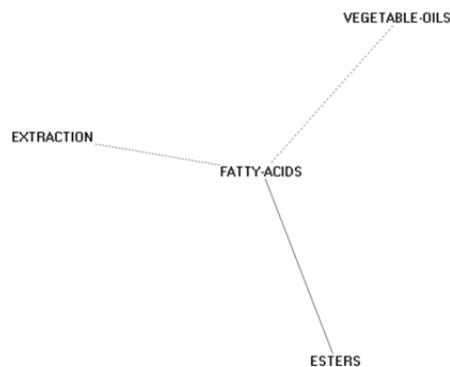


Figura 62.- Red del centro de interés *Ácidos grasos* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

En los *Ácidos Grasos* del periodo 3, se examinaron compuestos extraídos de películas de pintura al óleo (Milanowski et al. 2002) y se caracterizaron los ácidos biliarés en pinturas al óleo por cromatografía de gases y espectrometría de masas (Overbeek et al. 2003).

En el tema de *Curing* del periodo 3 se estudió el comportamiento a largo plazo de los barnices y pinturas a base de aceite (Dietrich 1999). Se continuó investigando acerca de la estabilidad térmica de aceite de linaza y aceite de adormidera para completar la descripción de los mecanismos de curado de los aceites secantes (Kobusch, Petzoldt, and Bock 1999) (Nieznanaska, Zieba-Palus, and Koscielniak 1999).

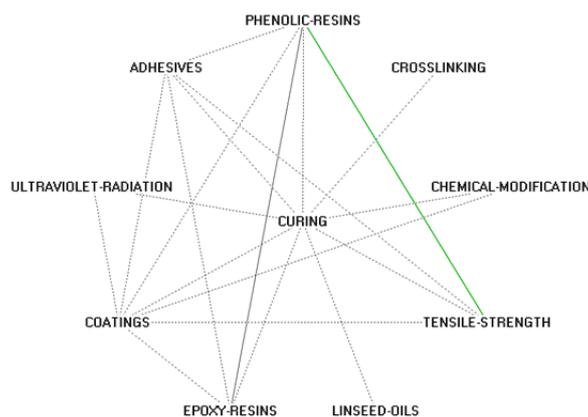


Figura 63.- Red del centro de interés *Curado* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

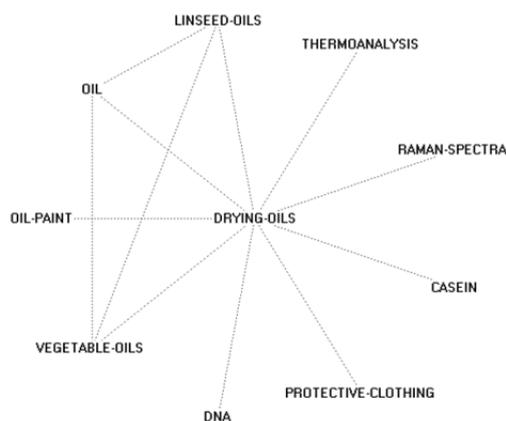


Figura 64.- Red del centro de interés *Aceites secantes* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

En tema de *Aceites* del periodo 4 (2006-2015) se estudiaron algunos de los factores que afectan comúnmente a la pintura con el tiempo (Litvinov, Sugathan, and Cohen 2010) y los tratamientos necesarios para su conservación y protección mediante difracción de rayos X (DRX), MEB-EDS (análisis de energía dispersiva por rayos X), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) (Roth 2009). También se estudiaron capas de barniz triterpénico mastic y dammar sobre capas de aceite de linaza,

identificando los diferentes aglutinantes e informando sobre el espesor de los materiales (Poseq 2010) (Dietzel et al. 2008) y se analizó la influencia del aceite de linaza, de compuestos terpénicos de barniz y pigmentos inorgánicos en el proceso de degradación de los aglutinantes proteicos (Domenech-Carbo et al. 2009a).

1.4.6.6 Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS)

En los periodos 3 (1996-2005) y 4 (2006-2015) se desarrolla el tema *Espectrometría de Masas* (Figura 65) centrado en la identificación de resinas asociado a la cromatografía de gases y con variantes como pirólisis-GC-MS. En el periodo 3 se analizan resinas diterpénicas en pintura sobre lienzo, mientras en el periodo 4 se focaliza el estudio en la identificación de resinas acrílicas en pintura contemporánea, observando su envejecimiento. Lo más notorio del periodo 4 es el análisis multianalítico de aglutinantes pictóricos y la novedad de evaluar el biodeterioro de barnices.

En el tema de *Espectrometría de Masas* (MS) del periodo 3 (1996-2005), se identificaron diterpenos en barnices de pintura sobre lienzo por cromatografía de gases/espectrometría de masas, con método de derivatization por la ventaja que supone la posibilidad de realizar simultáneamente el análisis de aminoácidos de las proteínas, ácidos grasos de aceites secantes y compuestos diterpénicos y triterpénicos de resinas naturales de obras de arte (Woo, Kang, And Park 2003) (Anton 2002). Se utilizaron técnicas fiables, rápidas y valiosas para la evaluación de la presencia y el grado de oxidación de resinas diterpenoides como la técnica de cromatografía de gases y espectrometría de masas de pirólisis (pirólisis-GC-MS), Py-TMAH-GC/MS (Khalili et al. 1999) (Kretzenbacher 2004).

En el tema de *Espectrometría de Masas* y el tema de *Oxidación* del periodo 4 (2006-2015), se estudió la caracterización de resinas acrílicas utilizadas para la restauración de obras de arte.

En uno de los trabajos incluidos en el tema de *Oxidación* se ha aplicado un procedimiento basado en la pirólisis-GC/MS para la caracterización de varios barnices de base acrílica y aglutinantes utilizados actualmente en Bellas Artes, con cromatogramas más simplificados y bien resueltos (Wendel 2006).

Por otra, parte dentro del tema de *Espectrometría de Masas*, también se analizaron productos comerciales contemporáneos de protección y su envejecimiento (Sánchez et al. 2010). Se caracterizaron diversos tipos de resinas obtenidas de proveedores de artistas, fabricantes industriales y colecciones de museos, utilizando técnicas de cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC-MS) y GC-MS de pirólisis (Beltrán et al. 2015) (Rizzo, Shibayama, and Kirby 2011). Destacan estudios que evalúan los métodos de limpieza química de barnices con disolventes orgánicos y detergentes en pinturas sobre tabla y lienzo mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas de pirólisis (Py-GC/MS) (Wade 2006), además de un análisis simultáneo para la identificación de aglutinantes orgánicos complejos como aceites, ceras y resinas en pintura antigua (Ten Cate, Verzijden, and Etman 2006) (Van Der Snickt et al. 2012). Para mejorar los conocimientos actuales sobre la composición química de estos materiales, se combinó la información obtenida mediante GC/MS, (Py/GC/MS), espectrometría de masas de ionización por electrospray (ESI-Q-TOF) para identificar las características de resinas de bajo peso molecular propias de los barnices (DUAN et al. 2013), además de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) (HERMANS et al. 2015) y espectroscopía Raman para determinar los pigmentos y barnices (Mor And Sivan 2008).

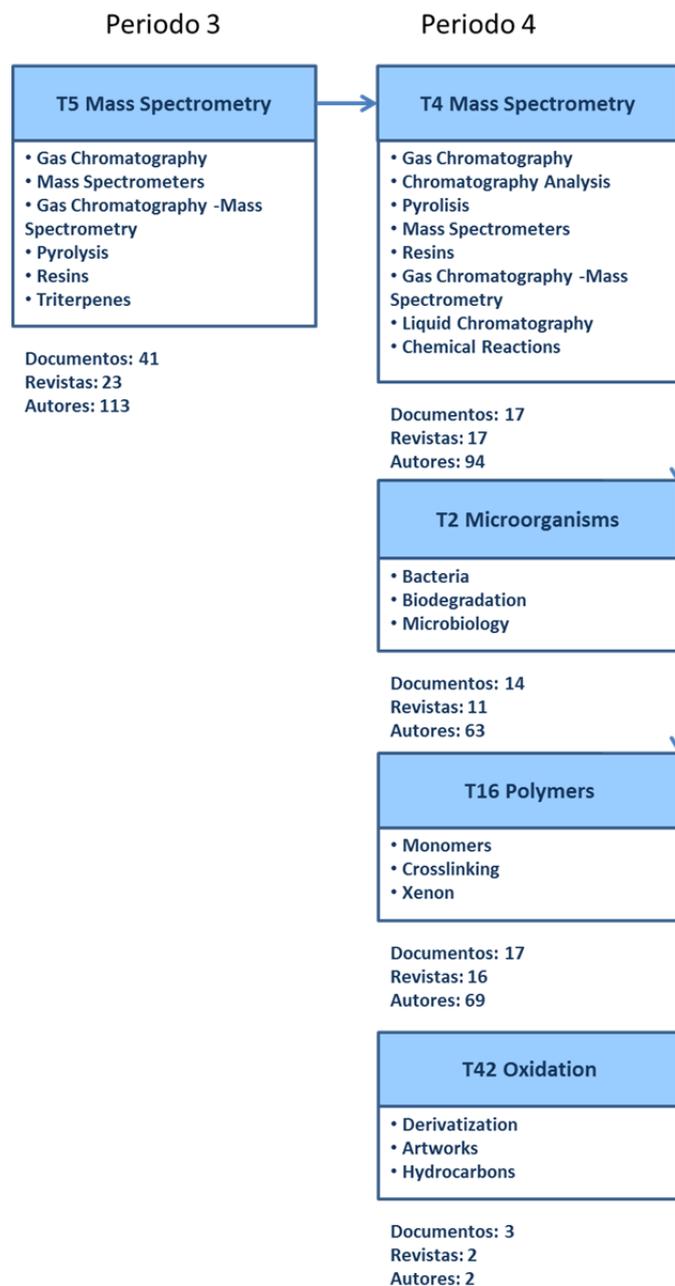


Figura 65.- Serie temática *Cromatografía de gases-espectrometría de masas* y temas relacionados organizados por periodos

En el tema de *Polímeros* del periodo 4 (2006-2015), se presenta un artículo con un enfoque multi-analítico para el estudio de los aglutinantes en pinturas al óleo, en el que se investiga el secado, la polimerización y la degradación oxidativa de aceite de linaza basado en espectrometría de masas (MS-DE), que proporciona información molecular DE-MS (Sultana et al. 2012). Otro estudio se centra en la caracterización de resinas sintéticas comerciales por cromatografía de gases de pirólisis/espectrometría de masas (Py/GC/MS) aplicado al arte moderno y a la conservación (Domenech-Carbo et al. 2009b).

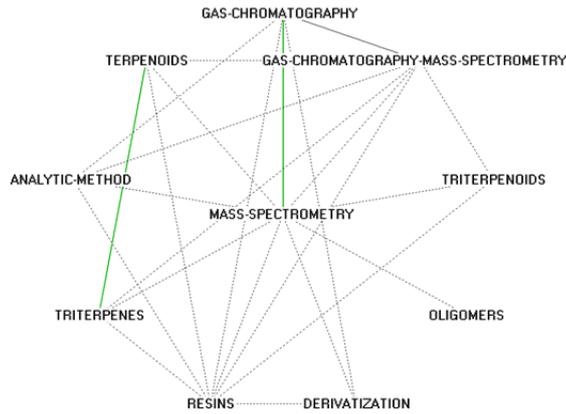


Figura 66.- Red del centro de interés *Cromatografía de gases-espectrometría de masas* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

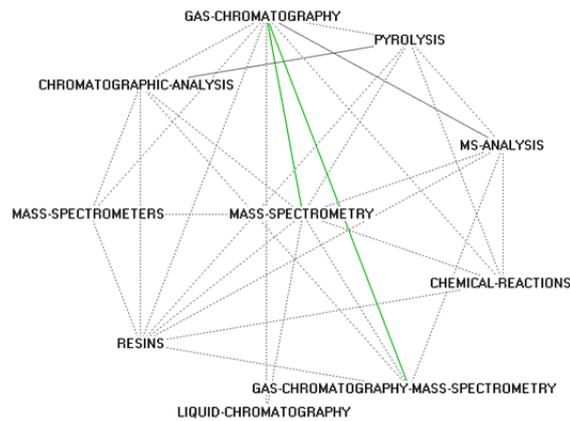


Figura 67.- Red del centro de interés *Cromatografía de gases-espectrometría de masas* correspondiente al periodo 4 (2006-2015).

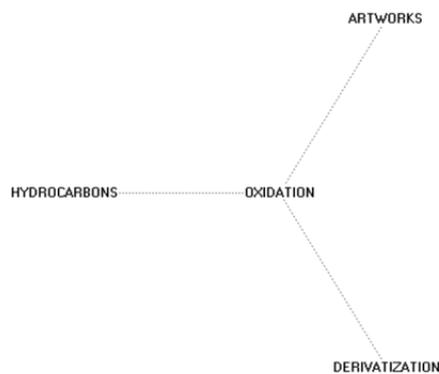


Figura 68.- Red del centro de interés *Oxidación* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

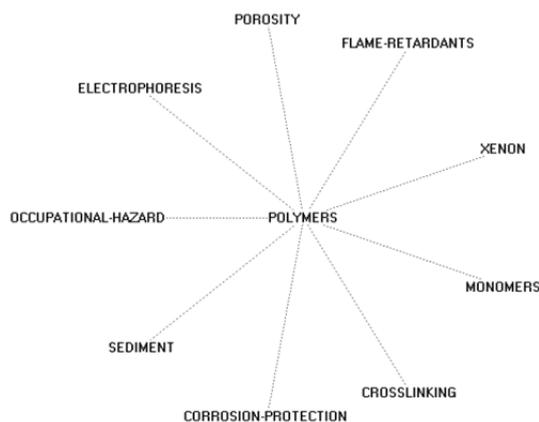


Figura 69.- Red del centro de interés *Polímeros* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

En el periodo 4 (2006-2015), aparece el tema de *Bacterias* (microorganismos) en el que se estudiaron las comunidades microbianas de una pintura al óleo sobre lienzo, identificando y evaluando su potencial de biodegradación (Paint - Finishing and Facade: Still more colorful and versatile. The right fair concept at the right time 2007). También se estudiaron los cambios químicos provocados por el crecimiento microbiológico en pintura al óleo (Peng And Man 2009) y se presentó la primera aproximación al estudio del biodeterioro microbiológico de resina dammar utilizada como material artístico. (Lutzenberger, Stege, and Tilenschi 2010). Además se evaluó el deterioro producido por hongos y bacterias en barnices diterpenoides tradicionales mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS9), cromatografía de gases y espectrometría de masas de pirólisis (Py-GC-SRA) (Nurlybayeva et al. 2015b).

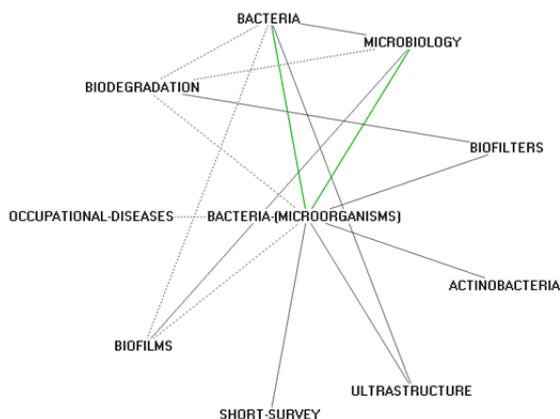


Figura 70.- Red del centro de interés *Bacterias* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

1.4.6.7 *Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)*

En el periodo 3 (1996-2005) y 4 (2006-2015) se investiga la *Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier* (FTIR) (Figura 71), señalando el comportamiento de los barnices ante el fotoenvejecimiento.

Si en el periodo 3 se analizan barnices naturales sobre pintura al óleo, en el periodo 4 se analizan resinas sintéticas.

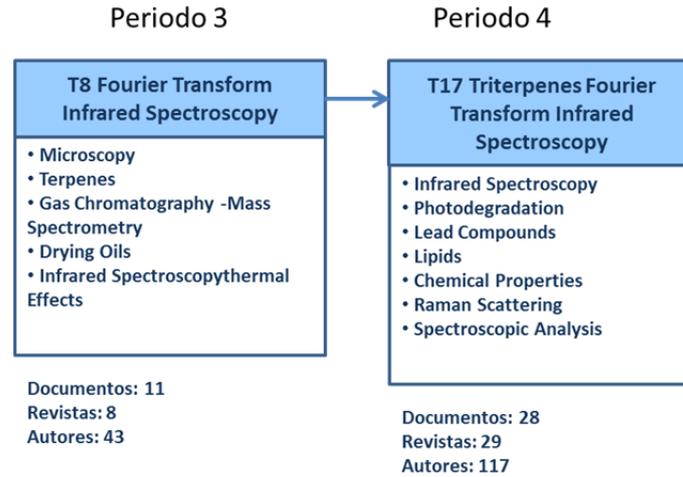


Figura 71.- Serie temática *Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier* y temas relacionados organizados por periodos

En el periodo 3 en el tema de *Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier* (FTIR) se investigó sobre el comportamiento a largo plazo de barnices y pinturas a base de aceite, analizando la influencia de espesor de la película de barniz en la fotooxidación. (Viksne et al. 2000). También se analizó la limpieza de pintura con láser UV (Neelmeijer and Mader 2002).

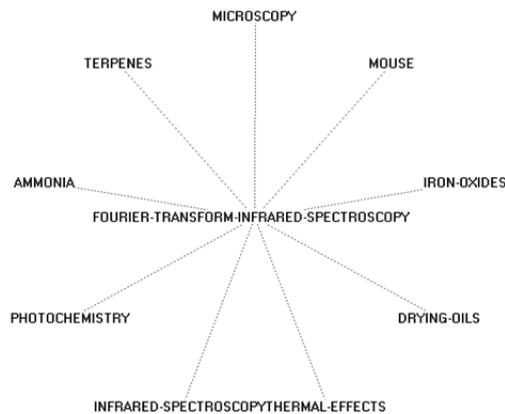


Figura 72.- Red del centro de interés *Espectroscopía de Infrarroja Transformada de Fourier* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

En el periodo 4 (2006-2015) se estudiaron mediante *Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier*, la identificación de barnices naturales (Reisch 2011) (Uhlmann, Hollan, And El Mernissi 2006), la rugosidad de la superficie para la caracterización de obras de arte (Orione et al. 2014), la degradación de la pintura al óleo (Torraca 1981), el efecto de la fotodegradación (Costa Ribeiro et al. 2007), así como la cinética y evolución de la composición de los barnices durante el

fotoenvejecimiento (Elkhuizen et al. 2015). En particular, se examinaron las interacciones de aceite con compuestos de plomo que pueden dar lugar a la formación de jabón de plomo (Cleland 2007). También se sugiere una mejora de metodologías para la caracterización de resinas sintéticas de barnices comerciales (Peris-Vicente et al. 2007).

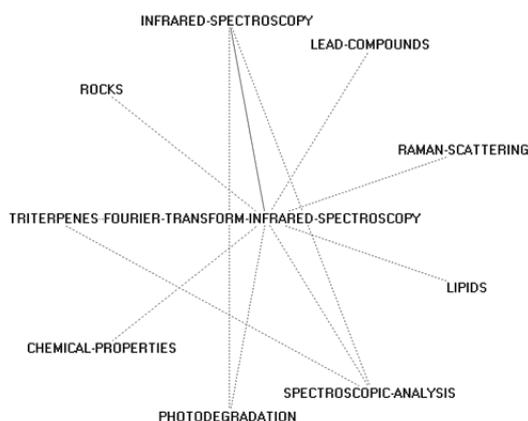


Figura 73.- Red del centro de interés *Espectroscopía de Infrarrojo Transformada de Fourier* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

1.4.6.8 Tomografía de Coherencia Óptica (*Optical Coherence Tomography*)

En el periodo 3 (1996-2005) y 4 (2006-2015) se propone la *Tomografía de Coherencia Óptica* (Figura 74) para el estudio de las propiedades ópticas superficiales de una pintura, medición del espesor de la capa de barniz durante el proceso de limpieza y ubicación de repintes.

Durante el periodo 3 (1996-2005) se presenta la *Tomografía de Coherencia Óptica* para el examen de pinturas de caballete con técnicas no destructivas (Brito et al. 2004). Se aplica infrarrojo cercano OCT en el campo de la conservación de pinturas para la proporcionar secciones transversales, examen de dibujos subyacentes, procesos de secado y mediciones cuantitativas de propiedades ópticas de las capas de policromía y barniz (Figedyova et al. 2005). También se utiliza para la medición exacta del espesor de la capa de barniz en pinturas (Favaro et al. 2005) considerándose de gran utilidad durante el proceso de limpieza de una obra de arte. (Podoleanu et al. 2005), (González-Gómez 2005).

El tema de *Fluorescencia* del periodo 4 (2006-2015) se relaciona con tomografía de coherencia óptica destacando un artículo que describe un instrumento espectral OTC especialmente diseñado para el diagnóstico de arte. (Srivastava et al. 2008). Se propone la identificación de barniz mediante espectroscopía de fluorescencia ultravioleta (Day 2008) y se reconstruye la composición y espesor de las capas de pintura de caballete mediante un análisis cuantitativo de fluorescencia de rayos X. (Fustinoni et al. 2010). En este cuarto periodo, la espectroscopía de fluorescencia total sincrónica permitió, analizar las diferencias entre capas de aceites, cola, huevo, caseína y resinas dammar, mastic, copal y goma laca mediante (Fischer And Jank 2009). y se utilizó un procesamiento digital de imágenes, espectrometría de energía dispersiva de fluorescencia de rayos X (XRF-ED) y análisis de componentes principales (PCA) para informar sobre las modificaciones producidas en las capas más superficiales de policromía (Bonagiunti 2010).

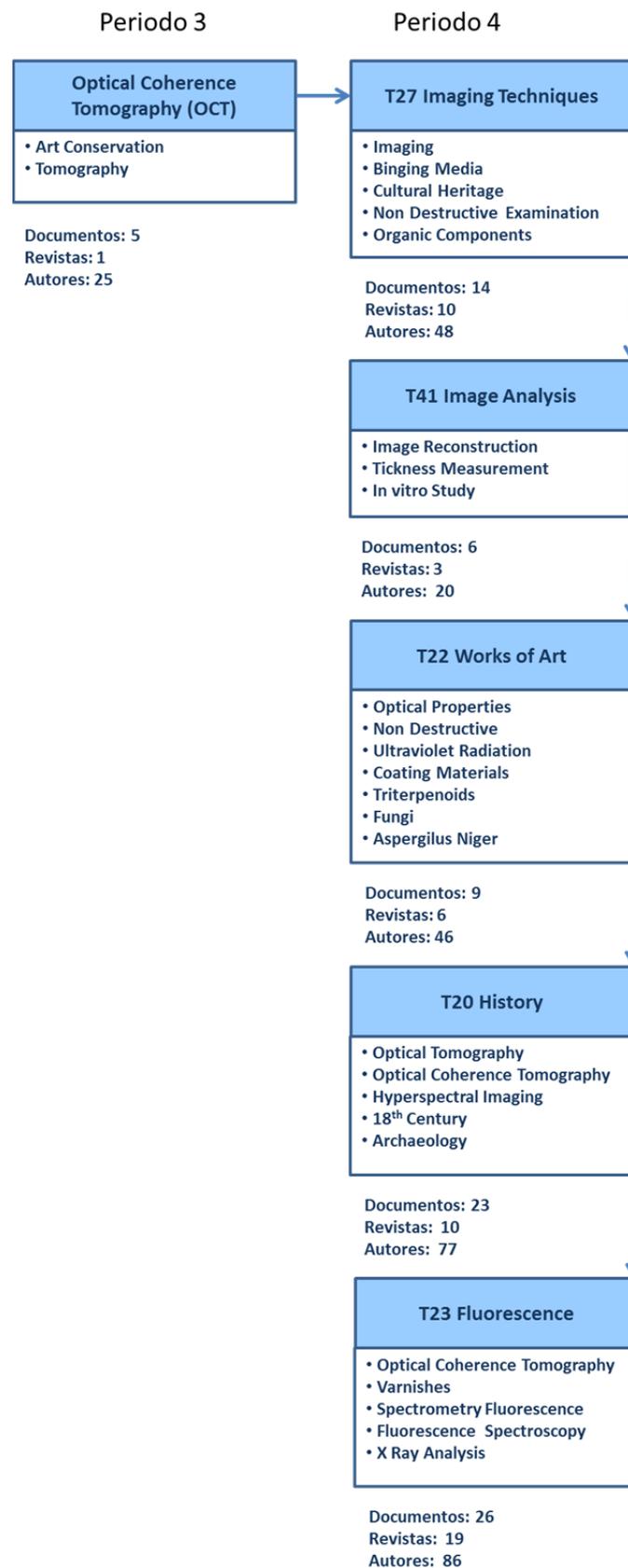


Figura 74.- Serie temática *Tomografía de Coherencia Óptica* y temas relacionados organizados por periodos

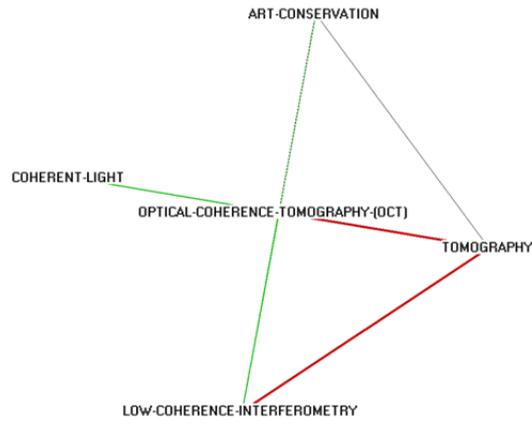


Figura 75.- Red del centro de interés *Tomografía de Coherencia Óptica* correspondiente al periodo 3 (1996-2005)

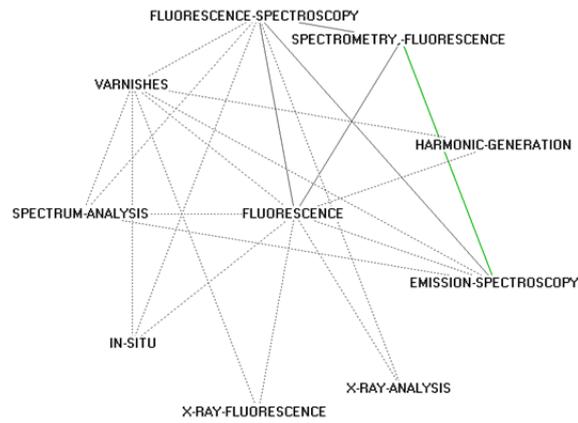


Figura 76.- Red del centro de interés *Fluorescencia* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

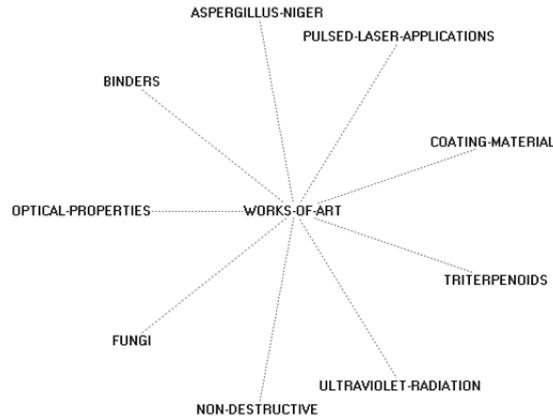


Figura 77.- Red del centro de interés *Obras de Arte* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

En el periodo 4 (2006-2015) también destacan investigaciones en el tema de *Obras de Arte* que permiten comparar diferentes métodos ópticos topográficos no destructivos, como topografía de coherencia óptica (OTC) y microscopía confocal, para analizar el estado de conservación de obras de arte (Prati et al. 2010). Un estudio propone el procesamiento láser de femtosegundo para eliminar los barnices dammar y mastic de obras de arte (Perego 2008).

Asimismo, en el tema *Técnicas de Imagen* del periodo 4 se explica cómo utilizar la técnica de OCT para controlar la eficacia y la seguridad del proceso de limpieza de la capa de barniz con láser (Bacci et al. 2007) (Proceedings - International Conference on Management and Service Science, MASS 2009 2009). También se presenta la aplicación de una técnica de generación de mapas de espesor de barniz para resolver problemas específicos que surjan durante la restauración de obras de arte (Gao 2009).

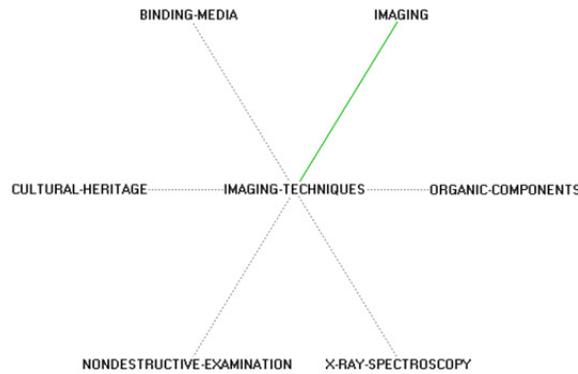


Figura 78.- Red del centro de interés *Técnicas de Imagen* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

En el tema de *Análisis de la imagen* del periodo 4 se presenta un trabajo donde se aplica la tomografía de coherencia óptica (OCT) para la medición no destructiva del espesor de la película de barniz (Wei, Frohn, and Weber 2007).

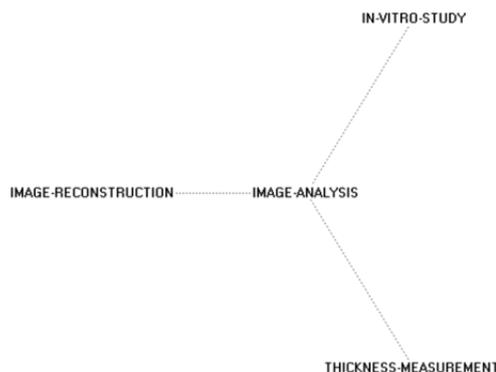


Figura 79.- Red del centro de interés *Análisis de Imagen* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

Además, en el tema de *Historia* del periodo 4, destaca un estudio que documenta procedimientos de restauración en pintura italiana renacentista con tomografía de coherencia óptica, ubicando los repintes y los barnices secundarios (Chen et al. 2014). Se utiliza la técnica de OTC para el seguimiento dinámico de secado del barniz en la pintura y proporcionar una mejor comprensión de la formación de la rugosidad de la superficie (Rosa et al. 2012) y se estudian las propiedades ópticas de la superficie de la pintura para la caracterización del proceso de limpieza (Azad, Xie, and Ahmad 2014). Otro trabajo presenta un enfoque multi-método desarrollado para la caracterización de los aglutinantes proteicos, el secado de aceites y pigmentos presentes en las muestras de pinturas sobre tabla. El objetivo de este protocolo multi-método consistió en obtener tanta información como fue posible de las pinturas a través de métodos no destructivos, antes de proceder a métodos destructivos (Qian, Xiao, and Wu 2007).

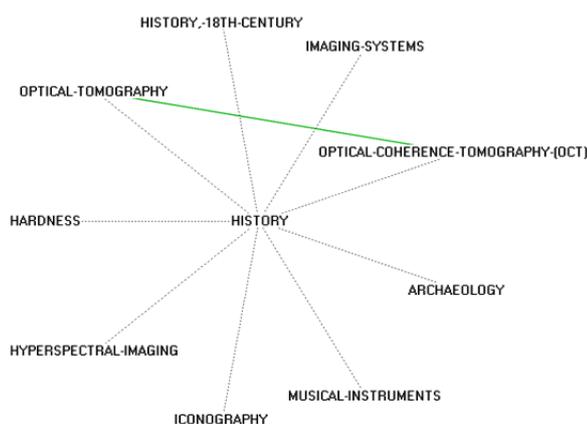


Figura 80.- Red del centro de interés *Historia* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

1.4.6.9 Temas originados en el periodo 4

En el periodo 4 (2006-2015) se desarrollan los temas de *Microscopía Electrónica de Barrido y Propiedades Superficiales* (Figura 81) y el tema del *Color* (Figura 84).

En el tema de *Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning-electron-microscopy)*, que aparece en el periodo 4 (2006-2015), se propone un método para la preparación óptima de muestras de barnices (Barros García 1998) y se desarrollan estudios sobre el aumento de sensibilidad al hisopado acuoso en películas de pintura al óleo modernas (Krpal and KuErova 2014) y la distribución de materiales y sus productos de degradación en pintura al óleo (Baied and Somonte 2013) (Miao et al. 2013) (Bickel 2012).



Figura 81.- Series temáticas *Microscopía Electrónica de Barrido y Propiedades Superficiales* del periodo 4 (2006-2015)

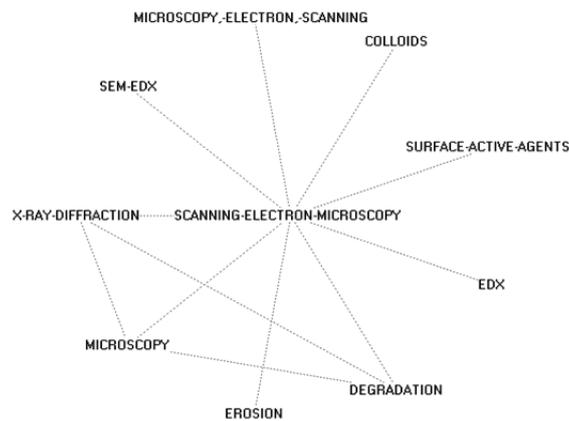


Figura 82.- Red del centro de interés *Microscopía Electrónica de Barrido* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

En el tema de *Propiedades Superficiales* del periodo 4 (2006-2015), destaca un trabajo sobre el análisis multiespectral de pinturas al óleo y la compresión de datos para valorar las propiedades de reflexión en la superficie de pintura al óleo (Mueller 2006). En otro estudio se demuestra la eficacia, versatilidad y modulación de las propiedades de los hidrogeles en los sistemas de limpieza (Zapletalova and Benassai 2013). Incluso, hay un trabajo que propone un método para reconstruir la forma de la superficie de una pintura al óleo con el propósito de archivado digital de pinturas de arte (Moine, Maciocia, and Hepp 2010).

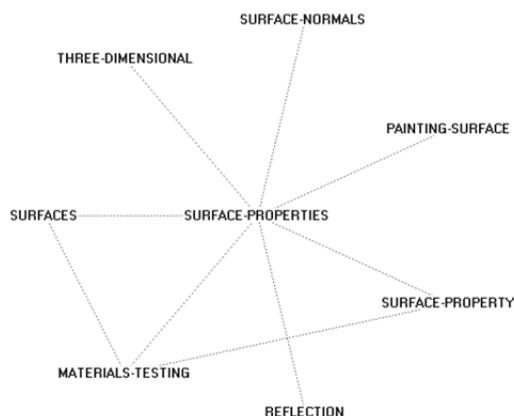


Figura 83.- Mapa del tema de *Propiedades Superficiales* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

Periodo 4



Documentos: 40
 Revistas: 20
 Autores: 125

Figura 84.- Red del centro de interés *Color* del periodo 4 (2006-2015)

El tema del *Color* aparece también en el periodo 4 (2006-2015) para evaluar la calidad de la iluminación de pinturas mediante la estimación del número de colores que se perciben (Carretti et al. 2009). Otro estudio determinó la diversidad cromática de pintura al óleo de museo en virtud de la iluminación, calculando la representación de las pinturas en el espacio de color CIELAB (Targowski et al. 2008). También se estudiaron las propiedades colorimétricas y las propiedades ópticas de saturación y brillo de la capa pictórica y la capa de barniz concluyendo que los barnices naturales son más capaces de cambiar el brillo de las superficies que los sintéticos (Calvo 1997). El objetivo de otro estudio fue utilizar bases de datos de espacio de color uniforme para la evaluación de la diferencia de color industrial y poder desarrollar nuevos espacios de color con las fórmulas de diferencia de color euclidianas más sólidas que la fórmula CIEDE2000 de diferencia de color. Este trabajo propuso una nueva base de datos más fiable que las anteriores y evaluó diferencias apenas

perceptibles entre ellas, considerado sobre todo parejas de colores (Beck et al. 2010). Los últimos estudios proponen una nueva técnica de limpieza digital y en la visualización digital de capa de "suciedad" de pintura al óleo (Gagro 2012) y un método para estimar con precisión las propiedades superficiales de pinturas al óleo para el archivado digital (Schossler et al. 2013). También se propone un método para la reconstrucción de la superficie de pinturas. (National Toxicology Program 2011).

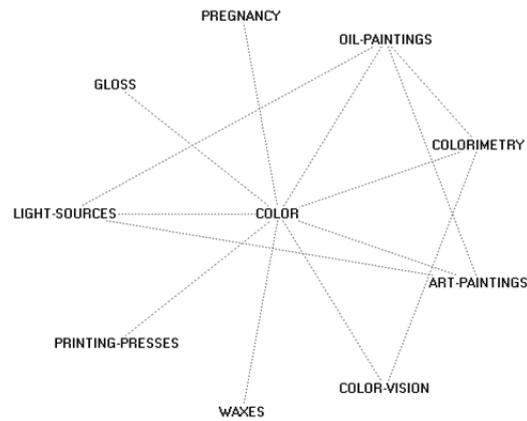


Figura 85.- Red del centro de interés *Color* correspondiente al periodo 4 (2006-2015)

2 Objetivo

2 Objetivo

El objetivo de esta tesis doctoral consiste en representar el fenómeno complejo de la limpieza de los barnices sobre pintura al óleo bajo un modelo de superficies de respuesta. Este modelo permitirá ser simulado *in silico* para poner de manifiesto las relaciones sinérgicas y antagónicas de los principales factores que intervienen en la limpieza: tipo de barniz, grado de envejecimiento, tipo de pigmento del óleo y la composición del limpiador. Para lograrlo se unificarán distintas respuestas (metodologías) que evalúan la eficacia de la limpieza: juicio del experto usando luz visible y luz ultravioleta, la cantidad de barniz eliminado usando cromatografía de gases unida a espectrometría de masas y la afectación del color, de la luminosidad y del brillo. A su vez la simulación permitirá desarrollar productos limpiadores óptimos para tratamientos de limpieza específicos.

3 Materiales y métodos

3 Materiales y métodos

3.1 Elaboración de muestras patrón

Se han preparado muestras patrón reproduciendo los diferentes estratos de pintura al óleo sobre lienzo barnizadas (Figura 86). Para ello, se aplicó, sobre tela de lino, una preparación compuesta por cola animal, sulfato cálcico y óxido de zinc ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) suministrado por Manuel Riesgo (Madrid, España). Sobre lo anterior, se extendió pintura al óleo preparada manualmente con aceite de linaza cocido *Talens* (Manuel Riesgo, Madrid, España) y diferentes pigmentos. Se eligieron dos tipos de pigmento blanco de diferente naturaleza química: blanco de cinc (Figura 87) y blanco de plomo (PbCO_3) \cdot $\text{Pb}(\text{OH})_2$; pigmento amarillo cadmio (CdS) y rojo cadmio ($3\text{CdS} \cdot 2\text{CdSe}$) y azul cobalto (cerúleo) ($\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$), todos ellos de Manuel Riesgo, Madrid, España; excepto el blanco de plomo de fabricación propia (Perez-Villares N. and Bailon-Moreno 2017).

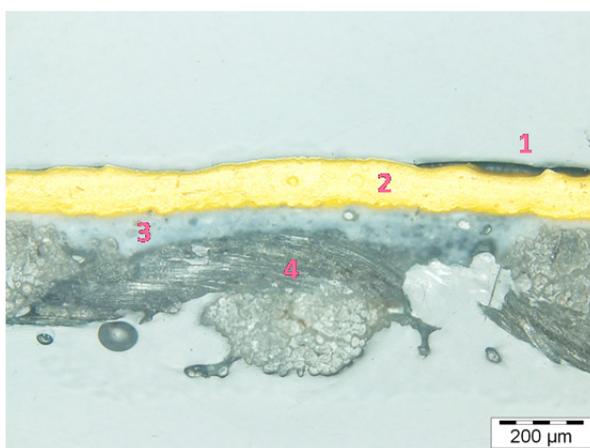


Figura 86.- Estratigrafía de una muestra patrón: [1] tela, [2] capa de preparación, [3] capa de óleo, [4] capa de barniz.

Las muestras se dejaron secar durante 3 meses. Finalmente se protegió la pintura con dos tipos de barniz, uno terpénico natural compuesto de resina de almáciga (Manuel Riesgo, Madrid, España) diluido en esencia de trementina (Mir, Barcelona, Spain) (Figura 89) y otro acrílico brillante de Lefranc & Bourgeois® (CTS, Madrid, Spain) que se dejaron secar de forma natural durante 12 meses. Para imitar el deterioro de la capa de barniz de una pintura antigua, parte de las muestras preparadas fueron sometidas a envejecimiento artificial acelerado mediante exposición a luz ultravioleta con tubos fluorescentes Vilbert-Lourmat VL-215M con filtro FS-215.CM, de 60W (15 W de iluminación UV en un rango de 270-380 nm llegando a superficie iluminada $8\text{mW}/\text{cm}^2$) (Figura 88). La temperatura se matuvo siempre entre 18 y 30°C con una media de 25°C durante 672 horas (Van der Doelen 1999). La parte restante de las muestras se reservó para simular pintura reciente.



Figura 87.- Preparación de óleo blanco de cinc



Figura 88.- Envejecimiento de dos muestra patrón

Para conseguir una extensión del barniz lo más uniforme posible a lo largo de toda la muestra, se utilizó un aplicador UNIVERSAL micrométrico de pintura (modelo: SH-1117/100, de 100 μm de precisión), cada vez que se aplicaba color o barniz.



Figura 89.- Muestras patrón: a) barniz de almáciga, b) barniz de almáciga envejecido, c) barniz acrílico, d) acrílico envejecido y medición de brillo antes de la limpieza

3.2 Diseño de experimentos. Software MODDE 6.0

La complejidad de la investigación abordada, debido a la cantidad de variables (sustancias limpiadoras, tipos de barnices, pigmentos y técnicas analíticas), ha hecho necesario utilizar el programa de diseño estadístico de experimentos y optimización MODDE 6.0 de la firma Umetrics.

MODDE 6.0 se ha ejecutado en un PC con sistema operativo Windows 10 de 64 bits. Más adelante en la sección Resultados y análisis en su apartado "4.2.- Modelo de superficies de respuesta" a partir de la página 182 se dan detalles sobre la forma de operar y actuar del software con ejemplos de los resultados obtenidos.

3.3 Composiciones de limpieza

3.3.1 Componentes de las composiciones de limpieza

A la hora de elegir los componentes de para diseñar las composiciones de limpieza se ha recurrido a varios criterios.

1. **Correcta estructura de los limpiadores.** Los limpiadores deben estar constituidos por componentes que permitan formular composiciones estables y que haya posibilidades muy razonables de que puedan ser eficaces para la función que se les encomienda. Para ello las composiciones pueden consistir en:
 - a. Uno o dos disolventes principales
 - b. Opcionalmente un co-disolvente
 - c. Opcionalmente un tensioactivo con posibilidad de un co-tensioactivo
2. **Variabilidad amplia en la polaridad de las mezclas.** Esta variabilidad recaería en los dos disolventes principales, uno polar y otro apolar. Como normalmente sustancias de polaridades muy dispares no pueden mezclarse correctamente por sí solas, la presencia de un co-disolvente de polaridad intermedia entre ambos disolventes principales o la presencia de uno o dos tensioactivos que pudieran conducir a productos en emulsión.
3. **Componentes no tóxicos.** Es una condición imprescindible, ya que según el análisis realizado con el sistema de conocimiento Techné CoWord, los disolventes habituales en la industria de los barnices suelen dar graves problemas de salud para los usuarios. No serán por tanto venenosos, cancerígenos o teratógenos. Se preferirán componentes que incluso sean de **carácter alimentario**.
4. **Baja irritación cutánea.** A la hora de trabajar es recomendable usar guantes, pero composiciones de baja irritación cutánea es muy deseable.
5. **Componentes que no puedan inflamarse espontáneamente.** Deberán tener una temperatura de inflamación (*flash point*) más alta que la temperatura a la que se van a usar.
6. **Componentes fácilmente biodegradables.** Para evitar problemas medioambientales.
7. Que formen **composiciones** fácilmente utilizables e incluso **agradables en su uso**.
8. **Componentes industrialmente asequibles y económicos.** Si se quiere llegar a productos realistas que puedan ser fácilmente puestos en producción y a precios razonables.
9. **Componentes que ya se hayan experimentado en investigaciones anteriores.** Si es posible, elegir entre aquellos de los que ya se sabe que es posible obtener un buen rendimiento.

Bajo estos requisitos generales se han elegido los siguientes que a continuación se detallan.

3.3.1.1 Agua

Va a actuar como uno de los disolventes principales y sería el de polaridad elevada. En la introducción ya se ha visto que el agua puede formar parte de limpiadores de obras de arte por las razones que en ella se exponen. El agua no es tóxica, no da problemas medioambientales, no se inflama e incluso hace que otros componentes que podrían ser inflamables en su presencia dejen de serlo. Además es asequible, económica y fácil de usar.

3.3.1.2 Limoneno

Va a actuar como el otro disolvente principal y sería el de polaridad baja. El limoneno es un hidrocarburo que se encuentra como componente principal en los aceites esenciales de naranja y de limón, y también en los aceites esenciales de multitud de plantas aromáticas.

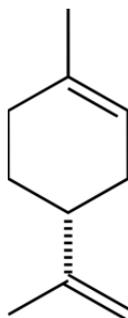


Figura 90.- Limoneno

Es una sustancia de muy baja toxicidad y se emplea como aroma natural para alimentos, aunque, no obstante, a ciertas personas les puede producir reacciones alérgicas. Por su poder desengrasante elevado su uso prolongado sin guantes puede producir irritación dérmica. Es muy biodegradable, económico, de fácil manejo y con la volatilidad suficiente como para que tras su aplicación se evapore en poco tiempo y no deje residuos algunos. Su punto de inflamación, de 42 °C, es suficientemente alejado de las temperaturas del trabajo de restauración como para que no sea inflamable en esas condiciones (y aún menos combinado con otros componentes de la formulación). No es carcinogénico, ni teratogénico. Numerosos estudios lo señalan como una sustancia que previene el cáncer cuando se ingiere por los alimentos (David M. Vigushin et al. 1998; Pamela L. Crowell 1999).

Se utiliza en la industria como desengrasante y ya se ha investigado anteriormente en el Departamento de Ingeniería Química como componente de productos decapantes de pinturas, dando como resultado una patente asignada a la UGR y a la firma Tino Stone Group (Jurado Alameda et al. 2011).

3.3.1.3 Alcohol feniletílico

Actuará como co-disolvente. Presenta una polaridad intermedia entre el agua y el limoneno. En agua tiene una solubilidad de 2 g/l y con el limoneno es bastante miscible. Se encuentra en multitud de aceites esenciales de plantas y en especial en el aceite esencial de rosa al que le confiere ese olor característico. Se emplea en cosmética como perfume y en alimentación como aroma. No produce irritación cutánea. Tiene actividad antimicrobiana (J. Corre et al. 1990).

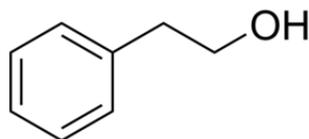


Figura 91.- Alcohol feniletílico

El punto de ebullición es de 225 °C por lo que no es fácilmente inflamable. Se tiene experiencia previa en el desarrollo de productos cosméticos.

3.3.1.4 Findet 1214/N23

Es un alcohol graso etoxilado constituido en su cadena grasa en un 70% por C12 y en un 30% por C14 y tiene por término medio 11 moles de óxido de etileno. Es una marca comercial de la empresa Kao Corporation, pero todas las empresas fabricantes de tensioactivos lo fabrican bajo sus propias marcas comerciales.

Va actuar como tensioactivo principal ya que es iónico, no interacciona por tanto con los iones metálicos de los pigmentos, es un buen solubilizante y emulsionante, así como detergente. Se utiliza en la industria de la detergencia, en cosmética y la versión con menos moles y con más moles de óxido de etileno es un aditivo alimentario con las denominaciones E430 y E431. Se ha ensayado su biodegradabilidad y es superior al 97% según el ensayo normalizado dinámico. Su pH es 7. Su número de zeina, ZN, es del orden de 30 por lo que no produce irritación cutánea alguna (Chiadmi García and Bailón-Moreno 2007).

Se tiene experiencia previa junto con el limoneno y con Glucopon 600 dando lugar a varias patentes de invención con la UGR (Jurado Alameda et al. 2007; Jurado Alameda et al. 2011)

3.3.1.5 Glucopon 600

Es un tensioactivo no iónico del tipo alquilpoliglucósido, en concreto un laurilglucósido con 1,3 moles de glucosa. Es muy estable, no interacciona con los iones metálicos y presenta pH neutro. Se utiliza en limpiadores, en productos de higiene personal y como emulsionante en productos cosméticos. Este tensioactivo fue producido primeramente a mediados de los años 90 por la empresa Henkel como un desarrollo de su planta de Barcelona. Luego pasó a ser parte del catálogo de productos de Cognis y recientemente por la adquisición de esta última empresa lo fabrica y comercializa BASF.

Entre sus puntos fuertes está el que sea el tensioactivo más biodegradable que existe con un valor del 110% (se sale de la escala) en el ensayo dinámico normalizado y su irritación cutánea es incluso menor que la del agua (Chiadmi Garcia and Bailon-Moreno 2007).

3.3.2 Parámetros de solubilidad de los componentes

Como se ha visto en la introducción de esta tesis, y en especial en el capítulo "1.3.3.2 Parámetros y diagramas de solubilidad" a partir de la página 58, la limpieza se produce preferentemente cuando los parámetros de solubilidad de Hildebrand, de Hansen y de Teas son similares a los parámetros de solubilidad de lo que se quiere limpiar.

En la Figura 92 se muestra el diagrama de Teas con la posición de todos los componentes que se van a usar en las composiciones limpiadoras. Para el caso de los tensioactivos, éstos presentan tres posiciones, dependiendo de si el tensioactivo está en un medio fuertemente liposoluble (posición 1), fuertemente hidrosoluble (posición 3) y de hidrosolubilidad media (posición 2). En la posición 1 genera micelas inversas y sólo presenta al medio las colas lipófilas. En la posición 3 genera micelas directas y sólo presenta al medio las cabezas hidrófilas y en la posición 2 muestra sus características anfífilas intermedias.

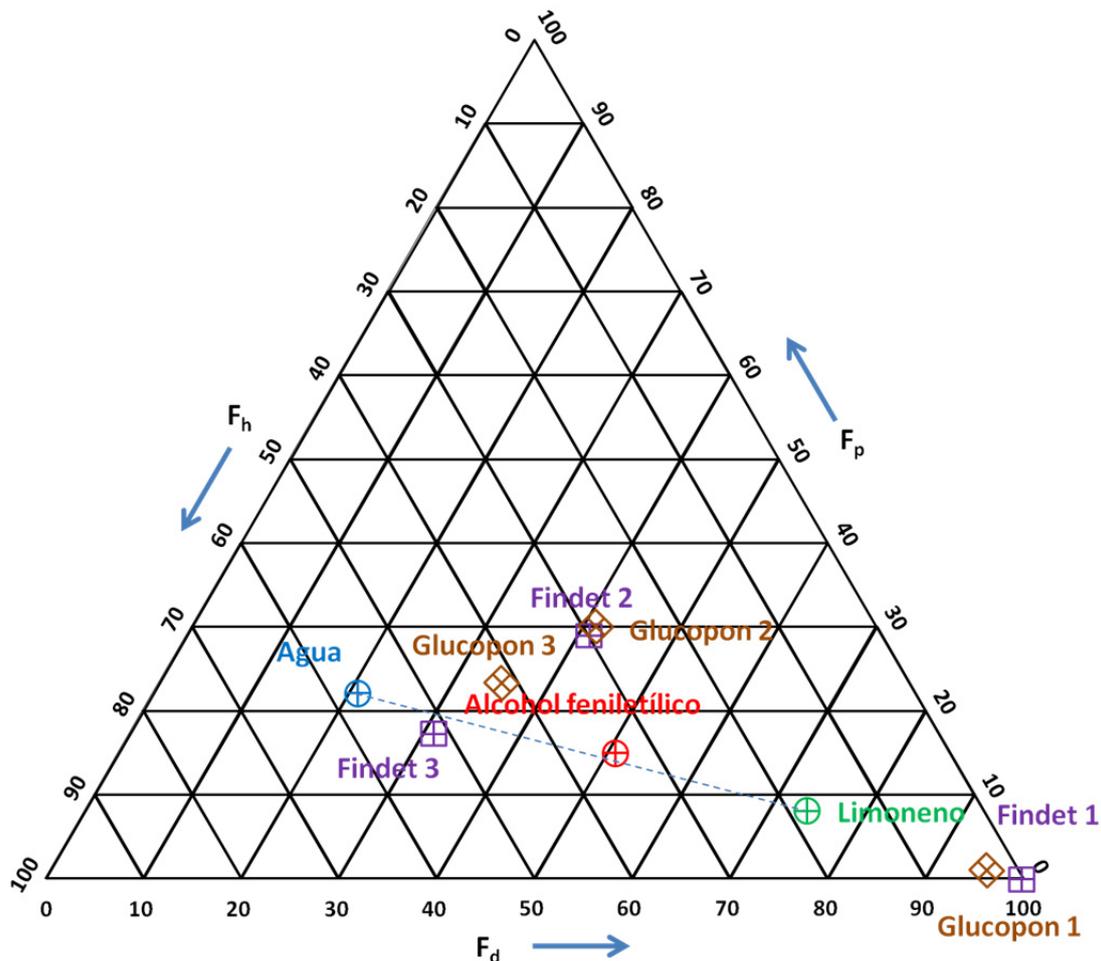


Figura 92.- Triángulo de solubilidad de Teas para los componentes de las formulaciones propuestas

Del capítulo de propiedades de los disolventes más arriba citado se ha traído hasta aquí el diagrama de Teas realizado por Masschelein–Kleiner donde se representan las zonas de solubilidad de las sustancias filmógenas (Figura 93). Se observa que los componentes propuestos para los limpiadores se superponen sobre todas las posibles áreas, por lo que mezclas adecuadas de éstos podrían ser útiles para limpiezas óptimas de cualquier sustancia filmógena sea cual sea su naturaleza química o estado de envejecimiento.

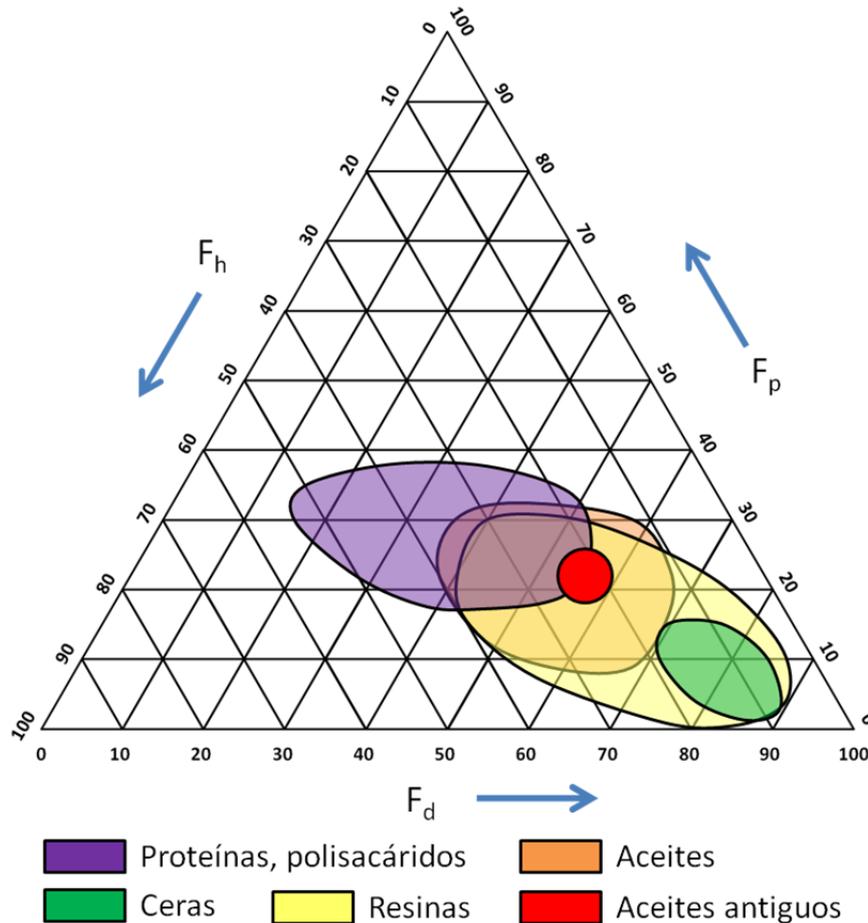


Figura 93.- Diagrama de Masschelein– Kleiner: Solubilidad de las sustancias filmógenas naturales

3.3.3 Formulaciones de limpieza

El diseño estadístico de experimentos propuesto por MODDE 6.0 para los factores (variables) que se le han indicado: tipo de barniz (almáciga o acrílico), envejecimiento (sí, no), tipo de pigmento (blanco de zinc, blanco de plomo, amarillo cadmio, rojo cadmio, azul de cobalto) y los componentes (agua, limoneno, alcohol feniletílico, Findet 1214/N23, GlucoPON 600) conduce a la realización de 72 ensayos experimentales para los cuales las composiciones en fracciones en peso de los limpiadores son las que se explicitan en la Tabla 12. En esa tabla también se muestra en su última columna el estado físico que presenta la composición (0.- separación de fases; 1.- emulsión inestable; 2.- emulsión estable; 3.- gel o solución translúcida; 4.- solución transparente estable). El diseño incluye composiciones de todos los tipos de estados físicos para tener referencias en todas sus posibilidades.

Los rangos de concentraciones para cada componente han sido los siguientes:

- Agua: de 0 a 100%
- Limoneno: de 0 a 100%
- Alcohol feniletílico: de 0 a 5%
- Findet 1214/N23: de 0 a 10%
- GlucoPON 600: de 0 a 10%

En la Figura 94 se muestra una imagen de las composiciones preparadas para cada uno de los 72 ensayos.

Tabla 12.- Formulaciones de limpieza (fracción en peso)

Muestra	GlucoPON 600	Findet 1214/N23	Limoneno	Alcohol Feniletílico	Agua	Estado Físico
N1	0	0	1	0	0	4
N2	0,1	0,1	0	0	0,8	3
N3	0,1	0	0	0,05	0,85	0
N4	0	0,1	0	0,05	0,85	4
N5	0	0	0	0	1	4
N6	0	0,05	0,9	0,05	0	2
N7	0,1	0,1	0,775	0,025	0	4
N8	0	0	0	0	0	0
N9	0,1	0,1	0,75	0,05	0	4
N10	0,05	0,05	0,4375	0,025	0,4375	2
N11	0,1	0	0,9	0	0	0
N12	0	0,1	0,9	0	0	1
N13	0	0	0,95	0,05	0	4
N14	0,1	0,1	0	0,05	0,75	3
N15	0,1	0	0,9	0	0	1
N16	0	0	0	0,025	0,975	0
N17	0,1	0,1	0,375	0,05	0,375	2
N18	0	0,1	0,9	0	0	1
N19	0	0	0,95	0,05	0	4
N20	0,1	0	0,425	0,05	0,425	2
N21	0,1	0,05	0	0	0,85	3
N22	0	0,1	0	0	0,9	4
N23	0,1	0	0	0,05	0,85	2
N24	0	0,05	0,9	0,05	0	4
N25	0,1	0,1	0,8	0	0	4
N26	0	0,1	0	0,05	0,85	3
N27	0	0	0,5	0	0,5	0
N28	0,1	0	0,875	0,025	0	3
N29	0	0,1	0,9	0	0	1
N30	0,1	0	0,85	0,05	0	1
N31	0	0,05	0	0	0,95	4
N32	0,05	0,1	0	0,05	0,8	3
N33	0,1	0	0	0	0,9	3
N34	0,1	0,1	0,8	0	0	1
N35	0	0	0,975	0,025	0	4
N36	0	0,1	0,425	0,05	0,425	2
N37	0	0,1	0,85	0,05	0	4
N38	0	0	0,475	0,05	0,475	0
N39	0,05	0	0,95	0	0	0
N40	0,1	0,1	0	0,025	0,775	3
N41	0	0,1	0	0	0,9	4

N42	0,05	0	0	0,05	0,9	2
N43	0,1	0,05	0,8	0,05	0	4
N44	0	0,1	0,85	0,05	0	4
N45	0,05	0	0	0	0,95	3
N46	0,1	0	0,9	0	0	0
N47	0	0,1	0	0	0,9	4
N48	0	0	0	0,05	0,95	0
N49	0,1	0,1	0	0,05	0,75	3
N50	0	0	1	0	0	4
N51	0,1	0,1	0,8	0	0	3
N52	0,1	0	0,85	0,05	0	4
N53	0	0,1	0	0,05	0,85	4
N54	0,1	0	0	0	0,9	3
N55	0,05	0,1	0,8	0,05	0	4
N56	0,05	0,05	0,4375	0,025	0,4375	2
N57	0,05	0,05	0,4375	0,025	0,4375	2
N58	0,05	0,05	0,4375	0,025	0,4375	2
N59	0,1	0,05	0	0	0,85	3
N60	0,1	0,1	0	0,05	0,75	3
N61	0,1	0	0,425	0,05	0,425	2
N62	0,05	0,1	0,8	0,05	0	4
N63	0	0	1	0	0	4
N64	0	0	0	0,025	0	0
N65	0,05	0,05	0,4375	0,025	0	2
N66	0	0,1	0,9	0	0	1
N67	0	0	0,95	0,05	0	4
N68	0,1	0,1	0	0,05	0	3
N69	0	0,1	0,425	0,05	0	2
N70	0,05	0	0	0,05	0	2
N71	0,1	0,1	0,375	0,05	0	2
N72	0,05	0,05	0,4375	0,025	0	2

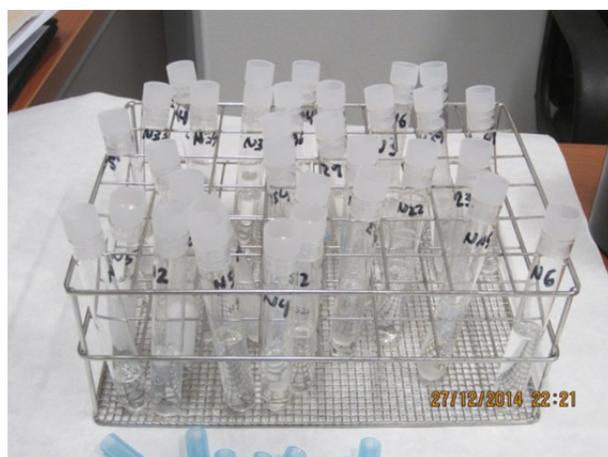


Figura 94.- Formulaciones preparadas para la limpieza de las muestras patrón

3.4 Ensayos de Limpieza

El procedimiento empleado ha consistido en impregnar con cada una de las emulsiones fragmentos de 8 cm² de papel de filtro que se depositan sobre las muestras patrón, envejecidas y sin envejecer. Tras dejar actuar durante 5 minutos, se retiraron los papeles y se procedió al aclarado de la superficie utilizando primero agua destilada y posteriormente *White Spirit*. Cada limpieza se realizó tres veces.

Tabla 13.- Identificación de las muestras por orden de realización

Nº de experimento	Muestra	Envejecimiento	Barniz	Pigmento
1	N1	No	Almáciga	Blanco de Zinc
2	N10	No	Acrílico	Blanco de Zinc
3	N11	Si	Acrílico	Blanco de Zinc
4	N12	Si	Acrílico	Blanco de Zinc
5	N13	Si	Acrílico	Blanco de Zinc
6	N14	Si	Acrílico	Blanco de Zinc
7	N15	No	Almáciga	Amarillo Cadmio
8	N16	No	Almáciga	Amarillo Cadmio
9	N17	No	Almáciga	Amarillo Cadmio
10	N18	Si	Almáciga	Amarillo Cadmio
11	N19	Si	Almáciga	Amarillo Cadmio
12	N2	No	Almáciga	Blanco de Zinc
13	N20	Si	Almáciga	Amarillo Cadmio
14	N21	Si	Almáciga	Amarillo Cadmio
15	N22	No	Acrílico	Amarillo Cadmio
16	N23	No	Acrílico	Amarillo Cadmio
17	N24	No	Acrílico	Amarillo Cadmio
18	N25	Si	Acrílico	Amarillo Cadmio
19	N26	Si	Acrílico	Amarillo Cadmio
20	N27	Si	Acrílico	Amarillo Cadmio
21	N28	Si	Acrílico	Amarillo Cadmio
22	N29	No	Almáciga	Azul de Cobalto
23	N3	No	Almáciga	Blanco de Zinc
24	N30	No	Almáciga	Azul de Cobalto
25	N31	No	Almáciga	Azul de Cobalto
26	N32	No	Almáciga	Azul de Cobalto
27	N33	Si	Almáciga	Azul de Cobalto
28	N34	Si	Almáciga	Azul de Cobalto
29	N35	Si	Almáciga	Azul de Cobalto
30	N36	Si	Almáciga	Azul de Cobalto
31	N37	No	Acrílico	Azul de Cobalto
32	N38	No	Acrílico	Azul de Cobalto
33	N39	No	Acrílico	Azul de Cobalto
34	N4	No	Almáciga	Blanco de Zinc
35	N40	No	Acrílico	Azul de Cobalto
36	N41	Si	Acrílico	Azul de Cobalto
37	N42	Si	Acrílico	Azul de Cobalto
38	N43	Si	Acrílico	Azul de Cobalto
39	N44	No	Almáciga	Rojo Cadmio
40	N45	No	Almáciga	Rojo Cadmio
41	N46	Si	Almáciga	Rojo Cadmio
42	N47	Si	Almáciga	Rojo Cadmio
43	N48	Si	Almáciga	Rojo Cadmio
44	N49	Si	Almáciga	Rojo Cadmio
45	N5	Si	Almáciga	Blanco de Zinc
46	N50	No	Acrílico	Rojo Cadmio
47	N51	No	Acrílico	Rojo Cadmio
48	N52	No	Acrílico	Rojo Cadmio
49	N53	No	Acrílico	Rojo Cadmio
50	N54	Si	Acrílico	Rojo Cadmio
51	N55	Si	Acrílico	Rojo Cadmio
52	N56	Si	Acrílico	Rojo Cadmio
53	N57	No	Almáciga	Rojo Cadmio
54	N58	Si	Almáciga	Rojo Cadmio

Nº de experimento	Muestra	Envejecimiento	Barniz	Pigmento
55	N59	Si	Almáciga	Blanco de Plomo
56	N6	Si	Almáciga	Blanco de Zinc
57	N60	Si	Almáciga	Blanco de Plomo
58	N61	Si	Almáciga	Blanco de Plomo
59	N62	Si	Almáciga	Blanco de Plomo
60	N63	Si	Acrílico	Blanco de Plomo
61	N64	Si	Acrílico	Blanco de Plomo
62	N65	Si	Acrílico	Blanco de Plomo
63	N66	No	Almáciga	Blanco de Plomo
64	N67	No	Almáciga	Blanco de Plomo
65	N68	No	Almáciga	Blanco de Plomo
66	N69	No	Acrílico	Blanco de Plomo
67	N7	Si	Almáciga	Blanco de Zinc
68	N70	No	Acrílico	Blanco de Plomo
69	N71	No	Acrílico	Blanco de Plomo
70	N72	No	Acrílico	Blanco de Plomo
71	N8	No	Acrílico	Blanco de Zinc
72	N9	No	Acrílico	Blanco de Zinc



Figura 95.- Detalle del proceso de limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre óleo blanco de plomo

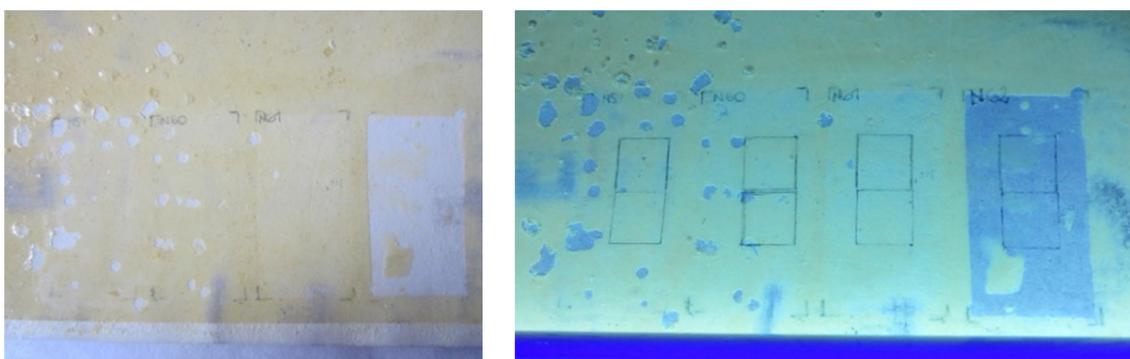


Figura 96.- Limpieza de barniz de almáciga sobre óleo blanco de plomo con las formulaciones N59, N60, N61 y N62 con luz visible a la izquierda y con luz ultravioleta a la derecha

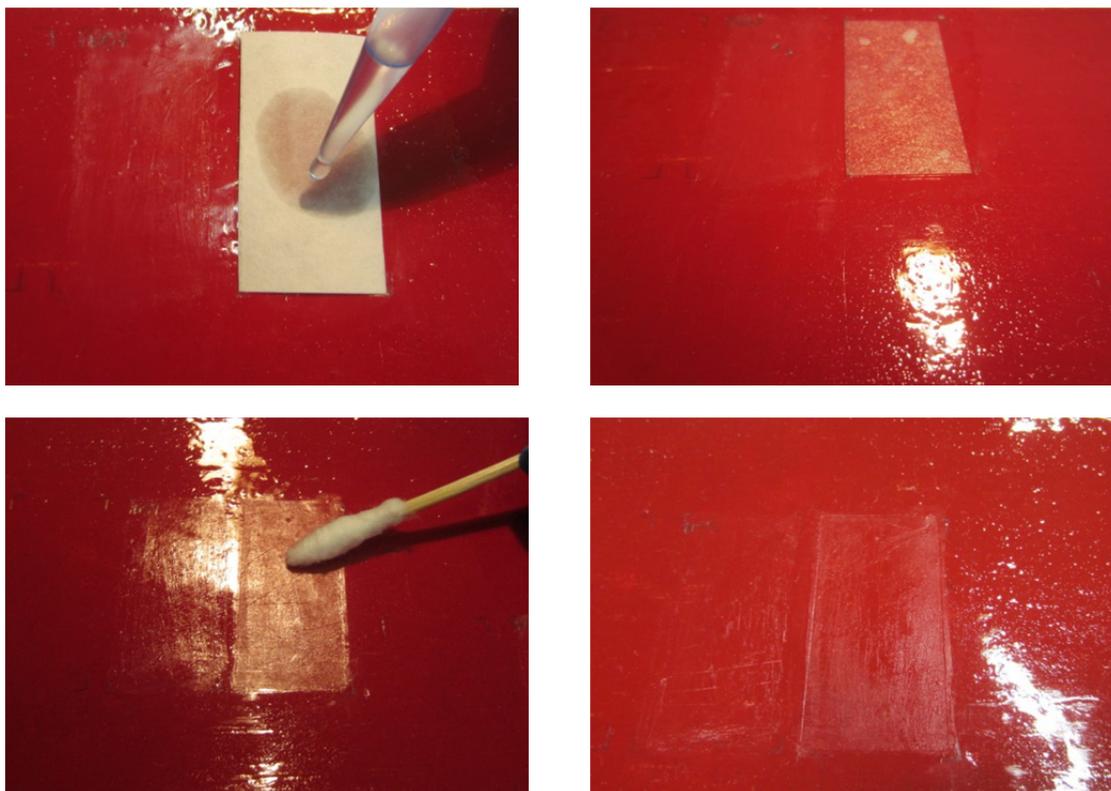


Figura 97.-Proceso de limpieza de barniz de almáciga sin envejecer sobre óleo rojo cadmio con la formulación N44

Con el fin de observar las capas de barniz y la capa de color, se ha utilizado la técnica de microscopía óptica con luz transmitida y reflejada (Figura 100, Figura 101, Figura 101b, Figura 102, Figura 103, Figura 104), con o sin analizador, debido a su validez para estudiar la sucesión de capas de policromía de una obra de arte, su color, transparencia, espesor y estado de conservación (Arcos Von Haartman and Rodríguez Gordillo 1992)

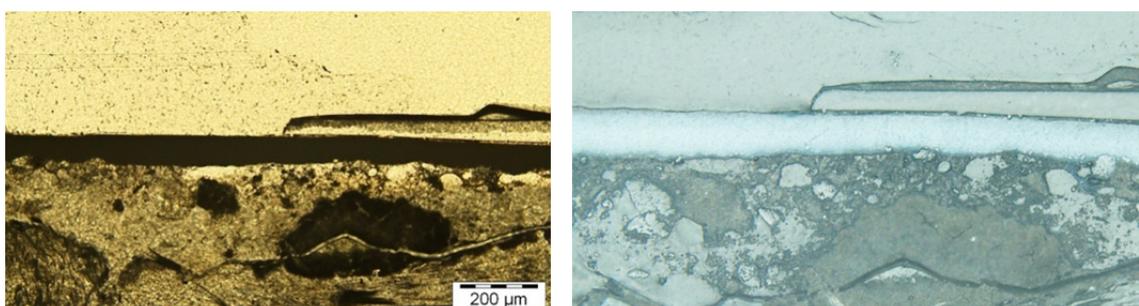


Figura 98.- Microfotografía (500x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz de almáciga envejecida sobre blanco de cinc al óleo. A la izquierda con luz transmitida sin analizador y a la derecha con luz reflejada sin analizador. Se observa a la izquierda de la cada fotografía la zona sin barniz y a la derecha la zona barnizada. La superficie del barniz se muestra ennegrecida por la oxidación

Las muestras se prepararon como láminas delgado-pulidas (Figura 99). Para ello, el trozo de muestra se englobó en una resina de poliéster Giethars (Vosschemie), y una vez polimerizada, se realizó un micro corte transversal a las capas.



Figura 99.- Preparación de láminas delgado-pulidas

Las secciones obtenidas se pegaron con la misma resina a un portaobjetos de vidrio. Después se realizó un segundo corte que permitió un grosor inicial de un milímetro, el cual se fue rebajando con sucesivos pulimentos con carburo de silicio de distinto grano hasta reducirlo a un grosor/espesor de $30\mu\text{m}$. Finalmente se pulió con pasta de diamante de distinto grano hasta conseguir una superficie especular óptima para su observación con luz reflejada. Para el análisis de las muestras, se ha empleado un microscopio Olympus, modelo BX-60, con el que se ha obtenido documentación micro fotográfica de las muestras patrón que incluye imágenes en luz reflejada y luz transmitida con y sin polarizadores cruzados.

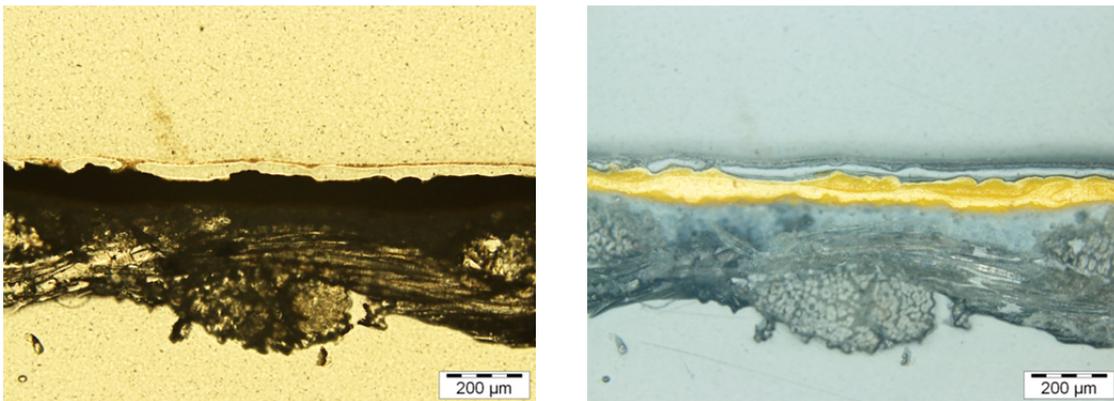


Figura 100.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz almáciga no envejecida sobre óleo amarillo cadmio tras la limpieza con la fórmula N17 con luz transmitida sin analizador a la izquierda y con luz reflejada sin analizador a la derecha

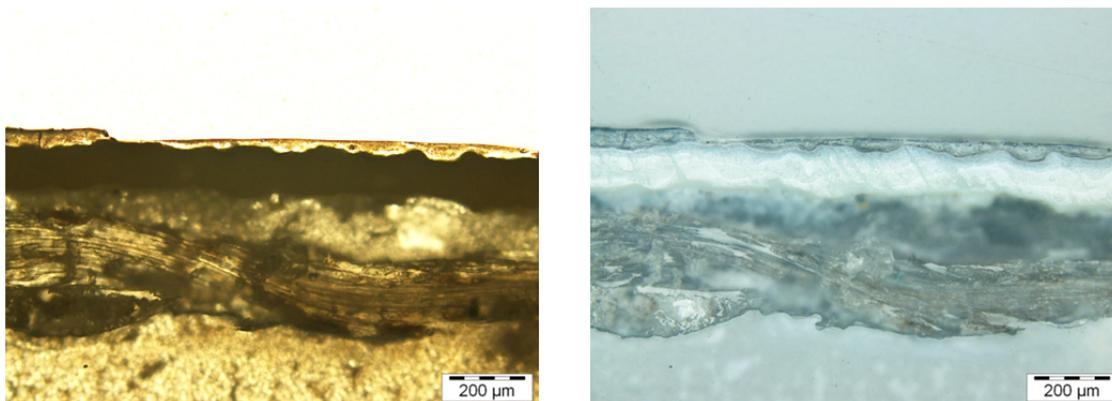


Figura 101.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz almáciga envejecida sobre óleo blanco de cinc tras la limpieza con la fórmula N7 con luz transmitida sin analizador a la izquierda y con luz reflejada sin analizador a la derecha

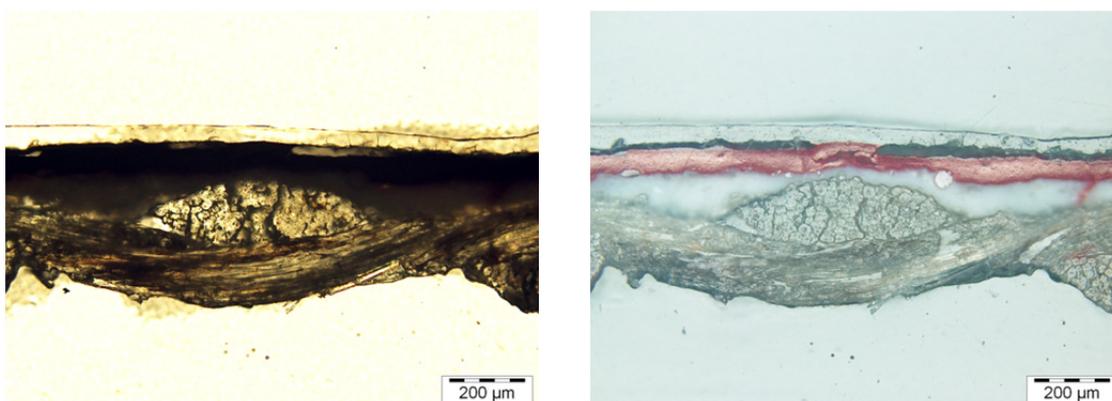


Figura 101b.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz almáciga envejecida sobre óleo rojo cadmio tras la limpieza con la fórmula N48 con luz transmitida sin analizador a la izquierda y con luz reflejada sin analizador a la derecha

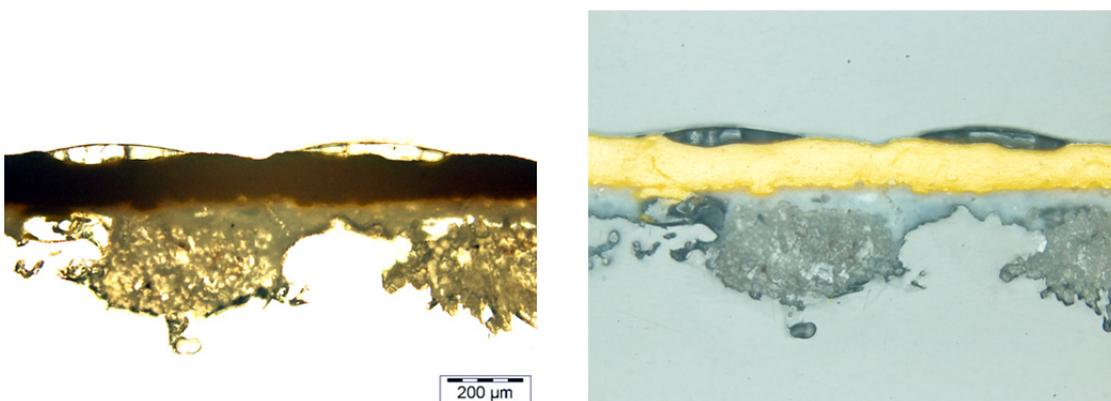


Figura 102.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz acrílico no envejecido sobre óleo amarillo cadmio tras la limpieza con la fórmula N24 con luz transmitida sin analizador a la izquierda y con luz reflejada sin analizador a la derecha

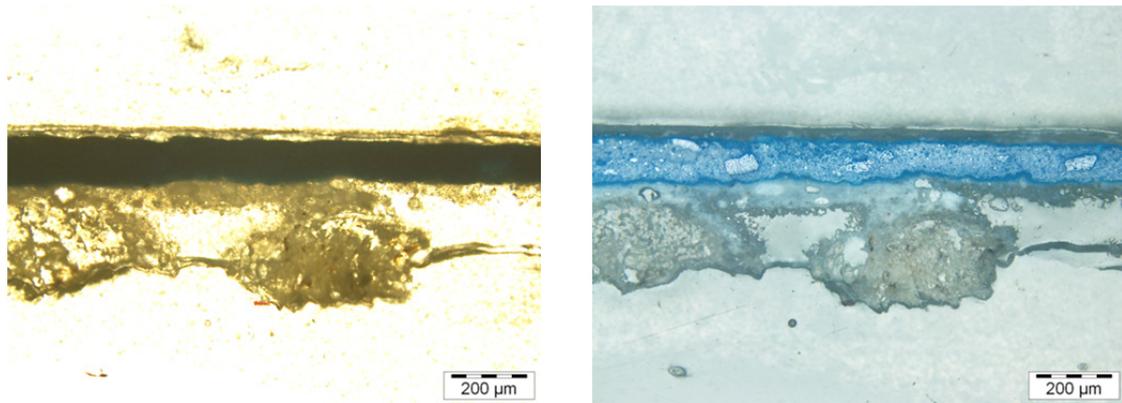


Figura 103.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz almáciga no envejecido sobre óleo azul cobalto tras la limpieza con la fórmula N29 con luz transmitida sin analizador a la izquierda con luz reflejada sin analizador a la derecha

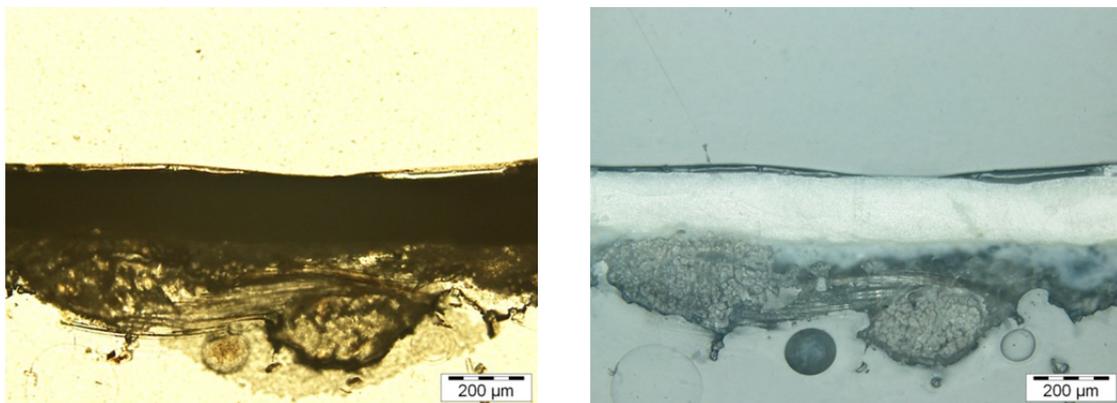


Figura 104.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz acrílico no envejecido sobre óleo blanco de plomo tras la limpieza con la fórmula N72 con luz transmitida sin analizador a la izquierda con luz reflejada sin analizador a la derecha.

3.5 Técnicas analíticas

Tras la limpieza de las muestras según la metodología habitual en restauración, se han realizado estudios con luz visible y luz ultravioleta, análisis químico por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y mediciones de color, luminosidad y brillo.

Estos resultados han sido incluidos en el modelo matemático a partir de los datos experimentales analizados por PLS (programa MODDE, citado anteriormente). Este modelo parte de factores como el tipo de barniz, envejecimiento y tipo de pigmento y tiene en cuenta las respuestas de estado físico, juicio de experto con luz ultravioleta, juicio de experto con luz visible, cromatografía de gases/espectrometría de masas, color, luminosidad y brillo.

3.5.1 Examen con luz visible y ultravioleta

Para poder comprobar el estado de conservación de la superficie de las muestras, localizar alteraciones por oxidación de la capa de barniz y comprobar el grado de limpieza alcanzado (distribución irregular, grosor del barniz) se ha recurrido al examen de la imagen con luz visible y la fluorescencia inducida por luz ultravioleta (UV).

Para documentar el análisis, se ha utilizado la fotografía visible empleando una cámara fotográfica Canon digital IXUS 8015 con objetivo 6,2-18,6 mm.

Tabla 14.- Estimación numérica del poder de limpieza de barniz para examen con luz visible y luz UV. **Eliminación baja de barniz [1-3], Eliminación media [4-7], Eliminación alta de barniz [8-10]**

Valoración numérica	Estimación del poder de limpieza de barniz
1	Eliminación baja de barniz
2	
3	
4	Eliminación media de barniz
5	
6	
7	
8	Eliminación alta de barniz
9	
10	

3.5.1.1 Examen con luz visible.

El primer paso a la hora de examinar una obra de arte es la observación a simple vista. Obviamente, será una observación minuciosa con luz de día, con la que podrá observarse su naturaleza y el estado del material.

La fotografía visible se aplica al examen científico de obras de arte para documentar las etapas de un tratamiento de restauración. En esta tesis se ha utilizado para documentar la limpieza, y poder interpretar los distintos grados de eliminación de barniz obtenidos con las diferentes formulaciones.

La iluminación tangencial o rasante, producida por una fuente luminosa que forma un ángulo de 5 a 30°, permite observar la rugosidad y las irregularidades de la superficie (Figura 105). En esta tesis se

ha utilizado para ilustrar el escalón de la capa de barniz producido tras la limpieza con algunas de las formulaciones propuestas(Gomez 1998b)(Figura 105a)(Figura 109a)(Figura 110a)

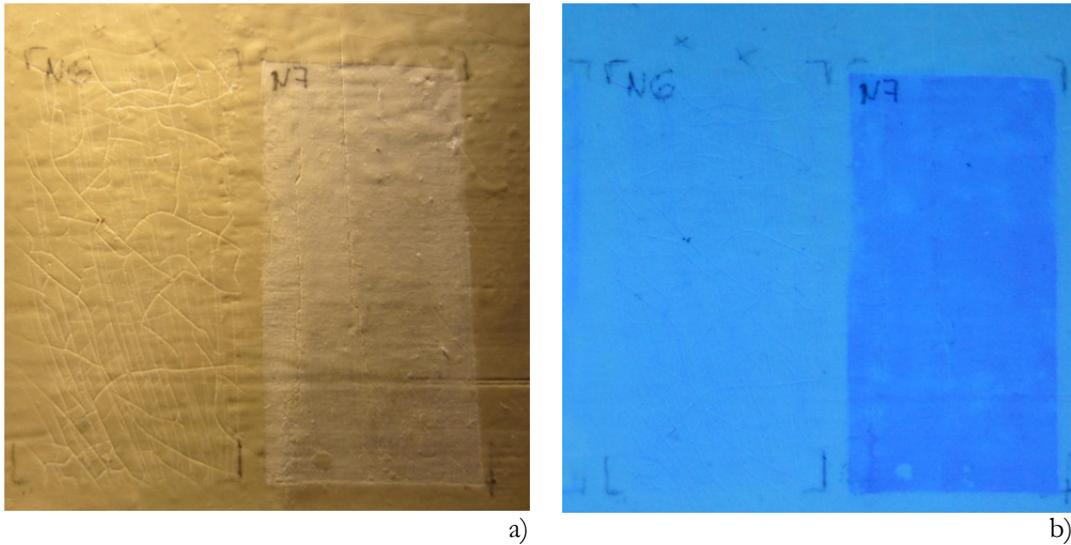


Figura 105.- Limpieza de barniz de almáciga sobre óleo blanco de cinc con las formulaciones N6 y N7 con luz rasante a la izquierda y con luz ultravioleta a la derecha

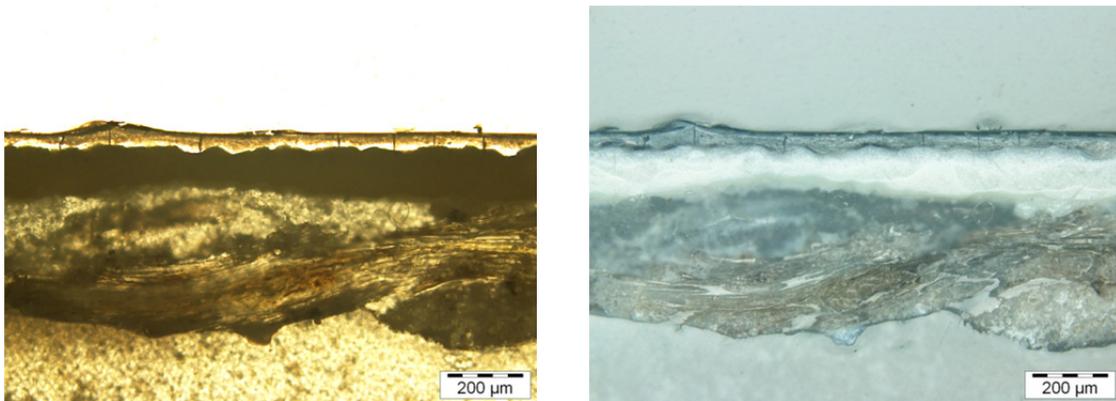


Figura 106.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz de almáciga envejecida sobre blanco de cinc con luz transmitida sin analizador a la izquierda y con luz reflejada sin analizador a la derecha

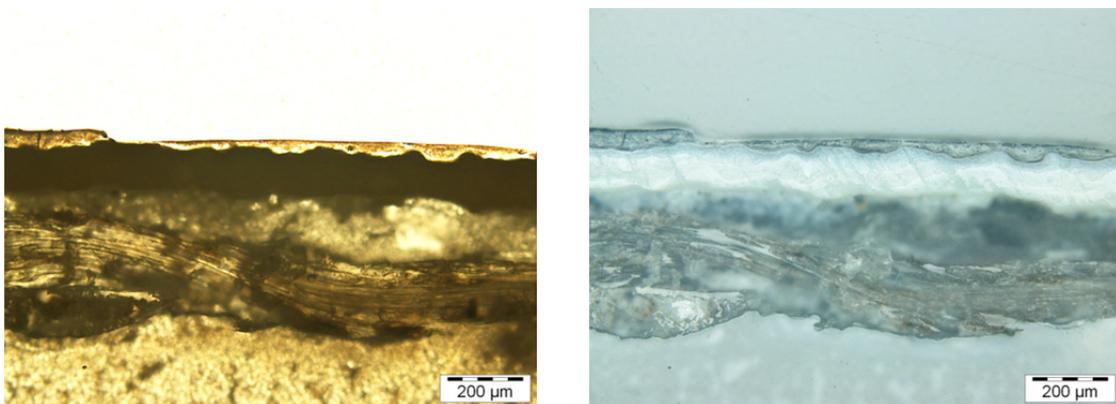


Figura 107.- Microfotografía (100x) de la estratigrafía de la muestra patrón de barniz de almáciga envejecida sobre óleo blanco de cinc tras la limpieza con la fórmula N7 con luz transmitida sin analizador a la izquierda con luz reflejada sin analizador a la derecha.

3.5.1.2 Examen con luz ultravioleta

La radiación ultravioleta ($\lambda=200-400$ nm) tiene la propiedad de excitar la fluorescencia de determinadas sustancias. Las radiaciones que producen la fluorescencia ultravioleta son perceptibles por el ojo humano, lo cual hace este fenómeno directamente observable y capaz de recogerse en una técnica fotográfica. Cuando la luz UV incide sobre una policromía, se produce la fluorescencia visible (que se manifiesta en gran parte de la región del espectro visible al ojo humano) de algunos de sus componentes, según su naturaleza química (Figura 108). Aunque la radiación UV es invisible, algunos materiales emiten parte de la energía UV que reciben en pasos sucesivos muy rápidos para pasar al estado fundamental. Esa energía, en función de un fenómeno conocido como desplazamiento de Stokes, es una radiación de mayor longitud de onda que la incidente y que se encuentra en el espectro visible, lo que hace posible observar a simple vista la fluorescencia de la superficie producida por algunos compuestos de la misma (Gómez 1998) (Matteini and Moles 1984).

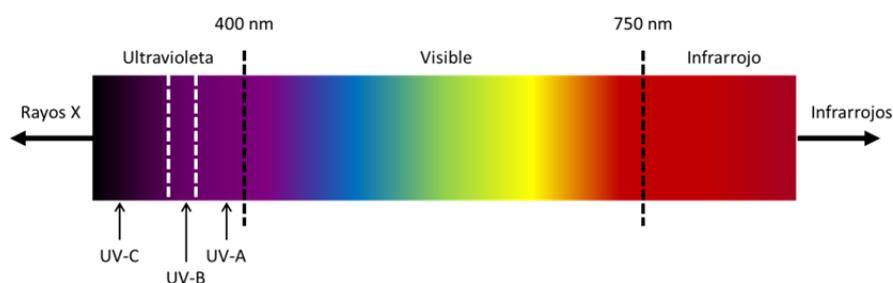


Figura 108.- Espectro ultravioleta

La fluorescencia UV ha encontrado su mayor aplicación en el análisis de pintura. Sin embargo, la mayoría de los materiales pictóricos compuestos por polímeros orgánicos presentan colores de fluorescencia muy parecidos. La fluorescencia se manifiesta en el visible en forma de luz coloreada, generalmente de intensidad débil y con origen en todos los puntos alcanzados por la radiación de excitación UV. Muchos de los materiales usados en técnicas artísticas pueden manifestar colores de fluorescencia. Los colores van del verde claro al amarillo y al naranja claro. Las resinas contenidas en los barnices también son fluorescentes, de modo que ocultan los colores de fluorescencia de los materiales subyacentes. Generalmente se emplea para diferenciar restauraciones y repintes en una obra de arte, gracias a la diferente fluorescencia de los materiales superficiales. La fluorescencia es más clara cuanto mayor es el envejecimiento químico de los materiales ya que se dan interacciones químicas (oxidación y polimerización) entre los aglutinantes y los pigmentos y se forman compuestos moleculares que son fluorescentes. Las intervenciones más recientes han tenido menos tiempo para dar lugar a estas interacciones por lo que no fluorescen permaneciendo oscuras, en contraste con la tonalidad amarilla clara del fondo de la pintura original (Matteini and Moles 1984).

Todo ello explica que la capa de barniz destaque por su aspecto lechoso cuando está envejecida o que una capa de óleo seco de una obra reciente emita más fluorescencia que el barniz no oxidado que lo cubre (Alba Carcelen 2006.). Obviamente a intensidad de la fluorescencia será mayor cuanto mayor sea el espesor del estrato de barniz envejecido.

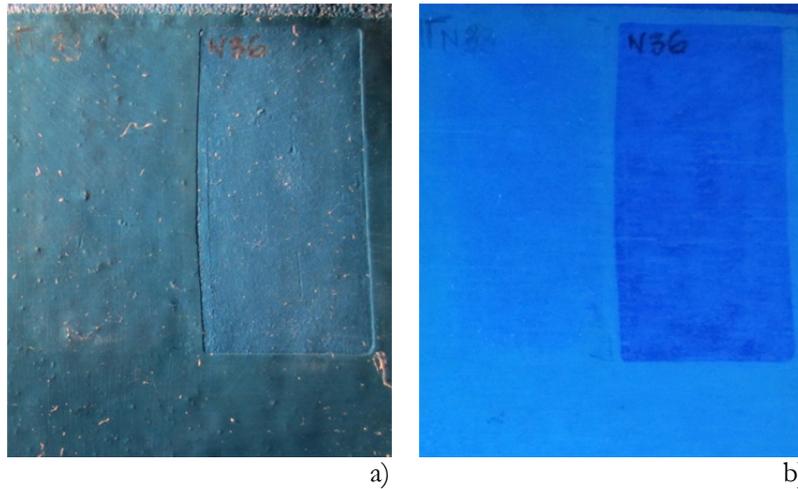


Figura 109.- Fotografías con luz visible rasante a la izquierda y luz UV a la derecha de la muestra patrón de barniz de almáciga sobre óleo azul cobalto tras la limpieza con las formulaciones N33 y N36

Los barnices terpénicos antiguos como el de almáciga tienen generalmente una fluorescencia clara bajo luz UV, mientras que los materiales más recientes o de diferente composición no suelen presentarla. La fluorescencia informa así sobre la uniformidad o no del barniz y sirve de gran ayuda durante el tratamiento de limpieza.

La fluorescencia de los pigmentos y de los aglutinantes ha de tenerse siempre en cuenta en el examen con luz UV. El aceite de lino tiene una fluorescencia amarillo lechosa y en una capa de óleo se hallan mezclados pigmentos y aceites secantes. Cuando se comparan las capas de barniz y de óleo, se puede apreciar una fluorescencia distinta entre ellas, que será mayor en la de origen más antiguo. Como consecuencia, ambos estratos pueden distinguirse mejor al ser iluminados con luz ultravioleta (Figura 105b) (Figura 109b) (Figura 110b).

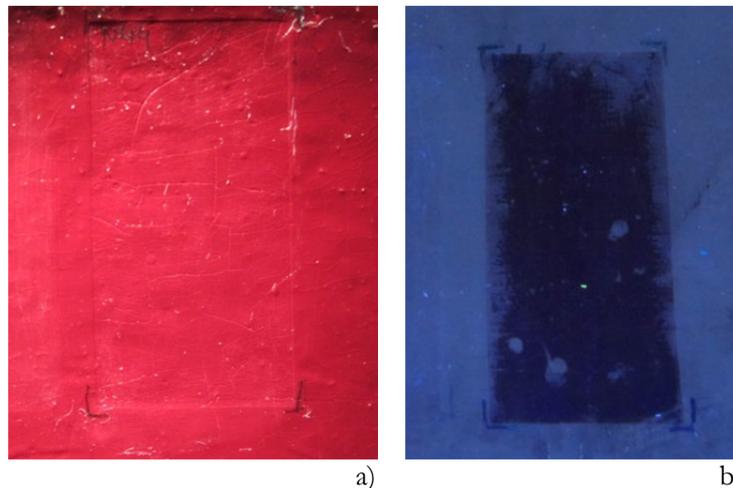


Figura 110.- Fotografías con luz visible rasante a la izquierda y luz UV a la derecha de la muestra patrón de barniz de almáciga sobre óleo rojo cadmio tras la limpieza con la formulación N44

También hay que considerar que la mayoría de los compuestos orgánicos oxidados tienen una fluorescencia muy superior a los compuestos inorgánicos, de ahí la diferencia de fluorescencia de aglutinantes y pigmentos. Algunos pigmentos, particularmente los pigmentos blancos, muestran fluorescencia visible al incidir sobre ellos radiación ultravioleta. El pigmento blanco de plomo al

óleo en pintura envejecida destaca por un color blanco azulado, al haberse formado linoleato de plomo por un proceso de saponificación. Cuando se aprecia negro, se debe a que se ha transformado en dióxido de plomo. Sin embargo, la fluorescencia del blanco de cinc es amarilla intensa. El resto de los pigmentos se presentan oscuros ante la lámpara UV (Gómez 1998).

La fluorescencia ultravioleta no exige toma de muestra, por ello y por su facilidad de uso, es tan utilizada en restauración (Khandekar 2001; Beltrán et al. 2015). El instrumental de medida que se suele utilizar para el analizar pintura de caballete emplea regiones espectrales que van de 400 a 780 nm en el caso de la luz visible y de 200 a 400 nm para la luz ultravioleta. Para este estudio se ha utilizado lámpara ultravioleta o de Wood con tubos fluorescentes, modelo VL-215M de 60W (15 W de iluminación UV en un rango de 270-380 nm llegando a superficie iluminada 8mW/cm². Para documentar fielmente las imágenes e interpretar los grados de limpieza obtenidos con las distintas formulaciones se ha utilizado la fotografía visible. La respuesta visible se ha registrado con una cámara fotográfica Canon digital IXUS 8015 con objetivo 6,2-18,6 mm.

3.5.2 Cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS)

Las técnicas cromatográficas separan productos orgánicos de los materiales artísticos por su diferencia de movilidad entre una fase móvil y una fase estacionaria. Los componentes de los materiales son arrastrados por un gas (fase móvil) a lo largo de un soporte sólido o líquido (fase estacionaria). Cada uno de ellos se desplaza a una determinada velocidad, la cual depende de las propiedades físico-químicas propias (Gómez 1998).

Hay una gran variedad de técnicas cromatográficas. La más empleada para el estudio de los terpenos naturales es la cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), debido a su combinación de sensibilidad y versatilidad de uso. Como se describe a continuación, esta técnica aúna las características del alto poder de resolución de la cromatografía de gases con la alta sensibilidad suministrada por el espectrómetro de masas, conformando un método altamente poderoso que ha sido empleado en la realización de la presente tesis doctoral para la identificación y cuantificación de moléculas orgánicas volátiles.

3.5.2.1 Fundamentos de la cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica analítica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en una columna, produciéndose la elución por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito, siendo su única función la de transportarlo a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas-sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC), que utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte. Ésta última es la que se utiliza más ampliamente y se suele llamar simplemente cromatografía de gases (GC).

Tiene dos importantes campos de aplicación. El primero sería su capacidad para resolver (separar) mezclas orgánicas complejas y el segundo como método de determinación cuantitativo y cualitativo de los componentes de la muestra. Para el análisis cualitativo se suele emplear el tiempo de retención, que es único para cada compuesto dadas unas determinadas condiciones (mismo gas portador, rampa de temperatura y flujo), mientras que integrando las áreas de cada compuesto, y empleando si es necesario los calibrados adecuados, se obtiene la concentración semi-cuantitativa o proporción de cada analito en la muestra.

3.5.2.1.1 Técnicas de derivatización

El estudio de resinas terpénicas por cromatografía de gases implica su volatilidad y estabilidad térmica en condiciones analíticas, lo que excluye a sustancias de peso molecular muy elevado, tales como la fracción polimérica de la resina de almáciga. Para incrementar la volatilidad y estabilidad en fase gaseosa de los analitos se han desarrollado un buen número de técnicas de derivatización, destacando en el campo del análisis de barnices artísticos, la derivatización con gas diazometano (CH_2N_2) sobre grupos carboxilo, la metilación térmicamente asistida con hidróxido de trimetilamonio (TMAH) en grupos carboxilo, hidroxilo y carbonilo o la trimetilsililación, efectiva sobre los grupos carboxilo e hidroxilo empujando como reactivos el bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA) o el hexametildisilazano (HMDS). En los estudios realizados en la presente tesis doctoral se ha empleado el reactivo de derivatización por metilación (m-trifluoromethylphenyl) trimethylammonium hydroxide (Meth Prep II, Alltech), que ha demostrado en trabajo anteriores su eficacia en el análisis de este tipo de compuestos (Romero-Noguera et al. 2010) (Van der Doelen 1999).

Instrumentación

Un cromatógrafo de gases (Figura 111) consta de diversos componentes como el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna (generalmente dentro de un horno), y el detector (Skoog and Leary 1994).

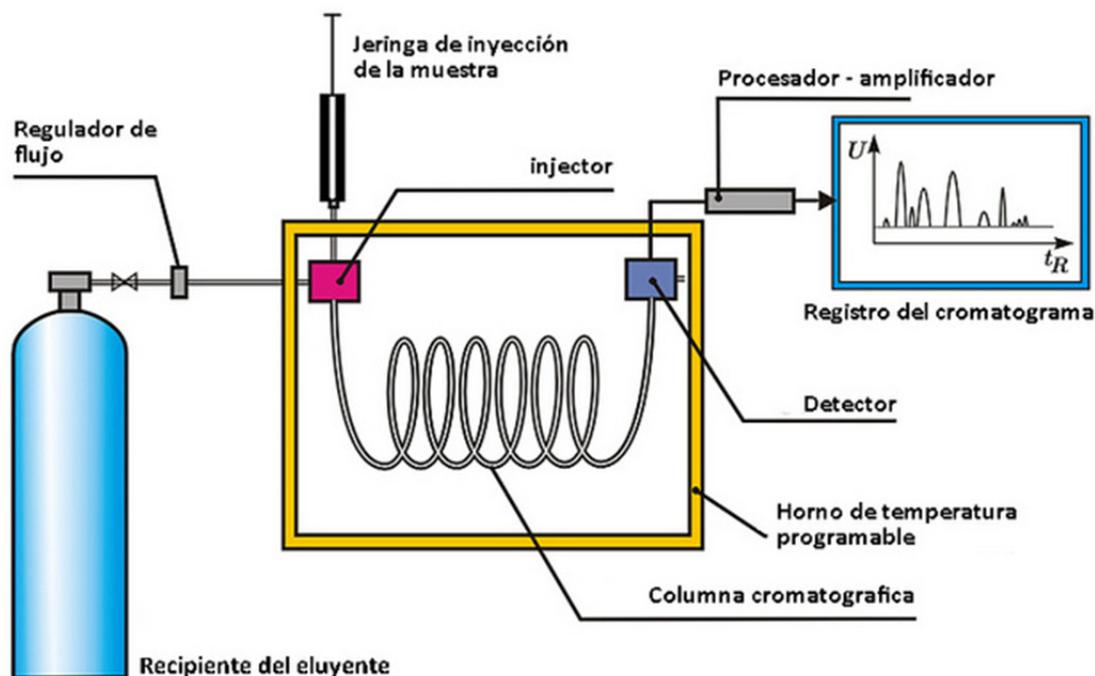


Figura 111.- Esquema de un cromatógrafo de gases

3.5.2.1.2 Gas portador

El gas portador debe ser un gas inerte, para prevenir su reacción con el analito o la columna. Generalmente se emplean gases como el helio, argón, nitrógeno, hidrógeno o dióxido de carbono, y la elección de este gas, en ocasiones, depende del tipo de detector empleado. Las presiones de entrada varían entre 10 y 25 psi, lo que da lugar a caudales de 25 a 150 mL/min en columnas de relleno y de 1 a 25 mL/min en columnas capilares

3.5.2.1.3 Sistema de inyección de muestra

La inyección de muestra es un apartado crítico, ya que se debe inyectar una cantidad adecuada y de forma rápida para evitar el ensanchamiento de las bandas de salida, efecto que se da con cantidades elevadas de analito. El método más utilizado emplea una microjeringa de varios microlitros para introducir el analito en una cámara de vaporización instantánea, que está a una T^a de 50°C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil.

3.5.2.1.4 Columnas

En GC se emplean dos tipos de columnas: las empaquetadas o de relleno y las tabulares, abiertas o capilares. Las del segundo tipo son las más comunes en la actualidad debido a su mayor rapidez y eficiencia. La longitud de estas columnas es de 2 a 50 metros, y están construidas en acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. Debido a su longitud y a la necesidad de ser introducidas en un horno, las columnas suelen enrollarse en una forma helicoidal con diámetros de 10 a 30 cm, dependiendo del tamaño del horno.

3.5.2.1.5 Fase estacionaria

Las propiedades necesarias para una fase estacionaria líquida inmovilizada son:

- Características de reparto (factor de capacidad k' y factor de selectividad α) adecuadas al analito.
- Baja volatilidad, debiendo ser el punto de ebullición de la fase estacionaria al menos 100°C mayor que la máxima temperatura alcanzada en el horno.
- Baja reactividad.
- Estabilidad térmica, para evitar su descomposición durante la elución.

Existen, como mucho, una docena de disolventes con estas características y, para elegir uno, debe además tenerse en cuenta la polaridad del analito, ya que cuanto mayor sea, más polaridad deberá tener la fase estacionaria. Las fases estacionarias más empleadas son las de polietilenglicol o las diversas variedades de siloxanos. Generalmente, en columnas comerciales, la fase estacionaria se presenta enlazada y entrecruzada como una monocapa adherida químicamente a la superficie de la columna, para impedir su pérdida durante las operaciones de elución o lavado.

3.5.2.1.6 Sistemas de control de temperatura

La temperatura es una variable importante, ya que de ella va a depender el grado de separación de los diferentes analitos. Para ello, debe ajustarse con una precisión de décimas de grado. Dicha temperatura depende del punto de ebullición de las sustancias a estudiar y, por lo general, se ajusta a un valor igual o ligeramente superior a él, oscilando el tiempo de elución entre 2 y 30-40 minutos. Si tenemos varios componentes con diferentes puntos de ebullición, como en el caso que nos ocupa, se ajusta la llamada rampa de temperatura, con lo cual ésta va aumentando, ya sea de forma continua o por etapas, dependiendo de su correcto ajuste la correcta separación de los diferentes analitos. En general se puede afirmar que los componentes de mayor peso molecular y polaridad presentan tiempos de retención mayores en la columna utilizada. Es recomendable utilizar temperaturas bajas para la elución, ya que, aunque a mayores temperaturas el proceso es más rápido, se corre el riesgo de descomponer el analito. En el caso de los terpenos, el principal problema radica en la presencia de grupos hidroxilo, que pueden sufrir procesos de deshidratación por un exceso de temperatura.

3.5.2.1.7 Detector

El detector es la parte del cromatógrafo que se encarga de determinar cuándo ha salido el analito por el final de la columna. Las características de un detector ideal son la sensibilidad, respuesta lineal al analito, tiempo de respuesta corto, intervalo de temperatura de trabajo amplio, estabilidad y reproducibilidad y respuesta semejante para todos los analitos, o respuesta selectiva y altamente predecible para un reducido número de analitos

Los más usados son el detector de ionización de llama, de conductividad térmica, termoiónico, de captura de electrones o de emisión atómica y, sobre todo, el acoplamiento a un espectrómetro de masas, procedimiento empleado en la realización de la presente tesis doctoral.

3.5.2.2 Espectrometría de masas

El espectrómetro de masas es un instrumento que permite analizar con una gran precisión la composición de diferentes sustancias químicas e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación masa-carga (m/z). Permite estudiar compuestos de naturaleza diversa: orgánica, inorgánica o biológica y obtener información cualitativa (masa molecular del compuesto analizado, así como obtener información estructural del mismo) y cuantitativa (Skoog and Leary 1994).

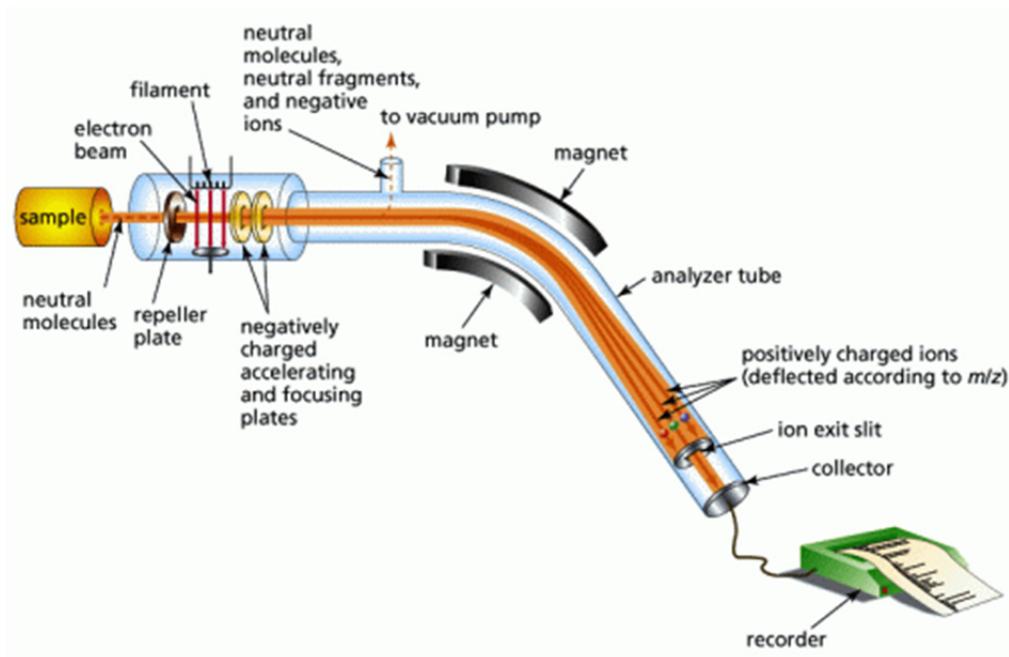


Figura 112.- Componentes de un espectrómetro de masas

Un espectrómetro de masas consta (Skoog and Leary 1994) de las siguientes partes (Figura 6):

- Sistema de entrada de muestras.
- Fuente de iones.
- Acelerador.
- Analizador.
- Detector.

En la entrada de muestras, un micromol o menos de ésta pasa al estado gaseoso por calentamiento a unos 400°C y se introduce lentamente en la cámara de ionización con la mínima pérdida de vacío.

La fuente de iones es el elemento del espectrómetro que ioniza el material al ser analizado. Las más utilizadas son las de fuentes de impacto electrónico (EI), en las que se realiza el bombardeo de la muestra con una corriente de electrones a alta velocidad. La sustancia pierde algunos electrones y se rompe dando diferentes iones, radicales y moléculas neutras. Siempre que una misma molécula se ionice en las mismas condiciones nos dará el mismo tipo y número de fragmentos, que constituyen un patrón característico de su composición.

Los iones, acelerados mediante una diferencia de potencial muy elevada, son conducidos a un **tubo analizador** curvado (analizador de cuadrupolo) sobre el que existe un fuerte campo magnético o eléctrico para dispersar las partículas cargadas según su relación masa-carga. La separación de los diferentes iones de masa m y carga z se basa en la relación $m/z = H^2 r^2 / 2V$ en la que H es la intensidad del campo magnético; r el radio de deflexión del tubo analizador y V es el potencial de aceleración utilizado (Skoog and Leary 1994).

Los iones procedentes del sistema analizador van llegando según su relación m/z al **detector**, el cual, generalmente, está constituido por un cátodo emisor que al recibir el impacto producido por las partículas cargadas emite electrones (electromultiplicador de dínodos). Estos electrones son acelerados hacia un dínodo, el cual emite varios electrones más al recibir el impacto de cada electrón. Este proceso se repite varias veces hasta obtenerse una cascada de electrones que llega al colector lográndose una corriente fuertemente amplificada, que pasa a un sistema registrador. El registro obtenido se denomina espectro de masas y representa las abundancias iónicas obtenidas en función de la relación masa/carga de los iones detectados.

El pico del espectrograma que aparece con valor más elevado de m/z corresponde a la molécula ionizada sin fragmentar y recibe el nombre de masa patrón. Esta masa patrón nos permite determinar con precisión la masa molecular, siempre que se opere con una tensión de ionización no excesivamente elevada, la cual produciría la fragmentación total de la molécula. El pico mayor del espectro de masas se llama pico base. Normalmente, la altura de este pico se toma como valor cien y las intensidades de los demás picos se expresan en porcentajes de la intensidad del pico base (Skoog and Leary 1994).

3.5.2.3 Evaluación de la eficacia de las composiciones limpiadoras con CG/EM

Con el fin de evaluar de forma cuantitativa la eficacia de las composiciones limpiadoras, se ha determinado analíticamente la cantidad de barniz que queda en el lienzo después de los tratamientos de limpieza. Dentro de las técnicas cromatográficas, la cromatografía gas-líquido (CG) se ha considerado la más conveniente para este estudio, al tratarse de una técnica que permite realizar separaciones de muestras orgánicas complejas como las de resinas naturales con aceite de linaza, de forma rápida y sencilla, a la vez que proporciona información de carácter cualitativo y cuantitativo.

Se han identificado y evaluado cuantitativamente los componentes más característicos –o marcadores– del barniz de almáciga y del aceite de linaza (Figura 114) para comprobar el grado de eliminación del barniz, el respeto a la capa pictórica materializada en el aceite secante y los posibles restos de los componentes del limpiador, por si quedaran residuos no eliminados durante el proceso de aclarado.

3.5.2.3.1 Consideraciones para interpretar las cromatografías

Cuando se analizan aceites secantes, se identifican sus ácidos grasos. Los ácidos grasos saturados (palmítico y esteárico) no se alteran durante el proceso de secado, pero, sin embargo, los ácidos grasos insaturados (por ejemplo, los ácidos oleico, linoleico y linolénico) sufren grandes transformaciones por oxidación y polimerización que cambian sus estructuras químicas, formándose una nueva sustancia de alto peso molecular: la linoxina, que no es analizable por cromatografía gaseosa al no ser lo suficientemente volátil. Por tanto, los marcadores de un aceite secante envejecido son los ácidos grasos saturados palmítico (16C) y esteárico (18C) y un ácido dicarboxílico de 8C, el ácido azelaico. Mediante las áreas de pico de estos ácidos se pueden calcular las relaciones azelaico/palmítico (A/P) y palmítico/esteárico (P/S), que son orientativas del tipo de aceite secante empleado: linaza, nuez, adormidera u otros. Por ejemplo, para el aceite de linaza estas relaciones son de entre 0.7 a 1.3 para A/P y de entre 1 y 1.4 para P/S. (Mills and White 1987)

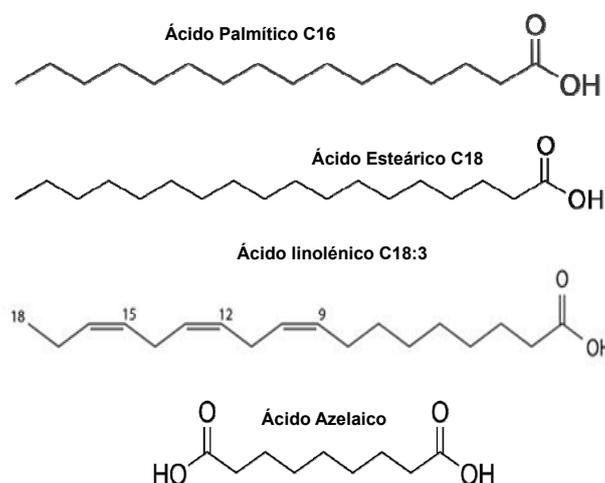


Figura 113.- Estructura de los ácidos palmítico, esteárico y linolénico y del producto de degradación, el ácido azelaico

Tabla 15.- ácidos grasos y compuestos terpenicos identificados en las muestras por CG-EM. (t_R =retention time; Mw=Molecular weight; ID=Identification: L, Wiley Mass Spectra Library; R, References; I, interpretation of MS fragmentation patterns; O=oil, V=varnish)

Nº	Compounds	t_R	Mw	ID*	Procedencia
1	Azelaic acid, methyl ester	7.04	202	L	O
2	Palmitic acid, methyl ester	11.16	270	R	O
3	Oleic acid, methyl ester	12.86	296	L	O
4	Stearic acid, methyl ester	23.43	298	R	O
5	Ursonic acid, methyl ester	23.90	468	L	V
6	Ursolic acid, methyl ester	24.03	470	R	V
7	Moronic acid, methyl ester	26.23	468	L	V
8	Oleanonic acid, methyl ester	26.61	468	I	V

Para reconocer el tipo de barniz se necesita también caracterizar los terpenos concretos que lo componen. Las resinas triterpénicas se alteran con el paso del tiempo oscureciéndose y cambiando

sustancialmente su composición y sus propiedades. Ello obliga a que en el análisis cromatográfico se estudien marcadores característicos de la resina considerada. En el caso de la resina de almáciga, los compuestos más estudiados como marcadores característicos de este barniz son el ácido morónico y el ácido oleanónico (Figura 114) aunque pueden aparecer otros, como los ácidos ursónico y ursólico.

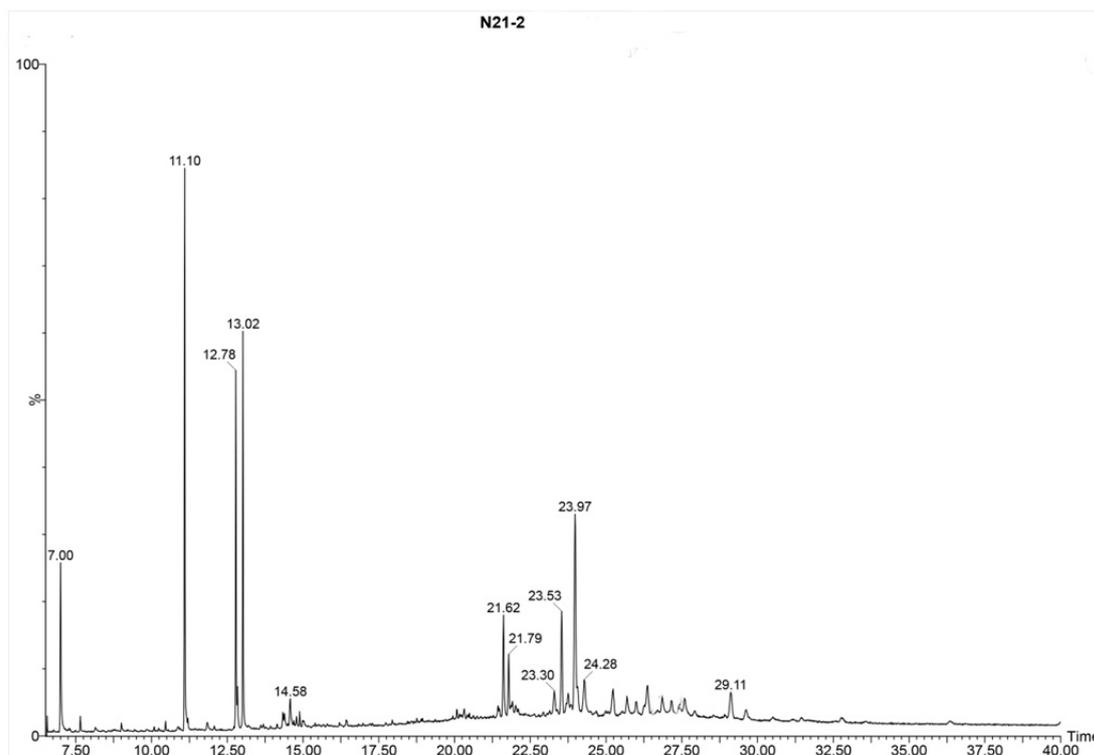


Figura 114.- Cromatograma de una muestra patrón compuesta por óleo amarillo cadmio y barniz de almáciga envejecido tras la limpieza con la formulación N21. Se observan los picos correspondientes a los ácidos grasos como marcadores principales del óleo a la izquierda (ácido azelaico *t_R*: 7, palmítico *t_R*:11,1, oleico *t_R*:12,78 y esteárico *t_R*:13,02) y a los ácidos resínicos triterpénicos como marcadores principales de la resina a la derecha (ácido ursónico *t_R*:23,53 , ursólico *t_R*:23,97, morónico *t_R*:25,99 y oleanónico *t_R*:26,37).

3.5.2.4 Cuantificación de la limpieza: Parámetro O/V

Una labor de limpieza o decapado consiste en retirar la capa de barniz superficial envejecida hasta un grado a determinar por el profesional, respetando siempre la capa pictórica original. La evaluación cromatográfica de la eficacia de los tratamientos propuestos se ha hecho de la forma siguiente:

Los cambios en la composición debidos a las variaciones en el contenido relativo de los componentes del barniz y del óleo, se han determinado mediante el cálculo de las áreas de pico normalizadas (Ni) de los componentes del aceite de linaza (ácidos azelaico, palmítico, oleico y esteárico) y del barniz (ácidos morónico, oleanónico, ursónico y ursólico), definido como el porcentaje de área de pico de cada compuesto individual, que se define como el porcentaje del área de pico de cada compuesto individual elativo al conjunto de áreas de pico de los compuestos

encontrados en el análisis (Tabla 15.- ácidos grasos y compuestos terpénicos identificados en las muestras por CG-EM. (*t*R:=retention time; Mw=Molecular weight; ID=Identification: L, Wiley Mass Spectra Library; R, References; I, interpretation of MS fragmentation patterns; O=oil, V=varnish)), donde A_i es el área pico de cada uno de los n compuestos encontrados en el cromatograma

$$Ni = \frac{Ai}{\sum_{n=1}^i Ai} \times 100$$

Los cambios en la composición se han determinado mediante el índice O/V, en el que $O = \sum Ai$ de los componentes del linseed oil (ácidos azelaico palmítico y esteárico) y $V = \sum Ai$ de los componentes del mastic varnish (ácidos ursónico, ursólico, morónico y oleanónico). Si la limpieza o decapado es eficaz, los componentes del barniz son eliminados, y por tanto aparecerán en cromatografía en menor proporción, con lo que el valor del índice O/V aumentará. Si la limpieza no se ha producido o lo ha hecho de forma más superficial, los componentes del barniz no son retirados en igual medida y por tanto los valores del índice O/V serán menores. El índice O/V es por tanto proporcional al grado de eliminación de barniz y permite evaluar cuantitativamente la eficacia de las emulsiones propuestas.

3.5.2.5 Extracción y metilación

Se cortaron las muestras patrón mencionadas arriba en cuatro fragmentos de 25 mm² y se introdujeron en tubos de ensayo a los que se añadieron 500 µl de cloroformo. Tras permanecer en cloroformo durante 5 minutos y extraer así los componentes orgánicos, los sobrenadantes, una vez filtrados, se sometieron a vacío para evaporar el disolvente, en viales de 2 ml. El residuo seco obtenido fue procesado añadiendo a cada vial 30 µl de benceno y 30 µl de reactivo METH-PREP IITM de ALTECH.

3.5.2.6 Procedimiento Cromatográfico

A continuación, 2 µl de cada solución se inyectaron en un cromatógrafo de gases AGILENT 7890A (AGILENT TECHNOLOGIES, USA) con muestreador automático Combi-xt PAL, acoplado a un espectrómetro de masas WATERS, Quattro micro GC (WATERS,USA). Una vez inyectada la muestra en la columna cromatográfica se produce la elución empleando helio, con un flujo de 1 ml/s.

La columna cromatográfica usada ha sido una columna capilar recubierta (WCOT: Wall Coating Open Tubular) ZB-5MS, con una longitud de 30 metros, un diámetro interno de 0,25 mm y un espesor de película de 0.25 µm. La temperatura del inyector ha sido de 250 ° C, la temperatura de línea de transferencia 250° C. El programa de temperatura: 140°C (2 min) y rampa de 4° C/min hasta 300° C (5 min). El espectro de masas fue realizado en modo de detección iónica (rango de masas 50-550 m/z) y los iones fueron generados por ionización de impacto electrónico (70 eV). La temperatura de la fuente fue de 210°C. Se usó un sistema de datos MassLynx v.4.0 para la adquisición y procesado de datos y se usaron las áreas de pico (TIC) para obtener los valores de los porcentajes de las áreas de pico.

3.5.3 Estudio colorimétrico

La colorimetría triestímulo es un método que reduce a términos numéricos los espectros de reflectancia de una superficie coloreada. El color se caracteriza, por medio de transformaciones matemáticas, en forma de coordenadas tridimensionales en el sólido cromático CIE, que contiene teóricamente todos los colores existentes en la naturaleza. De este modo, se establece la longitud de onda dominante, la luminosidad y la saturación (Gómez 1998).

3.5.3.1 Fundamentos de Colorimetría

Son tres los factores implicados en la generación de una sensación de color: una fuente luminosa (la que produce la radiación incidente), una muestra (que modula la radiación incidente dependiendo de su reflectancia y transmitancia) y un observador (o detector), que detecta la luz reflejada o transmitida por la muestra y transforma esta señal en una respuesta que el cerebro humano reconoce como color. Por ello, estos factores deben ser cuantificados para llegar a un sistema fiable de medida del color. Las fuentes de luz se cuantifican según su radiancia espectral y se estandarizan así diferentes iluminantes. Los objetos se caracterizan según la distribución geométrica y espectral de la energía que reflejan o transmiten, y el sistema visual humano por las funciones de mezcla, que representan la primera etapa (absorción en los conos) del sistema y dan lugar a lo que se conoce como Observador Standard.

3.5.3.1.1 Observadores standard de la CIE

Como se comentó anteriormente, el color de un objeto depende de su reflectancia espectral, de la radiancia espectral de la fuente y del observador. Cuando se realiza una medida de color, para obtener resultados reproducibles y que, además, puedan compararse con los de otros estudios, es muy importante la estandarización de las condiciones de observación y medida.

La finalidad de la mayoría de las medidas instrumentales es estimar lo que ve un observador: la apariencia del color de un estímulo (Berns 2000). Sin embargo, existen múltiples factores que deben ser tenidos en cuenta, ya que afectan a esta apariencia del color de un objeto, como las características espectrales de la fuente de luz, el nivel de iluminación, la luminosidad del fondo o factores psicológicos.

3.5.3.1.2 Espacios de color CIE

El color de un estímulo se puede especificar por un triplete de valores triestímulo (X,Y,Z). Para proporcionar una representación bidimensional adecuada del color se han desarrollado los diagramas de cromaticidad. En la transformación de valores triestímulo a coordenadas de cromaticidad se realiza una normalización en la que se pierde la información de la luminancia del estímulo:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Las coordenadas de cromaticidad intentan representar un fenómeno tridimensional con sólo dos variables, pero para especificar plenamente un estímulo de color es necesario aportar además un valor triestímulo, que suele ser el valor Y al corresponder a la luminancia. Por ello, a este espacio de color se le suele llamar CIE Yxy (Figura 115)

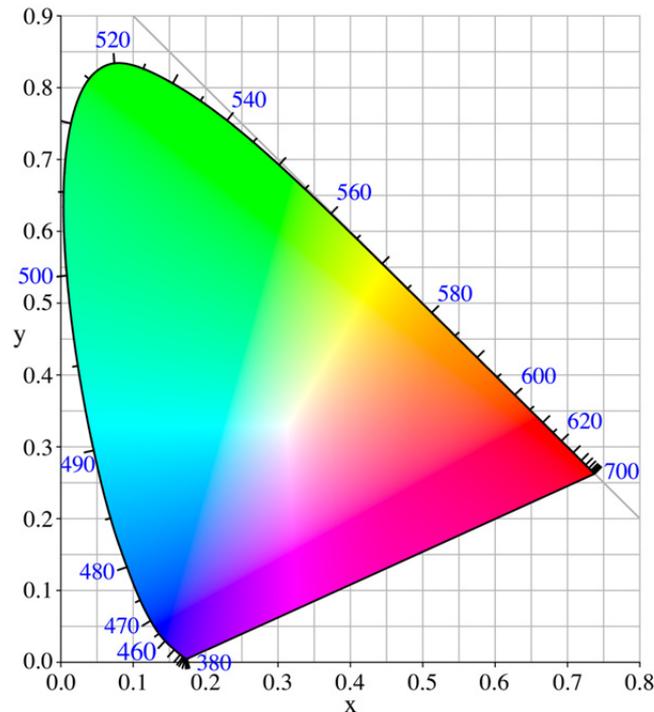


Figura 115.- Diagrama de cromaticidad CIE Yxy

Hoy en día este espacio ha quedado obsoleto y los de uso habitual son los que la CIE propuso posteriormente: CIELAB y CIELUV. Una de las principales características de estos espacios es que son tridimensionales, con dimensiones aproximadamente correlacionadas con la luminosidad percibida, el croma o saturación y el tono del estímulo de color. Esto se consiguió incorporando términos que tienen en cuenta la adaptación cromática y las respuestas visuales no lineales. La CIE recomendó en 1976 el uso de cualquiera de los dos espacios, ya que no existían evidencias de la bondad de uno sobre otro.

El espacio CIELAB ha sido el más usado en aplicaciones colorimétricas.

3.5.3.1.2.1 Espacio de color CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) –CIELAB

Las coordenadas correspondientes al espacio de color CIE 1976 ($L^*a^*b^*$), abreviadamente CIELAB, se calculan a partir de las siguientes ecuaciones

$$L^* = 116 \cdot f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16$$

$$a^* = 500 \cdot \left[f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right]$$

$$b^* = 200 \cdot \left[f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right]$$

donde

$$f\left(\frac{X}{X_n}\right) = \left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3} \text{ if } \left(\frac{X}{X_n}\right) > \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

$$f\left(\frac{X}{X_n}\right) = \left(\frac{841}{108}\right) \cdot \left(\frac{X}{X_n}\right) + 16/116 \text{ if } \left(\frac{X}{X_n}\right) \leq \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

y

$$f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) = \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} \text{ if } \left(\frac{Y}{Y_n}\right) > \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

$$f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) = \left(\frac{841}{108}\right) \cdot \left(\frac{Y}{Y_n}\right) + 16/116 \text{ if } \left(\frac{Y}{Y_n}\right) \leq \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

y

$$f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) = \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3} \text{ if } \left(\frac{Z}{Z_n}\right) > \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

$$f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) = \left(\frac{841}{108}\right) \cdot \left(\frac{Z}{Z_n}\right) + 16/116 \text{ if } \left(\frac{Z}{Z_n}\right) \leq \left(\frac{24}{116}\right)^3$$

En estas ecuaciones, X, Y y Z son los valores triestímulo de la muestra y X_n , Y_n y Z_n son los del blanco de referencia. Estas señales se combinan en tres dimensiones correspondientes a las repuestas claro-oscuro, rojo-verde y amarillo-azul de la teoría oponente de la visión del color.

La coordenada CIE L^* está correlacionada con la luminosidad percibida y va desde 0 para el negro a 100 para un blanco difusor. Las coordenadas a^* y b^* están correlacionadas aproximadamente con la percepción cromática rojo-verde y amarillo-azul, respectivamente. Ambas pueden presentar valores positivos o negativos y un valor de 0 para estímulos acromáticos (blanco, gris, negro). Sus valores máximos están limitados por las propiedades físicas del material más que por las ecuaciones en sí. Estas tres coordenadas L^* , a^* y b^* se combinan como coordenadas cartesianas dando lugar al espacio CIELAB (Figura 116).

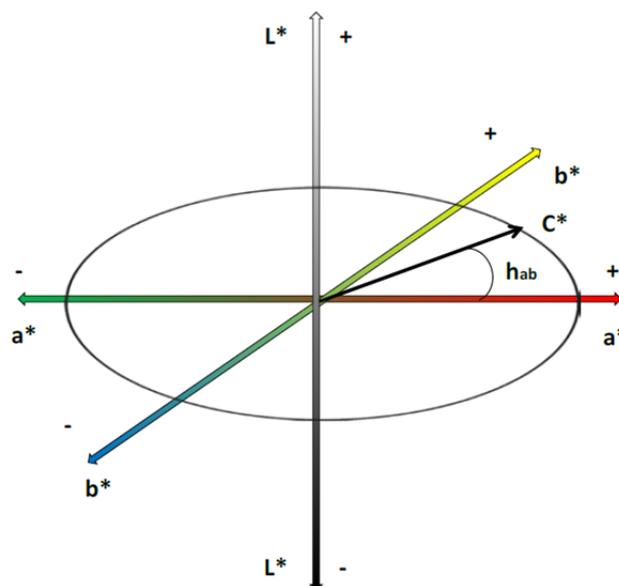


Figura 116.- Representación esquemática del espacio de color CIELAB.

Para algunas aplicaciones resulta más interesante correlacionar las coordenadas con los atributos perceptivos de luminosidad, croma y tono. Entonces, el espacio CIELAB se representa usando

coordenadas cilíndricas (Luminosidad – L^* , Croma - C_{ab}^* , Ángulo de tono - h_{ab}^*) en vez de coordenadas cartesianas (L^* , a^* , b^*) (Figura 116). La coordenada L^* se calcula como se describió anteriormente, mientras que el cromatismo y el ángulo de tono se calculan como:

$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$$

$$h_{ab} = \arctan(b^*/a^*)$$

3.5.3.1.3 Ecuaciones de diferencia de color

En el espacio de color CIELAB la diferencia de color entre dos estímulos es la distancia euclídea entre los puntos que los representan en ese espacio. Se calcula como:

$$\sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Esta fórmula CIELAB de diferencia de color está ampliamente implantada y se ha usado y usa en múltiples campos y aplicaciones. A pesar de ello, no consigue uno de los objetivos para los que fue diseñado el espacio CIELAB, que era obtener valores de diferencia de color iguales para estímulos que visualmente presentasen la misma diferencia, lo que fue reseñado por algunos investigadores (Kuehni 1976) (Mclaren 1980).

En 2001, Luo y colaboradores propusieron una nueva métrica de diferencia de color (Luo et al., 2001), llamada CIEDE2000, que en 2004 se convirtió en una recomendación de la CIE para el cálculo de la diferencia de color (CIE, 2004). Así, la fórmula de diferencia de color CIEDE2000 mejora la no uniformidad del espacio CIELAB para pequeñas diferencias de color en condiciones experimentales de referencia introduciendo correcciones para los efectos de la luminosidad, el cromatismo y el tono y la interacción tono-cromatismo sobre la diferencia de color percibida. Además, el escalado en el eje a^* se modifica para corregir la no uniformidad observada en los grises. La ecuación CIEDE2000 se expresa entonces como:

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

donde:

$$L' = L^*$$

$$a' = a^*(1 + G)$$

$$b' = b^*$$

$$G = 0.5 \left(1 - \sqrt{\frac{\bar{C}_{ab}^{*7}}{\bar{C}_{ab}^{*7} + 25^7}} \right)$$

$$S_L = 1 + \frac{0.015(\bar{L}' - 50)^2}{\sqrt{20 + (\bar{L}' - 50)^2}}$$

$$S_C = 1 + 0.045\bar{C}'$$

$$S_H = 1 + 0.015\bar{C}'T$$

$$T = 1 - 0.17\cos(\bar{h}' - 30) + 0.24\cos(2\bar{h}') + 0.32\cos(3\bar{h}' + 6) - 0.20\cos(4\bar{h}' - 63)$$

$$R_T = -\sin(2\Delta\theta)R_C$$

$$\Delta\theta = 30\exp\left\{-\left[\frac{(\bar{h}' - 275)}{25}\right]^2\right\}$$

$$R_C = 2\sqrt{\frac{\bar{C}'^7}{\bar{C}'^7 + 25^7}}$$

Los factores paramétricos KL, KC, KH son términos de corrección para tener en cuenta cuando las condiciones experimentales cambian. Bajo las condiciones experimentales establecidas por la CIE (CIE 2004) el valor de estos factores es 1.

3.5.3.2 Medidas y cálculos colorimétricos

Para la medidas del color de las muestras se ha utilizado un espectrorradiómetro SpectraScan PR-704 (PhotoResearch, USA), dispositivo empleado previamente con este tipo de muestras (Contreras Quero 2001) (Peraza Zurita 2004). La Figura 117 muestra una imagen y un esquema de este espectrorradiómetro.

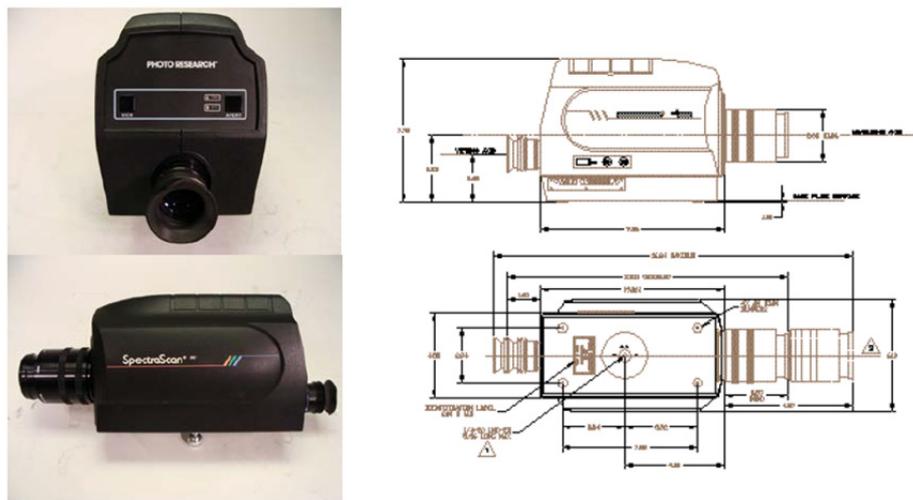


Figura 117.-Espectrorradiómetro SpectraScan PR-704 empleado para las medidas colorimétricas.

Las muestras se colocaron a unos 40 cm del espectrorradiómetro sobre una base a 45° en el centro de una cabina de iluminación/observación VeriVide CAC60 (VeriVide Ltd., UnitedKingdom). Todas ellas fueron iluminadas con una fuente simuladora CIE D65 (luz-día). La geometría de iluminación/medida fue difusa/0° (Figura 118) y para calcular las coordenadas colorimétricas de las muestras se empleó el Observador Standard CIE 1931 correspondiente a 2°.

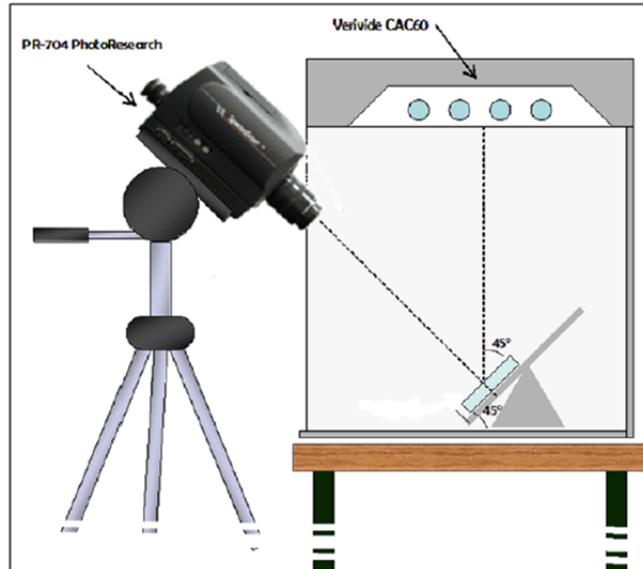


Figura 118.- Esquema de la colocación y la medida de las muestras en la cabina de iluminación/observación.



Figura 119.- Medida del blanco de referencia

El espectrorradiómetro proporcionaba los valores triestímulo de cada muestra, y a partir de ellos y de la medida de un blanco de referencia se obtuvieron las coordenadas L^* , a^* y b^* según las ecuaciones explicadas anteriormente.

Para calcular las variaciones de color producidas en las muestras con cada proceso se han utilizado tanto la fórmula de diferencia de color CIELAB:

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

como la CIEDE2000:

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

3.5.3.3 Brillo

El brillo se puede definir como una distribución de luz geoméricamente irregular tras la reflexión de esta luz en la superficie de un objeto, existiendo un flujo aumentado en la dirección especular. Las medidas de brillo cuantifican la cantidad de luz reflejada en la dirección especular, siendo el ángulo reflejado igual pero de signo contrario al de incidencia.

Un glosímetro es un reflectómetro compuesto de una fuente de luz incandescente con un colimador y un fotodetector. El haz de luz se dirige a la superficie de una muestra con un ángulo de incidencia determinado y el detector, situado en la dirección del reflejo especular, mide la intensidad del haz reflejado. Este método usa la proporción de luz reflejada directamente como una medida del brillo y, así, valores altos indicarán un alto brillo.

Como medida standard se usan las medidas de luz reflejada por una placa negra de vidrio pulido con un índice de refracción determinado y se le asigna un valor de 100 unidades de brillo. Además de referidas a este negro standard, es habitual dar la medida de brillo de cualquier material como un porcentaje:

$$G = \frac{G_r}{100} \cdot G_{std}$$

Donde G_{std} es el brillo del standard, y G_r y G son los valores del reflectómetro respecto al negro standard y respecto a la cantidad de luz irradiada, respectivamente.

La geometría de iluminación/medida que debe usar el reflectómetro depende del brillo de la superficie de la muestra que se analice. La fracción de luz reflejada por la superficie (R), dependiente del ángulo de incidencia (ϵ), se calcula con la fórmula de Fresnel (Goldschmidt 2013):

$$(n, \epsilon) = \left[\frac{n^2 \cdot \cos \epsilon - (n^2 - \sin^2 \epsilon)^{\frac{1}{2}}}{n^2 \cdot \cos \epsilon + (n^2 - \sin^2 \epsilon)^{\frac{1}{2}}} \right]^{\frac{1}{2}} + \left[\frac{(n^2 - \sin^2 \epsilon)^{\frac{1}{2}} - \cos \epsilon}{(n^2 - \sin^2 \epsilon)^{\frac{1}{2}} + \cos \epsilon} \right]^{\frac{1}{2}}$$

donde n es el índice de refracción de la superficie de la muestra, asumiendo inmersa en aire.

Para valores de n correspondientes a materiales como plásticos, cerámicas, capas de pinturas o barnices, R aumenta con ϵ , y muestra valores relativamente bajos para un amplio intervalo de valores del ángulo de incidencia. Debido a que la proporción de luz reflejada es más alta con valores altos de ϵ , las superficies mates tienen que evaluarse con una geometría en la que ángulo de incidencia sea grande, las superficies semibrillantes con un ángulo medio y las de alto brillo con ángulos ϵ pequeños (ASTM D523, 1995; BS 3900, 1995; ISO 2813, 1994). Obviamente, los valores obtenidos con diferentes ángulos son diferentes, ya que la fracción de luz reflejada por la superficie cambia con el ángulo de incidencia.

3.5.3.3.1 Medidas de brillo

Las medidas del brillo de las muestras se realizaron con un reflectómetro Minolta Multi-Gloss 268, esquematizado en la Figura 121. Este dispositivo es una unidad portátil conforme con los standard ASTM D 523, DIN 67 530, ISO 2813 y BS 3900 Part D5, y ésta puede medir según las geometrías de 23°, 60° y 85°.

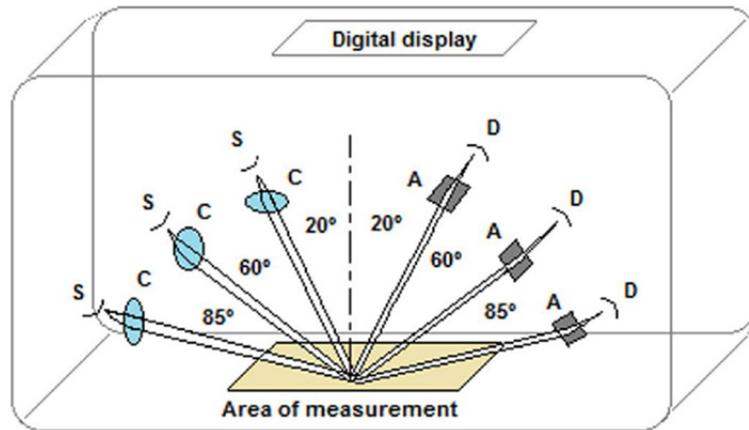


Figura 120.- Esquema del glosímetro Minolta Multi-Gloss 268 empleado para examinar las muestras. S: fuente; C: colimador; A: apertura; D: detector.

Cuando se usa el Multi-Gloss 268, el grado de brillo de una superficie determina la selección de los ángulos de iluminación y reflexión: las superficies semi-brillantes se miden con la geometría de 60° , debiendo estar las medidas entre 10 y 70 unidades. Si las superficies muy brillantes se miden con la geometría de 60° y el valor supera 70 unidades, las medidas deben repetirse con la geometría de 20° . Sin embargo, si una superficie mate da un valor menor de 10 unidades con la geometría de 60° , la geometría para medir debe ser la de 85° .

Las medidas del glosímetro se refirieron a una placa negra de vidrio pulido con índice de refracción 1.567 usada como standard. Antes de cada serie de medidas (Figura 121) se calibraba el glosímetro comparando los resultados de la placa de calibración, que tenía diferentes valores de brillo para cada geometría



Figura 121.- Medición de brillo del barniz de almáciga sobre óleo blanco de cinc

4 Resultados y análisis

4 Resultados y análisis

Los resultados obtenidos son de dos tipos.

- a) **Resultados de ensayos de limpieza en taller/laboratorio.** Son los que se han realizado físicamente de manera experimental mediante limpiezas sobre muestras reales. Se utilizan como paso previo para obtener un **modelo matemático de superficies de respuesta** estadísticamente válido, que represente en su conjunto el proceso de limpieza.
- b) **Resultados de simulaciones de limpieza "in silico" mediante ordenador.** Son los resultados que se han obtenido tras la explotación con el software adecuado del modelo de superficies de respuesta.

A modo de justificación de este proceder piénsese, por ejemplo, en realizar 4 puntos experimentales de 4 concentraciones distintas de los 5 componentes del limpiador, más un punto por cada uno de los 5 pigmentos y dos puntos para cada uno de los factores envejecimiento y tipo de barniz. Ello supondría realizar en el taller o en el laboratorio al menos 20480 ensayos de limpieza distintos.

$$E = 4^5 \times 5 \times 2^2 = 20.480 \text{ ensayos teóricos en taller}$$

Pero con el diseño estadístico de experimentos, la muestra experimental estadísticamente representativa se ha reducido a tan solo 72 ensayos de limpieza. Ello ha supuesto un enorme ahorro de tiempo y de recursos materiales, que en caso de intentar hacer todos los ensayos teóricos supondría prácticamente la imposibilidad de llevarlo realmente a cabo.

En cambio, tras el establecimiento del modelo de superficies de respuesta es posible entonces, mediante simulación con el ordenador, realizar "infinitos" experimentos "*in silico*", lo que supone ensayar prácticamente cualquier escenario experimental sin tener que realizarlo físicamente. Además al ser el modelo matemático de naturaleza algebraica —es un conjunto de ecuaciones polinómicas— es posible, igualmente, encontrar limpiadores óptimos para cualquier escenario real en la práctica de la restauración mediante las técnicas matemáticas de optimización adecuadas.

En los apartados siguientes se muestran los resultados según la siguiente secuencia lógica:

- 1) Resultados de **ensayos de limpieza en taller/laboratorio**
- 2) Establecimiento y análisis del **modelo matemático de superficies de respuesta**
- 3) **Resultados "*in silico*" y análisis mediante simulación con ordenador.**
 - a. Resultados gráficos en diagramas triangulares
 - b. Otros resultados gráficos
 - c. Resultados numéricos tabulados

Conforme se van presentando los resultados, se realizará un análisis de éstos, no sólo para la obtención de conclusiones sino como orientación para los siguientes pasos, en especial los de simulación "*in silico*".

4.1 Ensayos de limpieza en taller/laboratorio

4.1.1 Respuestas

Con la metodología descrita más arriba en el capítulo de material y métodos, y empleando el diseño estadístico de experimentos igualmente descrito, se han obtenido los resultados mostrados en la Tabla 17. En ella se contemplan **los valores de las respuestas que van a intervenir en la construcción del modelo de limpieza** para cada ensayo realizado. La tabla está ordenada según número de ensayo (columna 1) y este número es el que se empleará preferentemente para referenciar los ensayos en las tablas y figuras de la presente tesis. En la columna 2 se muestra el nombre del ensayo de limpieza y en la columna 3 el orden en que se ejecutó la limpieza. El orden de limpieza no se corresponde con el número de ensayo, sino que es un orden obtenido al azar. El experto que ha realizado las limpiezas solo conocía este número de orden, ejecutando los ensayos según este orden aleatorio, desconociendo por completo la composición del limpiador empleado. Sí conocía en cambio, y lógicamente, la naturaleza de la superficie que debía limpiar (pigmento, tipo de barniz y grado de envejecimiento). Esto se ha realizado así para **garantizar que no haya sesgos debidos al operador**.

Las respuestas empleadas para el modelo y de las que se muestran los valores en las columnas 4 a 10 son estado físico del limpiador, limpieza según cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG/EM), limpieza según juicio del experto empleando luz visible, limpieza según juicio del experto empleando luz ultravioleta, grado de afectación del color, grado de afectación de la luminosidad y grado de afectación del brillo.

4.1.1.1 Respuesta estado físico

La columna "Estado físico" es la primera respuesta estudiada y hace referencia al estado físico del limpiador empleado según la codificación que se muestra en la Tabla 16. Se utiliza un valor de 0 cuando claramente las fases se separan inmediatamente y no hay síntomas de formación de emulsión: por agitación vigorosa solo se consiguen glóbulos gruesos que en breves segundos forman fases separadas. Igualmente se considera una emulsión inestable cuando se aprecian efectos de cremado o sedimentación tras algunos minutos de reposo, mientras que es estable cuando pasados algunos días no se observa ni cremado ni sedimentación. El gel es cuando se muestra un producto viscoso, transparente o ligeramente opalescente y que se mantiene estable. Y, finalmente, se considera solución transparente homogénea cuando no se observan opalescencias y el producto es un líquido poco viscoso.

Tabla 16.- Codificación del estado físico de los limpiadores

Valor	Estado físico
0	Separación completa e inmediata de fases
1	Emulsión inestable
2	Emulsión estable
3	Gel estable
4	Solución transparente homogénea

Tabla 17.- Respuestas experimentales en los ensayos de limpieza en taller

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Estado Físico	CG/EM, OV	Juicio	Juicio	Color, dELab	Luminosidad, ΔL	Brillo, ΔG
					Experto Visible, V	Experto Ultravioleta, UV			
1	N1	53	4	1,45	6	1	3,75	-5,27	3,36
2	N10	57	2	-	6	6	12,03	-18,20	18,94
3	N11	23	0	-	4	7	10,16	-14,20	1,73
4	N12	55	1	-	7	7	10,95	-15,09	2,76
5	N13	35	4	-	8	9	10,34	-13,76	2,36
6	N14	18	3	-	1	0	10,20	-15,04	1,21
7	N15	51	1	0,59	6	5	8,04	5,21	10,65
8	N16	10	0	0,62	2	1	6,11	2,88	6,10
9	N17	24	2	0,86	4	5	7,76	4,90	4,87
10	N18	36	1	2,30	3	2	5,72	-5,57	24,10
11	N19	17	4	1,88	3	1	5,47	-2,15	23,39
12	N2	32	3	1,39	5	2	4,62	-6,96	19,94
13	N20	49	2	2,33	6	4	5,30	-5,07	26,78
14	N21	33	3	1,54	3	6	6,14	-2,65	27,94
15	N22	30	4	-	0	0	6,81	-7,00	16,19
16	N23	50	2	-	2	3	7,12	-10,67	16,53
17	N24	22	4	-	10	10	8,92	-13,19	15,85
18	N25	34	4	-	7	8	5,45	-1,55	13,42
19	N26	4	3	-	2	0	6,08	-3,92	13,52
20	N27	19	0	-	4	6	5,68	-1,45	14,81
21	N28	29	3	-	9	9	5,44	-1,48	13,52
22	N29	47	1	0,47	8	2	2,73	11,54	18,00
23	N3	28	0	1,61	2	2	5,42	-8,90	7,88
24	N30	8	1	0,60	1	2	1,47	5,82	28,59
25	N31	5	4	0,38	1	0	12,65	-33,29	84,00
26	N32	12	3	0,35	2	0	12,46	-32,89	42,29
27	N33	45	3	0,85	3	3	11,11	-29,16	125,14
28	N34	38	1	0,96	5	4	9,39	-24,29	115,71
29	N35	40	4	-	4	1	8,71	-22,43	116,00
30	N36	58	2	-	9	5	9,98	-24,45	79,43
31	N37	54	4	-	10	9	4,22	-4,82	9,62
32	N38	37	0	-	6	7	7,21	-12,22	9,09
33	N39	42	0	-	9	9	5,13	-7,29	9,27
34	N4	39	4	3,04	3	3	9,97	-4,48	8,45
35	N40	44	3	-	2	2	9,82	-21,79	9,45
36	N41	1	4	-	0	0	13,60	-34,08	3,93
37	N42	43	2	-	2	0	10,36	-24,05	2,71
38	N43	31	4	-	10	8	6,52	-11,78	2,95
39	N44	46	4	0,61	8	9	10,42	-23,83	12,34
40	N45	9	3	0,26	0	0	11,57	-23,27	13,22

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Estado Físico	CG/EM, OV	Juicio	Juicio	Color, dELab	Luminosidad, ΔL	Brillo, ΔG
					Experto Visible, V	Experto Ultravioleta, UV			
41	N46	56	0	0,81	2	1	10,73	-24,35	10,76
42	N47	26	4	1,06	1	7	11,58	-26,18	8,51
43	N48	25	0	0,73	2	6	11,79	-27,46	4,92
44	N49	20	3	0,46	3	8	11,13	-26,74	6,73
45	N5	13	4	3,79	3	4	13,43	-10,40	21,58
46	N50	41	4	–	9	9	6,25	-17,82	8,74
47	N51	11	3	–	8	8	7,11	-18,93	8,56
48	N52	52	4	–	10	8	6,98	-19,88	8,92
49	N53	3	4	–	5	3	11,55	-30,82	8,38
50	N54	2	3	–	0	0	6,60	-18,32	5,54
51	N55	15	4	–	9	9	12,25	-31,66	9,02
52	N56	14	2	–	6	3	11,72	-30,80	4,59
53	N57	27	2	0,47	2	2	11,32	-24,36	13,08
54	N58	6	2	0,86	1	5	11,50	-27,34	10,68
55	N59	59	3	3,31	0	1	23,19	-21,78	8,21
56	N6	48	2	3,24	1	2	13,18	-9,50	19,64
57	N60	60	3	3,98	1	1	20,18	-18,05	10,28
58	N61	61	2	3,86	2	2	22,03	-22,00	9,56
59	N62	62	4	4,48	8	9	16,44	-15,92	7,39
60	N63	63	4	–	10	9	28,74	-40,81	-0,54
61	N64	64	0	–	3	4	27,47	-39,30	-0,48
62	N65	65	2	–	4	4	27,67	-39,51	-0,05
63	N66	66	1	3,40	8	8	12,76	-18,60	10,07
64	N67	67	4	4,17	9	7	12,26	-17,99	7,84
65	N68	68	3	1,47	0	1	15,87	-19,25	9,31
66	N69	69	2	–	9	9	10,11	-14,61	9,96
67	N7	21	4	3,63	5	8	10,77	-8,59	16,42
68	N70	70	2	–	8	8	11,61	-16,60	10,13
69	N71	71	2	–	9	9	11,08	-16,23	10,30
70	N72	72	2	–	10	9	10,34	-15,15	10,47
71	N8	7	0	–	0	0	11,46	-16,35	18,31
72	N9	16	4	–	8	8	10,19	-14,76	18,62

4.1.1.2 Respuesta limpieza según cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG/EM)

La evaluación de la limpieza mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas se ha realizado sólo sobre las muestras con barniz de almáciga, ya que el barniz acrílico no se puede metilar para obtener los ésteres volátiles necesarios para esta técnica analítica. No obstante, la información obtenida para los ensayos con almáciga es relevante y permite obtener conclusiones interesantes como más adelante se verá.

En la Figura 122 se muestra un ejemplo de cromatograma donde se aprecian los picos correspondientes a los restos de barniz tras la limpieza junto con los picos del óleo.

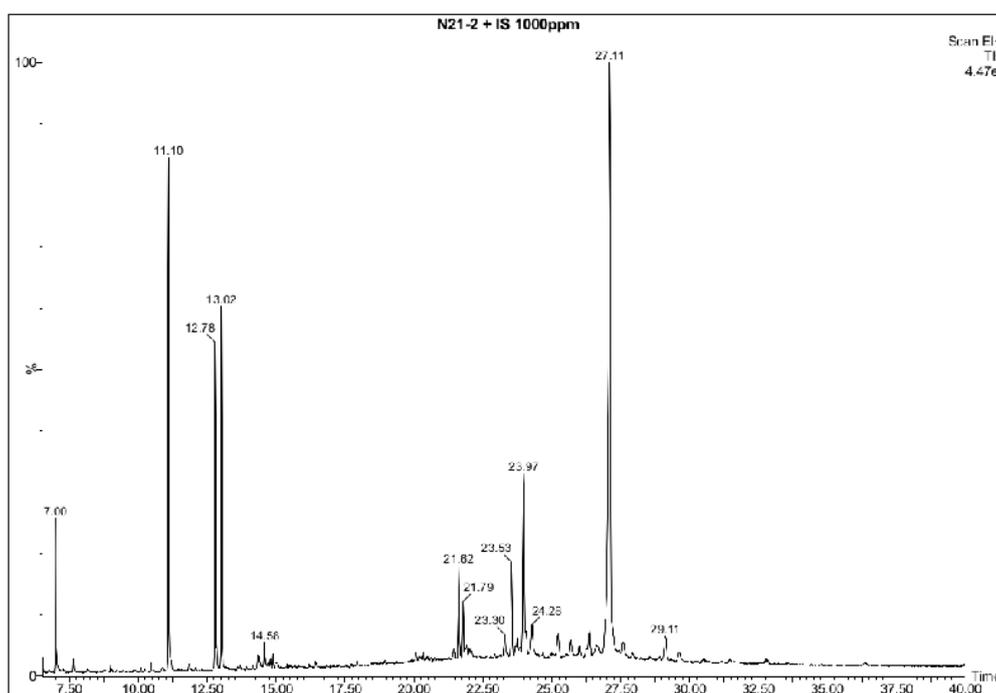


Figura 122.-Cromatograma de la limpieza de barniz de almáciga sobre óleo blanco de cinc con el limpiador N21

La limpieza desde un punto de vista de retirada de suciedad, puede definirse de varias maneras. Una forma habitual en bibliografía, que incluso se utilizó en los primeros ensayos realizados para establecer la metodología, consiste en evaluar el porcentaje de barniz eliminado respecto del barniz que había antes de limpiar.

$$De = \frac{m_{vr} - m_v}{m_{vr}} 100$$

De.- Detergencia o limpieza

m_{vr} .- Masa de barniz antes de la limpieza en muestra blanco (muestra de referencia)

m_v .- Masa de barniz tras la limpieza que queda en la muestra ensayada con el limpiador

La masa de barniz tanto en el blanco como en las muestras ensayadas se determina mediante cromatografía de gases – espectrometría de masas tal como se ha descrito en la metodología. En el análisis cromatográfico se determinan simultáneamente los restos de barniz junto con los restos grasos del óleo, mientras que los pigmentos minerales en sí no se determinan.

Definida así la limpieza, se ha visto que la correlación con los factores es deficiente. Ello se puede deber a tres razones no excluyentes ni limitadas a éstas necesariamente:

- a) La cromatografía es una técnica analítica destructiva y por tanto si se aplica a una muestra antes de limpiarla, luego no se puede aplicar la limpieza exactamente a la misma muestra, sino a un trozo de lienzo cercano. Debido a la naturaleza rugosa del lienzo y a pesar de que la pintura y el barnizado se han realizado cuidadosamente, no hay garantía de que la muestra blanco y la muestra limpiada tengan una composición exactamente igual, aunque sí muy similar, desde luego. Ello provoca una **dispersión que perjudica la correlación**.
- b) Aunque la capa de barniz está por encima de la capa de óleo, por efectos de lixiviación del limpiador, favorecidos por grietas y craquelados, hacen que aparte de eliminar barniz en la limpieza, siempre haya una fracción de óleo también arrastrada. **La limpieza implica por tanto ambas capas, y la definición de limpieza realizada más arriba no puede necesariamente representar de forma cuantitativa el fenómeno detergente, ya que no contempla el posible arrastre del óleo.**
- c) Simplemente **la dependencia matemática no es la adecuada**

Vista la deficiente correlación, se ha optado por emplear otro indicador de la limpieza que tenga en cuenta tanto la masa de barniz retirado como la masa de óleo también retirado. La limpieza, que denominaremos **limpieza O/V**, se ha redefinido como el **cociente entre la masa de óleo y la masa de barniz que quedan en la muestra tras la limpieza** según la siguiente expresión:

$$O/V = \frac{m_o}{m_v}$$

O/V.- Limpieza

m_v .- Masa de barniz restante en la muestra tras la limpieza

m_o .- Masa de óleo restante en la muestra tras la limpieza

La limpieza O/V es mayor cuando la cantidad de barniz que quede en la muestra tras la limpieza sea menor y a su vez la cantidad de óleo que reste en ella sea mayor. Es decir, la limpieza O/V es mayor cuando se retira más barniz respetando el óleo subyacente.

Definida así, no hace falta hacer referencia a un blanco y, como se ha visto, **correlaciona mucho mejor** que con la definición anterior de más arriba.

4.1.1.3 Respuestas limpieza según juicio de experto con luz visible y con luz ultravioleta

La escala empleada va desde 0 hasta 10, donde 0 representa ausencia de limpieza y 10 limpieza extrema. Aunque son medidas en parte subjetivas, tienen la ventaja de que se tienen en cuenta simultáneamente muchos parámetros difícilmente evaluables mediante una sola magnitud físico-

química. Esta escala de 11 valores divide el espectro de limpiezas en dos partes bien diferenciadas donde el 5 es el punto medio entre 5 valores inferiores (0 a 4) y 5 valores superiores (6 a 10).

Tal como se observa en la Tabla 17, no siempre hay una correlación precisa entre los valores cuando el experto emplea luz visible, V, y los valores cuando el experto emplea luz ultravioleta, UV. Ello indica que estos dos tipos de evaluaciones miden respuestas del sistema semejantes pero no necesariamente iguales. Por ello se han mantenido ambas respuestas para desarrollar posteriormente el modelo de superficies de respuesta.

4.1.1.4 Respuestas colorimétricas color, luminosidad y brillo

Estas respuestas son las que se muestran en la Tabla 17 en las tres últimas columnas. **La respuesta color recoge la distancia, dELab**, entre el color de la muestra tras la limpieza y el color del óleo sin barnizar, empleando los parámetros a^* y b^* , así como la luminosidad, L^* , como un conjunto. Ello nos permite evaluar cuantitativamente cuánto se parece o cuánto se diferencia el color del óleo tras eliminar el barniz, o parte de él, respecto del mismo óleo antes de barnizar. **Más que una medida de limpieza es una medida de afectación tras la limpieza sobre el color.**

Separadamente también se ha correlacionado la variación de la luminosidad de forma independiente como una medida del oscurecimiento o aclarado del óleo. Para ello se ha determinado el **porcentaje de afectación de la luminosidad respecto del óleo sin barnizar** que hace de referencia.

$$\Delta L = \frac{L^* - L_{ref}^*}{L_{ref}^*} 100$$

L^* .- Luminosidad de la muestra tras la limpieza

L_{ref}^* .- Luminosidad de la muestra antes de barnizar y limpiar

Valores negativos de ΔL significan que la muestra tras la limpieza es más oscura que la muestra antes de barnizar, mientras que valores positivos significan que hay un aclarado. El valor ideal debería acercarse a cero.

La respuesta brillo también se ha evaluado como un grado porcentual de afectación respecto del óleo sin barnizar como referencia.

$$\Delta G = \frac{G - G_{ref}}{G_{ref}} 100$$

G .- Brillo de la muestra tras la limpieza

G_{ref} .- Brillo de la muestra antes de barnizar y limpiar

Valores negativos de ΔG significan que tras la limpieza el brillo es menor que el brillo que tenía la muestra antes de barnizar, mientras que los positivos representan una exaltación del brillo.

4.2 Modelo de superficies de respuesta

El modelo de superficies de respuesta considerado es el que se esquematiza en la Figura 123. Consta de dos tipos de factores o variables: **factores cuantitativos de composición** que definen las características del limpiador y que en su conjunto siempre suman el 100%, y **factores de proceso con valores en este caso cualitativos**. La limpieza puede seguirse a través de un conjunto de respuestas. La respuesta estado físico solamente es dependiente de los factores de composición e independiente de los factores de proceso y es independiente del proceso de limpieza; mientras que el resto de respuestas evalúan la limpieza desde un punto de vista ponderal (cromatografía de gases y espectrometría de masas, CG/EM), la limpieza desde el punto de vista del juicio de un experto (con luz visible y luz ultravioleta), y cómo afecta la limpieza al a la pintura desde un punto de vista colorimétrico (afectación del color, afectación de la luminosidad y afectación del brillo)

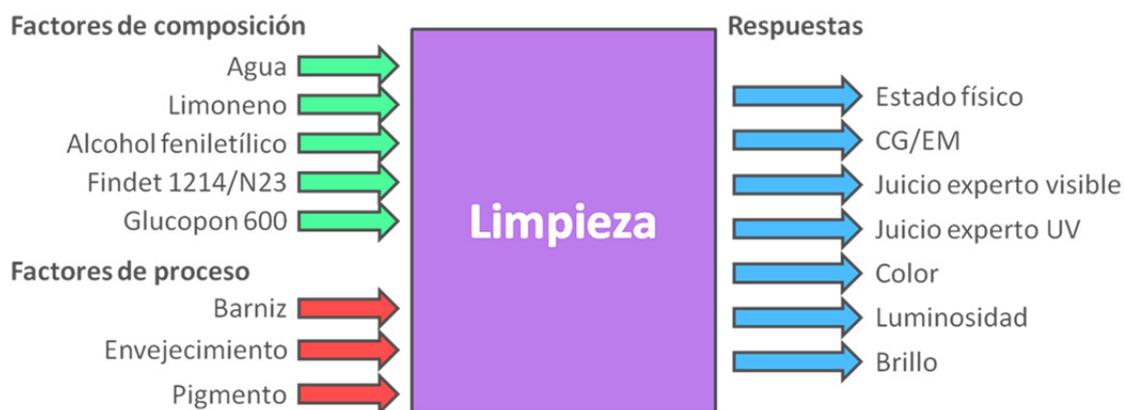


Figura 123.- Modelo de superficies de respuesta para la limpieza de cuadros al óleo con factores de composición, factores de proceso y las respuestas consideradas

4.2.1 Ecuación del modelo. Coeficientes

El modelo empleado desde un punto de vista algebraico consiste en un conjunto de polinomios, uno por cada respuesta, que constan de un valor constante y que representa el **valor medio de la respuesta** considerada, términos que representan los **efectos lineales** de los factores sobre la respuesta, términos **cuadráticos** y, finalmente, términos cruzados que representan los **efectos sinérgicos y antagónicos entre los distintos factores**.

$$\text{Respuesta} = \text{Cte.} + \{E. \text{ lineales}\} + \{E. \text{ cuadráticos}\} + \{E. \text{ sinérgicos y antagónicos}\}$$

Donde las respuestas pueden ser: Estado físico, limpieza O/V según CG/EM, limpieza según juicio del experto empleando luz visible y empleando luz UV, afectación del color, afectación de la luminosidad y afectación del brillo.

Expresado el modelo matemáticamente, la respuesta, S, es igual a la suma, sobre el valor medio de la respuesta considerada, a_0 , de un conjunto de sumandos, consistentes en la suma de los productos

de unos coeficientes por cada uno de los factores considerados, $\sum_{i=1}^8 a_i F_i$, la suma de los productos de otros coeficientes por el cuadrado de cada uno de esos factores, $\sum_{i=4}^8 a_{ii} F_{ii}^2$, y la suma de los productos de otros coeficientes adicionales por los productos cruzados entre los distintos factores, $\sum_{i=1}^8 \sum_{j=i+1}^8 a_{ij} F_i F_j$:

$$S = a_0 + \sum_{i=1}^8 a_i F_i + \sum_{i=4}^8 a_{ii} F_{ii}^2 + \sum_{i=1}^8 \sum_{j=i+1}^8 a_{ij} F_i F_j$$

El modelo se ha ajustado con el software MODDE 6.0 de la empresa Umetrics (Figura 124) usando la técnica de regresión PLS (Partial Least Squar) con pseudocomponentes empleando valores no escalados ni centrados. En la Tabla 18 se muestran los coeficientes asociados a cada respuesta, S, según el modelo propuesto. Igualmente se indica el coeficiente de determinación, R², y el coeficiente Q².

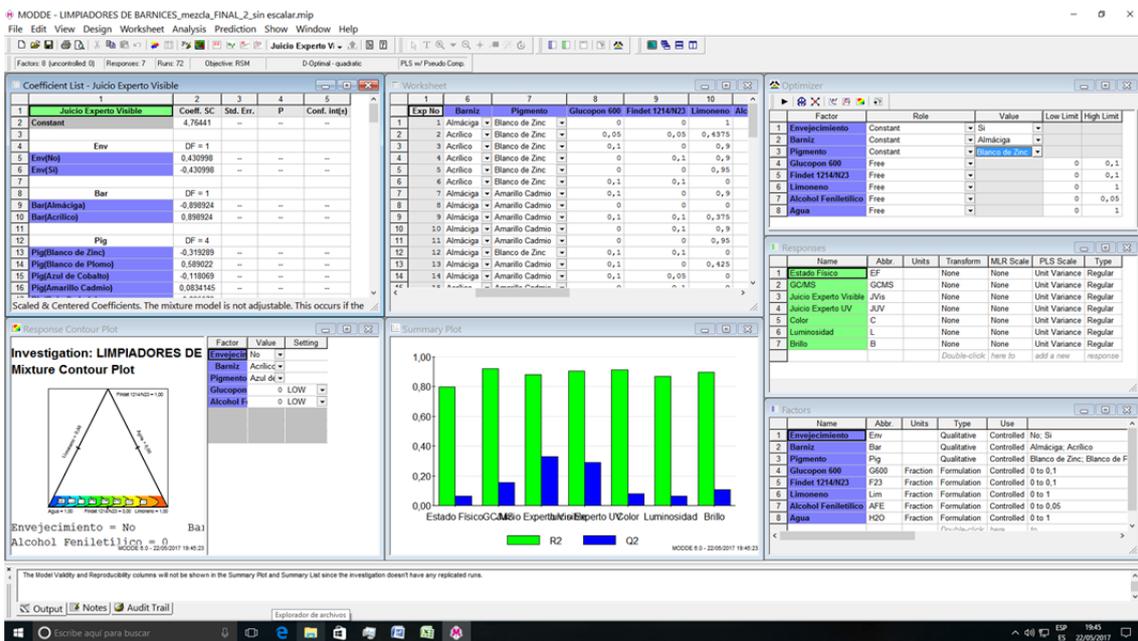


Figura 124.- MODDE 6.0 para el diseño estadístico de experimentos, modelado con superficies de respuesta y optimización.

Tabla 18.- Coeficientes del modelo de superficies de respuesta

Factores	Coeficientes asociados a cada respuesta, S							
		EF	CG/EM	V	UV	dELab	ΔL	ΔG
	R²	0.796	0.920	0.880	0.903	0.912	0.869	0.898
	Q²	0,064	0,156	0,331	0,288	0,080	0,064	0,106
a₀	Constante	1,426	1,504	4,578	4,549	10,83	-15,09	22,75
a₁	Envejecimiento							
	Envejecimiento (No)	0,014	-0,274	0,672	0,173	-3,221	5,635	-4,106
	Envejecimiento (Sí)	-0,014	0,274	-0,672	-0,173	3,221	-5,635	4,106
a₂	Barniz							
	Barniz (Almáciga)	0,342	0,099	-0,654	-1,837	-0,527	0,689	10,44
	Barniz (Acrílico)	-0,342	-0,099	0,654	1,837	0,527	-0,689	-10,44
a₃	Pigmento							
	Pigmento (Blanco de Zinc)	-0,230	0,072	-0,221	-0,701	-1,426	4,564	-10,55
	Pigmento (Blanco de Plomo)	0,236	1,201	1,838	2,124	8,704	-12,25	-11,94
	Pigmento (Azul de Cobalto)	-0,035	-0,680	-0,374	-0,873	-1,838	-2,603	35,46
	Pigmento (Amarillo Cadmio)	-0,319	-0,594	-0,032	0,161	-4,433	14,00	-4,841
	Pigmento (Rojo Cadmio)	0,347	0,001	-1,210	-0,711	-1,006	-3,708	-8,128
a₄	Glucopon 600	4,200	-15,89	7,703	-9,214	-5,026	-123,9	-89,76
a₅	Findet 1214/N23	2,512	6,276	-25,26	-38,00	64,48	-117,0	-198,5
a₆	Limoneno	-0,968	0,312	3,203	2,570	-1,119	3,188	-0,015
a₇	Alcohol feniletílico	12,05	2,655	21,82	13,61	71,36	-58,69	89,31
a₈	H₂O	-0,494	-0,801	-2,677	-1,735	0,266	-0,333	3,287
a₄₄	(Glucopon 600)²	-122,3	65,94	-149,9	29,99	-279,6	1661	1380
a₅₅	(Findet 1214/N23)²	44,31	-32,20	263,4	382,6	-814,3	1278	936,0
a₆₆	(Limoneno)²	2,165	0,836	-0,984	-2,020	1,033	-5,141	-2,282
a₇₇	(Alcohol feniletílico)²	-223,4	-61,66	-29,53	234,8	-1925	1598	-4067
a₈₈	(H₂O)²	1,437	0,469	-0,532	-0,071	2,619	-2,852	-3,511
a₁₂	Envejecimiento*Barniz							
	Envejecimiento (No)*Barniz (Almáciga)	-0,080	-0,121	-0,321	-0,753	-0,159	1,560	-5,931
	Envejecimiento (No)*Barniz (Acrílico)	0,080	0,121	0,321	0,753	0,159	-1,560	5,931
	Envejecimiento (Sí)*Barniz (Almáciga)	0,080	0,121	0,321	0,753	0,159	-1,560	5,931
	Envejecimiento (Sí)*Barniz (Acrílico)	-0,080	-0,121	-0,321	-0,753	-0,159	1,560	-5,931
a₁₃	Envejecimiento*Pigmento							
	Envejecimiento (No)*Pigmento (Blanco de Zinc)	0,105	-0,398	0,712	-0,236	-0,098	-2,442	5,477
	Envejecimiento (No)*Pigmento (Blanco de Plomo)	-0,018	-0,380	0,382	0,816	-3,119	2,700	4,224
	Envejecimiento (No)*Pigmento (Azul de Cobalto)	-0,415	0,038	-0,710	-0,276	0,090	2,916	-11,16
	Envejecimiento (No)*Pigmento (Amarillo Cadmio)	-0,100	0,266	-0,376	-0,030	2,174	-2,764	-1,978
	Envejecimiento (No)*Pigmento (Rojo Cadmio)	0,428	0,474	-0,008	-0,273	0,953	-0,410	3,438
	Envejecimiento (Sí)*Pigmento (Blanco de Zinc)	-0,105	0,398	-0,712	0,236	0,098	2,442	-5,477
	Envejecimiento (Sí)*Pigmento (Blanco de Plomo)	0,018	0,380	-0,382	-0,816	3,119	-2,700	-4,224
	Envejecimiento (Sí)*Pigmento (Azul de Cobalto)	0,415	-0,038	0,710	0,276	-0,090	-2,916	11,16

Factores	Coeficientes asociados a cada respuesta, S						
	EF	CG/EM	V	UV	dELab	ΔL	ΔG
Envejecimiento (S $\hat{}$)*Pigmento (Amarillo Cadmio)	0,100	-0,266	0,376	0,030	-2,174	2,764	1,978
Envejecimiento (S $\hat{}$)*Pigmento (Rojo Cadmio)	-0,428	-0,474	0,008	0,273	-0,953	0,410	-3,438
a₁₄ Envejecimiento*Glucopon 600							
Envejecimiento (No)*Glucopon 600	-4,697	-3,446	-3,142	-1,553	4,266	-14,87	12,92
Envejecimiento (S $\hat{}$)* Glucopon 600	4,697	3,446	3,142	1,553	-4,266	14,87	-12,92
a₁₅ Envejecimiento*Findet 1214/N23							
Envejecimiento (No)*Findet 1214/N23	1,005	-0,003	-0,087	-3,739	13,661	-9,979	1,442
Envejecimiento (S $\hat{}$)*Findet 1214/N23	-1,005	0,003	0,087	3,739	-13,661	9,979	-1,442
a₁₆ Envejecimiento*Limonoeno							
Envejecimiento (No)*Limonoeno	-0,022	-0,024	0,281	0,676	-0,582	1,876	-6,452
Envejecimiento (S $\hat{}$)*Limonoeno	0,022	0,024	-0,281	-0,676	0,582	-1,876	6,452
a₁₇ Envejecimiento*Alcohol feniletílico							
Envejecimiento (No)*Alcohol feniletílico	0,073	1,184	-3,610	8,892	21,67	-61,41	43,03
Envejecimiento (S $\hat{}$)* Alcohol feniletílico	-0,073	-1,184	3,610	-8,892	-21,67	61,41	-43,03
a₁₈ Envejecimiento*H₂O							
Envejecimiento (No)*H ₂ O	0,070	0,066	-0,234	-0,650	0,285	-1,389	6,270
Envejecimiento (S $\hat{}$)*H ₂ O	-0,070	-0,066	0,234	0,650	-0,285	1,389	-6,270
a₂₃ Barniz*Pigmento							
Barniz (Almáciga)*Pigmento (Blanco de Zinc)	0,549	0,256	0,801	0,538	-0,566	2,515	-5,986
Barniz (Almáciga)*Pigmento (Blanco de Plomo)	0,134	0,358	-0,541	-0,434	0,290	-0,150	-5,371
Barniz (Almáciga)*Pigmento (Azul de Cobalto)	0,102	-0,242	0,098	-0,485	-0,339	-1,756	22,17
Barniz (Almáciga)*Pigmento (Amarillo Cadmio)	-0,330	-0,006	-0,057	-0,049	0,420	0,562	-5,458
Barniz (Almáciga)*Pigmento (Rojo Cadmio)	-0,455	-0,366	-0,301	0,430	0,195	-1,171	-5,360
Barniz (Acrílico)*Pigmento (Blanco de Zinc)	-0,549	-0,256	-0,801	-0,538	0,566	-2,515	5,986
Barniz (Acrílico)*Pigmento (Blanco de Plomo)	-0,134	-0,358	0,541	0,434	-0,290	0,150	5,371
Barniz (Acrílico)*Pigmento (Azul de Cobalto)	-0,102	0,242	-0,098	0,485	0,339	1,756	-22,17
Barniz (Acrílico)*Pigmento (Amarillo Cadmio)	0,330	0,006	0,057	0,049	-0,420	-0,562	5,458
Barniz (Acrílico)*Pigmento (Rojo Cadmio)	0,455	0,366	0,301	-0,430	-0,195	1,171	5,360
a₂₄ Barniz*Glucopon 600							
Barniz (Almáciga)*Glucopon 600	-4,616	-0,814	-3,810	3,711	13,77	0,474	-0,073
Barniz (Acrílico)*Glucopon 600	4,616	0,814	3,810	-3,711	-13,77	-0,474	0,073
a₂₅ Barniz*Findet 1214/N23							
Barniz (Almáciga)*Findet 1214/N23	-3,159	-2,517	8,446	15,124	-0,003	7,592	6,178
Barniz (Acrílico)*Findet 1214/N23	3,159	2,517	-8,446	-15,124	0,003	-7,592	-6,178
a₂₆ Barniz*Limonoeno							

Factores	Coeficientes asociados a cada respuesta, S						
	EF	CG/EM	V	UV	dELab	ΔL	ΔG
Barniz (Almáciga)*Limoneno	-0,220	-0,234	-1,247	-1,910	0,142	0,298	-1,478
Barniz (Acrílico)*Limoneno	0,220	0,234	1,247	1,910	-0,142	-0,298	1,478
a₂₇ Barniz*Alcohol feniletílico							
Barniz (Almáciga)*Alcohol feniletílico	-5,354	0,078	-16,85	0,181	-0,305	-0,105	-95,26
Barniz (Acrílico)* Alcohol feniletílico	5,354	-0,078	16,85	-0,181	0,305	0,105	95,26
a₂₈ Barniz*H₂O							
Barniz (Almáciga)*H ₂ O	0,346	0,283	1,264	1,696	-0,325	-0,412	1,743
Barniz (Acrílico)*H ₂ O	-0,346	-0,283	-1,264	-1,696	0,325	0,412	-1,743
a₃₄ Pigmento*Glucopon 600							
Pigmento (Blanco de Zinc)*Glucopon 600	-2,901	-9,131	6,393	5,653	-7,623	-46,67	20,22
Pigmento (Blanco de Plomo)*Glucopon 600	2,361	2,515	-16,61	-20,81	-2,057	45,04	0,844
Pigmento (Azul de Cobalto)*Glucopon 600	-2,127	0,231	1,902	9,253	-0,311	3,975	-12,36
Pigmento (Amarillo Cadmio)*Glucopon 600	5,684	5,907	13,54	15,623	7,552	6,425	9,593
Pigmento (Rojo Cadmio)*Glucopon 600	-3,017	0,478	-5,232	-9,722	2,439	-8,776	-18,30
a₃₅ Pigmento*Findet 1214/N23							
Pigmento (Blanco de Zinc)*Findet 1214/N23	4,753	13,32	6,691	-1,593	7,466	24,72	81,11
Pigmento (Blanco de Plomo)*Findet 1214/N23	-8,011	-7,018	-10,60	-6,899	-31,04	47,12	-8,496
Pigmento (Azul de Cobalto)*Findet 1214/N23	0,209	-0,909	3,570	0,436	14,69	-17,15	-97,51
Pigmento (Amarillo Cadmio)*Findet 1214/N23	2,544	-1,696	-8,116	-8,239	3,621	-24,31	16,11
Pigmento (Rojo Cadmio)*Findet 1214/N23	0,505	-3,696	8,457	16,30	5,261	-30,38	8,794
a₃₆ Pigmento*Limoneno							
Pigmento (Blanco de Zinc)*Limoneno	0,171	-0,907	-0,317	0,142	-0,056	-1,410	-1,004
Pigmento (Blanco de Plomo)*Limoneno	0,464	0,614	0,640	0,889	0,916	-3,934	-1,162
Pigmento (Azul de Cobalto)*Limoneno	-0,626	-0,137	-0,010	-0,054	-2,403	9,617	-0,130
Pigmento (Amarillo Cadmio)*Limoneno	0,056	0,247	-0,229	-0,182	1,005	-2,213	-2,400
Pigmento (Rojo Cadmio)*Limoneno	-0,064	0,183	-0,084	-0,795	0,538	-2,061	4,696
a₃₇ Pigmento*Alcohol feniletílico							
Pigmento (Blanco de Zinc)*Alcohol feniletílico	-5,058	12,64	-34,00	-0,132	21,06	11,98	-32,08
Pigmento (Blanco de Plomo)*Alcohol feniletílico	4,312	-3,122	11,43	7,039	-28,90	81,69	59,90
Pigmento (Azul de Cobalto)* Alcohol feniletílico	0,664	-0,759	-2,866	-10,58	-25,96	55,54	-311,2
Pigmento (Amarillo Cadmio)*Alcohol feniletílico	3,044	-2,512	-1,678	-18,74	15,17	-81,57	134,0
Pigmento (Rojo Cadmio)*Alcohol feniletílico	-2,961	-6,243	27,11	22,41	18,62	-67,64	149,5
a₃₈ Pigmento*H₂O							
Pigmento (Blanco de Zinc)*H ₂ O	-0,146	0,861	0,293	-0,134	-0,004	1,641	-0,267

Factores	Coeficientes asociados a cada respuesta, S						
	EF	CG/EM	V	UV	dELab	ΔL	ΔG
Pigmento (Blanco de Plomo)* H ₂ O	-0,432	-0,584	-0,347	-0,592	-0,428	2,665	1,150
Pigmento (Azul de Cobalto)* H ₂ O	0,656	0,150	-0,049	-0,033	2,335	-9,749	2,467
Pigmento (Amarillo Cadmio)*H ₂ O	-0,180	-0,305	0,146	0,126	-1,220	2,720	1,654
Pigmento (Rojo Cadmio)*H ₂ O	0,102	-0,123	-0,043	0,633	-0,683	2,724	-5,004
a₄₅ Glucopon 600*Findet 1214/N23	76,00	75,38	50,00	83,35	187,6	-259,0	891,7
a₄₆ Glucopon 600*Limonoeno	-4,887	-6,469	-2,329	5,551	13,71	-2,609	-59,63
a₄₇ Glucopon600* Alcohol feniletílico	166,7	244,9	-161,2	-100,5	405,8	-153,7	-3161
a₄₈ Glucopon 600*H ₂ O	3,754	4,586	2,680	-6,579	-17,22	2,023	55,82
a₅₆ Findet 1214/N23*Limonoeno	-12,14	-0,063	5,816	10,60	3,961	18,684	10,04
a₅₇ Findet 1214/N23*Alcohol feniletílico	99,48	-57,69	120,0	1,862	359,5	-380,3	2369
a₅₈ Findet 1214/N23*H ₂ O	10,96	-0,660	-7,657	-12,89	-5,676	-17,61	-32,20
a₆₇ Limonoeno*Alcohol feniletílico	30,56	3,636	1,916	13,41	-12,42	34,00	87,53
a₆₈ Limonoeno*H ₂ O	-1,942	-0,650	0,888	1,239	-1,898	4,446	3,898
a₇₈ Alcohol feniletílico*H ₂ O	-34,617	-6,105	-1,419	-12,62	4,114	-29,00	-76,79

4.2.2 Ejemplo de cálculo de una respuesta

Las respuestas a partir del modelo propuesto y con los coeficientes obtenidos se calculan sin dificultad con MODDE. También es posible dibujar gráficas, obtener imágenes en 2D y 3D y optimizar. Pero para comprender bien cómo se calcula una respuesta cualquiera, S, usando el modelo y los valores de los coeficientes de la Tabla 18, se puede plantear **un ejemplo y resolverlo de forma "manual" o empleando una hoja de cálculo convencional.**

Supóngase que se quiere predecir con el modelo el juicio del experto usando luz visible para un limpiador consistente en un 10% de Glucopon 600, un 10% de Findet 1214/N23 y un 80% de agua (sin limonoeno ni alcohol feniletílico) sobre un óleo no envejecido a base de blanco de zinc y barnizado con almáciga.

Los factores de carácter cualitativo (Envejecimiento, barniz, y pigmento) valen $F_i = 1$ cuando ese factor está presente y cero cuando está ausente. Los factores cuantitativos en cambio son las fracciones másicas de los componentes de la composición limpiadora, es decir $F_i = X_i$. En el ejemplo, valen la unidad para envejecimiento (no), barniz (almáciga) y pigmento (blanco de zinc), mientras que valen cero para envejecimiento (sí), barniz (acrílico) y pigmento (\neq blanco de plomo). Las fracciones másicas son $X_{\text{Glucopon 600}} = 0.10$ (contiene un 10%), $X_{\text{Findet 1214/N23}} = 0.10$ (10%), $X_{\text{Limonoeno}} = 0$ (ausencia), $X_{\text{Alcohol feniletílico}} = 0$ (ausencia) y $X_{\text{Agua}} = 0.80$ (80%).

La Tabla 19 de la página 189 es una plantilla que permite realizar el cálculo. Esta plantilla se adapta perfectamente a una hoja de cálculo. Se identifican para cada factor y combinación de factores los valores de los coeficientes a_i o a_{ij} que figuran para la respuesta deseada (juicio del experto usando luz visible) en la Tabla 18 y se anotan en la columna marcada por (1). En las columnas marcadas con (2) y/o con (3) según sea un solo factor o una combinación cruzada de factores, se anotan los valores de esos factores, teniendo la precaución de anotar un 1 cuando el factor sea cualitativo y esté presente y la fracción másica X_i cuando sea cuantitativo. Para cada factor o combinación de factores se realiza el producto (1)·(2) o bien (1)·(2)·(3) y se anota en la columna de la derecha. Finalmente se suman todos los productos y la suma total representa la respuesta. En la tabla se contemplan también sumas parciales para los distintos tipos de factores. El caso del ejemplo es

idéntico al ensayo de limpieza número 12, con el nombre N2, que se realizó en la posición 32ª y cuyo valor de la respuesta para el juicio del experto con luz visible que se le asignó era de 5. El modelo según el cálculo de la Tabla 19 predice un valor de 5,1. Como se ve, en este caso hay una muy buena aproximación.

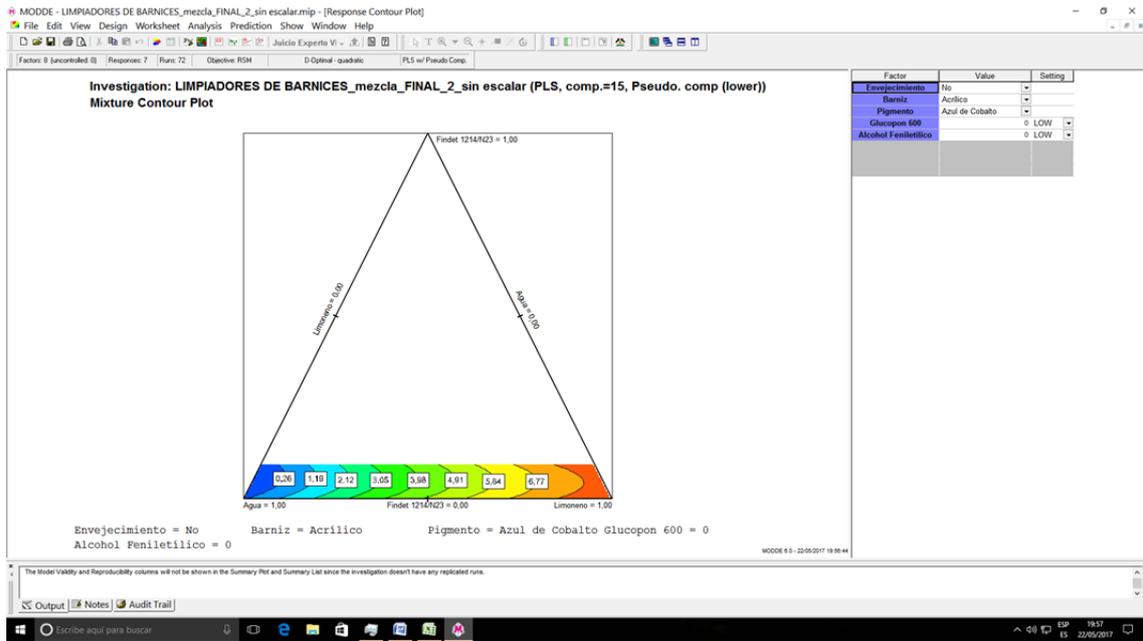


Figura 125.- MODDE 6.0: Ejemplo de ventana de simulación en diagrama triangular de las respuestas a distintas condiciones de operación y composiciones de limpieza

Con esta técnica, aunque usando el programa MODDE, se han calculado las predicciones para todos los ensayos y todas las respuestas y, como se verá en próximos apartados, se consigue una muy buena concordancia entre los valores observados empíricamente y los predichos con el modelo.

Igualmente es posible calcular las respuestas para cualquier composición de limpiador y en cualquier circunstancia, obteniéndose por tanto valores "*in silico*" que permiten obtener conclusiones que van mucho más allá de lo que los experimentos solos, en laboratorio o taller, podrían permitir por sí mismos (Figura 125).

Tabla 19.- Cálculo de la respuesta juicio del experto con luz visible para un limpiador formado por un 10% de agua, un 10% de Glucopon 600 y un 10% de Findet 1214/N23 sobre un óleo de blanco de zinc con barniz de almáciga no envejecido.

	Factor	Tipo de efecto	a_i o a_{ij}	F_i	F_j	Producto	Efecto parcial
			(1)	(2)	(3)	(1)·(2)·(3)	
a_0	Constante	Constante	4,578	1		4,5780	4,6
a_1	Envejecimiento (No)	Lineal	0,672	1		0,6716	
a_2	Barniz (Almáciga)	cualitativo	-0,654	1		-0,6540	
a_3	Pigmento (Blanco de zinc)		-0,221	1		-0,2210	-0,2
a_4	$X_{\text{Glucopon 600}}$	Lineal	7,703	0,10		0,7703	
a_5	$X_{\text{Findet 1214/N23}}$	cuantitativo	-25,26	0,10		-2,5260	
a_6	X_{Limoneno}		3,203	0,00		0,0000	
a_7	$X_{\text{Alcohol feniletílico}}$		21,82	0,00		0,0000	
a_8	X_{Agua}		-2,677	0,80		-2,1416	-3,9
a_{44}	$(X_{\text{Glucopon 600}})^2$	Cuadrático	-149,9	0,10		-1,4990	
a_{55}	$(X_{\text{Findet 1214/N23}})^2$		263,4	0,10		2,6340	
a_{66}	$(X_{\text{Limoneno}})^2$		-0,9840	0,00		0,0000	
a_{77}	$(X_{\text{Alcohol feniletílico}})^2$		-29,53	0,00		0,0000	
a_{88}	$(X_{\text{Agua}})^2$		-0,5320	0,80		-0,3405	0,8
a_{12}	No envejecido · Barniz (Almáciga)	Sinérgico - antagónico	-0,3210	1	1	-0,3210	
a_{13}	No envejecido · Pigmento (Blanco de zinc)		0,7120	1	1	0,7120	
a_{14}	No envejecido · $X_{\text{Glucopon 600}}$		-3,1420	1	0,1	-0,3142	
a_{15}	No envejecido · $X_{\text{Findet 1214/N23}}$		-0,0870	1	0,1	-0,0087	
a_{16}	No envejecido · X_{Limoneno}		0,2810	1	0	0,0000	
a_{17}	No envejecido · $X_{\text{Alcohol feniletílico}}$		-3,6100	1	0	0,0000	
a_{18}	No envejecido · X_{Agua}		-0,2340	1	0,8	-0,1872	-0,1
a_{23}	Barniz (Almáciga) · Pigmento (Blanco de zinc)	Sinérgico - antagónico	0,8010	1	1	0,8010	
a_{24}	Barniz (Almáciga) · $X_{\text{Glucopon 600}}$		-3,8100	1	0,1	-0,3810	
a_{25}	Barniz (Almáciga) · $X_{\text{Findet 1214/N23}}$		8,4460	1	0,1	0,8446	
a_{26}	Barniz (Almáciga) · X_{Limoneno}		-1,2470	1	0	0,0000	
a_{27}	Barniz (Almáciga) · $X_{\text{Alcohol feniletílico}}$		-16,85	1	0	0,0000	
a_{28}	Barniz (Almáciga) · X_{Agua}		1,264	1	0,8	1,0112	2,3
a_{34}	Pigmento (Blanco de zinc) · $X_{\text{Glucopon 600}}$	Sinérgico - antagónico	6,393	1	0,1	0,6393	
a_{35}	Pigmento (Blanco de zinc) · $X_{\text{Findet 1214/N23}}$		6,691	1	0,1	0,6691	
a_{36}	Pigmento (Blanco de zinc) · X_{Limoneno}		-0,3170	1	0	0,0000	
a_{37}	Pigmento (Blanco de zinc) · $X_{\text{Alcohol feniletílico}}$		-34,00	1	0	0,0000	
a_{38}	Pigmento (Blanco de zinc) · X_{Agua}		0,2930	1	0,8	0,2344	1,5
a_{45}	$X_{\text{Glucopon 600}} \cdot X_{\text{Findet 1214/N23}}$	Sinérgico - antagónico	50,00	0,1	0,1	0,5000	
a_{46}	$X_{\text{Glucopon 600}} \cdot X_{\text{Limoneno}}$		-2,329	0,1	0	0,0000	
a_{47}	$X_{\text{Glucopon 600}} \cdot X_{\text{Alcohol feniletílico}}$		-161,2	0,1	0	0,0000	
a_{48}	$X_{\text{Glucopon 600}} \cdot X_{\text{Agua}}$		2,680	0,1	0,8	0,2144	
a_{56}	$X_{\text{Findet 1214/N23}} \cdot X_{\text{Limoneno}}$		5,816	0,1	0	0,0000	
a_{57}	$X_{\text{Findet 1214/N23}} \cdot X_{\text{Alcohol feniletílico}}$		120,0	0,1	0	0,0000	
a_{58}	$X_{\text{Findet 1214/N23}} \cdot X_{\text{Agua}}$		-7,657	0,1	0,8	-0,6126	
a_{67}	$X_{\text{Limoneno}} \cdot X_{\text{Alcohol feniletílico}}$		1,916	0,0	0	0,0000	
a_{68}	$X_{\text{Limoneno}} \cdot X_{\text{Agua}}$		0,8880	0,0	0,8	0,0000	
a_{78}	$X_{\text{Alcohol feniletílico}} \cdot X_{\text{Agua}}$		-1,419	0,0	0,8	0,0000	0,1
						Respuesta predicha	5,1
						Respuesta experimental	5

4.2.3 Validez del modelo

Para confirmar la validez del modelo y su adecuación a los objetivos planteados, se han comparado los valores predichos por dicho modelo con los valores observados experimentalmente para cada respuesta.

Se han calculado también los errores absolutos y los errores relativos, correlacionándose éstos últimos con el orden de ejecución de los experimentos para descartar la existencia de cualquier sesgo relacionado con la forma y orden de operar. Igualmente, se han correlacionado con el valor de cada respuesta, bien en sus valores observados o en sus valores predichos, para descartar también algún posible sesgo respecto de ello.

El análisis de la validez del modelo se realiza en los siguientes apartados respuesta a respuesta.

4.2.3.1 Validez para la respuesta estado físico

El introducir esta respuesta en el modelo tiene como objetivo disponer de una idea más o menos aproximada de qué aspecto físico tendría cualquier composición limpiadora que se considerara, pero sin llegar a una predicción excesivamente ambiciosa. En ningún momento se pretende otra cosa.

Esta respuesta depende solamente de la composición de la mezcla limpiadora y es independiente, lógicamente, de la naturaleza del pigmento del óleo, así como del tipo de barniz y de su envejecimiento. Los posibles estados físicos de las composiciones pueden variar desde sistemas bifásico completamente inestables con fases separadas, sistemas bifásicos emulsionados inestables y estables, o sistemas monofásicos homogéneos en forma de gel o líquidos fluidos. Es tan amplia la variedad de estados y la complejidad de ellos que, en principio, **sería aceptable y suficiente hacer una predicción grosera del estado físico.**

En la Tabla 20 se muestran los valores observados experimentalmente y los predichos por el modelo, así como el error absoluto asociado a cada valor y su error relativo expresado como porcentaje respecto del recorrido de la variable. También se recoge el orden de ejecución de las mezclas limpiadoras.

Debido a que esta respuesta puede tomar solo 5 valores discretos, tal como se ha definido más arriba, desde 0 hasta 4, el error absoluto previsible debería ser del orden de una unidad o de un 20% si nos referimos al error relativo (1 unidad de 5 unidades representa un 20% de todo el recorrido).

Observando la Tabla 20 se comprueba que la mayor parte de los valores predichos se diferencian en una unidad o menos y solo algunos tienen un error absoluto ligeramente superior. Todo ello indica que, a pesar de lo grosero de la escala establecida para un fenómeno tan complejo como es el estado físico de una mezcla multicomponente, la aproximación es buena.

En la Figura 126 se representan y correlacionan los valores predichos con los valores calculados. No obstante esa elevada dispersión debida a lo grosero de la escala, se comprueba que hay una **linealidad aceptable** con una pendiente de 0,95 bastante próxima a la unidad que sería lo ideal y un coeficiente de determinación $R^2 = 0.7559$ ($r = 0.869$) que para el tipo de escala empleado, con solo 5 posibles valores enteros, es más que aceptable.

En la Figura 127 se representan los errores relativos respecto de la respuesta observada y se comprueba que éstos se distribuyen al azar para los estados físicos 1 (emulsión inestable), 2

(emulsión estable), 3 (gel) y 4 (solución homogénea), lo que indica que **no hay ningún sesgo en la determinación del estado físico** según sea éste. En cambio, para el estado físico 0 (separación de fases) el modelo predice valores siempre ligeramente superiores a 0. Ello se puede deber a la forma en que se ha elegido la escala y el paso de 0 a 1 (de separación de fases completa a emulsión aunque se inestable), es un salto cualitativo más pequeño que, por ejemplo, desde 1 (emulsión inestable) a 2 (emulsión estable). Es decir, el valor 0 de separación de fases no se diferencia tanto de un valor de 1 de emulsión inestable que en pocos minutos conduce inexorablemente también a la separación de fases. No obstante esto, la dispersión es de una unidad o incluso menos.

En la Figura 128 se representan los errores relativos frente al orden de preparación de las composiciones. Se observa que estos errores relativos se distribuyen completamente al azar indicando que no hay ningún sesgo y **el orden en que se ha ido haciendo la experimentación no influye** en absoluto en los resultados.

4.2.3.2 Validez para la respuesta limpieza O/V según cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG/EM)

Esta respuesta representa la cantidad de barniz y de óleo retirados tras la limpieza. El uso de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas permite diferenciar perfectamente qué fracción de los residuos que quedan en el lienzo tras la limpieza al barniz y qué fracción corresponde al óleo.

Una buena limpieza implica retirar todo el barniz, $m_v = 0$, pero respetando todo el óleo, $m_v = m_{v, inicial}$. En ese caso el cociente O/V tiende a infinito. Por otra parte, a igualdad de barniz retirado, retirar más óleo hace que m_o sea más pequeño y la limpieza O/V es menor, y si se retira menos, m_o es más grande y la limpieza es entonces mayor, de "mejor calidad": retira barniz pero sin retirar óleo.

En resumen, el cociente O/V no solo es indicador de la cantidad de barniz retirado, sino de la "calidad" de la limpieza, ya que contempla también la posible retirada de óleo del sustrato.

En la Tabla 21 se muestran los valores de la limpieza O/V predichos para los ensayos con barniz de almáciga y, además, para el barniz acrílico. Parece sorprendente que se puedan predecir valores para el barniz acrílico cuando no se han realizado medidas cromatográficas, pero no lo es. La técnica de regresión que se ha utilizado es PLS que correlaciona simultáneamente todas las respuestas a la vez, de tal manera que aunque falten puntos experimentales para un factor en una respuesta concreta, contempla el comportamiento del barniz acrílico respecto de las otras 6 respuestas y puede hacer una predicción adecuada.

En la Figura 129 se muestran los valores de limpieza O/V por CG/EM frente a los valores observados experimentalmente en los ensayos de limpieza. La correlación es muy buena con una pendiente virtualmente igual a la unidad (0.9953) y un coeficiente de determinación notablemente bueno, $R^2 = 0.9182$, si se tiene en cuenta que se están correlacionando un total de 8 factores o variables. En la Figura 130 se muestran los errores relativos frente a la limpieza predicha y en la Figura 131 frente al orden de ejecución de las limpiezas. Los valores se distribuyen al azar lo cual indica que no ha habido ningún sesgo achacable a un error del modelo ni tampoco achacable a la forma de operar del experto restaurador que realizó las limpiezas. En conclusión, la respuesta limpieza O/V correlaciona excelentemente bien en el modelo de superficies de respuesta propuesto.

4.2.3.3 Validez para las respuestas juicio del experto con luz visible y con luz ultravioleta

En la Tabla 22 y en la Tabla 23 se muestran los valores predichos por el modelo para la respuesta juicio del experto con luz visible y la respuesta juicio del experto con luz ultravioleta. Se comprueba en ambos casos un buen acuerdo entre los valores predichos y los valores observados. Ello se confirma en la Figura 132 y en la Figura 135, donde las pendientes de las líneas de tendencia son muy cercanas a la unidad, de 0.9607 para luz visible y 0.9666 para luz UV y unos coeficientes de determinación próximos a 0.90, excelentes para una correlación con 8 factores o variables.

En la Figura 133 y en la Figura 136 se muestran las distribuciones de los errores relativos frente a los valores observados comprobándose que se distribuyen al azar. El patrón que se observa formado por líneas paralelas separadas exactamente una unidad, es debido a que, aunque los valores predichos son números reales, los valores observados son números naturales, discretos, que varían en unidades completas. Como los errores relativos relacionan los valores predichos reales, que toman cualquier valor, con los valores observados que siempre son discretos de unidad en unidad, ello se manifiesta por la formación de ese patrón de líneas paralelas. Pero obviando ese fenómeno, todas las líneas presentan valores positivos y negativos sin mostrar ningún patrón a lo largo del valor predicho. No sesgos relacionados con el valor de la respuesta predicha.

En la Figura 134 y en la Figura 137 se representan las distribuciones de errores relativos respecto del orden de ejecución de los ensayos y la nube de puntos se distribuye totalmente al azar. No hay sesgos en cuanto a la forma de realizar las limpiezas y valorarlas por parte del experto.

4.2.3.4 Validez para las respuestas colorimétricas afectación del color, afectación de la luminosidad y afectación del brillo

Los valores predichos y los valores observados experimentalmente para la distancia del color entre la muestra limpia y el óleo antes de barnizar y limpiar, dELab, son los que se muestran en la Tabla 24. Igualmente las diferencias porcentuales predichas y observadas en luminosidad y brillo son las que se muestran en la Tabla 25 y la Tabla 26 respectivamente. Se observa un excelente acuerdo entre los valores calculados con el modelo y los valores experimentales, con un promedio de los errores relativos de tan solo un 4,6% para la distancia en el color, un 6,2% para la diferencia de luminosidad y un 4,9% para la diferencia de brillo.

Desde la Figura 138 hasta la Figura 146 se muestran para las tres respuestas la comparativa de los valores predichos respecto de los valores observados experimentalmente con pendientes muy cercanas a la unidad (0.9817, 0.956 y 0.9321 respectivamente) y coeficientes de determinación alrededor de 0.90, que son excelentes si se tienen en cuenta la gran cantidad de factores que intervienen en el modelo y la naturaleza del procedimiento de limpieza de un cuadro al óleo. También se muestran las distribuciones de los errores relativos respecto de la respuesta considerada y respecto del orden de ejecución de los ensayos. En todos los casos estos errores se distribuyen completamente al azar, no detectándose ningún sesgo ni en el modelo ni en la forma de operar experimentalmente. Destacar también que aunque en la distancia en el color y en el brillo la mayor parte de los datos son de valores pequeños de estas respuestas, incluso los valores muy altos se ajustan muy bien al modelo.

Tabla 20.- Estado físico de las composiciones limpiadoras. Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	EF observado	EF predicho	Error absoluto	Error relativo, %
1	N1	53	4	3,3	0,7	15
2	N10	57	2	1,2	0,8	16
3	N11	23	0	0,8	-0,8	-15
4	N12	55	1	1,7	-0,7	-13
5	N13	35	4	3,0	1,0	19
6	N14	18	3	3,3	-0,3	-6
7	N15	51	1	0,1	0,9	19
8	N16	10	0	1,3	-1,3	-27
9	N17	24	2	2,1	-0,1	-2
10	N18	36	1	1,5	-0,5	-10
11	N19	17	4	3,6	0,4	9
12	N2	32	3	3,7	-0,7	-15
13	N20	49	2	1,3	0,7	13
14	N21	33	3	3,1	-0,1	-2
15	N22	30	4	3,7	0,3	5
16	N23	50	2	1,2	0,8	15
17	N24	22	4	4,3	-0,3	-6
18	N25	34	4	3,2	0,8	16
19	N26	4	3	2,8	0,2	4
20	N27	19	0	0,6	-0,6	-13
21	N28	29	3	3,9	-0,9	-18
22	N29	47	1	0,9	0,1	3
23	N3	28	0	0,2	-0,2	-3
24	N30	8	1	0,9	0,1	1
25	N31	5	4	3,9	0,1	3
26	N32	12	3	3,3	-0,3	-6
27	N33	45	3	3,2	-0,2	-4
28	N34	38	1	1,0	0,0	1
29	N35	40	4	3,4	0,6	12
30	N36	58	2	2,5	-0,5	-10
31	N37	54	4	3,2	0,8	15
32	N38	37	0	0,5	-0,5	-11
33	N39	42	0	0,8	-0,8	-16
34	N4	39	4	3,4	0,6	12
35	N40	44	3	3,7	-0,7	-14
36	N41	1	4	4,1	-0,1	-2
37	N42	43	2	1,8	0,2	3
38	N43	31	4	4,0	0,0	0
39	N44	46	4	3,4	0,6	11
40	N45	9	3	2,8	0,2	4
41	N46	56	0	0,4	-0,4	-8
42	N47	26	4	3,7	0,3	7
43	N48	25	0	0,5	-0,5	-9
44	N49	20	3	2,8	0,2	5
45	N5	13	4	3,1	0,9	18
46	N50	41	4	3,7	0,3	5
47	N51	11	3	2,6	0,4	9
48	N52	52	4	4,0	0,0	-1
49	N53	3	4	4,2	-0,2	-3

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	EF observado	EF predicho	Error absoluto	Error relativo, %
50	N54	2	3	2,0	1,0	21
51	N55	15	4	4,8	-0,8	-16
52	N56	14	2	2,2	-0,2	-4
53	N57	27	2	1,6	0,4	8
54	N58	6	2	1,2	0,8	16
55	N59	59	3	2,9	0,1	1
56	N6	48	2	3,8	-1,8	-35
57	N60	60	3	3,3	-0,3	-7
58	N61	61	2	2,1	-0,1	-2
59	N62	62	4	3,9	0,1	2
60	N63	63	4	3,0	1,0	20
61	N64	64	0	0,7	-0,7	-15
62	N65	65	2	2,0	0,0	0
63	N66	66	1	1,7	-0,7	-14
64	N67	67	4	4,7	-0,7	-15
65	N68	68	3	2,6	0,4	9
66	N69	69	2	2,1	-0,1	-2
67	N7	21	4	2,8	1,2	23
68	N70	70	2	0,9	1,1	22
69	N71	71	2	3,1	-1,1	-22
70	N72	72	2	1,8	0,2	4
71	N8	7	0	1,0	-1,0	-21
72	N9	16	4	3,8	0,2	4

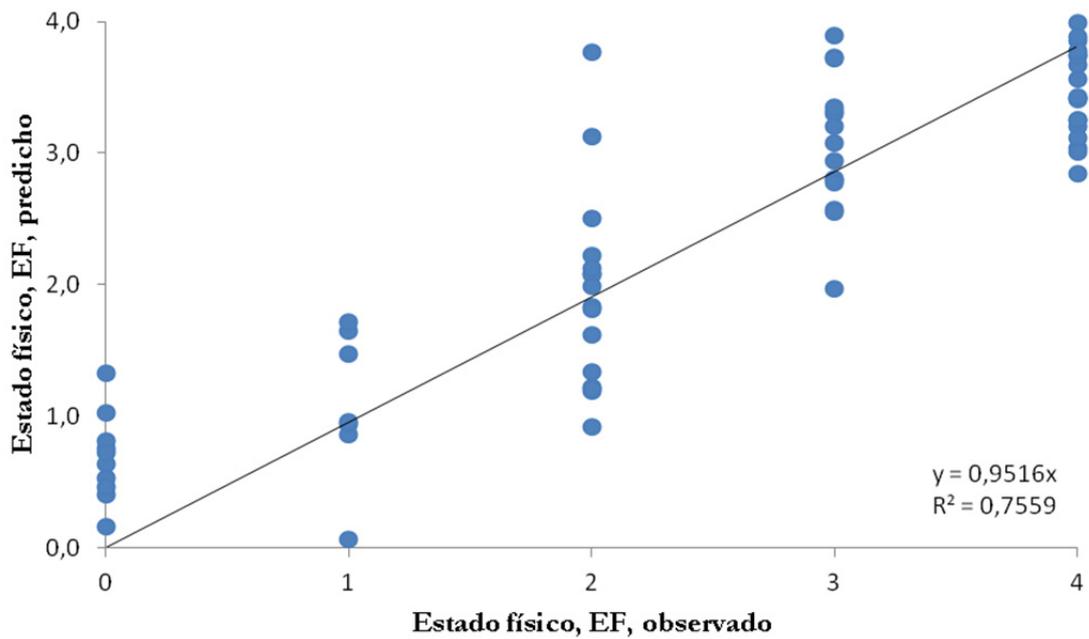


Figura 126.- Estado físico predicho de las composiciones limpiadoras frente al observado experimentalmente

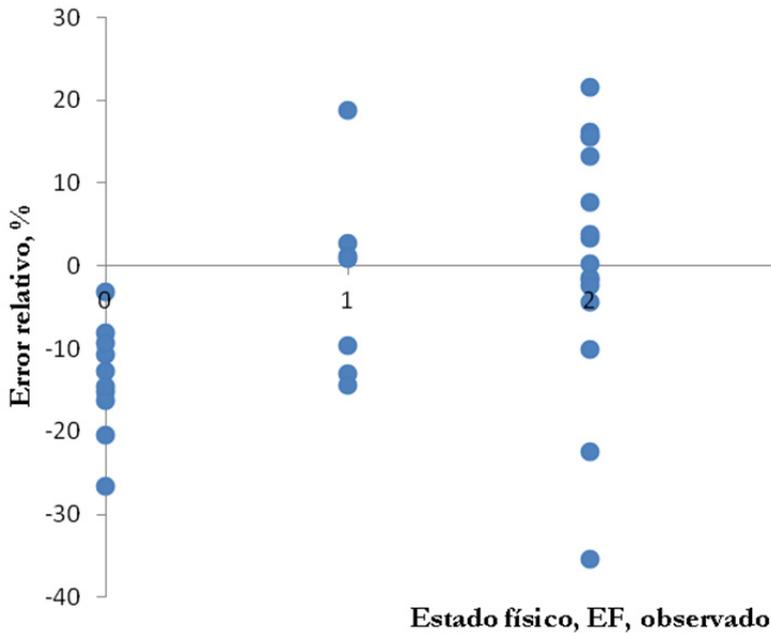


Figura 127.- Distribución de los errores relativos como función del estado físico observado de las composiciones limpiadoras

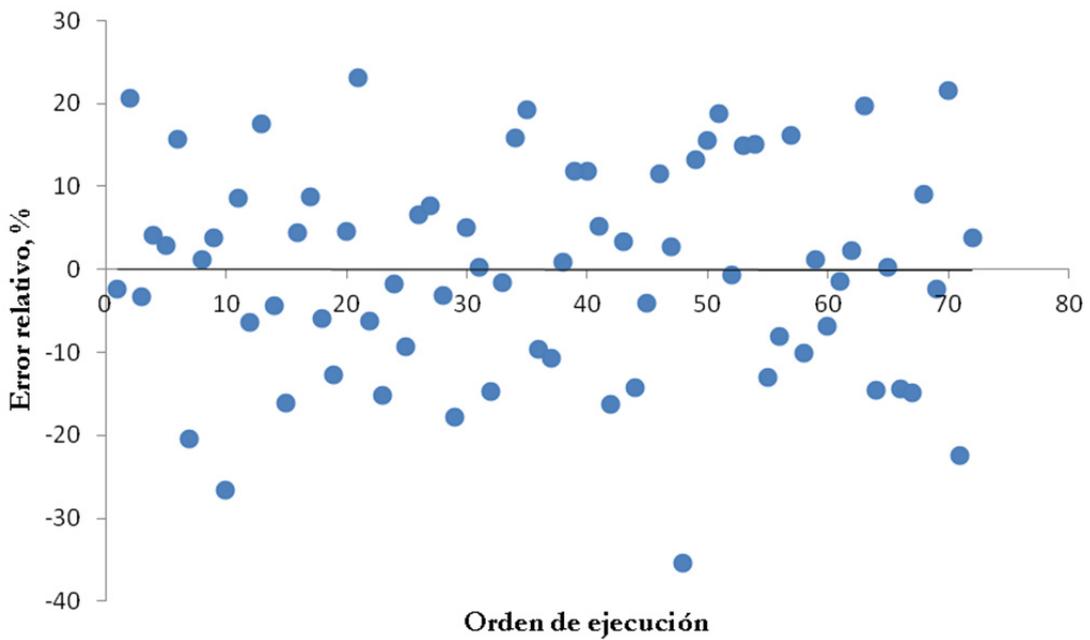


Figura 128.- Distribución de los errores relativos en el estado físico como función del orden en que se han ido ejecutando las mezclas.

Tabla 21.- Limpieza O/V (Por CG/EM). Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Limpieza O/V observado	Limpieza O/V predicho	Error absoluto	Error relativo, %
1	N1	53	1,45	1,1	0,3	7
2	N10	57		1,1	--	--
3	N11	23		0,1	--	--
4	N12	55		4,0	--	--
5	N13	35		2,9	--	--
6	N14	18		4,6	--	--
7	N15	51	0,59	0,5	0,1	2
8	N16	10	0,62	0,4	0,2	4
9	N17	24	0,86	1,4	-0,5	-10
10	N18	36	2,3	2,0	0,3	6
11	N19	17	1,88	2,2	-0,3	-6
12	N2	32	1,39	1,9	-0,6	-11
13	N20	49	2,33	1,8	0,5	10
14	N21	33	1,54	1,4	0,1	3
15	N22	30		0,4	--	--
16	N23	50		0,8	--	--
17	N24	22		2,5	--	--
18	N25	34		2,6	--	--
19	N26	4		-0,6	--	--
20	N27	19		0,5	--	--
21	N28	29		2,2	--	--
22	N29	47	0,47	0,9	-0,4	-8
23	N3	28	1,61	1,6	0,0	1
24	N30	8	0,6	0,4	0,2	5
25	N31	5	0,38	0,5	-0,1	-2
26	N32	12	0,35	0,1	0,2	5
27	N33	45	0,85	0,8	0,1	1
28	N34	38	0,96	1,1	-0,1	-3
29	N35	40		1,9	--	--
30	N36	58		0,4	--	--
31	N37	54		2,1	--	--
32	N38	37		0,7	--	--
33	N39	42		0,9	--	--
34	N4	39	3,04	3,3	-0,2	-5
35	N40	44		1,2	--	--
36	N41	1		1,0	--	--
37	N42	43		0,6	--	--
38	N43	31		2,8	--	--
39	N44	46	0,61	1,4	-0,8	-16
40	N45	9	0,26	0,6	-0,3	-7
41	N46	56	0,81	0,9	-0,1	-2
42	N47	26	1,06	0,5	0,5	11
43	N48	25	0,73	0,2	0,5	10
44	N49	20	0,46	1,3	-0,9	-17
45	N5	13	3,79	3,5	0,3	6
46	N50	41		3,6	--	--
47	N51	11		2,5	--	--
48	N52	52		2,7	--	--

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Limpieza O/V observado	Limpieza O/V predicho	Error absoluto	Error relativo, %
49	N53	3		0,8	--	--
50	N54	2		0,6	--	--
51	N55	15		2,6	--	--
52	N56	14		1,3	--	--
53	N57	27	0,47	0,6	-0,2	-3
54	N58	6	0,86	0,7	0,1	3
55	N59	59	3,31	3,4	-0,1	-1
56	N6	48	3,24	4,0	-0,8	-16
57	N60	60	3,98	3,8	0,2	4
58	N61	61	3,86	4,3	-0,4	-9
59	N62	62	4,48	4,4	0,1	2
60	N63	63		4,8	--	--
61	N64	64		1,3	--	--
62	N65	65		2,6	--	--
63	N66	66	3,4	3,0	0,4	8
64	N67	67	4,17	3,8	0,3	7
65	N68	68	1,47	1,8	-0,3	-6
66	N69	69		1,0	--	--
67	N7	21	3,63	3,5	0,1	2
68	N70	70		0,4	--	--
69	N71	71		2,0	--	--
70	N72	72		1,3	--	--
71	N8	7		1,0	--	--
72	N9	16		2,6	--	--

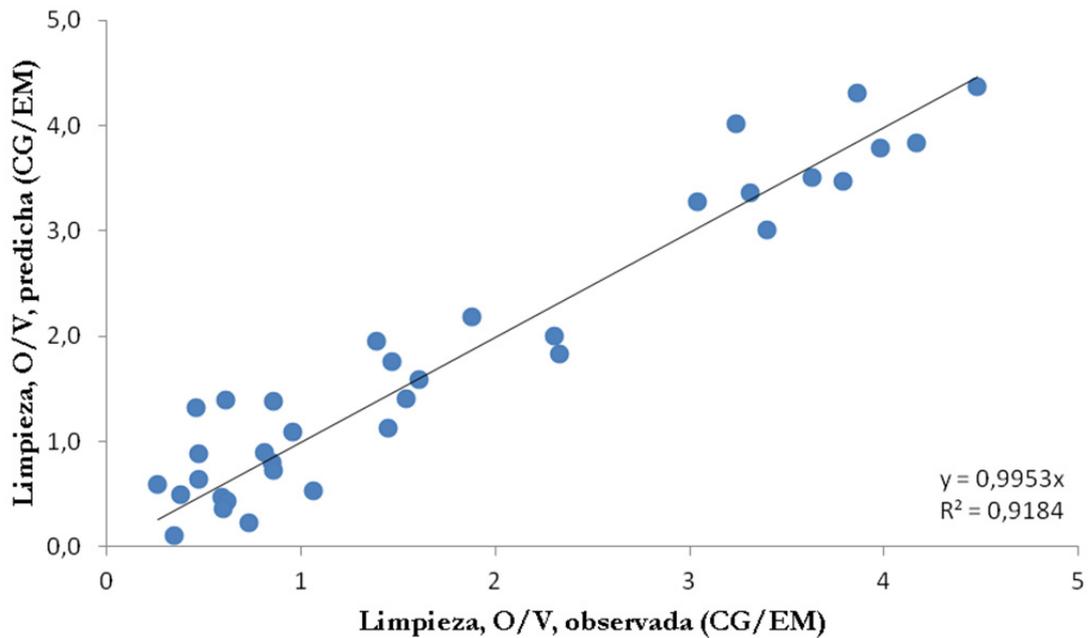


Figura 129.- Limpieza, O/V, (por CG/EM) predicha de las composiciones limpiadoras frente a la observada experimentalmente

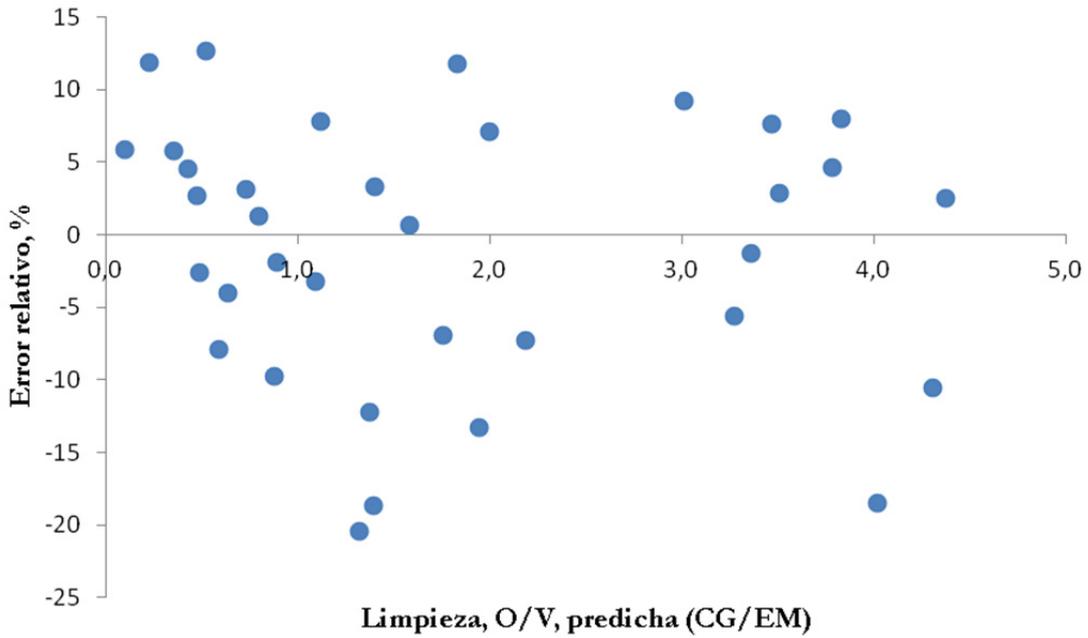


Figura 130.- Distribución de los errores relativos como función de la limpieza, O/V, predicha medida mediante CG/EM

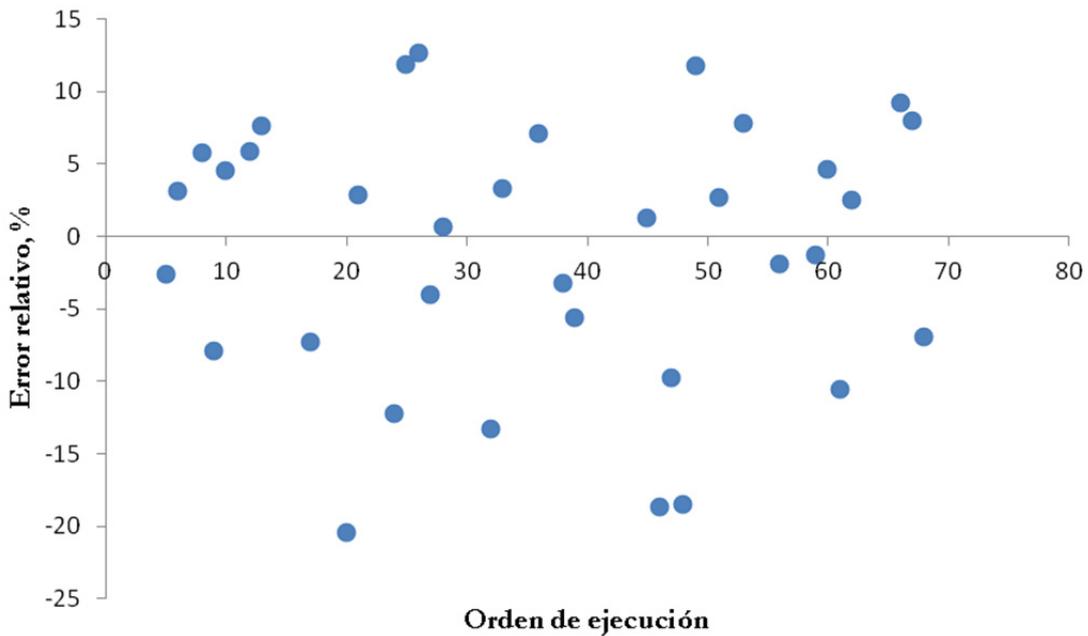


Figura 131.- Distribución de los errores relativos en la limpieza, OV, (CG/EM) como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio

Tabla 22.- Juicio del experto con luz visible. Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Juicio experto V observado	Juicio experto V predicho	Error absoluto	Error relativo, %
1	N1	53	6	6,5	-0,5	-5
2	N10	57	6	5,7	0,3	2
3	N11	23	4	5,6	-1,6	-14
4	N12	55	7	5,6	1,4	12
5	N13	35	8	5,7	2,3	21
6	N14	18	1	0,4	0,6	5
7	N15	51	6	4,5	1,5	13
8	N16	10	2	1,8	0,2	2
9	N17	24	4	4,1	-0,1	-1
10	N18	36	3	5,0	-2,0	-19
11	N19	17	3	4,7	-1,7	-16
12	N2	32	5	5,1	-0,1	-1
13	N20	49	6	4,0	2,0	18
14	N21	33	3	2,7	0,3	2
15	N22	30	0	-0,4	0,4	4
16	N23	50	2	3,7	-1,7	-16
17	N24	22	10	9,9	0,1	1
18	N25	34	7	7,7	-0,7	-7
19	N26	4	2	1,5	0,5	4
20	N27	19	4	4,7	-0,7	-6
21	N28	29	9	9,1	-0,1	-1
22	N29	47	8	6,3	1,7	15
23	N3	28	2	0,9	1,1	10
24	N30	8	1	2,2	-1,2	-11
25	N31	5	1	0,8	0,2	2
26	N32	12	2	2,4	-0,4	-4
27	N33	45	3	2,1	0,9	8
28	N34	38	5	6,2	-1,2	-11
29	N35	40	4	4,9	-0,9	-8
30	N36	58	9	6,1	2,9	26
31	N37	54	10	10,7	-0,7	-6
32	N38	37	6	6,7	-0,7	-6
33	N39	42	9	8,7	0,3	3
34	N4	39	3	3,8	-0,8	-8
35	N40	44	2	1,4	0,6	6
36	N41	1	0	-0,4	0,4	4
37	N42	43	2	2,7	-0,7	-6
38	N43	31	10	8,3	1,7	16
39	N44	46	8	8,2	-0,2	-2
40	N45	9	0	0,2	-0,2	-2
41	N46	56	2	1,2	0,8	7
42	N47	26	1	1,7	-0,7	-6
43	N48	25	2	2,1	-0,1	-1
44	N49	20	3	2,9	0,1	1
45	N5	13	3	2,0	1,0	9
46	N50	41	9	9,0	0,0	0
47	N51	11	8	8,1	-0,1	-1
48	N52	52	10	9,5	0,5	5
49	N53	3	5	4,4	0,6	6

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Juicio experto V observado	Juicio experto V predicho	Error absoluto	Error relativo, %
50	N54	2	0	-0,8	0,8	7
51	N55	15	9	10,5	-1,5	-13
52	N56	14	6	4,6	1,4	13
53	N57	27	2	3,2	-1,2	-11
54	N58	6	1	3,0	-2,0	-18
55	N59	59	0	-0,2	0,2	2
56	N6	48	1	3,3	-2,3	-21
57	N60	60	1	1,3	-0,3	-3
58	N61	61	2	2,4	-0,4	-4
59	N62	62	8	6,6	1,4	13
60	N63	63	10	10,1	-0,1	-1
61	N64	64	3	3,1	-0,1	-1
62	N65	65	4	5,8	-1,8	-16
63	N66	66	8	8,2	-0,2	-1
64	N67	67	9	8,5	0,5	5
65	N68	68	0	1,4	-1,4	-13
66	N69	69	9	10,2	-1,2	-11
67	N7	21	5	5,4	-0,4	-4
68	N70	70	8	5,6	2,4	22
69	N71	71	9	7,6	1,4	13
70	N72	72	10	8,1	1,9	17
71	N8	7	0	1,5	-1,5	-14
72	N9	16	8	9,2	-1,2	-11

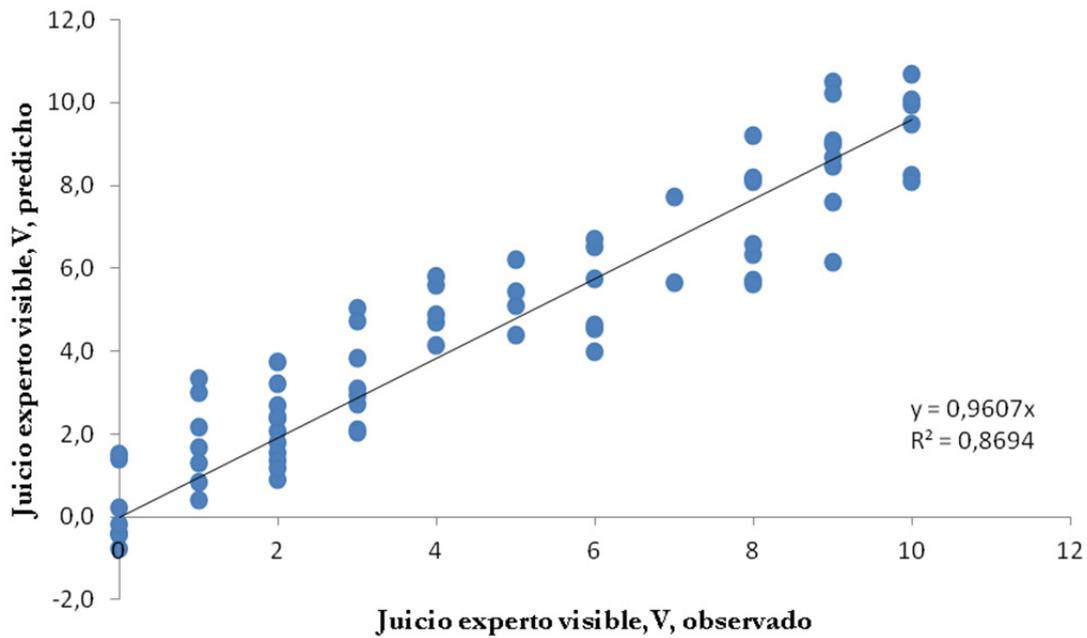


Figura 132.- Juicio del experto con luz visible, V, predicho, de las composiciones limpiadoras frente a lo observado experimentalmente

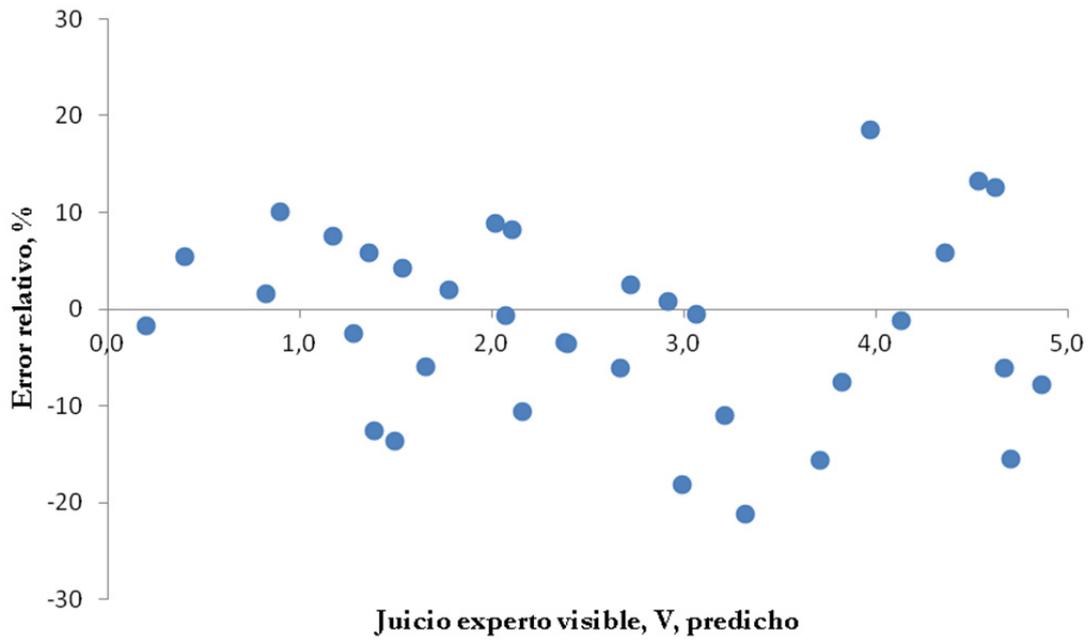


Figura 133.- Distribución de los errores relativos como función del juicio del experto con luz visible, V, predicho

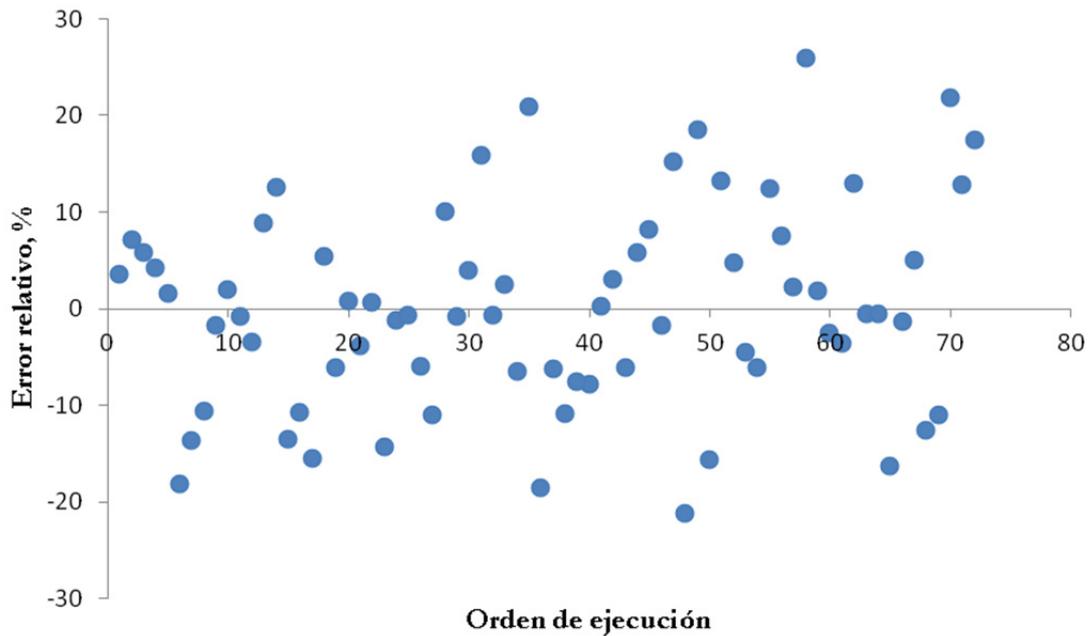


Figura 134 .- Distribución de los errores relativos en el juicio del experto con luz visible como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio

Tabla 23.- Juicio del experto con luz ultravioleta. Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Juicio experto UV observado	Juicio experto UV predicho	Error absoluto	Error relativo, %
1	N1	53	1	1,2	-0,2	-2
2	N10	57	6	4,5	1,5	13
3	N11	23	7	6,6	0,4	4
4	N12	55	7	6,1	0,9	9
5	N13	35	9	7,8	1,2	11
6	N14	18	0	-0,1	0,1	1
7	N15	51	5	3,3	1,7	16
8	N16	10	1	1,5	-0,5	-5
9	N17	24	5	4,8	0,2	2
10	N18	36	2	3,7	-1,7	-15
11	N19	17	1	2,0	-1,0	-9
12	N2	32	2	1,5	0,5	5
13	N20	49	4	4,3	-0,3	-3
14	N21	33	6	4,4	1,6	15
15	N22	30	0	0,0	0,0	0
16	N23	50	3	3,7	-0,7	-6
17	N24	22	10	9,9	0,1	1
18	N25	34	8	8,2	-0,2	-2
19	N26	4	0	-0,3	0,3	3
20	N27	19	6	6,0	0,0	0
21	N28	29	9	8,4	0,6	6
22	N29	47	2	2,2	-0,2	-2
23	N3	28	2	1,3	0,7	7
24	N30	8	2	2,4	-0,4	-3
25	N31	5	0	-1,2	1,2	11
26	N32	12	0	0,8	-0,8	-8
27	N33	45	3	2,9	0,1	1
28	N34	38	4	5,8	-1,8	-16
29	N35	40	1	0,6	0,4	4
30	N36	58	5	4,5	0,5	5
31	N37	54	9	10,4	-1,4	-12
32	N38	37	7	8,1	-1,1	-10
33	N39	42	9	9,7	-0,7	-7
34	N4	39	3	2,1	0,9	8
35	N40	44	2	0,7	1,3	12
36	N41	1	0	0,5	-0,5	-5
37	N42	43	0	1,9	-1,9	-17
38	N43	31	8	7,3	0,7	7
39	N44	46	9	7,7	1,3	12
40	N45	9	0	0,4	-0,4	-3
41	N46	56	1	0,4	0,6	6
42	N47	26	7	6,7	0,3	2
43	N48	25	6	5,8	0,2	2
44	N49	20	8	7,0	1,0	9
45	N5	13	4	3,8	0,2	2
46	N50	41	9	8,2	0,8	7
47	N51	11	8	7,9	0,1	1
48	N52	52	8	9,4	-1,4	-13
49	N53	3	3	3,9	-0,9	-8

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Juicio experto UV observado	Juicio experto UV predicho	Error absoluto	Error relativo, %
50	N54	2	0	0,2	-0,2	-2
51	N55	15	9	9,0	0,0	0
52	N56	14	3	4,0	-1,0	-9
53	N57	27	2	2,6	-0,6	-5
54	N58	6	5	4,4	0,6	6
55	N59	59	1	0,9	0,1	1
56	N6	48	2	3,7	-1,7	-15
57	N60	60	1	2,8	-1,8	-16
58	N61	61	2	2,9	-0,9	-8
59	N62	62	9	6,6	2,4	22
60	N63	63	9	9,9	-0,9	-8
61	N64	64	4	4,0	0,0	0
62	N65	65	4	4,7	-0,7	-6
63	N66	66	8	6,4	1,6	14
64	N67	67	7	7,6	-0,6	-6
65	N68	68	1	2,1	-1,1	-10
66	N69	69	9	10,5	-1,5	-14
67	N7	21	8	6,8	1,2	11
68	N70	70	8	5,7	2,3	21
69	N71	71	9	7,6	1,4	13
70	N72	72	9	8,1	0,9	8
71	N8	7	0	1,6	-1,6	-14
72	N9	16	8	9,8	-1,8	-17

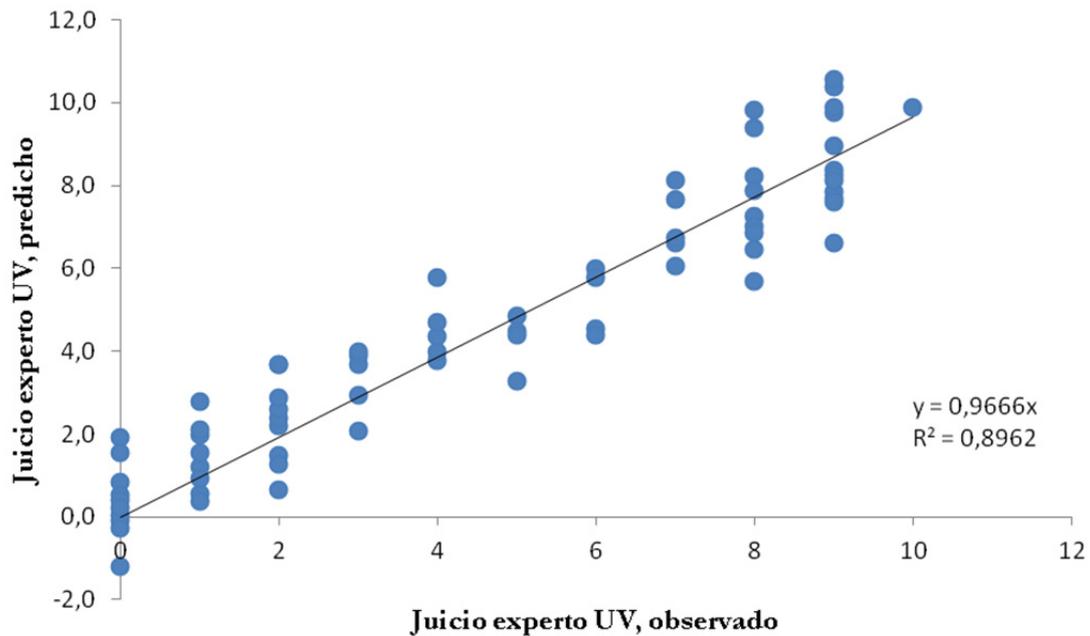


Figura 135.- Juicio del experto con luz ultravioleta, UV, predicho, de las composiciones limpiadoras frente a lo observado experimentalmente

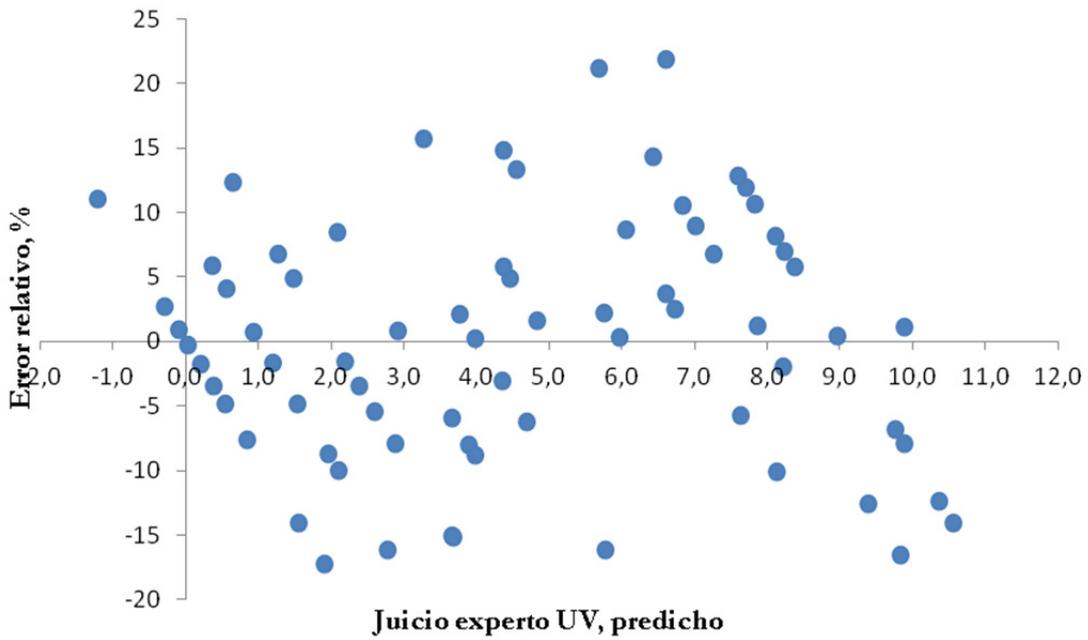


Figura 136.- Distribución de los errores relativos como función del juicio del experto con luz ultravioleta, UV, predicho

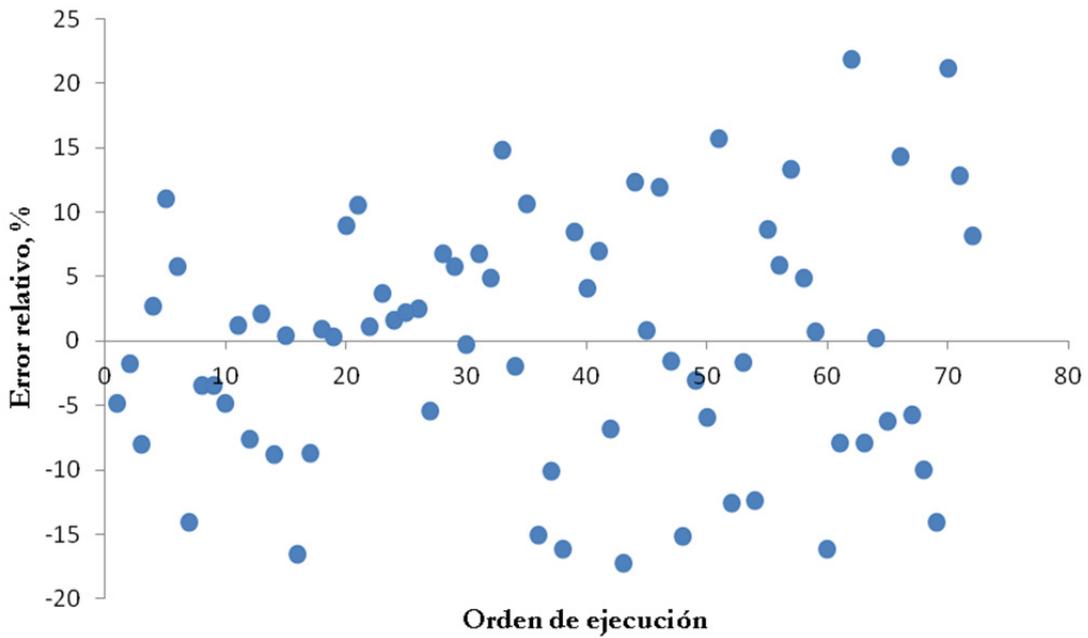


Figura 137. - Distribución de los errores relativos en el juicio del experto con luz ultravioleta como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio

Tabla 24.- Distancia, dELab, entre el color de la muestra tras la limpieza y el color del óleo sin barnizar. Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Color dELab, observado	Color dELab, predicho	Error absoluto	Error relativo, %
1	N1	53	3,75	4,3	-0,5	-2
2	N10	57	12,03	10,5	1,5	5
3	N11	23	10,16	9,2	1,0	4
4	N12	55	10,95	11,9	-0,9	-3
5	N13	35	10,34	12,0	-1,7	-6
6	N14	18	10,2	10,1	0,1	1
7	N15	51	8,04	5,9	2,1	8
8	N16	10	6,11	8,2	-2,1	-8
9	N17	24	7,76	10,0	-2,2	-8
10	N18	36	5,72	6,5	-0,8	-3
11	N19	17	5,47	6,8	-1,4	-5
12	N2	32	4,62	4,9	-0,3	-1
13	N20	49	5,3	5,9	-0,6	-2
14	N21	33	6,14	6,4	-0,2	-1
15	N22	30	6,81	7,0	-0,1	-1
16	N23	50	7,12	5,1	2,0	7
17	N24	22	8,92	8,9	0,0	0
18	N25	34	5,45	4,6	0,9	3
19	N26	4	6,08	5,7	0,3	1
20	N27	19	5,68	7,5	-1,9	-7
21	N28	29	5,44	6,5	-1,1	-4
22	N29	47	2,73	3,6	-0,9	-3
23	N3	28	5,42	6,3	-0,9	-3
24	N30	8	1,47	1,9	-0,4	-2
25	N31	5	12,65	12,0	0,7	2
26	N32	12	12,46	10,9	1,5	6
27	N33	45	11,11	11,4	-0,3	-1
28	N34	38	9,39	9,2	0,2	1
29	N35	40	8,71	8,8	0,0	0
30	N36	58	9,98	7,7	2,3	8
31	N37	54	4,22	5,3	-1,1	-4
32	N38	37	7,21	5,2	2,1	8
33	N39	42	5,13	3,0	2,1	8
34	N4	39	9,97	9,7	0,3	1
35	N40	44	9,82	10,4	-0,6	-2
36	N41	1	13,6	15,2	-1,6	-6
37	N42	43	10,36	12,3	-1,9	-7
38	N43	31	6,52	8,1	-1,6	-6
39	N44	46	10,42	9,5	0,9	3
40	N45	9	11,57	8,3	3,3	12
41	N46	56	10,73	12,0	-1,3	-5
42	N47	26	11,58	10,1	1,5	6
43	N48	25	11,79	12,1	-0,3	-1
44	N49	20	11,13	10,7	0,4	2
45	N5	13	13,43	14,1	-0,6	-2
46	N50	41	6,25	7,8	-1,5	-6
47	N51	11	7,11	7,1	0,0	0
48	N52	52	6,98	7,1	-0,2	-1

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Color dELab, observado	Color dELab, predicho	Error absoluto	Error relativo, %
49	N53	3	11,55	12,6	-1,0	-4
50	N54	2	6,6	7,6	-1,0	-4
51	N55	15	12,25	11,3	1,0	4
52	N56	14	11,72	13,1	-1,4	-5
53	N57	27	11,32	11,8	-0,4	-2
54	N58	6	11,5	14,0	-2,5	-9
55	N59	59	23,19	22,7	0,5	2
56	N6	48	13,18	12,3	0,9	3
57	N60	60	20,18	18,3	1,9	7
58	N61	61	22,03	21,4	0,7	2
59	N62	62	16,44	20,5	-4,0	-15
60	N63	63	28,74	27,2	1,5	6
61	N64	64	27,47	27,7	-0,3	-1
62	N65	65	27,67	23,9	3,8	14
63	N66	66	12,76	10,0	2,8	10
64	N67	67	12,26	10,9	1,3	5
65	N68	68	15,87	11,5	4,4	16
66	N69	69	10,11	10,2	-0,1	0
67	N7	21	10,77	12,1	-1,3	-5
68	N70	70	11,61	13,4	-1,8	-7
69	N71	71	11,08	9,5	1,5	6
70	N72	72	10,34	14,1	-3,8	-14
71	N8	7	11,46	10,8	0,6	2
72	N9	16	10,19	9,4	0,8	3

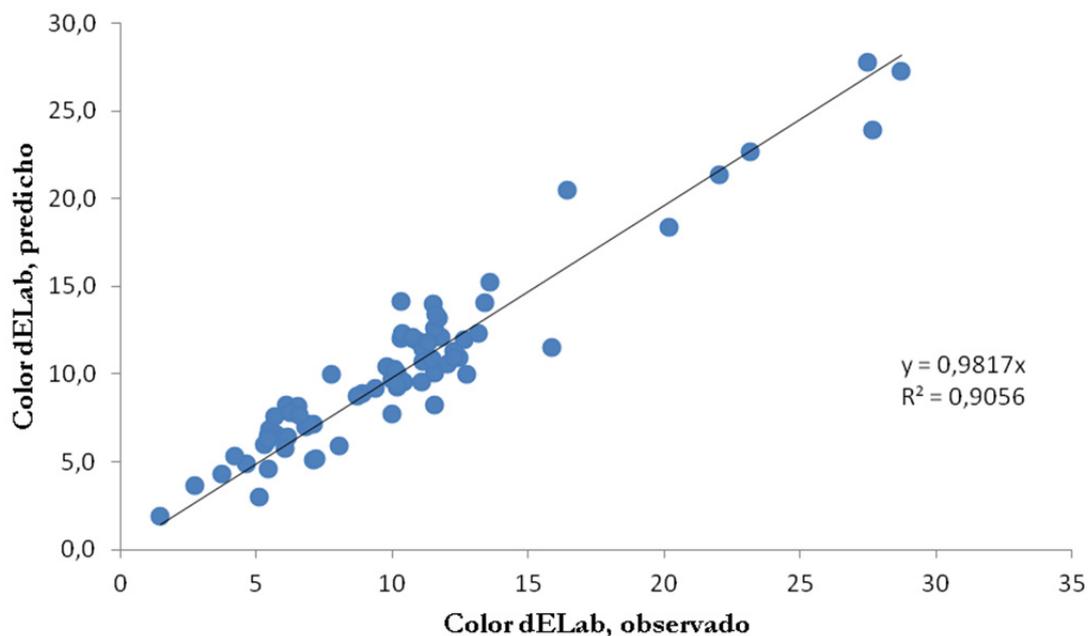


Figura 138.- Distancia, dELab, entre el color de la muestra tras la limpieza y el color del óleo sin barnizar, predicha, de las composiciones limpiadoras frente a lo observado experimentalmente

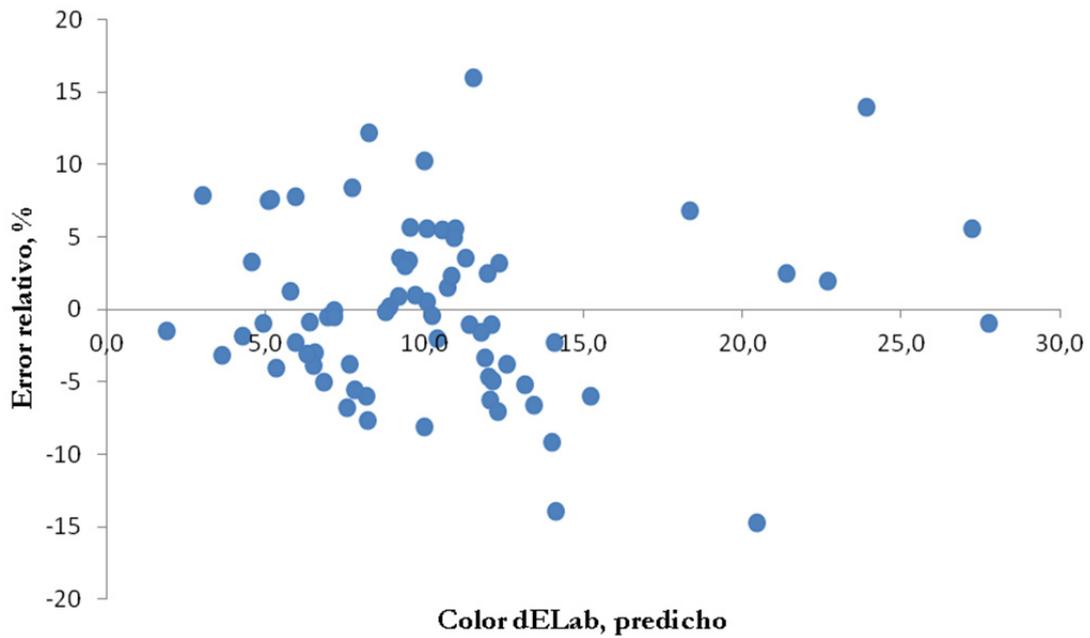


Figura 139.- Distribución de los errores relativos como función de la distancia, dELab, entre el color de la muestra tras la limpieza y el color del óleo sin barnizar, predicha

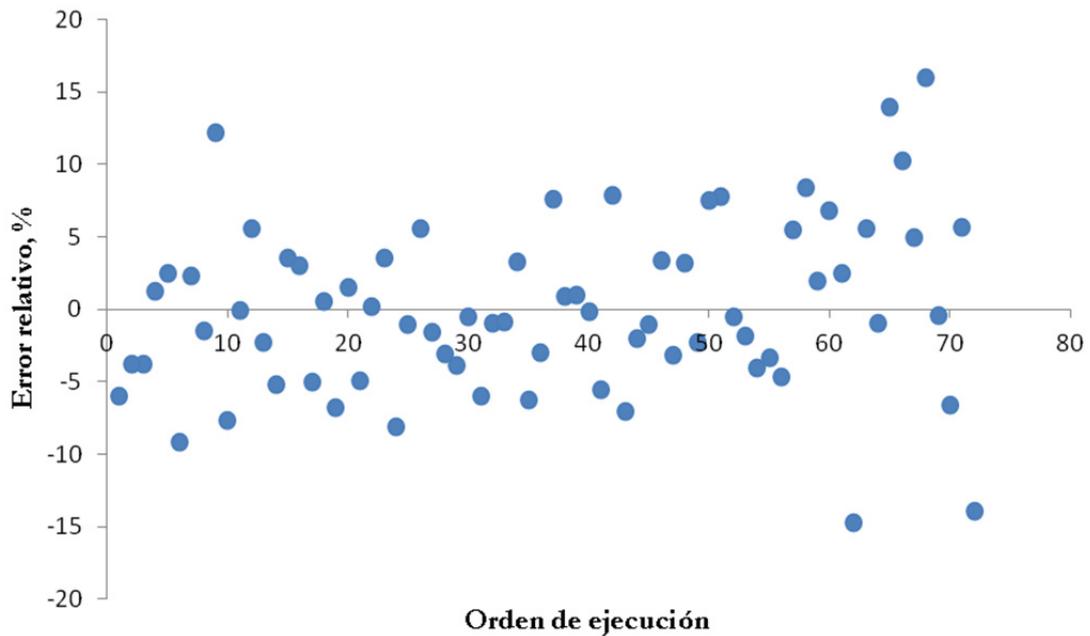


Figura 140.- Distribución de los errores relativos en la distancia, dELab, entre el color de la muestra tras la limpieza y el color del óleo sin barnizar como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio

Tabla 25.- Diferencia porcentual de luminosidad entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔL . Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Luminosidad ΔL , observado	Luminosidad ΔL , predicho	Error absoluto	Error relativo, %
1	N1	53	-5,27	-3,8	-1,5	-3
2	N10	57	-18,2	-21,6	3,4	6
3	N11	23	-14,2	-19,1	4,9	9
4	N12	55	-15,09	-14,4	-0,7	-1
5	N13	35	-13,76	-14,0	0,3	1
6	N14	18	-15,04	-12,6	-2,4	-5
7	N15	51	5,21	6,4	-1,2	-2
8	N16	10	2,88	-2,3	5,2	10
9	N17	24	4,9	-3,9	8,8	17
10	N18	36	-5,57	-6,9	1,3	3
11	N19	17	-2,15	-7,8	5,7	11
12	N2	32	-6,96	-7,2	0,2	0
13	N20	49	-5,07	2,0	-7,1	-14
14	N21	33	-2,65	-1,9	-0,7	-1
15	N22	30	-7	-6,8	-0,2	0
16	N23	50	-10,67	-6,5	-4,2	-8
17	N24	22	-13,19	-12,3	-0,9	-2
18	N25	34	-1,55	-4,0	2,5	5
19	N26	4	-3,92	-7,8	3,9	7
20	N27	19	-1,45	-3,0	1,6	3
21	N28	29	-1,48	-3,2	1,7	3
22	N29	47	11,54	1,5	10,1	19
23	N3	28	-8,9	-10,2	1,3	2
24	N30	8	5,82	4,8	1,1	2
25	N31	5	-33,29	-27,0	-6,3	-12
26	N32	12	-32,89	-28,7	-4,2	-8
27	N33	45	-29,16	-33,0	3,9	7
28	N34	38	-24,29	-17,2	-7,1	-14
29	N35	40	-22,43	-19,5	-2,9	-6
30	N36	58	-24,45	-22,3	-2,1	-4
31	N37	54	-4,82	-1,6	-3,2	-6
32	N38	37	-12,22	-8,0	-4,3	-8
33	N39	42	-7,29	-3,3	-3,9	-8
34	N4	39	-4,48	-7,8	3,3	6
35	N40	44	-21,79	-25,5	3,7	7
36	N41	1	-34,08	-35,4	1,3	2
37	N42	43	-24,05	-29,2	5,1	10
38	N43	31	-11,78	-9,9	-1,8	-4
39	N44	46	-23,83	-19,9	-4,0	-8
40	N45	9	-23,27	-17,6	-5,7	-11
41	N46	56	-24,35	-26,0	1,6	3
42	N47	26	-26,18	-27,1	0,9	2
43	N48	25	-27,46	-26,1	-1,4	-3
44	N49	20	-26,74	-27,2	0,5	1
45	N5	13	-10,4	-12,6	2,2	4
46	N50	41	-17,82	-17,1	-0,7	-1
47	N51	11	-18,93	-19,0	0,1	0
48	N52	52	-19,88	-19,2	-0,7	-1

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Luminosidad ΔL , observado	Luminosidad ΔL , predicho	Error absoluto	Error relativo, %
49	N53	3	-30,82	-29,2	-1,6	-3
50	N54	2	-18,32	-15,6	-2,8	-5
51	N55	15	-31,66	-29,7	-2,0	-4
52	N56	14	-30,8	-29,0	-1,8	-3
53	N57	27	-24,36	-23,9	-0,4	-1
54	N58	6	-27,34	-32,4	5,0	10
55	N59	59	-21,78	-27,0	5,2	10
56	N6	48	-9,5	-10,5	1,0	2
57	N60	60	-18,05	-17,3	-0,7	-1
58	N61	61	-22	-19,1	-2,9	-5
59	N62	62	-15,92	-25,9	10,0	19
60	N63	63	-40,81	-42,7	1,9	4
61	N64	64	-39,3	-30,9	-8,4	-16
62	N65	65	-39,51	-32,2	-7,3	-14
63	N66	66	-18,6	-12,5	-6,1	-12
64	N67	67	-17,99	-16,5	-1,5	-3
65	N68	68	-19,25	-10,7	-8,5	-16
66	N69	69	-14,61	-16,4	1,8	4
67	N7	21	-8,59	-9,3	0,7	1
68	N70	70	-16,6	-22,3	5,7	11
69	N71	71	-16,23	-12,6	-3,6	-7
70	N72	72	-15,15	-23,8	8,6	16
71	N8	7	-16,35	-14,6	-1,7	-3
72	N9	16	-14,76	-16,8	2,1	4

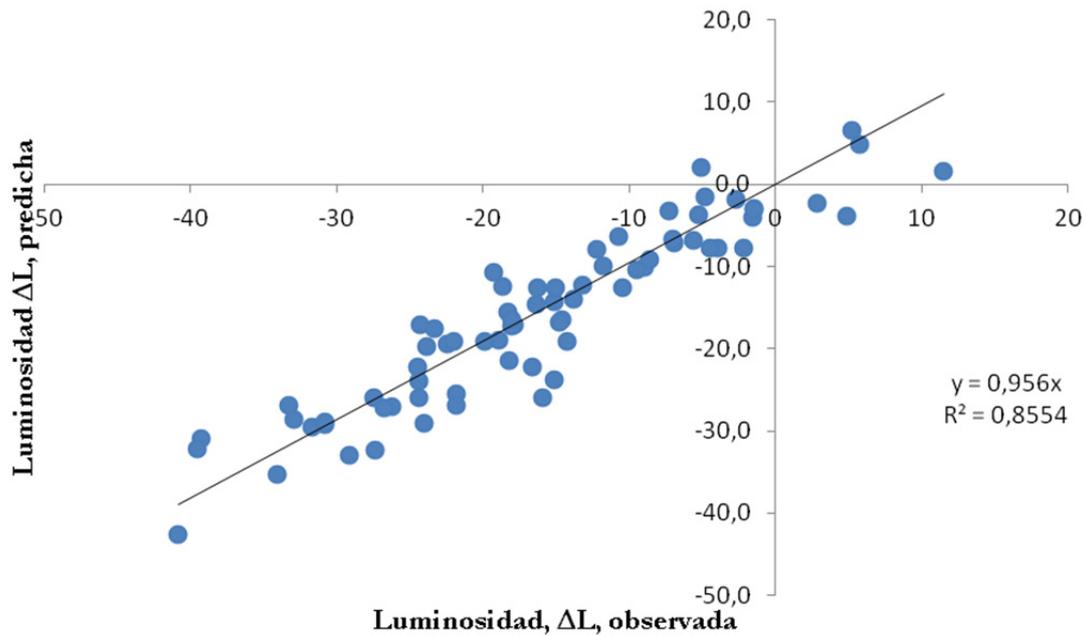


Figura 141.- Diferencia porcentual de luminosidad entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔL , predicha, de las composiciones limpiadoras frente a lo observado experimentalmente

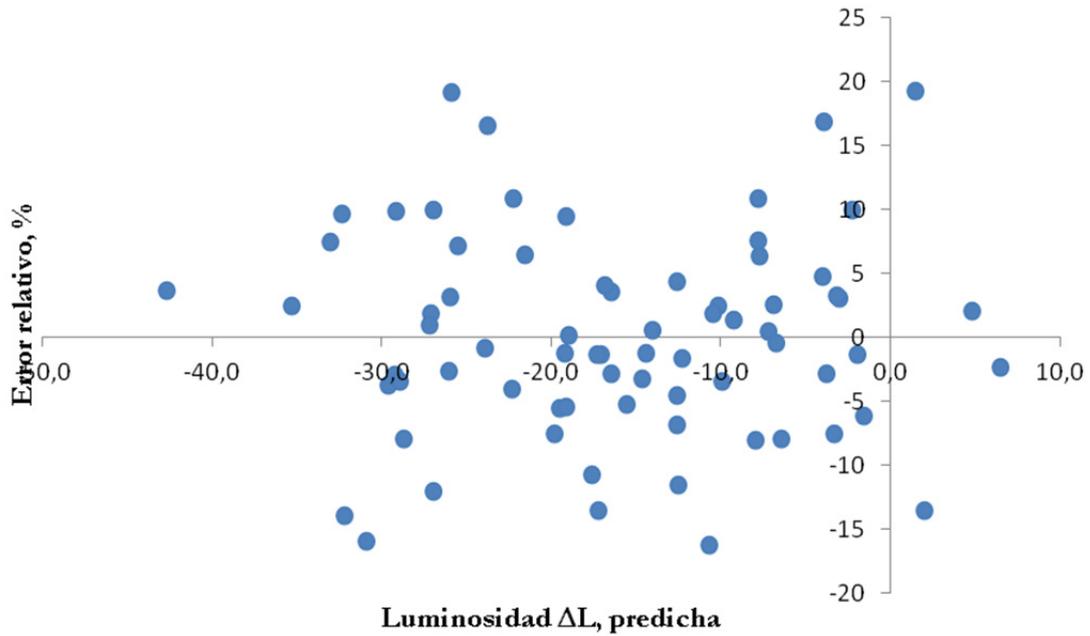


Figura 142.- Distribución de los errores relativos como función de la diferencia porcentual de luminosidad entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔL , predicha

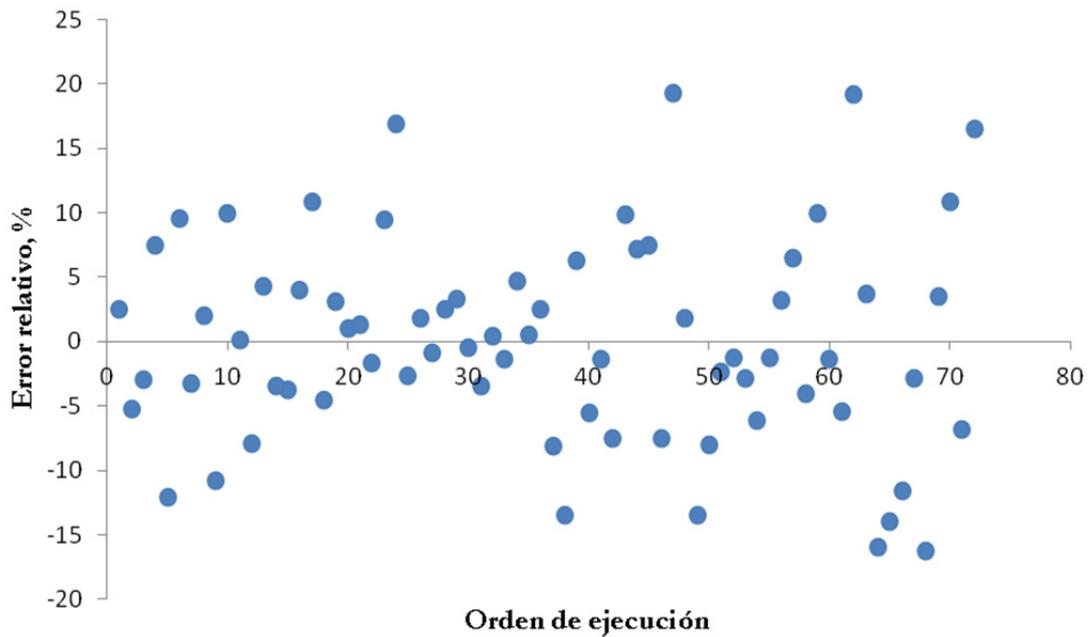


Figura 143.- Distribución de los errores relativos de la diferencia porcentual de luminosidad entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔL como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio

Tabla 26.- Diferencia porcentual del brillo entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔG . Valores observados, valores predichos por el modelo, errores absolutos y errores relativos

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Brillo ΔG , observado	Brillo ΔG , predicho	Error absoluto	Error relativo, %
1	N1	53	3,36	0,9	2,5	2
2	N10	57	18,94	15,4	3,6	3
3	N11	23	1,73	5,0	-3,3	-3
4	N12	55	2,76	2,6	0,2	0
5	N13	35	2,36	4,4	-2,1	-2
6	N14	18	1,21	-3,7	4,9	4
7	N15	51	10,65	1,4	9,2	7
8	N16	10	6,1	20,0	-13,9	-11
9	N17	24	4,87	13,1	-8,2	-7
10	N18	36	24,1	27,9	-3,8	-3
11	N19	17	23,39	33,5	-10,1	-8
12	N2	32	19,94	36,0	-16,1	-13
13	N20	49	26,78	18,7	8,1	6
14	N21	33	27,94	38,5	-10,6	-8
15	N22	30	16,19	6,2	10,0	8
16	N23	50	16,53	19,0	-2,4	-2
17	N24	22	15,85	15,5	0,4	0
18	N25	34	13,42	15,8	-2,4	-2
19	N26	4	13,52	7,7	5,8	5
20	N27	19	14,81	13,8	1,0	1
21	N28	29	13,52	13,8	-0,3	0
22	N29	47	18	41,9	-23,9	-19
23	N3	28	7,88	2,8	5,1	4
24	N30	8	28,59	25,0	3,6	3
25	N31	5	84	65,9	18,1	14
26	N32	12	42,29	39,0	3,3	3
27	N33	45	125,14	117,6	7,5	6
28	N34	38	115,71	101,9	13,8	11
29	N35	40	116	105,1	10,9	9
30	N36	58	79,43	77,4	2,0	2
31	N37	54	9,62	-8,4	18,0	14
32	N38	37	9,09	4,2	4,9	4
33	N39	42	9,27	5,5	3,8	3
34	N4	39	8,45	13,3	-4,8	-4
35	N40	44	9,45	8,9	0,5	0
36	N41	1	3,93	6,2	-2,2	-2
37	N42	43	2,71	0,3	2,4	2
38	N43	31	2,95	4,2	-1,3	-1
39	N44	46	12,34	15,4	-3,1	-2
40	N45	9	13,22	17,3	-4,0	-3
41	N46	56	10,76	29,5	-18,7	-15
42	N47	26	8,51	5,8	2,7	2
43	N48	25	4,92	8,4	-3,5	-3
44	N49	20	6,73	10,9	-4,2	-3
45	N5	13	21,58	16,2	5,4	4
46	N50	41	8,74	12,2	-3,5	-3
47	N51	11	8,56	12,3	-3,7	-3
48	N52	52	8,92	8,7	0,2	0
49	N53	3	8,38	19,1	-10,7	-9

Número del ensayo	Nombre del ensayo	Orden de ejecución	Brillo ΔG , observado	Brillo ΔG , predicho	Error absoluto	Error relativo, %
50	N54	2	5,54	-0,6	6,1	5
51	N55	15	9,02	14,6	-5,6	-4
52	N56	14	4,59	0,6	4,0	3
53	N57	27	13,08	8,9	4,2	3
54	N58	6	10,68	18,7	-8,0	-6
55	N59	59	8,21	22,7	-14,5	-12
56	N6	48	19,64	15,7	3,9	3
57	N60	60	10,28	6,6	3,7	3
58	N61	61	9,56	1,2	8,4	7
59	N62	62	7,39	11,5	-4,1	-3
60	N63	63	-0,54	4,2	-4,7	-4
61	N64	64	-0,48	-6,5	6,0	5
62	N65	65	-0,05	-6,0	6,0	5
63	N66	66	10,07	-9,6	19,7	16
64	N67	67	7,84	-1,8	9,6	8
65	N68	68	9,31	11,6	-2,3	-2
66	N69	69	9,96	16,2	-6,2	-5
67	N7	21	16,42	26,8	-10,4	-8
68	N70	70	10,13	12,0	-1,9	-2
69	N71	71	10,3	15,4	-5,1	-4
70	N72	72	10,47	9,5	1,0	1
71	N8	7	18,31	19,1	-0,8	-1
72	N9	16	18,62	18,7	-0,1	0

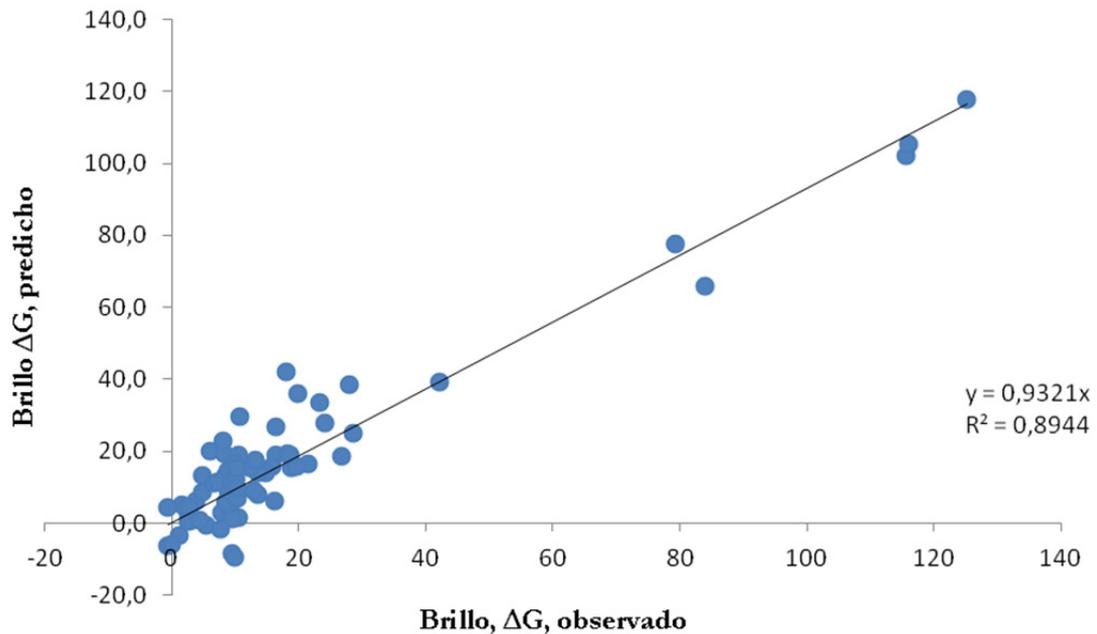


Figura 144.- Diferencia porcentual del brillo entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔG , predicha, de las composiciones limpiadoras frente a lo observado experimentalmente

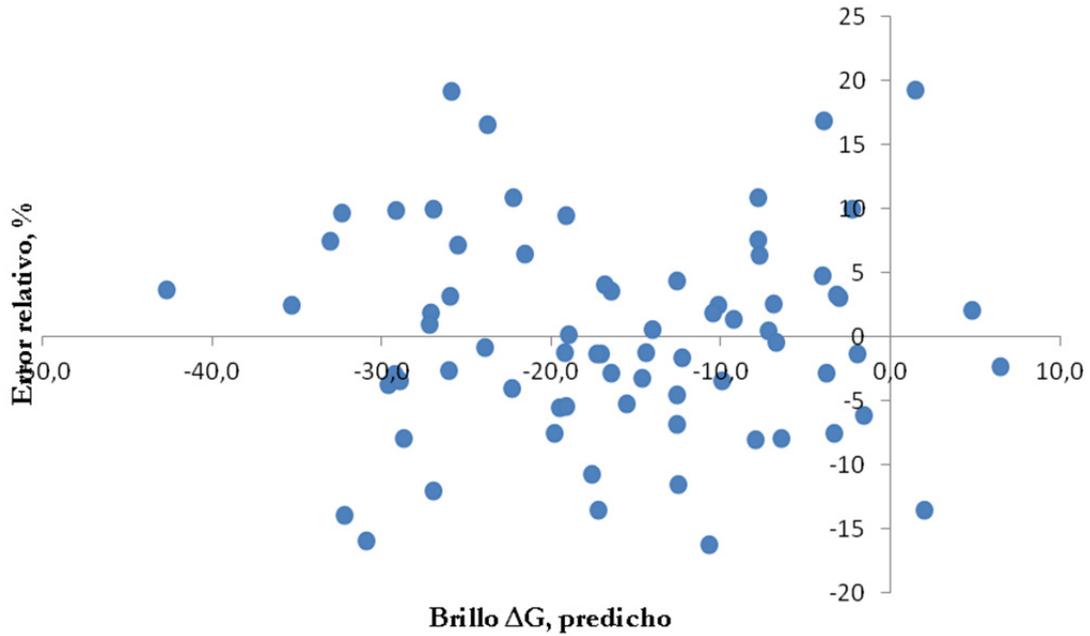


Figura 145.- Distribución de los errores relativos de la diferencia porcentual del brillo entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔG como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio

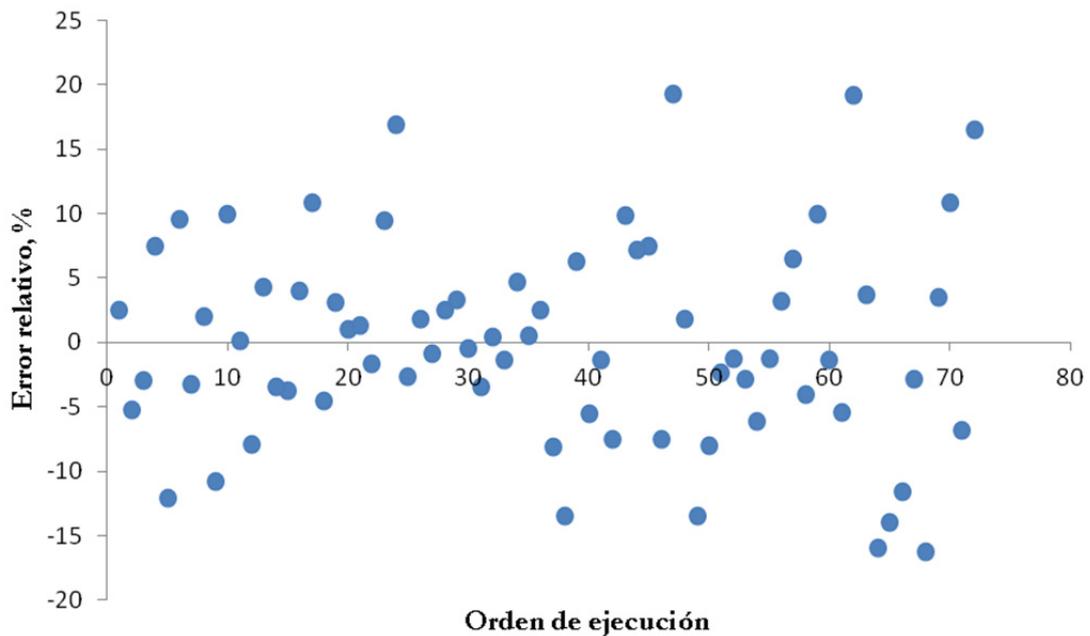


Figura 146.- Distribución de los errores relativos de la diferencia porcentual del brillo entre la muestra tras la limpieza y el óleo sin barnizar, ΔG como función del orden en que se han ido ejecutando las limpiezas en el taller/laboratorio

4.2.4 Distancias al modelo de los valores experimentales

En los apartados anteriores se han analizado separadamente, por cada respuesta, los valores predichos por el modelo respecto de los valores observados empíricamente. Aquí lo que se analiza es la distancia que hay entre cada valor experimental y lo que predice el modelo en la globalidad de todas las respuestas. El método PLS genera un espacio multidimensional formado por todas las respuestas que vienen representadas por un hiperplano (las múltiples superficies de respuesta). MODDE puede calcular la distancia, expresada como residuos estandarizados, de cada punto experimental respecto de ese hiperplano.

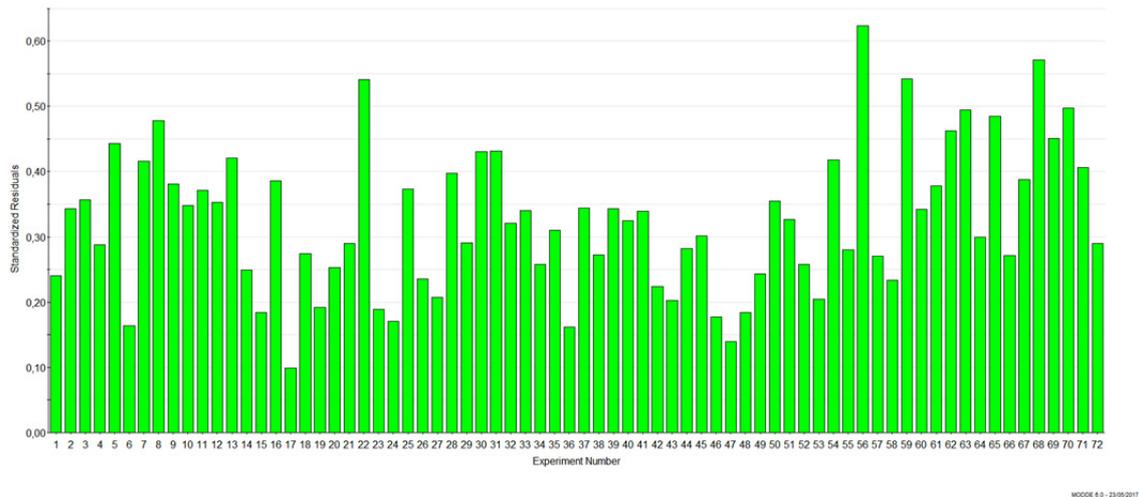


Figura 147.- Distancia al modelo de los puntos experimentales

El objeto es identificar qué valores experimentales se adaptan mal al conjunto del modelo propuesto, si los hubiera, y cuáles mejor, y obtener conclusiones de ello. En la Figura 147 se muestran en abscisas los ensayos de limpieza ordenados por su número y en ordenadas su residuo estandarizado. Estos residuos son aceptables y no se aprecia ningún experimento anómalamente alejado del modelo y que se podría sospechar que estuviera mal realizado o que realmente por sus características no es adecuado a este modelo.

No obstante la buena adecuación que se aprecia, en la Tabla 27 se recogen los ensayos de limpieza peor adaptados al modelo (residuo estándar superior a 0.45) y en la Tabla 28 los mejor adaptados (residuo estándar inferior a 0.20). Se muestra para cada tabla el número de experimento, su nombre, orden de ejecución, si se ha procedido al envejecimiento o no, el pigmento del óleo y la composición del limpiador, así como el residuo estándar.

Si analizamos la tabla de los peor adaptados se observa que de los 9 presentes, 6 son ensayos realizados sobre blanco de plomo y 7 con barniz de almáciga. Es decir, el pigmento blanco de plomo tiene un comportamiento claramente diferente al resto de pigmentos, incluso si previamente se ha envejecido o no, y sobre todo si está tratado con almáciga. En los ensayos, el blanco de plomo mostraba fuertes oscurecimientos y degradaciones por lo que se puede considerar como el pigmento más extremo de todos.

En la Figura 148 se muestra una fotografía de los ensayos de limpieza N61 y N62. Ambos ensayos comparten el mismo tipo de superficie: óleo a base de blanco de plomo, barnizado con almáciga y envejecido. Por ello se han realizado uno al lado del otro compartiendo el mismo lienzo. En

cambio, el limpiador N61 está constituido por un 10% de Glucopon 600, ausencia de Findet 1214/N23, un 42,5% de limoneno, un 5% de alcohol feniletílico y un 42,5% de agua; mientras que el limpiador N62 está constituido por un 5% de Glucopon 600, un 10% de Findet 1214/N23, un 80% de limoneno, un 5% de alcohol feniletílico y ausencia de agua.

Tabla 27.- Valores experimentales peor adaptados al modelo

Núm. exp.	Nom. exp.	Orden	En v.	Barniz	Pigmento	G600	Findet	Limoneno	AFE	Agua	Residuo estándar
56	N6	48	Si	Almáciga	Blanco de Zinc	0	0,05	0,9	0,05	0	0,623
68	N70	70	No	Acrílico	Blanco de Plomo	0,05	0	0	0,05	0,9	0,571
59	N62	62	Si	Almáciga	Blanco de Plomo	0,05	0,1	0,8	0,05	0	0,541
22	N29	47	No	Almáciga	Azul de Cobalto	0	0,1	0,9	0	0	0,541
70	N72	72	No	Acrílico	Blanco de Plomo	0,05	0,05	0,4375	0,025	0,438	0,497
63	N66	66	No	Almáciga	Blanco de Plomo	0	0,1	0,9	0	0	0,495
65	N68	68	No	Almáciga	Blanco de Plomo	0,1	0,1	0	0,05	0,75	0,485
8	N16	10	No	Almáciga	Amarillo Cadmio	0	0	0	0,025	0,975	0,478
59	N62	62	Si	Almáciga	Blanco de Plomo	0,05	0,1	0,8	0,05	0	0,463

Tabla 28.- Valores experimentales mejor adaptados al modelo

Núm. exp.	Nom. exp.	Orden	En v.	Barniz	Pigmento	G600	Findet	Limoneno	AFE	Agua	Residuo estándar
17	N24	22	No	Acrílico	Amarillo Cadmio	0	0,05	0,9	0,05	0	0,099
47	N51	11	No	Acrílico	Rojo Cadmio	0,1	0,1	0,8	0	0	0,139
36	N41	1	Si	Acrílico	Azul de Cobalto	0	0,1	0	0	0,9	0,162
6	N14	18	Si	Acrílico	Blanco de Zinc	0,1	0,1	0	0,05	0,75	0,164
46	N50	41	No	Acrílico	Rojo Cadmio	0	0	1	0	0	0,178
15	N22	30	No	Acrílico	Amarillo Cadmio	0	0,1	0	0	0,9	0,185
23	N3	28	No	Almáciga	Blanco de Zinc	0,1	0	0	0,05	0,85	0,189
19	N26	4	Si	Acrílico	Amarillo Cadmio	0	0,1	0	0,05	0,85	0,192

Como se aprecia en la imagen, el blanco de plomo cuando se limpia presenta irregularidades que en el caso de la muestra N62 consisten en zonas con restos fuertemente adheridos y zonas en que la limpieza es muy intensa. Evidentemente la correcta valoración de una limpieza de este tipo con cualquiera de las respuestas empleadas es bastante difícil. Por tanto, la mayor distancia al modelo de muchos de los ensayos que han tenido en la capa pictórica este pigmento, se debe a las irregularidades que presenta.

No obstante, esa distancia más elevada al modelo no es exclusiva de este pigmento ya que también hay algún ensayo con blanco de zinc, azul de cobalto y amarillo cadmio que están alejados. La almáciga como barniz, aunque no esté sobre blanco de plomo, también tiende a presentar malos resultados.

En cuanto a los ensayos más cercanos al modelo según se aprecia en la Tabla 28, de los 8 que se muestran, 7 son ensayos con barniz acrílico y 5 con un pigmento a base de cadmio (amarillo o rojo).

Se concluye en ello que el barniz acrílico parece tener comportamientos más predecibles o estables y que los pigmentos a base de cadmio se adaptan bien al modelo. La buena adaptación de estos pigmentos no parece estar relacionado en sí con la coloración, ya que uno es amarillo y el otro rojo, sino con el propio ión cadmio que altera los barnices de forma similar y predecible independientemente del color que muestre.



Figura 148.- Ensayos de limpieza N61 y N62 sobre blanco de plomo

Tabla 29.- Valores observados y predichos con el modelo para el ensayo de limpieza N62

	Estado físico	Limpieza O/V	Juicio V	Juicio UV	Color dELab	Luminosidad, ΔL	Brillo, ΔG
Observado	4	4,48	8	9	16,4	-15,92	7,39
Predicho	3,9	4,37	6,6	6,6	20,5	-25,9	11,5
% Error relativo	2	2	13	22	5	-16	-3

Tabla 30.- Valores observados y predichos con el modelo para el ensayo de limpieza N24

	Estado físico	Limpieza O/V	Juicio V	Juicio UV	Color dELab	Luminosidad, ΔL	Brillo, ΔG
Observado	4,0	ND	10,0	10,0	8,9	-13,2	15,9
Predicho	4,3	2,50	9,9	9,9	8,9	-12,3	15,4
% Error relativo	-6	ND	1	1	0	-2	0

En la Tabla 29 y en la Tabla 30 se muestra una comparativa entre los valores observados y los valores predichos para el ensayo N62 con blanco de plomo, uno de los ensayos más alejados del modelo, así como los valores observados y los valores predichos para el ensayo de limpieza N24 que es el más cercano y por tanto mejor reproducido por el modelo. Obsérvese que para el ensayo de limpieza N24, los errores relativos (referidos siempre al recorrido de la respuesta) son muy pequeños y hay un acuerdo prácticamente absoluto. En cambio, para el ensayo de limpieza N62, que es de los peor ajustados del modelo, los errores relativos no son buenos en algunas de las respuestas, pero, en general, y no obstante, el acuerdo observado-predicho es bastante aceptable.

En cuanto a la naturaleza de los limpiadores, no se observa patrón alguno que indique que haya alguna combinación de los componentes de éstos que provoque especialmente alejamientos o cercanías al modelo.

4.2.5 Principales factores por respuesta

Un análisis muy interesante que puede dar luz sobre qué factores o combinaciones de factores influyen más intensamente sobre las respuestas es el de correlacionar independientemente cada respuesta con cada uno de los factores, bien linealmente, bien cuadráticamente o bien con combinaciones cruzadas. El indicador de esta dependencia es el coeficiente de correlación lineal, r . Cuando r se aproxima a cero no hay dependencia alguna, mientras cuando toma valores más elevados y se acerca a +1 se habla de una dependencia positiva (varían en el mismo sentido) o se acerca a -1 y se habla de una dependencia negativa (varían en sentidos claramente opuestos).

Ello va a permitir identificar las principales dependencias de cada respuesta, y ellas orientarán en cada caso, si un componente de la mezcla limpiadora es más relevante o qué tipo de barniz, qué tipo de pigmento o qué circunstancia de envejecimiento provocan cambios sustanciales en la respuesta, bien en el estado físico, la limpieza O/V, el juicio del experto en visible y UV, o los efectos sobre el color, la luminosidad o el brillo.

4.2.5.1 Principales factores que influyen en el estado físico

Realizando regresiones lineales independientes del estado físico frente a todos los factores, a sus cuadrados y a las combinaciones cruzadas entre ellos, se encuentra que la dependencia es débil con la mayoría de ellos, pero se destacan los factores y combinaciones de factores que se muestran en la Tabla 31 y que son los que aportan el grueso de la correlación multifactorial. Los coeficientes de correlación no son muy elevados pero indican que hay una cierta tendencia que es digna de ser reseñada.

Tabla 31.- Principales factores que influyen en el estado físico

Factores	Coefficiente de correlación lineal, r
$X_{\text{Limoneno}} \cdot X_{\text{Alcohol feniletílico}}$	0,355
$X_{\text{Findet 1214/N23}}$	0,306
$X_{\text{Findet 1214/N23}} \cdot X_{\text{Limoneno}}$	-0,319
$X_{\text{Alcohol feniletílico}} \cdot X_{\text{Agua}}$	-0,414

El estado físico de la composición limpiadora se estabiliza, es decir el valor aumenta, cuando en la composición se incrementa la concentración del tensioactivo Findet 1214/N23 o la presencia simultánea de limoneno y alcohol feniletílico. En estos casos las emulsiones se estabilizan en la dirección de formar geles o soluciones transparentes muy estables.

En cambio, la presencia simultánea de Findet 1214/N23 con limoneno, o bien la presencia simultánea de alcohol feniletílico y agua, desestabilizan la composición limpiadora forzando a obtener emulsiones inestable e incluso separación de fases. Que Findet 1214/N23 desestabilice composiciones limpiadoras basadas fundamentalmente en limoneno parece lógico ya que éste tensioactivo no iónico es bastante hidrosoluble, HLB elevado, mientras que el limoneno es muy lipofílico. En cambio no se intuye una causa que justifique el comportamiento desestabilizador del alcohol feniletílico y el agua en su acción conjunta.

Curiosamente, el alcohol fenilético juega un papel estabilizador en presencia de elevadas concentraciones de limoneno, mientras que juega un papel desestabilizador cuando la composición es en base agua, aun cuando este componente tiene una hidrofiliidad/lipofiliidad intermedia entre el agua y el limoneno.

En ningún caso parece que juegue un papel relevante el tensioactivo Glucopon 600 en la estabilización o desestabilización de la composición limpiadora.

4.2.5.2 Principales factores que influyen en la limpieza O/V

La limpieza, entendida como retirada preferente de barniz sin retirada sustancial del óleo subyacente se ve claramente facilitada por los procesos de envejecimiento. Es decir, los barnices viejos se retiran más fácilmente que los nuevos, tal como se constata por el coeficiente de correlación positivo $r = 0.355$, no muy elevado, pero indicario, que se muestra en la Tabla 32. La concentración de tensioactivos o de disolventes es menos relevante. En cuanto a los pigmentos, la presencia de azul de cobalto y de rojo de cadmio, perjudican la limpieza y retirada del barniz y/o promueven la eliminación también simultánea de óleo.

Tabla 32.- Principales factores que influyen en la limpieza O/V

Factores	Coefficiente de correlación lineal, r
Envejecimiento (Sí)	0,355
Pigmento (Azul de cobalto)	-0,450
Pigmento (Rojo cadmio)	-0,481

4.2.5.3 Principales factores que influyen en el juicio experto usando luz visible

El juicio del experto usando luz visible, como el resto de respuestas, tiene una fuerte dependencia multifactorial, donde todos los factores suman en la correlación. Aún así, y tal como se comprueba en la Tabla 33 atendiendo a los coeficientes de correlación individuales, la concentración de limoneno, linealmente de forma positiva y cuadráticamente de forma negativa, así como la concentración de agua linealmente de forma negativa, son los factores que más pesan.

A modo de ejemplo y no solo por atender a tan solo a un indicador —el coeficiente de correlación—, en la Figura 149 se han representado los valores experimentales del juicio del experto con luz visible frente a la concentración de limoneno y agua. Como es de esperar, la dispersión es muy grande porque aparte de estos factores concurren de forma multifactorial los restantes tanto en sus contribuciones lineales como las cuadráticas y cruzadas (sinérgicas/antagonistas). No obstante ello, se comprueba que a grandes rasgos, se obtienen juicios elevados cuando la concentración de agua es baja y juicios bajos cuando la concentración de agua es elevada. Menos ostensible es la relación con la concentración de limoneno. De nuevo hablando a grandes rasgos hay una tendencia a juicios bajos con luz visible cuando la concentración de limoneno es baja mientras que cuando la concentración es media y alta hay juicios tanto bajos como medios y ello se manifiesta por esa doble correlación lineal positiva y cuadrática negativa.

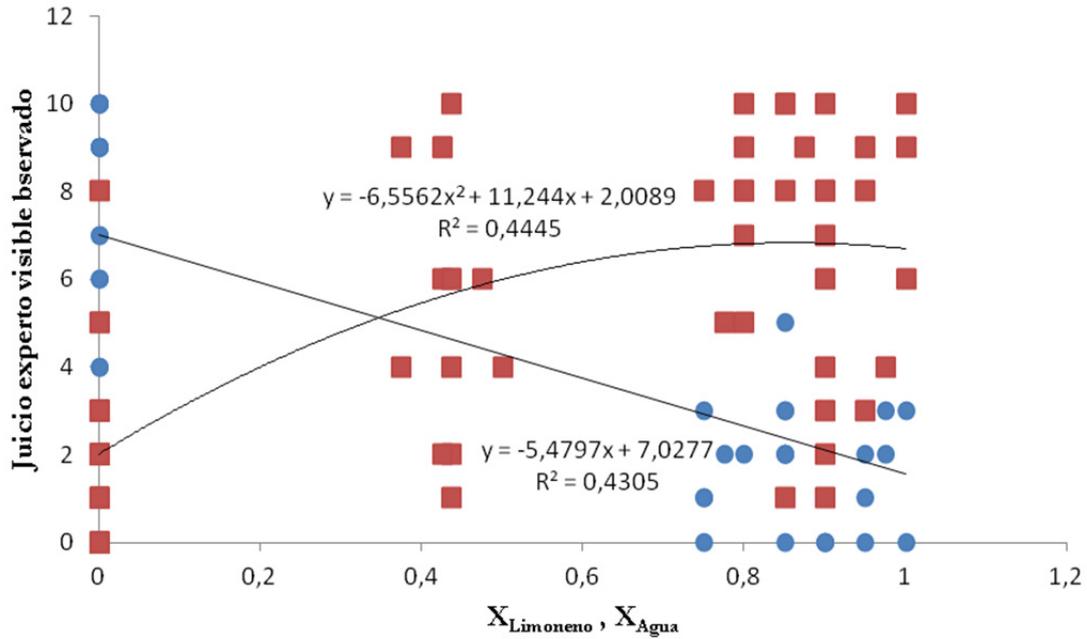


Figura 149.- Correlación parcial del juicio del experto usando luz visible con la concentración de limoneno y la concentración de agua

Volviendo a la tabla, el barniz acrílico contribuye, bajo una correlación parcial positiva, a incrementar los valores del juicio del experto usando luz visible.

Tabla 33.- Principales factores que influyen en el juicio del experto con luz visible

Factores	Coefficiente de correlación lineal, r
X_{limoneno}	0,644
Barniz (acrílico)	0,356
$(X_{\text{limoneno}})^2$	-0,418
X_{Agua}	-0,656

4.2.5.4 Principales factores que influyen en el juicio experto usando luz ultravioleta

Los factores que influyen de forma parcial algo más intensamente en el juicio del experto usando luz ultravioleta son los mismos que en el juicio del experto usando luz visible: concentración de limoneno (lineal positiva, cuadrática negativa), concentración de agua y presencia del barniz acrílico. Pero en este caso aparece la novedad de que existe un efecto sinérgico entre la concentración de agua y la presencia del barniz acrílico (Tabla 34).

Tabla 34.- Principales factores que influyen en el juicio del experto con luz ultravioleta

Factores	Coefficiente de correlación lineal, r
X_{limoneno}	0,510
Barniz (acrílico)	0,331
Barniz (acrílico) · X_{Agua}	-0,382
$(X_{\text{limoneno}})^2$	-0,410
X_{Agua}	-0,532

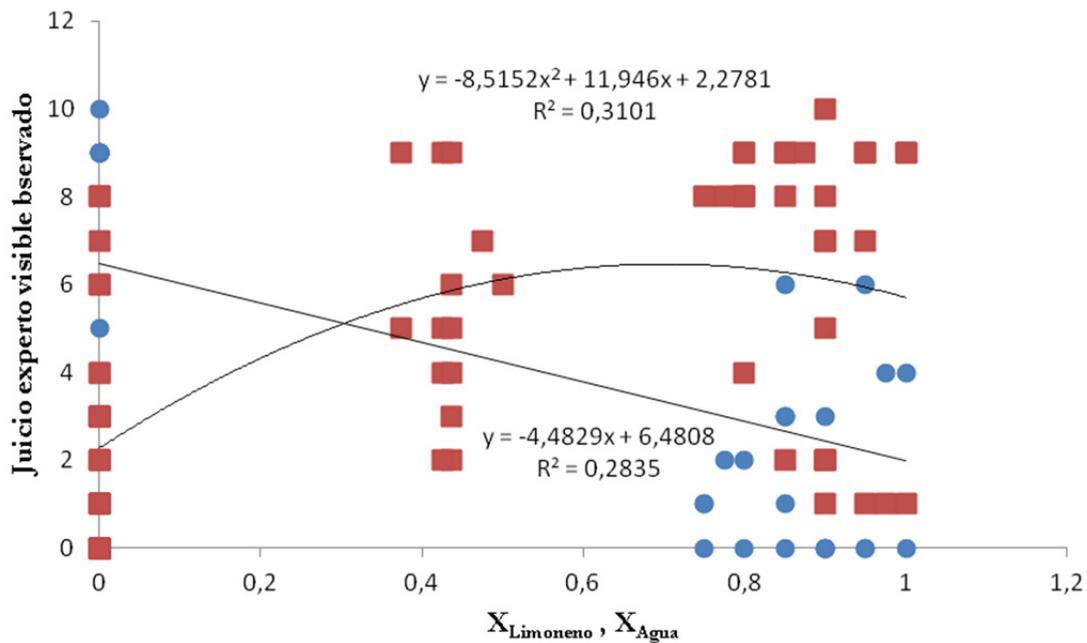


Figura 150.- Correlación parcial del juicio del experto usando luz ultravioleta con la concentración de limoneno y la concentración de agua

En la Figura 150 se representa el juicio del experto usando luz ultravioleta y aparece un patrón de dispersión similar al del juicio del experto pero usando luz visible (Figura 149). Ello nos puede hacer pensar que las respuestas empleando luz visible y luz ultravioleta son tan equivalentes que pueden considerarse que representan exactamente lo mismo y por tanto una de ellas es innecesaria para modelar los tratamientos de limpieza de óleos porque con la otra es más que suficiente. Esta hipótesis es razonable y en un apartado posterior se confirmará o se refutará. No obstante, lo que se aprecia en las figuras es que respecto de la concentración de limoneno, la concentración de agua y la presencia del barniz acrílico, ambas respuestas son muy similares, pero existen otros factores o variables que individualmente no son tan relevantes como estos reseñados, pero que en su conjunto, sumando unos a otros, podrían afectar de manera diferente a ambas respuestas y por tanto no ser exactamente equivalentes (Ver apartado "4.2.7.- Ausencia de redundancia entre respuestas" más adelante en la página 225)

4.2.5.5 Principales factores que influyen en la afectación del color, dELab

Esta respuesta mide la diferencia de color que hay entre el óleo fresco sin barnizar ni envejecer y el resultado obtenido tras la limpieza cuando ya se ha retirado el barniz o parte del barniz, que incluso pudiera estar envejecido. En muchos casos una limpieza podría considerarse excelente cuando tras el tratamiento el color final se asemeje lo máximo posible a la obra tal como la pintó originalmente el artista.

Tabla 35.- Principales factores que influyen en la afectación del color, dELab

Factores	Coefficiente de correlación lineal, r
Pigmento (Blanco de plomo)	0,469
Envejecimiento (Sí)	0,307

Como se ha dicho más arriba, las respuestas son multifactoriales y todos los factores influyen en mayor o menor grado, pero tal como se observa en la Tabla 35, los factores que hacen que la distancia de color dELab sea mayor y por tanto la recuperación final del color de la obra es peor cuando el pigmento presente en el óleo es blanco de plomo y cuando el barniz está envejecido.

Quizás de todas las influencias parciales, éstas dos son las que sin duda pueden considerarse como obvias. Recuperar el color blanco de un óleo a base de pigmento blanco de plomo que oscurece y ennegrece con el tiempo, sobre todo cuando el barniz se encuentra también en mal estado, es bastante más dificultoso que con otros pigmentos.

Resaltar además que la composición del limpiador sobre la recuperación del color es menos relevante.

4.2.5.6 Principales factores que influyen en la afectación de la luminosidad, ΔL

Un tratamiento de limpieza también busca recuperar la luminosidad inicial que tenía la obra. Valores más elevados y positivos de variación porcentual de luminosidad, ΔL , significan que la obra tras la limpieza queda más clara que como era el original, mientras que valores negativos implican que, tras la limpieza de la obra, ésta ha quedado más oscura.

De entre todos los factores, los que destacan son la presencia de ciertos pigmentos, blanco de plomo y rojo cadmio que tienden a dejar la obra más oscura tras la limpieza, o el azul de cobalto en combinación con un limpiador a base de limoneno, o bien Glucopon 600, que tienden a aclararla (Tabla 36).

Tabla 36.- Principales factores que influyen en la afectación de la luminosidad, ΔL

Factores	Coefficiente de correlación lineal, r
$X_{\text{Glucopon 600}}$	0,312
Pigmento (Azul cobalto) $\cdot X_{\text{Limoneno}}$	0,306
Pigmento (Blanco de plomo)	-0,302
Pigmento (Rojo cadmio)	-0,373

4.2.5.7 Principales factores que influyen en la afectación del brillo, ΔG

En el caso del brillo y tal como se aprecia en la Tabla 37 la presencia de azul de cobalto como pigmento hace que, tras la limpieza, la obra resulte más brillante, mientras que la presencia de barniz acrílico conduce a que el resultado final sea menos brillante que el original. Curiosamente, ese efecto de pérdida de brillo del barniz acrílico se exagera cuando el pigmento subyacente es también azul de cobalto.

Los componentes del limpiador tienen menor relevancia por ellos mismos e independientemente.

Tabla 37.- Principales factores que influyen en la afectación del brillo, ΔG

Factores	Coefficiente de correlación lineal, r
Pigmento (Azul cobalto)	0,414
Barniz (Acrílico)	-0,347
Barniz (Acrílico) · Pigmento (Azul de cobalto)	-0,444

4.2.6 Principales factores con elevado VIP en el conjunto del modelo

En los apartados anteriores se han ido identificando aquellos factores o variables que tienen más peso por cada respuesta atendiendo a los coeficientes de correlación lineal, r. Igualmente, a nivel global de todas las respuestas en su conjunto, es posible identificar también aquellas variables o factores que pesan pero a nivel global.

MODDE ofrece un indicador basado en el peso relativo de cada factor o combinación de factores sobre el conjunto de de todas las respuesta que denomina VIP (Variable Importance in the Projection) Este indicador nos denota la importancia de cada variable o combinación de variables. Cuando VIP es 1 o superior a 1 esa variable o combinación de ellas se considera orientativamente hablando verdaderamente importante. En la figura se muestran aquellas cuyo VIP es superior a 9. Cuando MODDE calcula el VIP de los factores cualitativos, uno lo considera que es la referencia ya que no aporta en un sentido positivo o negativo a la constante a_0 , de tal manera que no lo pone en la lista de los VIPs. Así en el caso del factor envejecimiento, Envejecimiento (No) es la referencia y ofrece el VIP de Envejecimiento (Sí). Para los barnices el que evalúa es Barniz (Acrílico) y no ofrece VIP de Barniz (Almáciga). En los pigmentos el que hace de referencia es Pigmento (Blanco de zinc). En cambio el resto de factores cuantitativos calcula un VIP para todos y cada uno de ellos.

En el modelo de limpieza de pinturas al óleo y como factores más importantes se destacan por orden de importancia:

- 1) Agua
- 2) Limoneno
- 3) Pigmentos (El blanco de plomo como más importante) y barnices, y sus sinergias y antagonismos
- 4) Sinergia-antagonismo entre agua y limoneno
- 5) Envejecimiento
- 6) Términos cuadráticos de agua y limoneno

- 7) Sinergias y antagonismos complejos entre envejecimiento, pigmentos, barniz , agua y limoneno
- 8) Resto de componentes del limpiador: Findet 1214/N23, alcohol feniletílico y Glucocon 600

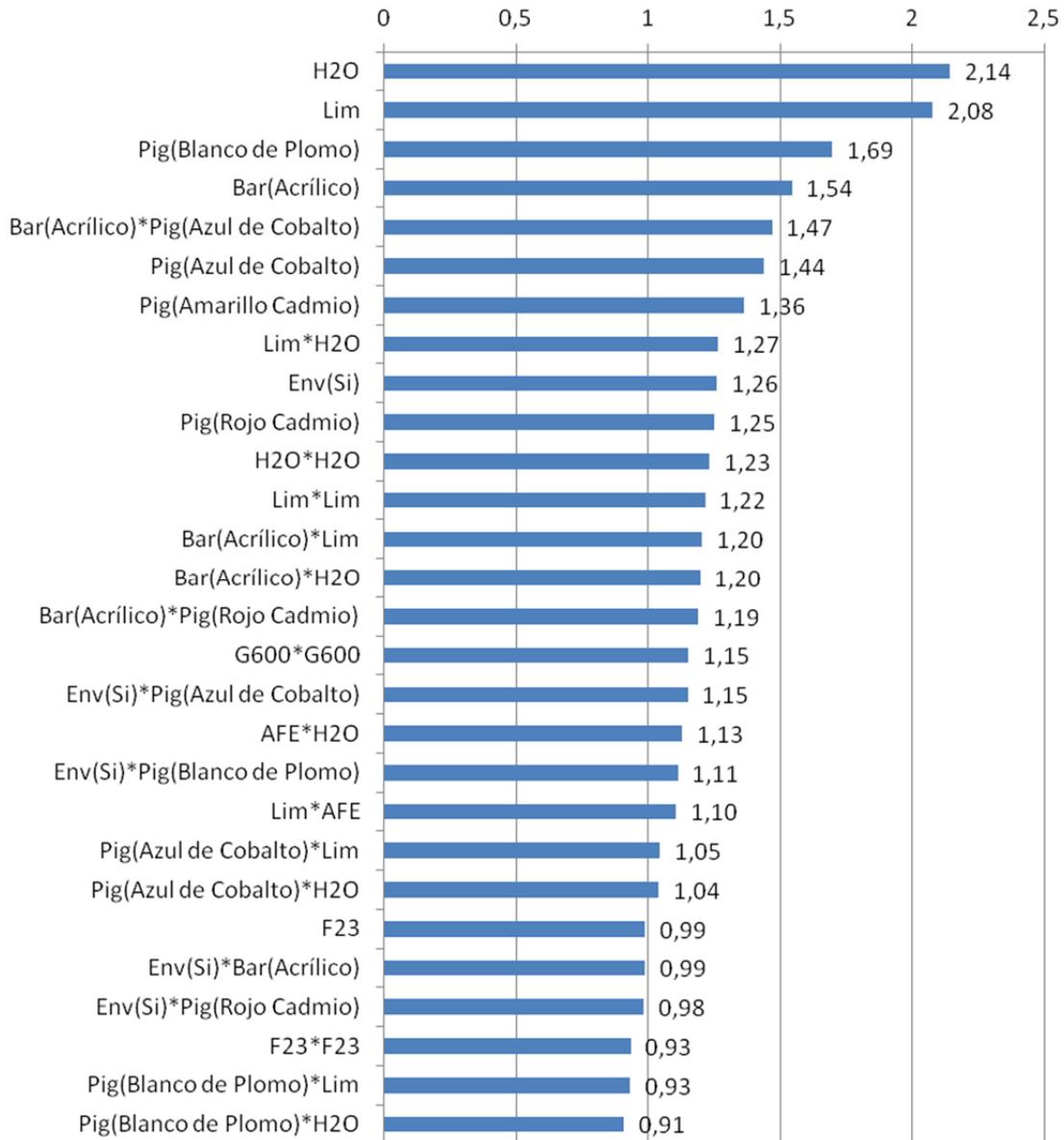


Figura 151.- Factores y combinaciones de factores con un VIP superior a 0.90

Si sumamos los VIPs de los términos lineales, de los cuadráticos y de los cruzados, el orden de importancia se establece de la siguiente manera:

- 1) Términos cruzados de sinergias y antagonismos con un VIP total igual a 41,16
- 2) Términos lineales con un VIP total de 15,24
- 3) Términos cuadráticos con un VIP total de 5,34

Por tanto la mayor importancia se sustenta en las interrelaciones cruzadas entre componentes del limpiador con los pigmentos, los barnices y el envejecimiento, más que con cada factor de forma independiente (Tabla 38, Tabla 39 y Tabla 40).

Tabla 38.- VIP de los términos lineales de los factores

Términos lineales	VIP
H2O	2,14
Lim	2,08
Pig(Blanco de Plomo)	1,69
Bar(Acrílico)	1,54
Pig(Azul de Cobalto)	1,44
Pig(Amarillo Cadmio)	1,36
Env(Si)	1,26
Pig(Rojo Cadmio)	1,25
F23	0,99
AFE	0,88
G600	0,60
	15,24

Tabla 39.- VIP de los términos cuadráticos de los factores

Términos cuadráticos	VIP
H2O*H2O	1,23
Lim*Lim	1,22
G600*G600	1,15
F23*F23	0,93
AFE*AFE	0,81
	5,34

Tabla 40.- VIP de los términos cruzados de los factores

Términos cruzados	VIP
Bar(Acrílico)*Pig(Azul de Cobalto)	1,47
Lim*H2O	1,27
Bar(Acrílico)*Lim	1,20
Bar(Acrílico)*H2O	1,20
Bar(Acrílico)*Pig(Rojo Cadmio)	1,19
Env(Si)*Pig(Azul de Cobalto)	1,15
AFE*H2O	1,13
Env(Si)*Pig(Blanco de Plomo)	1,11
Lim*AFE	1,10
Pig(Azul de Cobalto)*Lim	1,05
Pig(Azul de Cobalto)*H2O	1,04
Env(Si)*Bar(Acrílico)	0,99
Env(Si)*Pig(Rojo Cadmio)	0,98
Pig(Blanco de Plomo)*Lim	0,93
Pig(Blanco de Plomo)*H2O	0,91
Bar(Acrílico)*F23	0,88
Pig(Rojo Cadmio)*H2O	0,87
Pig(Rojo Cadmio)*Lim	0,86
Pig(Blanco de Plomo)*G600	0,86
Bar(Acrílico)*Pig(Amarillo Cadmio)	0,84
F23*Lim	0,82
Pig(Amarillo Cadmio)*H2O	0,82
F23*H2O	0,82
AFE*AFE	0,81
Pig(Amarillo Cadmio)*Lim	0,81
Env(Si)*Pig(Amarillo Cadmio)	0,80

Términos cruzados	VIP
Bar(Acrílico)*G600	0,76
Bar(Acrílico)*AFE	0,75
Pig(Azul de Cobalto)*AFE	0,75
G600*AFE	0,74
Pig(Blanco de Plomo)*F23	0,73
G600*Lim	0,71
Bar(Acrílico)*Pig(Blanco de Plomo)	0,70
G600*H2O	0,70
F23*AFE	0,69
G600*F23	0,67
Pig(Amarillo Cadmio)*G600	0,67
Pig(Rojo Cadmio)*AFE	0,66
Pig(Rojo Cadmio)*F23	0,64
Pig(Amarillo Cadmio)*F23	0,62
Pig(Azul de Cobalto)*G600	0,60
Env(Si)*H2O	0,60
Env(Si)*Lim	0,59
Pig(Azul de Cobalto)*F23	0,57
Env(Si)*AFE	0,56
Pig(Blanco de Plomo)*AFE	0,54
Pig(Rojo Cadmio)*G600	0,54
Pig(Amarillo Cadmio)*AFE	0,53
Env(Si)*F23	0,48
Env(Si)*G600	0,46
	41,16

4.2.7 Ausencia de redundancia entre respuestas del modelo

El modelo de superficies de respuesta planteado contempla 7 respuestas, 1 de ellas dependiente exclusivamente de la composición del limpiador (estado físico) y 6 que dependen de todos los factores simultáneamente, tanto de la composición del limpiador como del estado de envejecimiento, el tipo de barniz y el tipo de pigmento. A saber: limpieza O/V, juicio del experto con luz visible y luz ultravioleta, afectación del color, afectación de la luminosidad y afectación del brillo.

Un buen modelo debe ser aquel que contemple los factores verdaderamente relevantes sin dejar variables ocultas de importancia. Este extremo se ha justificado suficientemente bien en los apartados anteriores, ya que se consiguen excelentes correlaciones y no se han observados sesgos de ningún tipo que distorsionen el significado y alcance del modelo.

Pero igualmente un buen modelo de superficie de respuestas debe contemplar las suficientes respuestas como para dar una visión amplia, desde distintas perspectivas, de fenómenos tan sumamente complejos como el de la limpieza de obras de arte. En este caso, las respuestas elegidas responden a extremos tales como características intrínsecas del limpiador; limpieza desde una perspectiva ponderal que considera tanto la retirada de barniz como la eventual retirada de óleo subyacente; el juicio de un experto, con las implicaciones multifactoriales, transversales y de experiencia profesional acumulada, que conlleva empleando además dos técnicas habituales y muy asentadas en la profesión del restaurador; y respuestas también sobre la afectación en la obra pictórica relativas al color, la luminosidad y el brillo. Se podrían plantear otras respuestas también interesantes, pero alargarían en exceso el presente trabajo de investigación ya de por sí muy extenso y complejo. Con las que se han planteado, la visión de la limpieza de obras pictóricas al óleo parece que queda bastante completa.

No obstante, queda un problema que puede surgir cuando se eligen respuestas y es que estas respuestas o algunas de ellas respondan exactamente a lo mismo, no a preguntas diferentes del mismo objeto de estudio, sino exactamente a las mismas cuestiones. En ese caso las respuestas "duplicadas" suponen introducir en el modelo un exceso de parámetros y una mayor complejidad totalmente innecesaria. En esos casos, cuando hay respuestas con funciones idénticas, hay que prescindir de las redundantes y quedarse con las que son independientes entre sí y dan respuesta a diferentes aspectos del objeto bajo estudio.

En el presente modelo se puede plantear la hipótesis de que pudiera haber redundancia entre el juicio del experto usando luz visible y usando luz ultravioleta. También se puede plantear una hipótesis de redundancia entre las respuestas colorimétricas elegidas entre la afectación del color y la afectación de la luminosidad, ya que la luminosidad está incluida en la definición de color.

Para confirmar o rechazar estas dos hipótesis se han correlacionado linealmente todas las respuestas entre ellas y se ha determinado el coeficiente de regresión lineal, r , para todos los casos. Una dependencia fuerte entre dos respuestas, manifestada por un r muy elevado cercano a +1, implicaría redundancia y habría que eliminar del modelo una de las dos respuestas.

En la Tabla 41 se muestran los coeficientes de correlación lineal, r , para todas las posibles correlaciones entre las respuestas. En la diagonal principal todos los valores son iguales a la unidad porque lógicamente cada respuesta correlaciona perfectamente consigo misma. Se han destacado en color verde aquellas respuestas que presentan un coeficiente de correlación superior a 0.30 y de color magenta el caso en que el coeficiente de correlación es superior a 0.80. Estos valores así destacados podrían significar una redundancia entre respuestas. Para tomar una decisión es conveniente analizar las nubes de puntos en cada caso.

Tabla 41.- Coeficientes de correlación lineal, r , entre las respuestas del modelo

	Estado físico	Limpieza O/V	Juicio experto V	Juicio experto UV	Color dELab	Luminosidad ΔL	Brillo ΔG
Estado físico	1,0000	0,3195	0,1739	0,1200	0,0475	-0,1476	0,0604
Limpieza O/V		1,0000	0,2285	0,2333	0,5012	0,0710	-0,2435
Juicio experto V			1,0000	0,8184	-0,1451	0,1025	-0,0797
Juicio experto UV				1,0000	-0,0239	0,0234	-0,2088
Color dELab					1,0000	-0,6967	-0,1164
Luminosidad ΔL						1,0000	-0,1335
Brillo ΔG							1,0000

4.2.7.1 Relación entre estado físico y limpieza O/V

Se plantea la hipótesis inicial de que el estado físico de la mezcla limpiadora, más que una respuesta podría considerarse como un factor. Pero esta hipótesis hay que rechazarla porque, si bien hay una cierta correlación con la limpieza O/V, con el resto de respuestas también habría correlación y no la hay.

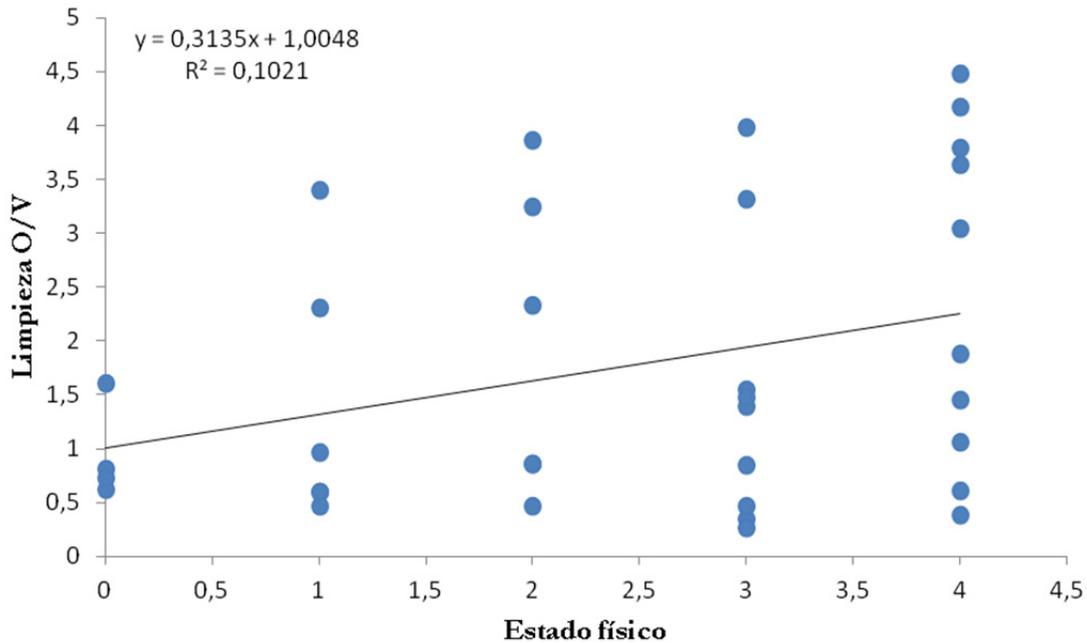


Figura 152.- Limpieza O/V frente a estado físico de la composición limpiadora

Además, si se observa la Figura 152 se comprueba que, efectivamente, hay cierta relación entre limpieza O/V y el estado físico, aunque pobre ($R^2 = 0.1021$ equivalente a $r = 0.3195$) y con una nube de puntos muy dispersa. Cuando el estado físico es cero, la limpieza O/V siempre es muy baja, entre 0,5 y 1, pero en cuanto el estado físico es algo más estable, aunque sea una simple emulsión inestable, ya aparecen buenos resultados de limpieza O/V simultaneados con malos resultados. Cuando la composición es una solución completamente estable y clara, hay igual cantidad de buenas limpiezas como de malas limpiezas. Es decir, ambas respuestas miden cosas diferentes.

Se concluye por tanto que estado físico y limpieza O/V no dependen entre ellos por lo que son respuestas no redundantes en el modelo.

4.2.7.2 Relación entre limpieza O/V y afectación del color dELab

El color final de la obra de arte puede diferir en mayor o menor grado con el grado de limpieza conseguido. El indicador O/V contempla que, cuando se elimina barniz y se respeta el óleo la limpieza es más efectiva. Siendo esto así, en principio a mayor limpieza se respeta más el óleo, subyacente y se podría plantear la hipótesis de que el color final resultante se parecería más al original sin barnizar, es decir a mayor limpieza O/V menor distancia dELab. En la Figura 153 se observa que sí hay cierta correlación entre dELab y limpieza O/V, pero es contraria a la hipótesis planteada. En vez de ser una correlación negativa es una correlación positiva que cuanto mejor es la limpieza O/V mayor es dELab. Ello significa que la afectación del color medida mediante dELab no responde exclusivamente al grado de limpieza, sino que hay otros factores implicados más relevantes que hacen que el comportamiento general sea el contrario.

Por tanto las respuestas limpieza O/V y afectación del color mediante distancias dELab miden cosas diferentes y es apropiado que convivan en el modelo de superficies de respuesta propuesto.

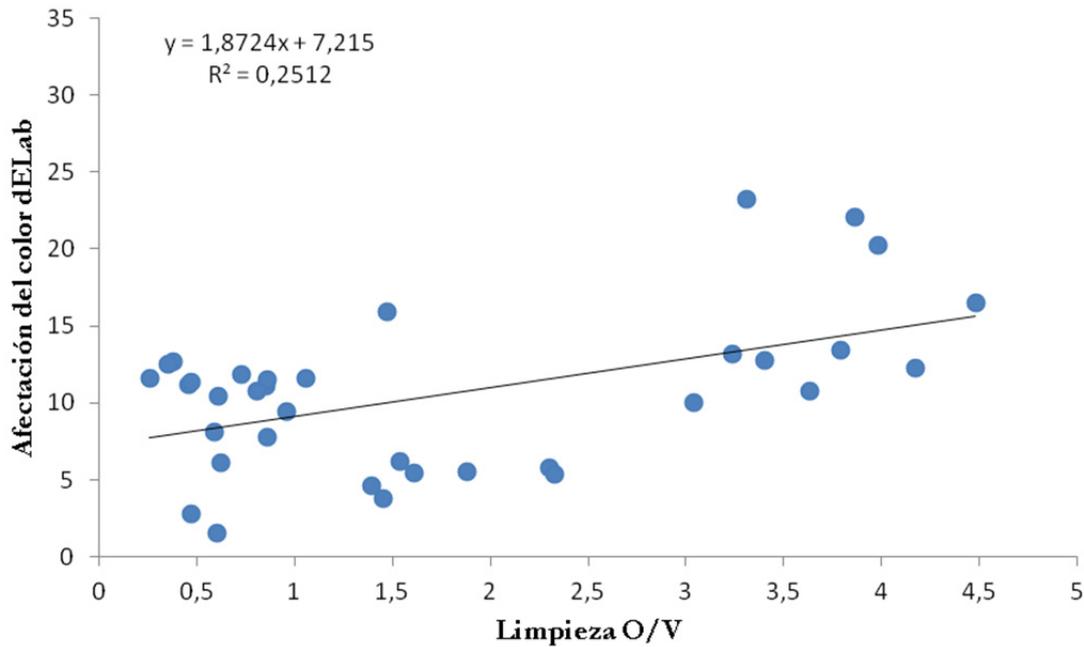


Figura 153.- Afectación del color dELab frente a limpieza O/V

4.2.7.3 Relación entre afectación del color, dELab, y afectación de la luminosidad, ΔL

El color CIELab se define mediante tres parámetros: a^* que define el eje verde-rojo, b^* el eje azul-amarillo y L que define la luminosidad. Por tanto, cuando se mide el color, se está determinando un vector que incluye la luminosidad. Visto así, parece redundante introducir una respuesta de luminosidad cuando ya existe una respuesta de color.

Pero realmente, lo que conviene correlacionar no es el color en sí como un vector situado en el espacio de color CIELab, sino la distancia que hay entre un punto inicial de color (el óleo original sin barnizar ni envejecer) y otro punto final (el resultado tras la limpieza). De la distancia se puede, por tanto, evaluar cuánto se ha acercado la limpieza al estado original del óleo tal como lo concibió el artista. Pero la distancia, aunque incluye en una de sus coordenadas la luminosidad, ya no es un vector sino un escalar y no es posible distinguir entonces cuánto de esa distancia es debida a cambios en la luminosidad. Y valorar separadamente la luminosidad, cuánto de oscuro o cuánto de claro ha quedado el óleo tras la intervención limpiadora, es muy relevante para el trabajo de restauración. Por esta razón, muy práctica en el ámbito de la restauración, se ha reservado una respuesta de luminosidad independiente a una respuesta relacionada con el color.

No obstante, es bueno comprobar si la dependencia entre dELab y DL en el modelo es tan intensa que realmente no merezca la pena mantener ambas respuestas por separado. En la Figura 154 se muestran las nubes de puntos de estas dos magnitudes y efectivamente hay correlación, pero no tanta como para considerar ambas como equivalentes. Y sobre todo, la luminosidad es muy importante que para el restaurador como parámetro independiente.

Por estas razones es conveniente mantener ambas respuestas en el modelo.

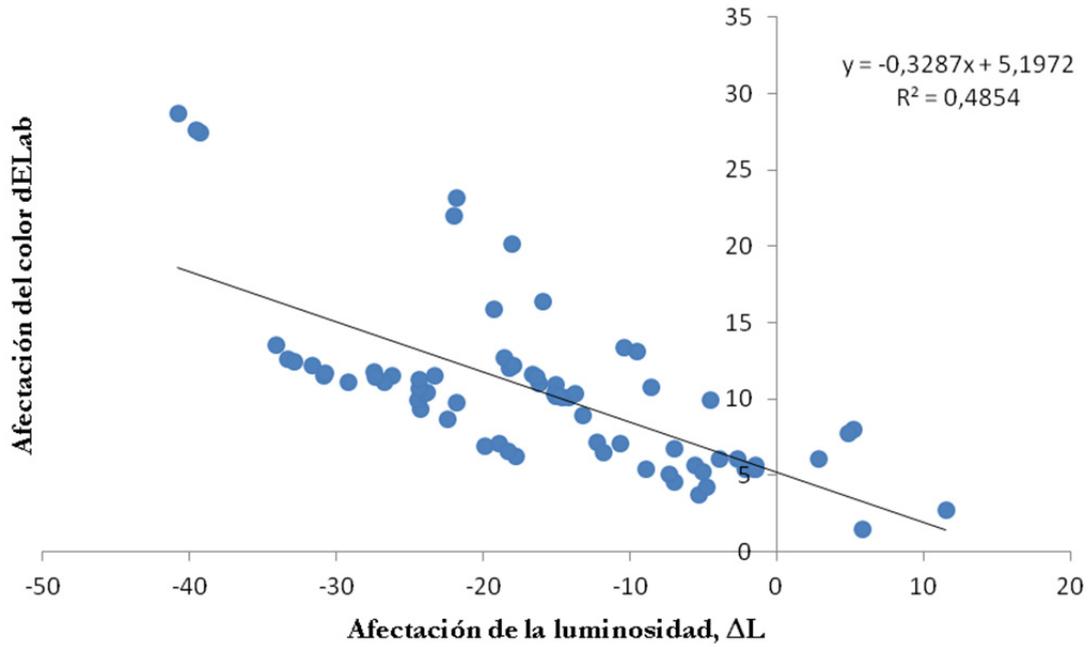


Figura 154.- Afectación del color dELab frente a la afectación de la luminosidad, ΔL

4.2.7.4 *Relación entre el juicio del experto con luz visible y el juicio del experto con luz ultravioleta*

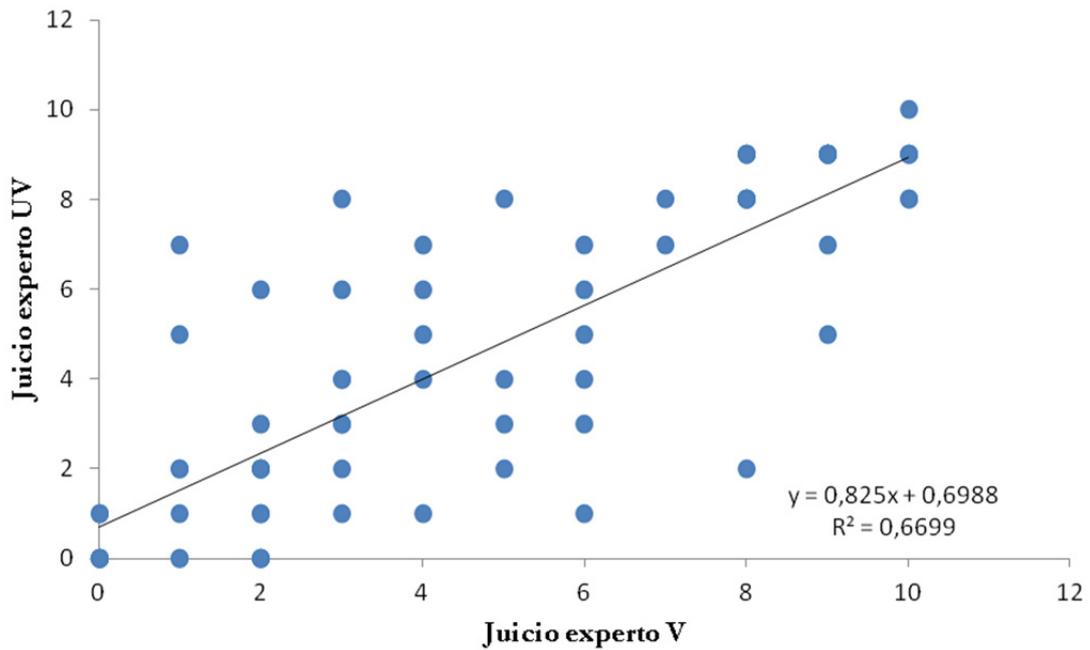


Figura 155.- Juicio del experto con luz visible frente a juicio del experto con luz ultravioleta

Sin duda estas dos respuestas son las más controvertidas del modelo. Debe optarse entre mantenerlas o eliminar una de ellas. Tradicionalmente se usan indistintamente en la práctica de la restauración de obras de arte porque aportan ambas información valiosa que el restaurador puede y sabe utilizar ventajosamente.

En la Figura 155 se representa el juicio del experto usando luz ultravioleta frente al juicio del experto usando luz visible. El coeficiente de correlación lineal, r , es igual a 0.8184 ($R^2 = 0.6699$) lo que indica una tendencia positiva entre ambas respuestas, más elevada que las analizadas anteriormente. Pero si observamos la nube de puntos de la figura hay bastantes casos extremos en que el juicio del experto con luz visible asigna un valor bajo de 1 punto y usando luz ultravioleta asigna un valor elevado de 7. A la inversa, para un valor elevado de juicio con visible, por ejemplo 8, luego asigna un valor bajo de 2 para UV. La visión global de la nube de puntos es que aunque hay una cierta tendencia general —debería haberla, sin duda— la dispersión es tan elevada que mantener ambas respuestas en el modelo es bastante acertado.

4.3 Simulación *in silico* y explotación del modelo de superficies de respuesta

Una vez confirmada la bondad del modelo matemático de superficies de respuesta para la limpieza de barnices sobre óleo, es posible, mediante las herramientas informáticas adecuadas, realizar simulaciones por ordenador y plantear ilimitados escenarios de limpieza y analizarlos.

Este tipo de técnicas se suelen denominar "*in silico*" como evocación de los términos "*in vivo*" e "*in vitro*" habituales en las ciencias naturales y en la medicina. Los sistemas naturales, y entre ellos los biológicos, se caracterizan por su elevada complejidad ya que confluyen habitualmente multitud de factores no fácilmente controlables en un laboratorio. Por ello se hacen y se han hecho ensayos sobre seres vivos directamente, y a partir de lo aprendido es posible dentro de las limitaciones del cambio de especie extrapolar los resultados a otros seres vivos más complejos y entre ellos incluso el hombre.

La experiencia y la necesidad de evitar ensayos "*in vivo*" han conducido a encontrar ensayos sencillos que no involucran seres vivos y que se hacen en laboratorio, con sustancias químicas la mayor parte de las veces, y que se denominan en su generalidad como ensayos "*in vitro*", por el vidrio, material abundante en los laboratorios.

Recientemente con la mejora de los métodos matemáticos, el desarrollo de los ordenadores y los datos experimentales "*in vivo*" e "*in vitro*" acumulados, se ha visto que se pueden modelar matemáticamente muchos sistemas, no solo biológicos, sino incluso fisicoquímicos y de cualquier naturaleza y experimentar directamente "*in silico*" usando un ordenador. Evidentemente hace falta tener una información previa sólida sobre el sistema biológico, físico o químico, que se va a estudiar, pero una vez modelado matemáticamente con unos ensayos previos limitados, pero estadísticamente óptimos, es posible abordar multitud de nuevos escenarios y experimentar en el ordenador en una nueva "realidad virtual".

Un ejemplo paradigmático de esta tendencia a trabajar "*in silico*" es el Reglamento de la Unión Europea de obligado cumplimiento denominado REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). Según se explicita en la web de la ECHA (Agencia Europea de las sustancias y productos Químicos): "REACH es un Reglamento de la Unión Europea, adoptado con el fin de mejorar la protección de la salud humana y el medio ambiente contra los riesgos que pueden presentar los productos químicos, a la vez que se potencia la competitividad de la industria química de la UE. El Reglamento fomenta igualmente métodos alternativos para la valoración del peligro de las sustancias con el fin de reducir el número de ensayos realizados con animales. En principio, el ámbito de aplicación de REACH se extiende a todas las sustancias químicas; no sólo las utilizadas en procesos industriales, sino también en nuestra vida diaria, como los productos de limpieza, las pinturas u artículos como ropa, muebles y dispositivos eléctricos". Entre estos métodos alternativos se recomienda el uso de modelos QSAR o *Quantitative structure-activity relationship*, que correlacionan una propiedad biológica, toxicológica o medioambiental con la estructura química o propiedades fisicoquímicas de la sustancia considerada. Y como ya se indica, también es aplicable a cualquier sustancia o producto de uso en la industria o en el hogar.

Paralelamente, la Ingeniería Química lleva ya varios decenios abordando en forma de modelos matemáticos los procesos industriales y simulándolos "*in silico*". Estudiar las complejas variables que hacen funcionar una instalación industrial, incluso antes de montarla, para valorar rendimientos, productividades e incluso prever situaciones de peligro —piénsese en una central nuclear, por ejemplo— es algo crucial. Para conocer el comportamiento antes de la construcción o

montaje, o predecir el comportamiento en situaciones extremas o anómalas, o en el desarrollo de productos complejos con muchos componentes y al que le afectan numerosas variables, la industria utiliza los Modelos de Superficies de Respuesta, donde la "respuesta" o "respuestas" del sistema responden a una conjunto de factores complejos tal como ya se ha descrito en apartados anteriores.

Pues bajo este paradigma de experimentación y modelado "in silico", se van a mostrar a continuación numerosos ensayos realizados con ordenador empleando el software específico MODDE 6.0 ya citado anteriormente y que se utilizó para generar el modelo, creando nuevos escenarios con los que estudiar y conocer en profundidad las complejas relaciones existentes en el proceso de limpieza de una pintura al óleo. También se ha recurrido al empleo de hojas de cálculo con Microsoft Excel.

Las simulaciones que se han realizado y que se muestran y analizan en los siguientes apartados son las siguientes:

- 1) **Simulación en todos los rangos de los factores y para todas las respuestas.** Los resultados obtenidos se muestran en **diagramas triangulares** que permiten obtener "un mapeo" general de todo el sistema. Esta primera aproximación muestra una imagen general del fenómeno de la limpieza de cuadros al óleo y permite encontrar, incluso visualmente gracias a las escalas de color empleadas, las principales relaciones entre factores y respuestas.
- 2) **Simulación para casos particulares de limpiadores** que permitan, para estos casos representativos, encontrar y poner de manifiesto las complejas relaciones entre tipo de barniz, envejecimiento de la pintura y tipo de pigmento con los dos principales componentes de las composiciones limpiadoras, agua y limoneno. Se usa como base un limpiador con concentraciones de referencia de Findet 1214/N23, Glucopon 600 y alcohol feniletílico.
 - Ensayos de optimización del modelo con el objeto de desarrollar formulaciones limpiadoras con características especiales y que sean óptimas a la hora de realizar su función.

4.3.1 Simulación general *in silico* y diagramas triangulares

En esta primera aproximación al fenómeno de la limpieza de pinturas al óleo se han simulado "*in silico*" todas las combinaciones posibles de composiciones de limpiadores, barriendo todos los rangos de concentraciones de agua, limoneno, Findet 1214/N23, Glucopon 600 y alcohol feniletílico.

Se han trazado empleando el programa MODDE 6.0 diagramas triangulares para todos los casos y que recogen de forma visual miles de resultados. Se adjuntan en el Anexo I donde pueden ser consultados.

En la Figura 156 se muestra un ejemplo de diagrama triangular. En los vértices de cada triángulo se sitúan los disolventes principales (limoneno y agua) y el tensioactivo principal (Findet 1214/N23). Dentro de cada triángulo se observan áreas coloreadas que se corresponden con las distintas respuestas que ofrece cada limpiador según el tipo de barniz y pigmento. Cada nivel se corresponde con la escala de valores de la respuesta en cuestión: juicio de experto con iluminación ultravioleta y con luz visible, limpieza O/V con CG/EM, afectación del color como distancia, dELab, en el espacio CIELAB, afectación de la luminosidad, ΔL , y afectación del brillo, ΔG .

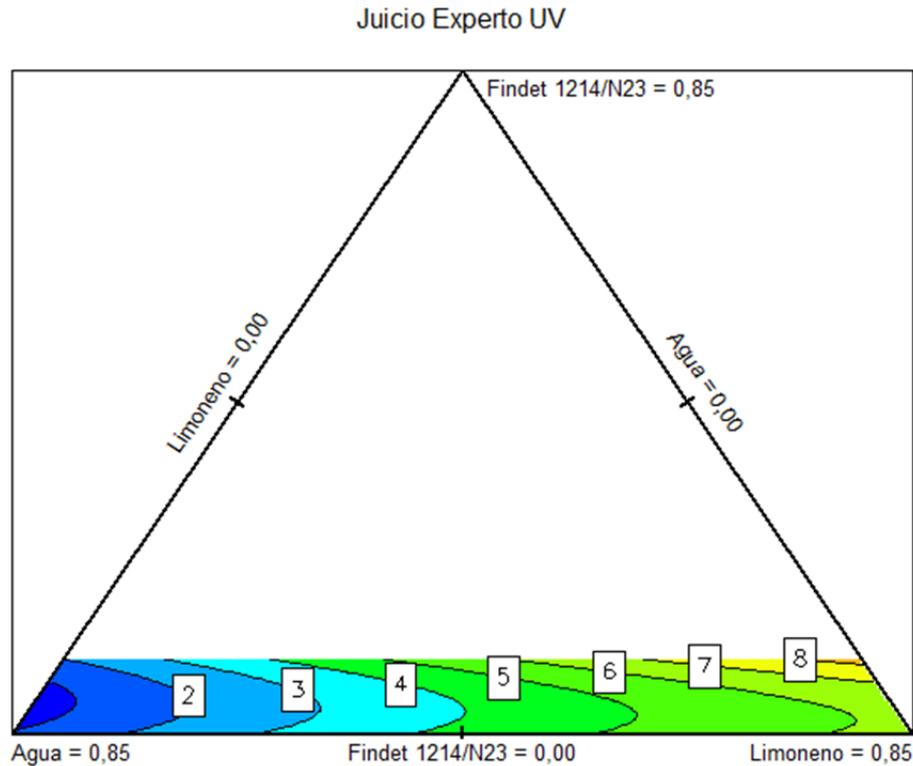


Figura 156.- Ejemplo de diagrama triangular de los resultados de la limpieza de barniz acrílico según el juicio de experto con luz ultravioleta. Envejecimiento (Sí), Barniz (Acrílico). Pigmento: Rojo Cadmio. GlucoPON 600: 0'1%. Alcohol Feniletílico: 0.25%

El ejemplo de la Figura 156 consiste en la limpieza de una pintura al óleo constituida por rojo cadmio como pigmento y barnizada con barniz acrílico que ha sufrido un proceso de envejecimiento. Los limpiadores que se han simulado contienen todas las posibles composiciones de agua, limoneno y Findet 1214/N23 (hasta un 10%) dentro de los rangos establecidos y manteniendo una concentración fija, en este caso, de un 10% de GlucoPON 600 (la concentración máxima establecida en el diseño de experimentos) y un 2,5% de alcohol feniletílico (concentración intermedia del diseño de experimentos). La respuesta que se muestra en la escala de colores es el juicio del experto empleando luz ultravioleta, UV.

Para facilitar el análisis se ha capturado la sección baja del triángulo donde se encuentra el área de acción del limpiador, dadas las proporciones de sus tres componentes principales, y con todos los triángulos trazados de los diversos escenarios se ha construido el Anexo I citado. En el anexo por cada respuesta se incluyen 9 secciones de diagramas triangulares dispuestos de tal manera que se aprecien bien las variaciones obtenidas en la limpieza según el aumento del cotensioactivo, GlucoPON 600 y el codisolvente alcohol feniletílico. En cada sección se incluye su leyenda correspondiente con el gradiente empleando una codificación de colores muy intuitiva

En los siguientes apartados se analizan los diagramas triangulares respuesta a respuesta. Los diagramas triangulares se pueden consultar en el anexo.

4.3.1.1 Juicio de experto con luz visible

Para la valoración de la limpieza con luz visible, el experto advierte las diferencias físicas del barniz y del óleo contenidos en la superficie de la muestra patrón. Los cambios de color, textura y brillo de la capa de barniz van cambiando según el grado de la limpieza, acercándose al tono, textura y brillo del óleo conforme se va eliminando barniz.

Igual que en el caso del juicio del experto con luz ultravioleta, el juicio del experto con luz visible considera 11 niveles de limpieza con valores entre 0 y 10 que agrupan grados de limpieza en los que no elimina barniz, elimina poco, elimina en un grado medio, elimina mucho o elimina totalmente el barniz.

4.3.1.1.1 Tipo de barniz

Parece que el barniz de almáciga, con niveles máximos entre 5 y 8, se limpia menos que el acrílico, entre 7 y 10.

4.3.1.1.2 Envejecimiento

Se observa que el envejecimiento del barniz de almáciga, con niveles máximos entre 6 y 7, afecta poco a la eliminación de barniz, mientras que en el caso de barniz de almáciga no envejecida se acentúa alcanzando niveles entre 5 y 8.

El envejecimiento del barniz acrílico, con niveles mínimos entre 7 y 10, parece ser más sensible a la limpieza aunque en el caso del barniz acrílico sin envejecer, el valor de limpieza máxima aumenta alcanzando niveles entre 9 y 10

4.3.1.1.3 Pigmentos

La influencia de los pigmentos en la limpieza del barniz no parece muy significativa, aunque se aprecian diferencias en los niveles de limpieza alcanzados.

Tabla 42.- Limpieza simulada de barniz atendiendo al pigmento subyacente según el juicio del experto con luz visible. Rango de limpieza (R) y color del valor máximo alcanzado en cada rango (♦): ♦Elimina poco barniz [1-3], ♦: Eliminación media [4-7], ♦: Elimina mucho barniz [8-10]

Pigmento		Blanco de zinc	Blanco de plomo	Amarillo cadmio	Rojo cadmio	Azul cobalto	Color	
Rango de limpieza		R	R	R	R	R		
Barniz	Almáciga	fresco	[2-8]	[1-8]	[2-5]	[2-7]	[2-5]	♦♦
		envejecido	[2-6]	[1-7]	[1-6]	[1-7]	[2-7]	♦♦
	Acrílico	fresco	[2-9]	[2-10]	[1-9]	[1-10]	[1-10]	♦♦
		envejecido	[1-7]	[1-10]	[1-7]	[1-10]	[1-9]	♦♦

La limpieza de barniz de almáciga sobre los pigmentos muestra comportamientos parecidos en grado, con niveles máximos entre 5 y 8. Los tonos azules y verdes de los triángulos que simulan la limpieza se identifican con la no eliminación de barniz, la eliminación de poco barniz y una eliminación media o una media limpieza. Destaca sensiblemente un mayor grado de limpieza de barniz de almáciga sobre rojo cadmio y sobre los blancos, particularmente el blanco de plomo.

Los pigmentos cubiertos con barniz acrílico también tienen comportamientos parecidos en lo que a grado de limpieza se refiere, aunque igualmente el nivel de limpieza alcanzado en el barniz acrílico no envejecido es más alto. El grado de limpieza calculado para el barniz sobre blanco de plomo es máximo. Al observarse con luz visible, se aprecia también una valoración de la limpieza de barniz acrílico algo más baja que con luz ultravioleta sobre azul cobalto.

En la Tabla 42 se muestra un resumen esquemático de los rangos de limpieza según el juicio del experto usando luz ultravioleta. El color asignado a cada rango es el del valor máximo de limpieza calculado para cada caso.

4.3.1.1.4 *Influencia de los componentes del limpiador*

La tendencia de la limpieza según los componentes parece depender del tipo de pigmento.

Para la limpieza de amarillo y rojo cadmio, además del azul cobalto podría valer el mismo limpiador con la particularidad de que en el barniz de almáciga no envejecido el porcentaje de alcohol fenilético y de Glucopon 600 no afectaría a una mejora de la limpieza.

También varía la respuesta de la limpieza en los pigmentos blancos. Para barniz de almáciga sobre blanco de cinc o blanco de plomo no serviría el mismo limpiador. Para barniz acrílico sobre blanco de cinc, envejecido o no, valdría sin embargo un mismo producto.

El alcohol fenilético aumenta la limpieza en la mayoría de los casos excepto en el de barniz de almáciga sobre blanco de cinc, y el de barniz acrílico sobre amarillo cadmio. No afecta en barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio o azul cobalto ni sobre barniz acrílico no envejecido sobre blanco de cinc.

El Glucopon 600 parece disminuir el grado de limpieza en general, salvo en el caso del barniz acrílico envejecido sobre blanco de cinc en el que el Glucopon aumenta la limpieza o no afecta a la limpieza.

El Findet 1214/N23 interesa en concentraciones altas en barniz de almáciga sobre blanco de cinc y en concentraciones altas o medias sobre rojo cadmio. En general, la valoración de la limpieza mejora con concentraciones de 0 a 10% Findet en barniz acrílico así como de almáciga sobre blanco de plomo y amarillo cadmio.

La limpieza se incrementa en general al aumentar la concentración de limoneno.

4.3.1.2 *Juicio de experto con luz ultravioleta*

La intensidad de la fluorescencia de un material como el barniz se intensifica con el envejecimiento y el espesor de la capa. Esto explica que la fluorescencia del barniz de almáciga envejecido sea mayor que la fluorescencia del óleo subyacente, dado que el barniz acumula un mayor deterioro con el paso del tiempo por tratarse de la capa más expuesta a los agentes atmosféricos y a la luz. La capa de barniz y el aglutinante oleoso de la capa pictórica se distinguen mejor al ser iluminados con luz ultravioleta.

Sin embargo, cuando la capa de barniz no está envejecida, es el óleo el que destaca mostrando una mayor fluorescencia que el barniz no envejecido o fresco. Esta fluorescencia se acentúa en las muestras compuestas por pigmento blanco, especialmente blanco de cinc.

Cuando se va eliminando barniz de la superficie durante el tratamiento de limpieza, el grosor de la capa de barniz va reduciéndose, emergiendo la capa del óleo subyacente, de modo que la fluorescencia que se observaba en la superficie del barniz antes de la limpieza va disminuyendo.

Comparando el grado de fluorescencia de cada cata de limpieza con la del barniz original sin limpiar y el óleo sin barnizar, el experto restaurador valora los cambios puede determinar diferentes grados de limpieza en función de la luminosidad y la gama tonal observada.

El experto que analiza los cambios de fluorescencia en la superficie ha considerado 11 niveles de limpieza con valores entre 0 y 10. Los valores y niveles agrupan grados de limpieza en los que no se elimina barniz, se elimina poco, se elimina barniz en un grado medio, se elimina mucho o se elimina totalmente el barniz.

Algo importante para la discusión de los resultados de la limpieza es que el juicio del experto con luz ultravioleta y visible se realiza analizando visualmente dos materiales de diferente naturaleza, el barniz y el óleo.

4.3.1.2.1 Tipo de barniz

Parece que el barniz de almáciga se limpia menos que el acrílico ya que los niveles máximos de limpieza simulados que se observan en el barniz de almáciga se encuentran entre 5 y 8, mientras los del barniz acrílico van principalmente de 9 a 10. Esto podría deberse a que el barniz acrílico es más fino y más soluble.

4.3.1.2.2 Envejecimiento

El envejecimiento del barniz de almáciga envejecida muestra niveles máximos de limpieza entre 6 y 7, frente a los niveles que oscilan entre 5 y 8 cuando está sin envejecer. Parece afectar poco a la hora de eliminar barniz porque no se observan grandes cambios en los niveles de limpieza simulados, como se observaba anteriormente en el experto con luz visible.

En el caso del envejecimiento del barniz acrílico los niveles máximos de limpieza oscilan entre 7 y 9, disminuyendo sensiblemente el grado de limpieza respecto al barniz acrílico sin envejecer que varía de 9 a 10.

4.3.1.2.3 Pigmentos

No hay una influencia muy notable de los pigmentos en la limpieza del barniz aunque se aprecian pequeñas diferencias en los niveles de limpieza alcanzados. Se advierten pequeñas diferencias respecto a la valoración dada por el experto con luz visible en el amarillo cadmio y el blanco de plomo, observándose menos acusada la limpieza con luz ultravioleta que con luz visible en ambos casos.

Los pigmentos de las muestras ensayadas cubiertos con barniz de almáciga tienen comportamientos parecidos a nivel de limpieza con niveles máximos entre 5 y 8. Los tonos azules y verdes de los triángulos que simulan la limpieza se identifican con la no eliminación de barniz, la eliminación de poco barniz y una eliminación media o una media limpieza. Destaca un mayor grado de limpieza de

barniz de almáciga envejecida sobre rojo cadmio y más sobre almáciga no envejecida sobre blanco de plomo.

Los pigmentos cubiertos con barniz acrílico también tienen comportamientos parecidos en lo que a limpieza se refiere. Sobresale especialmente el alto nivel de limpieza alcanzado en el caso de barniz acrílico no envejecido. En general la valoración de la limpieza realizada por el experto con luz ultravioleta es más baja que la del experto con luz visible para barniz acrílico sobre azul cobalto.

Al igual que sucedía en la valoración calculada para el juicio de experto con luz visible, podría usarse un mismo tipo de limpiador para eliminar barniz de almáciga y acrílico para blanco de plomo.

En la Tabla 43 se muestra un resumen esquemático de los rangos de limpieza según el juicio del experto con luz ultravioleta.

Tabla 43.- Limpieza simulada de barniz atendiendo al pigmento subyacente según el juicio del experto con luz ultravioleta. Rango de limpieza (R) y color del valor máximo alcanzado en cada rango (♦): ♦ Elimina poco barniz [1-3], ♦ Eliminación media [4-7], ♦ Elimina mucho barniz [8-10]

Pigmento			Blanco de zinc	Blanco de plomo	Amarillo cadmio	Rojo cadmio	Azul cobalto	
Rango de limpieza			R	R	R	R	R	Color
Barniz	Almáciga	fresco	[1-6]	[1-8]	[1-6]	[1-7]	[1-5]	♦♦
		envejecido	[3-7]	[2-7]	[2-6]	[3-8]	[2-6]	♦♦
	Acrílico	fresco	[1-8]	[1-10]	[1-10]	[1-10]	[1-9]	♦♦
		envejecido	[1-7]	[1-9]	[1-7]	[1-9]	[1-7]	♦♦

4.3.1.2.4 Influencia de los componentes del limpiador

La tendencia de la limpieza según los componentes parece depender del tipo de pigmento. Conjuntamente, la limpieza varía dependiendo de la propia composición del limpiador, o lo que es lo mismo de la inclusión o no de cada disolvente y/o tensioactivo y de la cantidad que se mezcle. Se observa que:

- Por un lado el alcohol fenilético incrementa la limpieza en casi todos los casos.
- Por otro lado el GlucoPON 600 parece disminuir el grado de limpieza en el caso del blanco de plomo y en el caso del rojo cadmio.
- Además, el tensioactivo Findet 1214/N23 en porcentajes inferiores a 8%, permite en general limpiezas medias y más particularmente limpieza alta de barniz como es el caso del de almáciga no envejecida sobre blanco de plomo y almáciga envejecida sobre rojo cadmio.
- Particularmente, en el caso del barniz acrílico no es necesario añadir Findet.

Por el tipo de área marcada destaca una limpieza mayor en varios casos de almáciga envejecida con mezclas compuestas por:

- limoneno y 5% de Findet 1214/N23 o
- agua y 10 % de Findet 1214/N23

Puede darse el mismo grado de limpieza se añada poco o mucho Findet 1214/N23 mezclado con altas dosis de limoneno. Además, se distingue una menor necesidad de Findet 1214/N23 cuando en el limpiador hay mucho limoneno y al contrario, un mayor porcentaje de Findet 1214/N23 cuando el limpiador incluye un alto contenido en agua.

4.3.1.3 Limpieza O/V mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG/EM)

De los porcentajes de aceite y barniz calculados (O/V) se distinguen 10 niveles de limpieza con valores entre 1 y 5 que agrupan grados de limpieza en los que no se eliminan barniz, se elimina poco, moderadamente (eliminación o intermedia), se elimina mucho o totalmente el barniz.

4.3.1.3.1 Tipo de barniz

Solo se analizaron las muestras de barniz de almáciga por cromatografía de gases y espectrometría de masas donde los valores máximos de limpieza simulada se encuentran entre 1 y 5. No obstante el modelo, que se ha ajustado mediante PLS, aunque no disponga de valores empíricos para barniz acrílico puede hacer una predicción basada en el comportamiento de este barniz según las restantes respuestas.

4.3.1.3.2 Envejecimiento

Como se explica más adelante, la limpieza de barniz envejecido y sin envejecer depende de los componentes del limpiador. Según los resultados obtenidos por cromatografía de gases, la limpieza de barniz de almáciga no envejecida tiene un rango de limpieza entre 3 y 4 o de 1,5 sobre 5, mientras que la limpieza de barniz de almáciga envejecida abarca niveles de 1,5 a 5.

Destaca así el envejecimiento como principal causa de los cambios de comportamiento del limpiador. La mejora de la limpieza cuando el barniz está envejecido destaca en los blancos y algo menos en el caso del rojo cadmio. Véase la Tabla 44.

Tabla 44.- Limpieza simulada de barniz atendiendo al pigmento subyacente según la cromatografía de gases y la espectrometría de masas. Rango de limpieza (R) según O/V y color del valor máximo alcanzado en cada rango (♦): ♦No elimina (0) o elimina poco barniz [0,5-1,5], ♦: Eliminación media [2-3], ♦: Elimina mucho barniz [3.5-4.5] o eliminación total (5)

Pigmento		Blanco de zinc	Blanco de plomo	Amarillo cadmio	Rojo cadmio	Azul cobalto	Color	
Rango de limpieza		R	R	R	R	R		
Barniz	Almáciga	fresco	[1.5-4]	[1-4]	[0-1.5]	[0-3]	[0-1.5]	♦♦♦
		envejecido	[1-5]	[1-5]	[1-2.5]	[1-3]	[0-1.5]	♦♦♦

4.3.1.3.3 Pigmentos

En la limpieza (O/V) calculada se observa que los pigmentos blanco de cinc y blanco de plomo son los más afectados. El grado de eliminación de barniz sobre los tonos blancos sería mayor que el del resto de los pigmentos y la limpieza del barniz sobre óleo rojo cadmio podría alcanzar valores medios. Además la limpieza calculada de barniz de almáciga sobre blanco de cinc aumenta cuando aumenta la cantidad de agua del limpiador.

4.3.1.3.4 *Influencia de los componentes del limpiador*

La limpieza depende de los componentes del limpiador para barniz envejecido y sin envejecer. Destaca además una composición parecida de los limpiadores del barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo, amarillo cadmio y rojo cadmio.

En el caso de barniz de almáciga sin envejecer, la limpieza mejora con menos porcentaje de GlucoPON 600 y con más de limoneno. A aumentar la cantidad de limoneno del limpiador, disminuye el porcentaje de Findet necesario. El aumento de alcohol feniletílico no contribuye a mejorar la limpieza, es más, empeora la del barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio o azul cobalto.

En el caso de barniz de almáciga envejecida, la limpieza mejora al incrementar el porcentaje de GlucoPON y de limoneno, salvo en caso del blanco de cinc donde mejora al aumentar la cantidad de agua. Las proporciones de Findet 1214/N23 que mejoran la limpieza varían de 0 a 10%.

El alcohol feniletílico contribuye poco o nada en la limpieza.

4.3.1.4 *Estudio colorimétrico*

4.3.1.4.1 *Color*

Para establecer el grado en que se ha afectado el color tras la limpieza se ha calculado con el modelo la diferencia de color dELab de las muestras patrón barnizadas una vez limpiadas y las del óleo sin barnizar. Se han considerado 10 niveles de limpieza con valores entre 0 y 30 que miden la limpieza según la semejanza o la diferencia elevada respecto del color original.

4.3.1.4.1.1 *Tipo de barniz*

En general, los niveles de afectación del color para los dos tipos de barniz son muy parecidos, salvando las diferencias que marca la limpieza de barniz sobre blanco de plomo, particularmente cuando está envejecido.

El rango afectación del color va de niveles mínimos de 6 a 21.

Por otro lado, el rango de afectación del color de barniz acrílico alcanza niveles mínimos de 6 a 9, excepto en el caso del barniz acrílico sobre blanco de plomo envejecido donde el nivel mínimo es 18.

4.3.1.4.1.2 *Envejecimiento*

La afectación del color por la limpieza se incrementa con el envejecimiento del barniz.

Si el rango de limpieza de barniz de almáciga no envejecida abarca niveles entre 6 a 12, el rango de limpieza de barniz de almáciga envejecida abarca niveles de 12 a 21.

En el caso del barniz acrílico no envejecido los niveles van de 6 a 9, mientras que en el barniz acrílico envejecido van de 6 a 18.

El grado de afectación por la limpieza del barniz de almáciga y barniz acrílico varía ligeramente según el envejecimiento, excepto en el caso del amarillo y del rojo cadmio, que mantienen el mismo nivel, esté envejecido o no el barniz. Los niveles mínimos son de 6 en el caso del amarillo cadmio y de 9 en el caso del rojo cadmio.

Además, el mismo limpiador afectaría de igual manera al barniz de almáciga y acrílico sobre pigmento blanco de plomo.

Un limpiador con la misma composición para barnices de almáciga y acrílico envejecidos sobre blanco de plomo afectaría más el color del de almáciga.

4.3.1.4.1.3 Pigmentos

El grado de limpieza del barniz de almáciga también varía según el tipo de pigmento. Parece que la limpieza sobre barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo y rojo cadmio se ha calculado con limpiadores muy parecidos en composición.

En el caso del blanco de cinc, el mismo tipo de limpiador con componentes en proporciones muy parecida para limpiar barniz de almáciga o acrílico mejoraría la limpieza de barniz de almáciga o de barniz acrílico, especialmente en los casos en los que se encuentre envejecido. Sucede lo mismo en el caso del pigmento azul cobalto.

Tabla 45.- Limpieza simulada de barniz atendiendo al pigmento subyacente según el estudio del color. Rango de limpieza (R) según dELab y color del valor mínimo alcanzado en cada rango (♦): ♦Poca afectación del color original del óleo [0-11], ♦: Afectación media del color original [12-20], ♦: Alta afectación del color [21-30]

Pigmento			Blanco de zinc	Blanco de plomo	Amarillo cadmio	Rojo cadmio	Azul cobalto	
Rango de limpieza			R	R	R	R	R	Color
Barniz	Almáciga	fresco	[6-9]	[12-15]	[6-9]	[9-12]	[6-12]	♦♦
		envejecido	[9-12]	[21-24]	[6-9]	[9-15]	[9-15]	♦♦
	Acrílico	fresco	[6-12]	[9-15]	[6-9]	[9-12]	[6-12]	♦
		envejecido	[9-15]	[18-24]	[6-9]	[9-15]	[9-15]	♦♦

4.3.1.4.2 Influencia de los componentes del limpiador

La afectación del color tras la limpieza depende de la concentración de los componentes del limpiador. La limpieza es generalmente mayor con niveles bajos de alcohol feniletílico, salvo en el caso de barnices de almáciga y acrílico envejecidos sobre blanco de plomo, amarillo cadmio o azul cobalto.

En general predomina una mejora de la limpieza de barniz acrílico cuando los limpiadores tienen concentraciones altas de Glucopón 600. Sin embargo en la limpieza de barniz de almáciga envejecida aunque en el caso de barniz sobre amarillo cadmio o azul cobalto no afecta tanto.

Por otro lado, la concentración de Findet 1214/N23 varía, mejorando la afectación del color en casos donde sus valores son mínimos o próximos al 10%. Aunque, en los casos de barniz de almáciga envejecida sobre blanco de cinc y de plomo, así como del barniz acrílico no envejecido sobre blanco de plomo necesita porcentajes altos de Findet.

En la mayoría de los casos también mejora la afectación del color de los barnices de almáciga y acrílico envejecidos cuando los niveles de limoneno son bajos. En los casos en los que el barniz de almáciga y barniz acrílico no están envejecidos la limpieza mejora o no varía con al incrementar la concentración de limoneno.

4.3.1.5 Luminosidad

La simulación con el modelo permite determinar cómo se afecta la luminosidad de la superficie a través de la variación porcentual de la superficie limpiada respecto del óleo sin barnizar. Valores positivos significan un aclarado de la superficie y valores negativos un oscurecimiento.

Se han considerado 12 niveles de limpieza con valores comprendidos entre -50 y 12, los cuales miden la pérdida o incremento de luminosidad respecto del color original, es decir el oscurecimiento o el aclarado de la superficie.

4.3.1.5.1 Tipo de barniz

El rango de luminosidad de la superficie calculada tras la limpieza varía poco en los dos tipos de barniz. En el caso del barniz de almáciga los niveles de luminosidad tras la limpieza van de -25 a 0, mientras que en el caso del barniz acrílico recorren valores de -25 a -5, observándose un ligero oscurecimiento en ambos casos, aunque algo superior en el caso del barniz acrílico tras limpieza. En el barniz de almáciga los valores llegan a igualarse a 0, lo que significa que la limpieza es mejor ya que puede no causar variaciones en la luminosidad respecto de la del óleo antes de ser barnizado.

4.3.1.5.2 Envejecimiento

La luminosidad del barniz se ve levemente afectada por el envejecimiento.

Por una parte, los valores próximos a 0 del rango de luminosidad del barniz de almáciga no envejecida van de -15 y 0, lo cual indica que la luminosidad tras la limpieza puede no variar o varía poco. Por otra parte la luminosidad del barniz de almáciga envejecida abarca valores próximos a cero de -25 y -5, lo cual marca un mayor oscurecimiento tras la limpieza.

Tabla 46.- Limpieza simulada de barniz atendiendo al pigmento subyacente relacionado con el estudio de la luminosidad. Rango de limpieza (R) según ΔL y color del valor más próximo a cero alcanzado en cada rango (C:♦): ♦ Oscurecimiento de la superficie [-50-(-10)], ♦: Luminosidad cercana a la original del óleo [-5-5], ♦: Ligero aclarado [10]

Pigmento		Blanco de zinc	Blanco de plomo	Amarillo cadmio	Rojo cadmio	Azul cobalto	C	
Rango de limpieza		R	R	R	R	R	C	
Barniz	Almáciga	Fresco	[-15-0]	[-20(-10)]	[-10-0]	[-20(-15)]	[-25-0]	♦♦
		envejecido	[-15-(-5)]	[-40(-20)]	[-10-5]	[-30(-25)]	[-40(-15)]	♦♦
	Acrílico	fresco	[-20(-10)]	[-20(-15)]	[-15(-5)]	[-30(-20)]	[-25(-5)]	♦♦
		envejecido	[-20(-10)]	[-40(-20)]	[-10(-5)]	[-30(-25)]	[-35(-15)]	♦♦

En el caso del barniz acrílico no envejecido los niveles de luminosidad se alejan más de 0. Los valores más próximos a 0 del rango de se mueven entre -20 y -5, mientras que en el barniz acrílico envejecido van de -25 a -5 como en el caso de almáciga envejecida. Resumiendo, cuando los barnices están envejecidos, ya se trate de barniz de almáciga o de barniz acrílico, el oscurecimiento calculado es mayor tras la limpieza.

En general y salvo en algunas excepciones la luminosidad podría mantenerse tras la limpieza en los intervalos calculados con un mismo tipo de limpiador en barnices no envejecidos, mientras otro tipo de limpiador los mantendría en barnices envejecidos. Se observa que la limpieza de barniz cobalto podría realizarse con limpiadores independientes para cada pigmento para eliminar barniz envejecido tanto de almáciga como acrílico, ya que se obtienen las mismas respuestas de luminosidad respecto del color original.

4.3.1.5.3 Pigmentos

La luminosidad del barniz de almáciga y el barniz acrílico se ve influenciada por el tipo de pigmento ya que los limpiadores calculados para cada pigmento son parecidos en composición ya sea para limpiar barniz de almáciga como para barniz acrílico. Se aprecia, sin embargo que las respuestas de luminosidad no son tan parecidas en el caso del barniz de almáciga sobre amarillo y rojo cadmio.

4.3.1.5.4 Influencia de los componentes del limpiador

La luminosidad depende de la composición del limpiador, aproximándose a la del color original en función del limpiador utilizado.

En el caso de los barnices de almáciga y acrílico no envejecidos, la limpieza minimiza cambios en la luminosidad al disminuir la cantidad de alcohol fenilético y de Glucocon 600, excepto en el caso del blanco de plomo, en el que la limpieza de barniz tiende a conservar la luminosidad original del óleo cuando aumenta la cantidad de Glucocon. En el caso del pigmento azul cobalto luminosidad es mínima tanto si aumenta como si disminuye la cantidad de Glucocon.

En el caso de barnices envejecidos de almáciga o acrílico sobre blanco de plomo y azul cobalto, la luminosidad tiende a modificarse menos al aumentar la cantidad de alcohol fenilético y de Glucocon.

El aumento del porcentaje de limoneno en el limpiador minimiza la pérdida de luminosidad del barniz de almáciga sin envejecer sobre los pigmentos amarillo, rojo y azul. Sin embargo sobre los blancos, la luminosidad no parece verse afectada por un menor o mayor porcentaje de limoneno.

La relación agua-limoneno influye notablemente en la respuesta. En la mayoría se observa que los limpiadores intermedios compuestos de agua y limoneno mantienen mejor la luminosidad. La disminución del porcentaje de limoneno o el aumento del agua en el limpiador mejora de forma general la limpieza del barniz acrílico excepto en el caso del pigmento azul cobalto.

Los porcentajes de Findet 1214/N23 calculados varían de 0 a 10%, pero tienden a minimizarse los cambios de luminosidad con muy poco Findet o con concentraciones altas de Findet. En el caso de barnices sobre blanco de plomo los valores alcanzan un máximo del 7%. En el caso de barniz acrílico envejecido sobre amarillo y rojo cadmio destacan intervalos de 2,5 a 10%.

4.3.1.6 Brillo

La relación brillo y limpieza de la superficie de las muestras patrón barnizadas se ha establecido a partir de la variación porcentual del brillo respecto del óleo sin barnizar. Se han considerado 12 niveles de afectación del brillo con valores entre 0 y 120, desde un escaso incremento de brillo respecto del óleo a un gran incremento del brillo. La escasez de brillo de la superficie se relaciona con la semejanza de brillo respecto al óleo original y con ello a la mejor limpieza de barniz.

4.3.1.6.1 Tipo de barniz

Los niveles de brillo para los dos tipos de barniz son muy parecidos, predominando niveles mínimos de afectación del brillo, próximos o iguales a 0. El rango de brillo de barniz de almáciga respecto del óleo original se mantiene en niveles mínimos de 0, aunque alcanza niveles medios en algún pigmento con niveles de 30 o de 70 en caso de barniz de almáciga sobre azul cobalto.

4.3.1.6.2 Envejecimiento

El brillo del barniz se ve afectado fundamentalmente tras la limpieza en el caso del barniz de almáciga envejecido y ligeramente afectado en el barniz acrílico envejecido.

En el rango del barniz de almáciga no envejecida los niveles próximos a 0 varían entre 0 y 20, mientras que la luminosidad del barniz de almáciga envejecida oscilan entre de 0 y 30.

En el caso del barniz acrílico no envejecido los niveles de luminosidad próximos a 0 dentro de cada rango van de 0 a 10, mientras que en el barniz acrílico envejecido es 0 en todos los casos.

4.3.1.6.3 Pigmentos

Tras la limpieza el brillo no se incrementa o se incrementa poco respecto del óleo en 16 casos.

Se incrementa sólo ligeramente en los casos de pigmento rojo cadmio bajo barniz de almáciga envejecido y bajo barniz acrílico sin envejecer, así como en el caso del blanco de cinc bajo barniz acrílico sin envejecer.

En el caso del azul cobalto sobre barniz de almáciga, se incrementa más el brillo que en el resto de barnices y pigmentos calculados, alcanzando niveles mínimos de 10 cuando está sin envejecer y de 70 cuando está envejecido.

Tabla 47.- Limpieza de barniz simulada en función del pigmento subyacente relacionado con el estudio del brillo. Rango de limpieza (R) según ΔG y color del valor mínimo alcanzado en cada rango (C:♦): ♦ Poco incremento de brillo respecto del óleo [0-40], ♦♦ Incremento medio de brillo respecto del óleo [-50-70], ♦♦♦ Gran incremento de brillo respecto del óleo [80-120]

Pigmento		Blanco de zinc	Blanco de plomo	Amarillo cadmio	Rojo cadmio	Azul cobalto	
Rango de limpieza		R	R	R	R	R	Color
Barniz	Almáciga	fresco	[0-30]	[0-20]	[0-20]	[0-20]	[20-70] ♦
		envejecido	[0-20]	[0-20]	[0-20]	[10-30]	[70-100] ♦♦
	Acrílico	fresco	[10-30]	[0-20]	[0-20]	[0-30]	[0-20] ♦
		envejecido	[0-10]	[0]	[0-20]	[0-20]	[0-30] ♦

4.3.1.6.4 Influencia de los componentes del limpiador

Los componentes de los limpiadores influyen en el brillo del barniz tras la limpieza sobre cada tipo de pigmento

El aumento de alcohol feniletílico y Glucopon 600 no incrementa el brillo en el caso de barniz de almáciga envejecido o no envejecido. No ocurre lo mismo en el caso de barniz acrílico donde varía según el caso.

La disminución de alcohol feniletílico y Glucopon tampoco incrementa el brillo en el caso de barniz acrílico no envejecido, excepto en el caso de azul cobalto. Tampoco se incrementa el brillo tras la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre los pigmentos de cadmio

Cantidades elevadas de limoneno mantienen invariable o poco variable la afectación del brillo del barniz de almáciga sin envejecer y algunos casos de acrílico no envejecido como el de los blancos y el amarillo cadmio. Sin embargo, en el barniz de almáciga envejecida y en el acrílico envejecido el brillo tiende a mantenerse con cantidades bajas de limoneno en la mayoría de los casos excepto en el caso de barniz de almáciga envejecida sobre amarillo cadmio o azul cobalto y en el caso de barniz acrílico envejecido sobre blanco de plomo.

El Findet 1214/N23, en cantidades comprendidas entre el 0 a 10%, afecta poco al incremento del brillo en casi la totalidad de los casos. Particularmente, cuando se trata de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de cinc o de plomo, los limpiadores calculados no contienen más de un 5% de Findet.

4.3.2 Simulación específica sobre limpiadores de referencia

En los apartados anteriores se ha realizado una revisión general de cómo afectan los distintos factores a las respuestas del modelo. Ese análisis es necesariamente de tipo general ya que son casi infinitas las combinaciones de posibles limpiadores.

En cambio, en los siguientes apartados se va a proceder a simular "*in silico*" casos más concretos empleando mezclas de referencia donde se mantendrán constantes las concentraciones de los componentes menos relevantes del modelo y solo se van a variar aquellas que aporten una mayor variabilidad en el comportamiento de los limpiadores formulados. Con estas referencias se analizará el rendimiento que tendrían según el tipo de barniz, el envejecimiento y el tipo de pigmento considerado.

4.3.2.1 Mezclas de referencia

En el apartado "4.2.6.- Principales factores con elevado VIP en el conjunto del modelo" a partir de la página 222 se ha puesto de manifiesto que los factores más relevantes son, en cuanto a componentes de los limpiadores, el agua y el limoneno, aparte del envejecimiento de la pintura, el tipo de barniz y el tipo de pigmento en el resto de factores. En cambio, resulta menos relevante, aun dentro de una elevada importancia, la concentración del tensioactivo Findet 1214/N23, y mucho menos relevantes todavía la concentración del co-tensioactivo Glucopon 600 y la concentración del co-disolvente alcohol feniletílico.

Por ello se ha tomado la decisión de ensayar "*in silico*" limpiadores cuyas composiciones van a contener cantidades fijas de Findet 1214/N23, Glucopon 600 y alcohol feniletílico y solo se van a variar las concentraciones relativas de agua y limoneno. En la Tabla 48 se muestran sus composiciones.

Las concentraciones fijas se han elegido de tal manera de que sumen un 10% para que el agua y limoneno oscilen entre 0% y 90% en intervalos de 10% y así simular 10 formulaciones diferentes. La concentración de Glucopón representa el 25% del intervalo del diseño de experimentos, mientras que la concentración del 5% de Findet 1214/N23 y la concentración del 2,5% de alcohol feniletílico están justo en sus mitades dentro del recorrido en el diseño y en el modelo.

Tabla 48.- Limpiadores de referencia para la simulación específica

Limpiador	Limoneno, %	Agua, %	Glucopon 600, %	Findet 1214/N23, %	Alcohol feniletílico, %
L1	0,0	90,0	2,5	5,0	2,5
L2	10,0	80,0	2,5	5,0	2,5
L3	20,0	70,0	2,5	5,0	2,5
L4	30,0	60,0	2,5	5,0	2,5
L5	40,0	50,0	2,5	5,0	2,5
L6	50,0	40,0	2,5	5,0	2,5
L7	60,0	30,0	2,5	5,0	2,5
L8	70,0	20,0	2,5	5,0	2,5
L9	80,0	10,0	2,5	5,0	2,5
L10	90,0	0,0	2,5	5,0	2,5

Los limpiadores se han elegido de tal manera que en el limpiador L1 el disolvente principal es solo agua y por tanto es muy hidrofílico, mientras que en el limpiador L10 el disolvente principal es solo limoneno por lo que es muy lipofílico. Desde el limpiador L1 al L10, pasando por sus intermedios, la hidrofiliidad disminuye progresivamente mientras que la lipofiliidad aumenta también progresivamente.

Esto permite generar escenarios de hidrofiliidad/lipofiliidad muy variados, mientras que los porcentajes suficientemente, pero no exageradamente, altos de los dos tensioactivos (Findet 1214/N23 y Glucopon 600) y el codisolvente alcohol fenilético garantizan que las mezclas intermedias serán físicamente estables.

Con estas formulaciones se han realizado ensayos simulados que van a permitir determinar cómo se interrelacionan y cómo influyen el resto de factores, tipo de barniz, envejecimiento y tipo de pigmento, sobre el rendimiento de los limpiadores desde la perspectiva de las distintas respuestas del modelo.

Tabla 49.- Ejemplo de limpiezas simuladas empleando los 10 limpiadores de referencia para barniz de almáciga no envejecido sobre pigmento amarillo de cadmio. Respuesta: juicio del experto empleando luz ultravioleta, y error absoluto estimado para cada limpieza

Barniz	Limpiador	Limoneno, %	Agua %	Juicio experto UV	Error absoluto
Almáciga	L1	0	90	0,4	0,9
	L2	10	80	0,8	0,8
	L3	20	70	1,3	0,8
	L4	30	60	1,6	0,9
	L5	40	50	1,9	0,9
	L6	50	40	2,1	0,9
	L7	60	30	2,2	0,9
	L8	70	20	2,3	0,9
	L9	80	10	2,3	0,9
	L10	90	0	2,3	0,9
Acrílico	L1	0	90	0,9	0,6
	L2	10	80	2,1	0,6
	L3	20	70	3,2	0,6
	L4	30	60	4,3	0,6
	L5	40	50	5,3	0,7
	L6	50	40	6,2	0,7
	L7	60	30	7,1	0,7
	L8	70	20	7,9	0,7
	L9	80	10	8,6	0,7
	L10	90	0	9,3	0,8

En la Tabla 49 se muestra un ejemplo de los valores obtenidos en una batería de limpiezas simuladas "*in silico*" para los 10 limpiadores de referencia sobre barniz de almáciga no envejecido en óleo a base de amarillo de cadmio. A cada valor de la respuesta —juicio del experto con luz UV— se le ha calculado su error absoluto con un nivel de confianza del 95%. En la Figura 157 se representan gráficamente estos ensayos de limpieza y se aprecia claramente la influencia del tipo de barniz.

Si se realizaran ensayos reales sobre pinturas al óleo los resultados obtenidos en un 95% de los casos estarían dentro de los intervalos marcados por las barras de error. Por tanto la simulación "*in silico*" es una herramienta dúctil y fiable.

De forma análoga a este ejemplo se han simulado el resto de respuestas del modelo en diversos escenarios y en los siguientes apartados se analizan los resultados obtenidos.

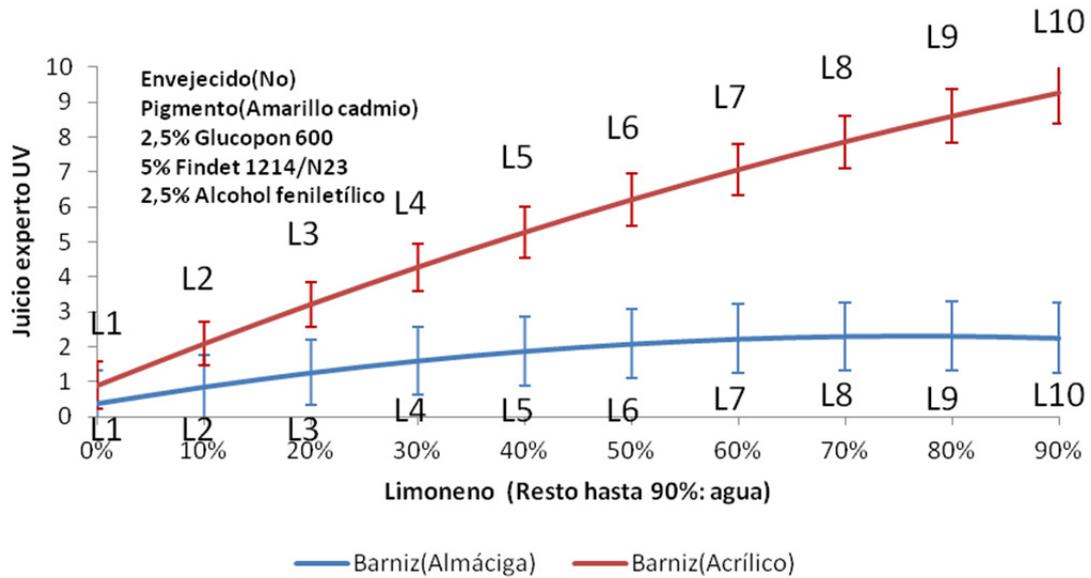


Figura 157.- Ejemplo de limpiezas simuladas empleando los 10 limpiadores de referencia para barniz de almáciga no envejecido sobre pigmento amarillo de cadmio. Respuesta: juicio del experto empleando luz ultravioleta, y error absoluto estimado para cada limpieza

4.3.2.2 Influencia del tipo de barniz

Para estudiar la influencia del tipo de barniz se han simulado "*in silico*" los limpiadores L1 a L10 con los dos barnices, resina de almáciga y resina acrílica, en estado no envejecido como referencia, y así evitar la influencia adicional del envejecimiento que se analizará más adelante.

Los ensayos de simulación se han realizado sobre los 5 pigmentos por si hubiera alguna diferencia reseñable en alguno o algunos de ellos. Para cada ensayo se han registrado las respuestas dependientes del barniz que se limpia: Juicio del experto con luz visible y con luz UV, limpieza O/V por CG/EM, afectación del color, afectación de la luminosidad y afectación del brillo. Obviamente la respuesta estado físico queda fuera del presente análisis.

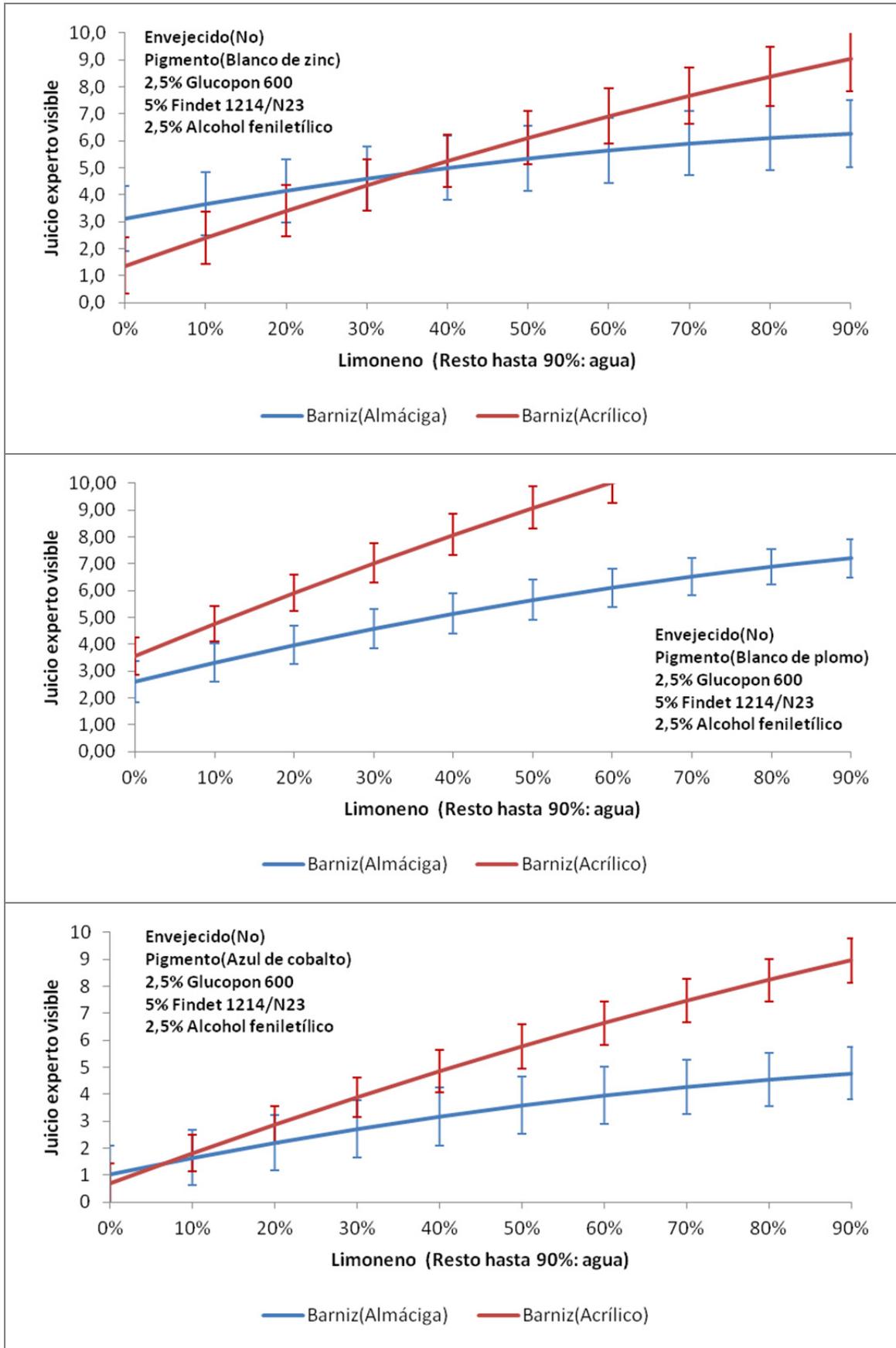


Figura 158.- Influencia del tipo de barniz en el juicio del experto con luz visible sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

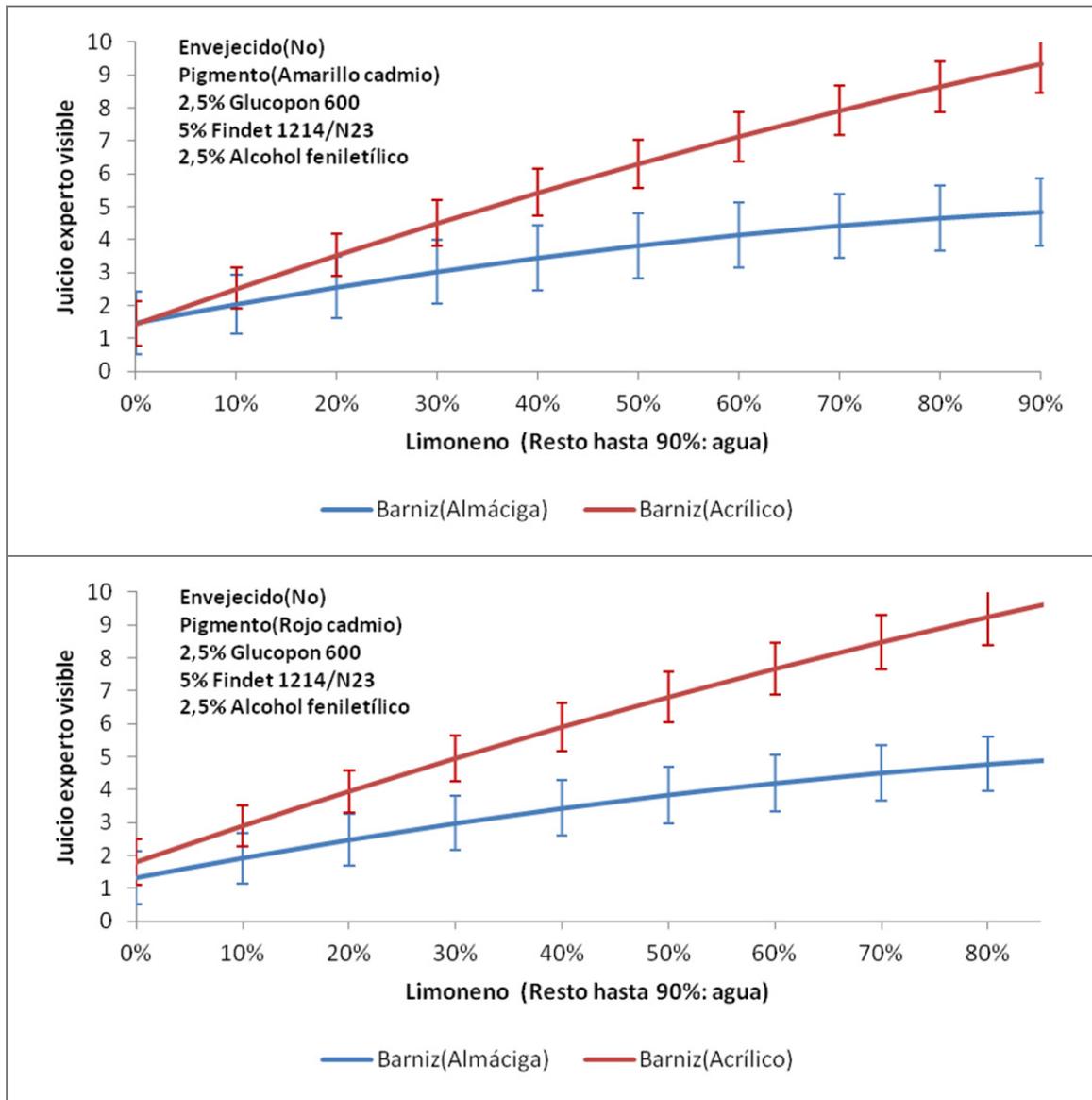


Figura 159.- Influencia del tipo de barniz en el juicio del experto con luz visible sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.2.1 Influencia del tipo de barniz en el juicio del experto con luz visible

En la Figura 158 y en la Figura 159 se muestran las simulaciones para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo, azul de cobalto, amarillo cadmio y rojo cadmio. Se observan patrones de comportamiento similares en todos los casos, aunque con características propias para cada pigmento.

En los dos barnices hay una tendencia a incrementar la valoración de la limpieza, según el experto con luz visible, conforme se pasa del limpiador L1 hasta el limpiador L10. Es decir, al aumentar la lipofiliidad del limpiador se aumenta igualmente y en todos los casos la intensidad de la limpieza.

Salvo en el blanco de zinc, en la zona de los limpiadores muy hidrófilos, en todos los demás casos el barniz acrílico obtiene puntuaciones mayores que la resina de almáciga, y no solo eso, sino que las diferencias entre los dos barnices son mínimas cuando el limpiador es muy hidrófilo pero se van incrementando conforme éste se va haciendo más lipófilo.

Esto significa que el barniz acrílico a la hora de ser retirado del óleo es más sensible a la presencia de limoneno en el limpiador, o bien generalizando, es más sensible a limpiadores lipofílicos, que el barniz de almáciga.

Resultados óptimos en la práctica de la restauración con puntuaciones en torno a 5 se consiguen para el barniz acrílico cuando se usa un limpiador que contiene entre un 50% y un 80% de agua y un 40% y 10% de limoneno, sobre la base de concentración de tensioactivos y codisolvente que se ha usado como valor constante en los limpiadores ensayados. Estos serían de los tipos L5, L4, L3 y L2, donde el L2, el más acuoso, sería el preferido para retirar barniz acrílico sobre blanco de plomo. Si el limpiador es netamente lipofílico las puntuaciones para el barniz acrílico se disparan y se produce un decapado con probablemente un arrastre fuerte del óleo subyacente.

El barniz de almáciga se limpia más suavemente y solo cuando se emplea un limpiador muy lipófilo se consiguen limpiezas entre 3 y 5. En ningún caso se corre el riesgo de decapado completo como ocurre con la almáciga.

No obstante estas recomendaciones, hay que tener en cuenta también la afectación del color, luminosidad y brillo que se analiza más adelante.

4.3.2.2.2 *Influencia del tipo de barniz en el juicio del experto con luz ultravioleta*

En la Figura 160 y en la Figura 161 se muestran los resultados de la simulación para los limpiadores atendiendo a las puntuaciones predichas para el juicio del experto usando luz ultravioleta.

El patrón de comportamiento es similar al encontrado para luz visible (Figura 158 y Figura 159) en que el barniz acrílico consigue a igualdad de limpiador puntuaciones más elevadas que el de almáciga.

No obstante esta similitud general, se comprueba que las curvas para todos los casos han sufrido un desplazamiento hacia la izquierda y hacia abajo, es decir, hacia limpiadores más hidrófilos y hacia puntuaciones más bajas. Tanto es así que para el azul de cobalto y almáciga no se consigue una puntuación superior a cero hasta que no se usa el limpiador L3 con un 30% de limoneno. Concentraciones inferiores de limoneno para este escenario no producen limpieza alguna tras una observación experta con luz ultravioleta.

Según este criterio con luz UV una limpieza media desde un punto de vista de la práctica de la restauración se produciría para el barniz acrílico con limpiadores entre el L1 y el L4, según el pigmento considerado, es decir netamente hidrófilos. Menos hidrófilos conducirían a resultados indeseables.

Para barnices de almáciga sería necesario utilizar, bajo este criterio con UV, limpiadores muy lipofílicos incluso con ausencia total de agua y aun así se obtendrían resultados pobres en cuanto al grado de limpieza.

No obstante y como se ha indicado más arriba, la recomendación final vendría dada por la afectación de los parámetros colorimétricos que se quiera asumir y que se analiza más adelante. Además depende también de la base tensioactiva del limpiador que podría ser diferente a la establecida en este análisis específico.

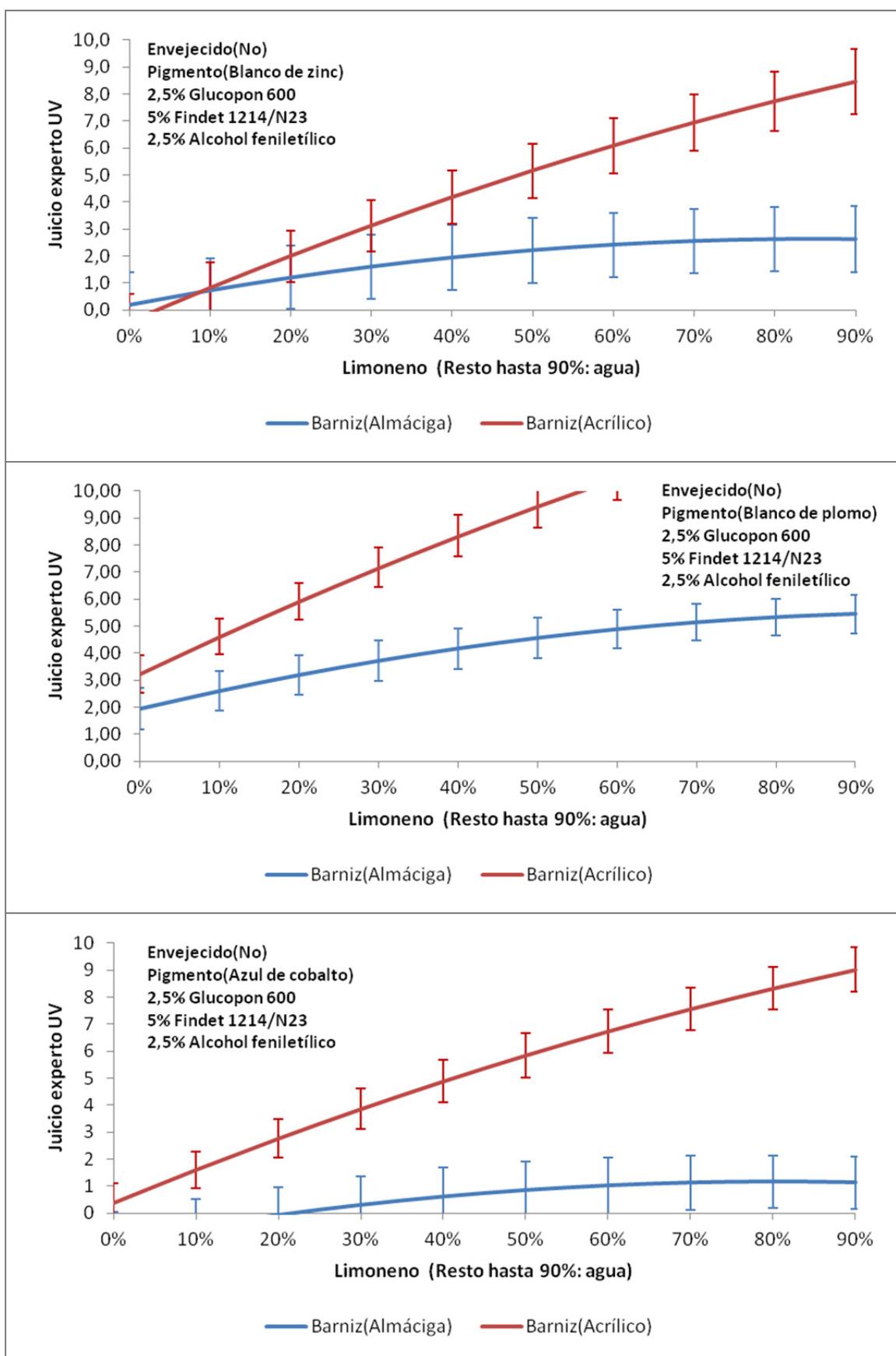


Figura 160.- Influencia del tipo de barniz en el juicio del experto con luz UV sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

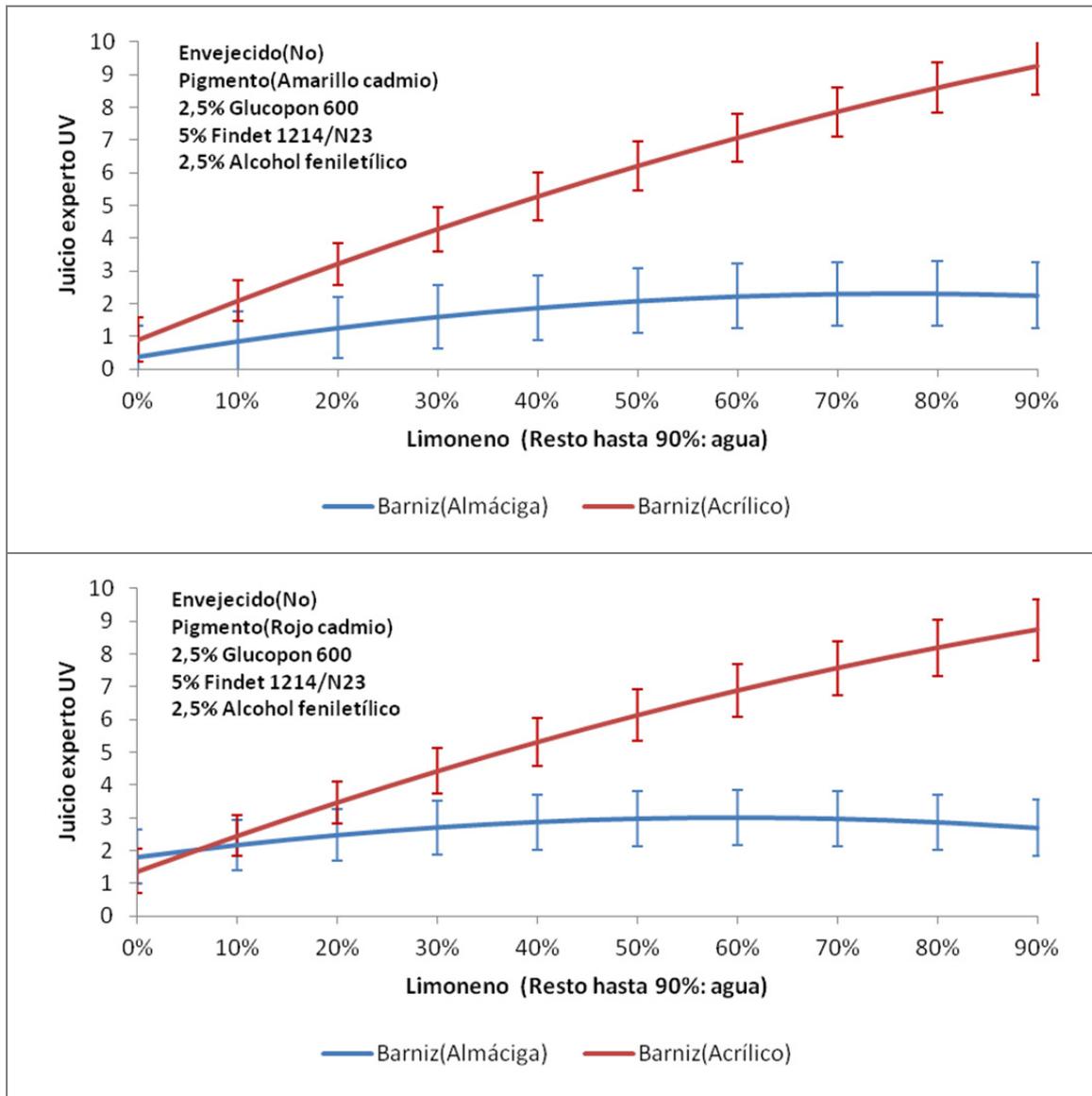


Figura 161.- Influencia del tipo de barniz en el juicio del experto con luz UV sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.2.3 Influencia del tipo de barniz en la limpieza O/V (CG/EM)

Este criterio de limpieza en la comparativa de los dos tipos de barnices debe quedar "entrecomillado" ya que la simulación que ofrece el modelo para el barniz acrílico no se sustenta sobre valores empíricos sobre este barniz, sino de las correlaciones con el resto de propiedades gracias a la técnica de regresión PLS empleada. El modelo ofrece líneas de tendencia para ambos barnices, pero por lo anteriormente indicado, les asigna errores absolutos bastante elevados.

No obstante ello, en general los valores de limpieza tienden a tener un mínimo local que, dependiendo del pigmento considerado, puede bascular hacia valores más hidrofílicos o hacia valores más lipofílicos. En ocasiones la línea de tendencia del barniz acrílico se sitúa debajo del almáciga y otras por encima, pero por la gran superposición de las barras de error no hay confianza suficiente para afirmar cuál de los dos es más fácilmente limpiado

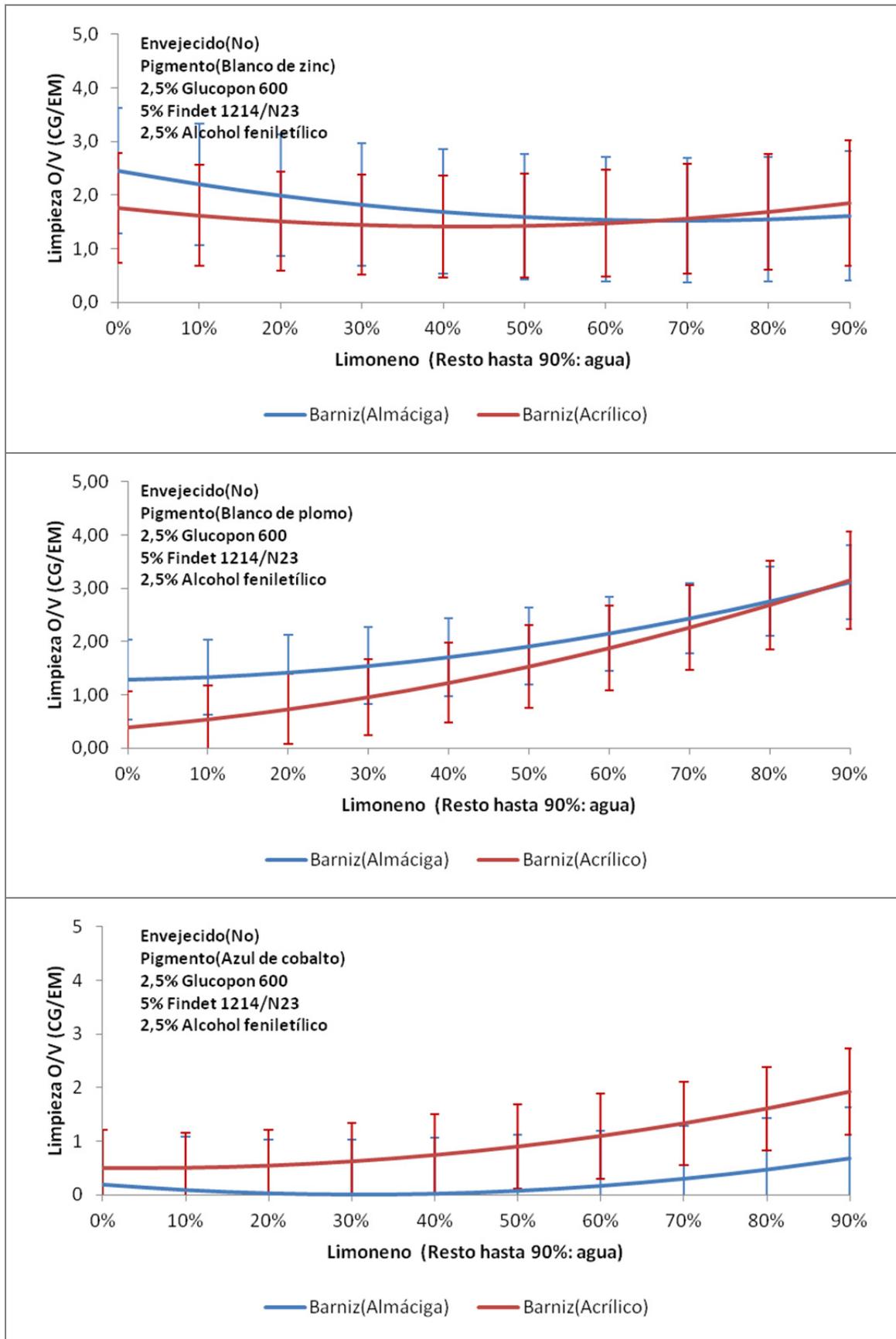


Figura 162.- Influencia del tipo de barniz en la limpieza O/V (CG/EM) sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

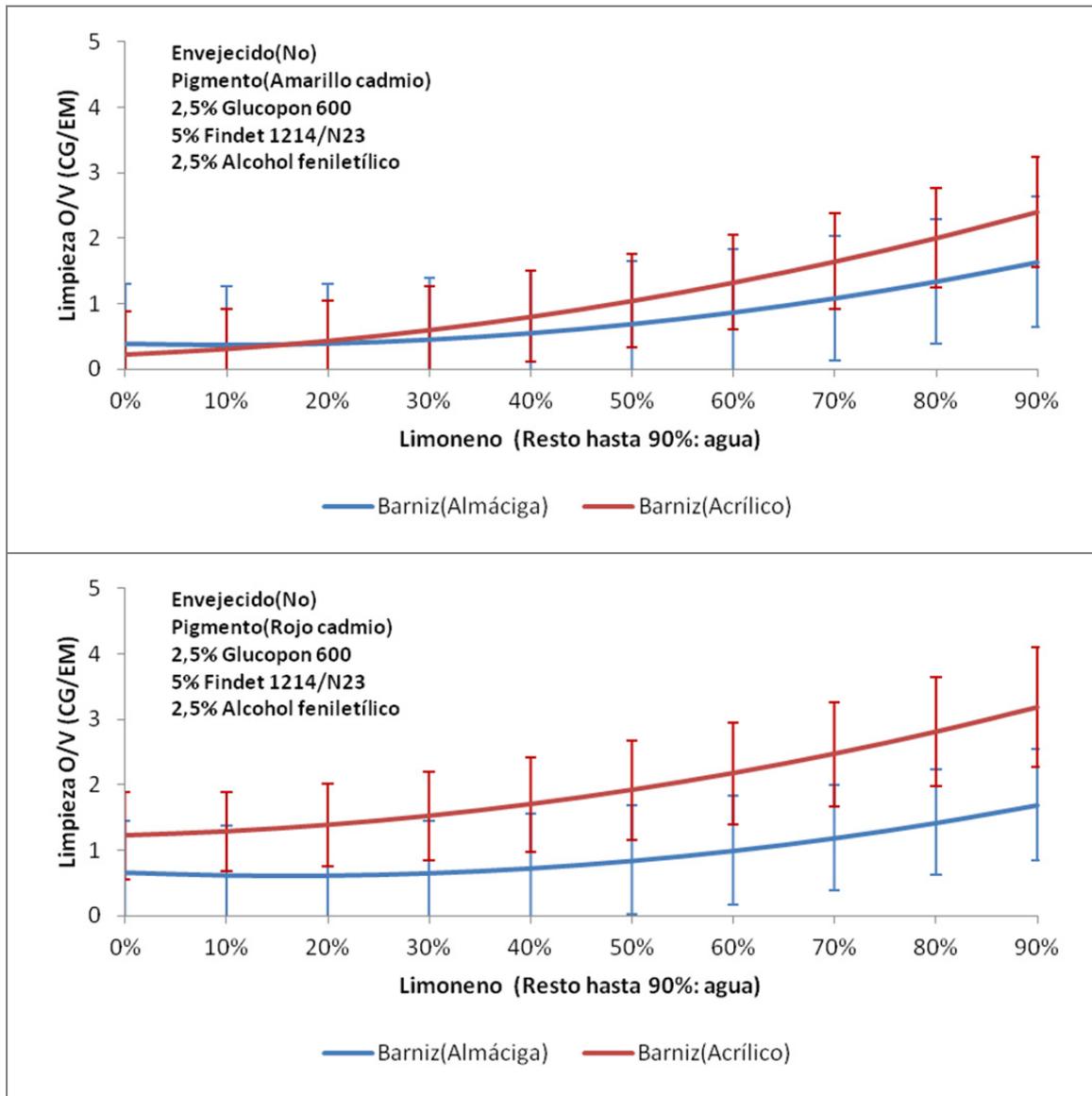


Figura 163.- Influencia del tipo de barniz en la limpieza O/V (CG/EM) sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.2.4 Influencia del tipo de barniz en la afectación del color, dELab

En la Figura 164 y en la Figura 165 se muestran los resultados de la simulación para la afectación del color. Se observa que el color se modifica entre 8 y 15 unidades, dependiendo algo del tipo de pigmento, siendo las modificaciones en general solo ligeramente más intensas con los limpiadores hidrofílicos. El comportamiento es independiente del barniz, aunque en el blanco de zinc y el azul de cobalto las líneas de tendencia están algo separadas no se puede hablar de dependencia.

Claramente se concluye que la afectación del color es independiente del barniz considerado, tiene una muy ligera dependencia del tipo de limpiador (en el azul de cobalto solo), y es similar para todos los pigmentos (solo el blanco de plomo se afecta un poco más)

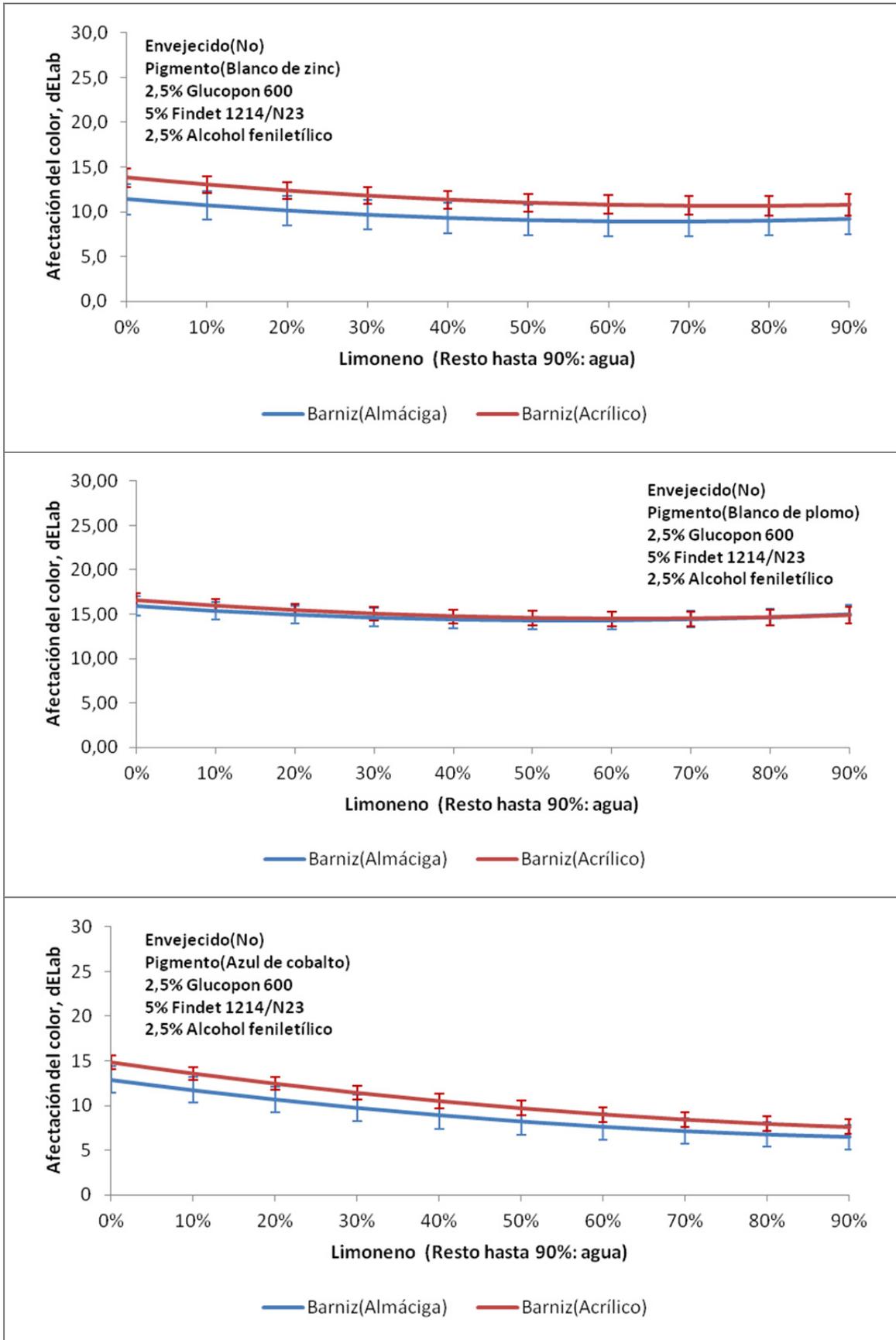


Figura 164.- Influencia del tipo de barniz en la afectación del color, dELab, sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

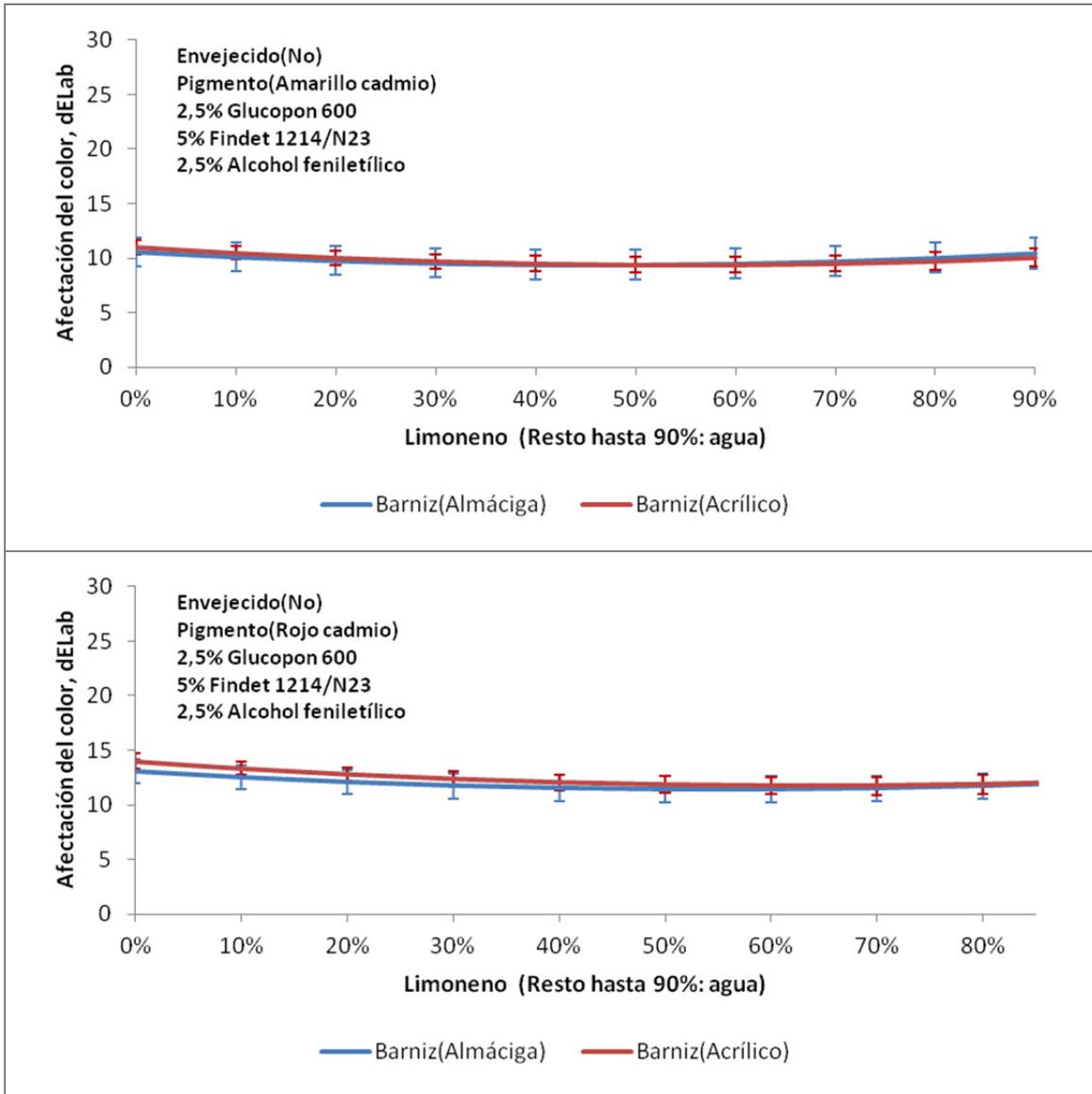


Figura 165.- Influencia del tipo de barniz en la afectación del color, dELab, sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.2.5 Influencia del tipo de barniz en la afectación de la luminosidad, ΔL

Las curvas que se muestran en la Figura 166 y en la Figura 167, si se comparan con las anteriores donde se analizaba la afectación del color (Figura 164 y Figura 165), se observa que son imágenes especulares unas de las otras. Ello indica que las variaciones del color son debidas fundamentalmente a las variaciones de la luminosidad. Por tanto el proceso de limpieza no cambia perceptiblemente la cromaticidad.

Es decir, la limpieza se traduce esencialmente en un oscurecimiento de la pintura al óleo. En los pigmentos más claros, blanco de zinc, blanco de plomo y amarillo cadmio el oscurecimiento es mayor para el barniz acrílico que para el barniz de almáciga. El tipo de limpiador sólo parece afectar al azul de cobalto que se hace aun más oscuro cuando es de naturaleza hidrofílica.

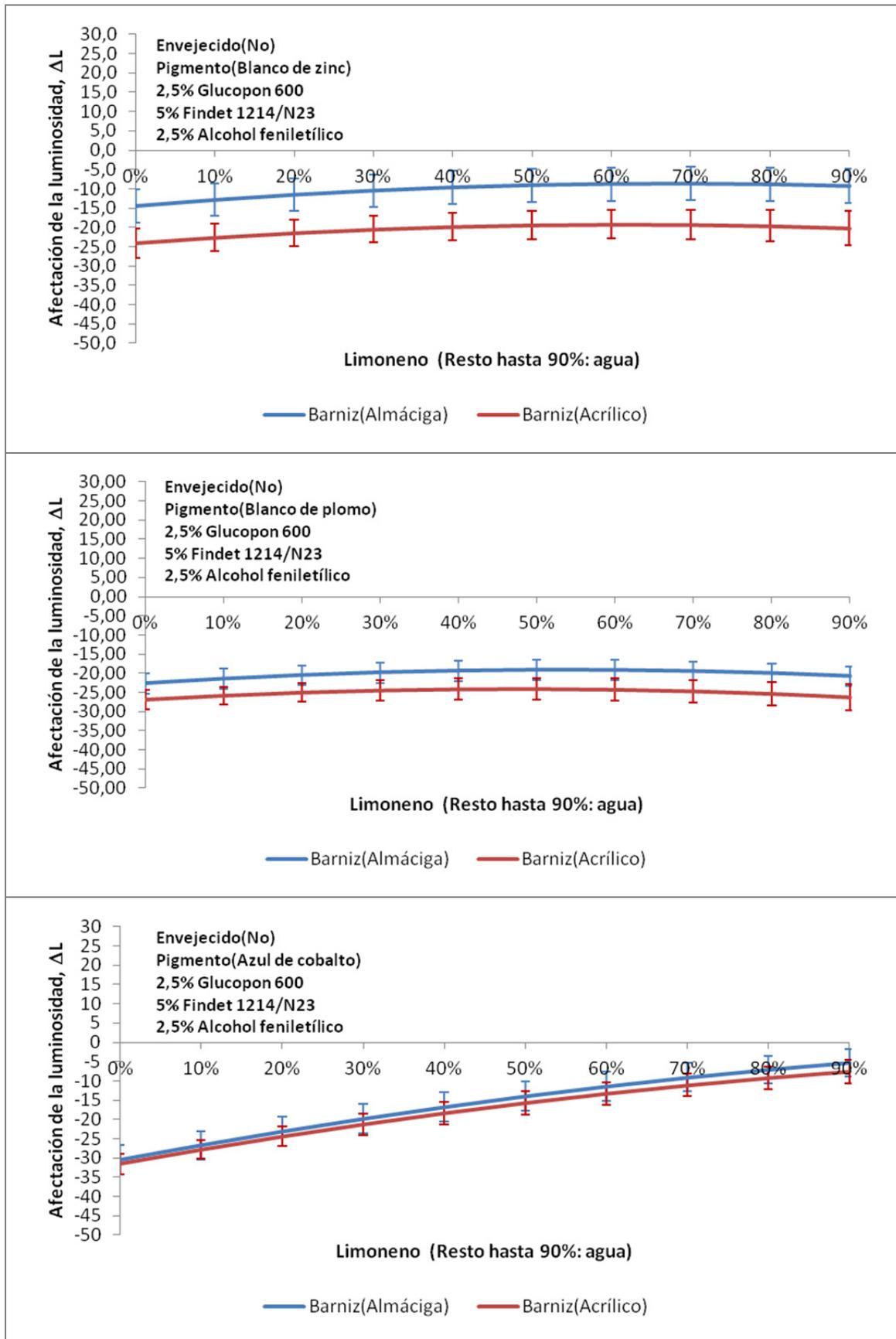


Figura 166.- Influencia del tipo de barniz en la afectación de la luminosidad, ΔL , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

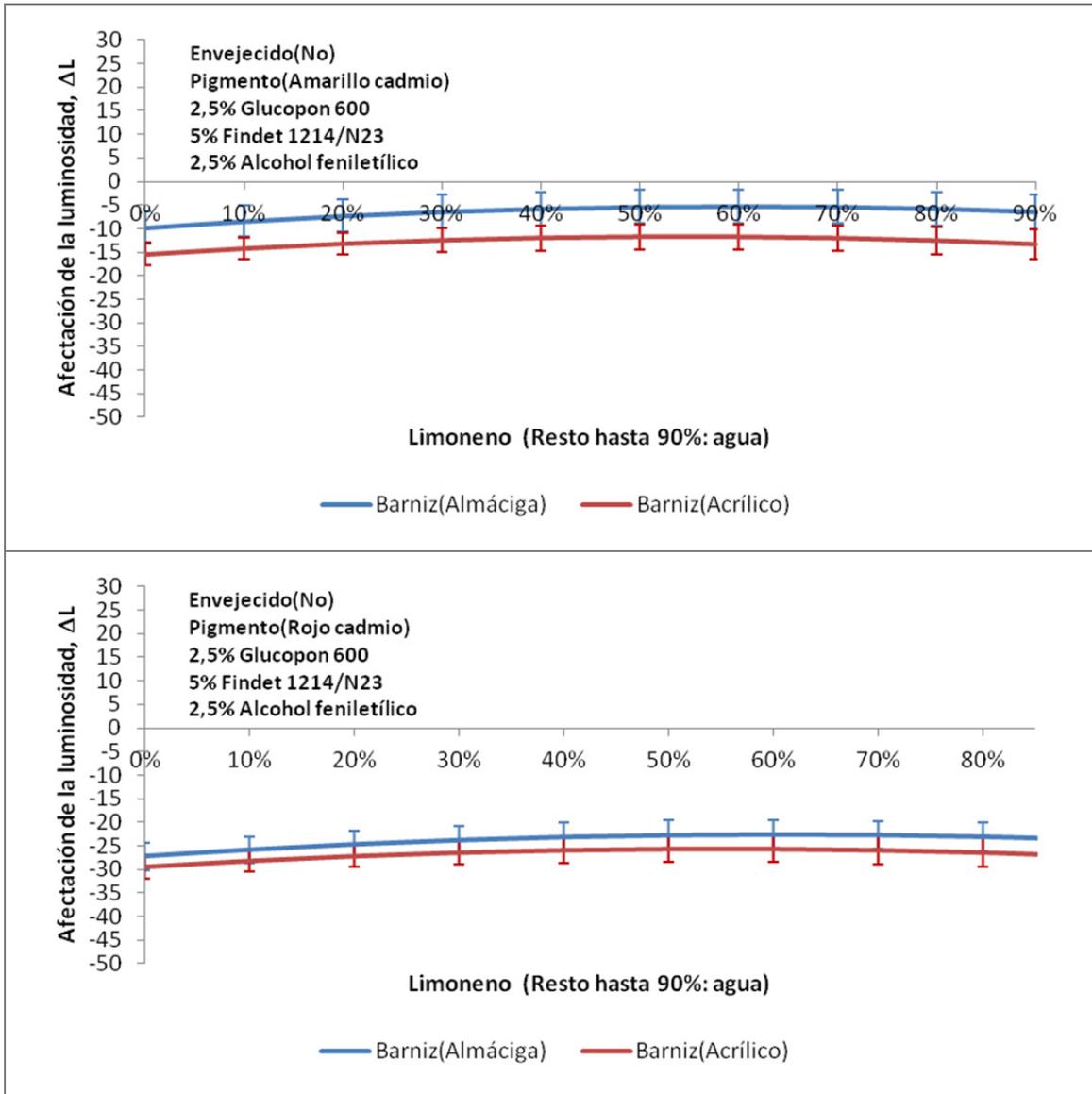


Figura 167.- Influencia del tipo de barniz en la afectación de la luminosidad, ΔL , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.2.6 *Influencia del tipo de barniz en la afectación del brillo, ΔG*

Según se aprecia en la Figura 168 y en la Figura 169 el barniz acrílico sufre un ligero aumento del brillo debido al proceso de limpieza en todos los pigmentos. En cambio el de almáciga que resulta menos brillante que el acrílico en casi todos los pigmentos, se hace muy brillante para el azul de cobalto. Se podría plantear como hipótesis de este hecho que el azul de cobalto reacciona de alguna forma con los componentes de la almáciga.

Se observa también que los limpiadores hidrofílicos tienden a proporcionar un poco más de brillo en ambos barnices que los limpiadores lipofílicos.

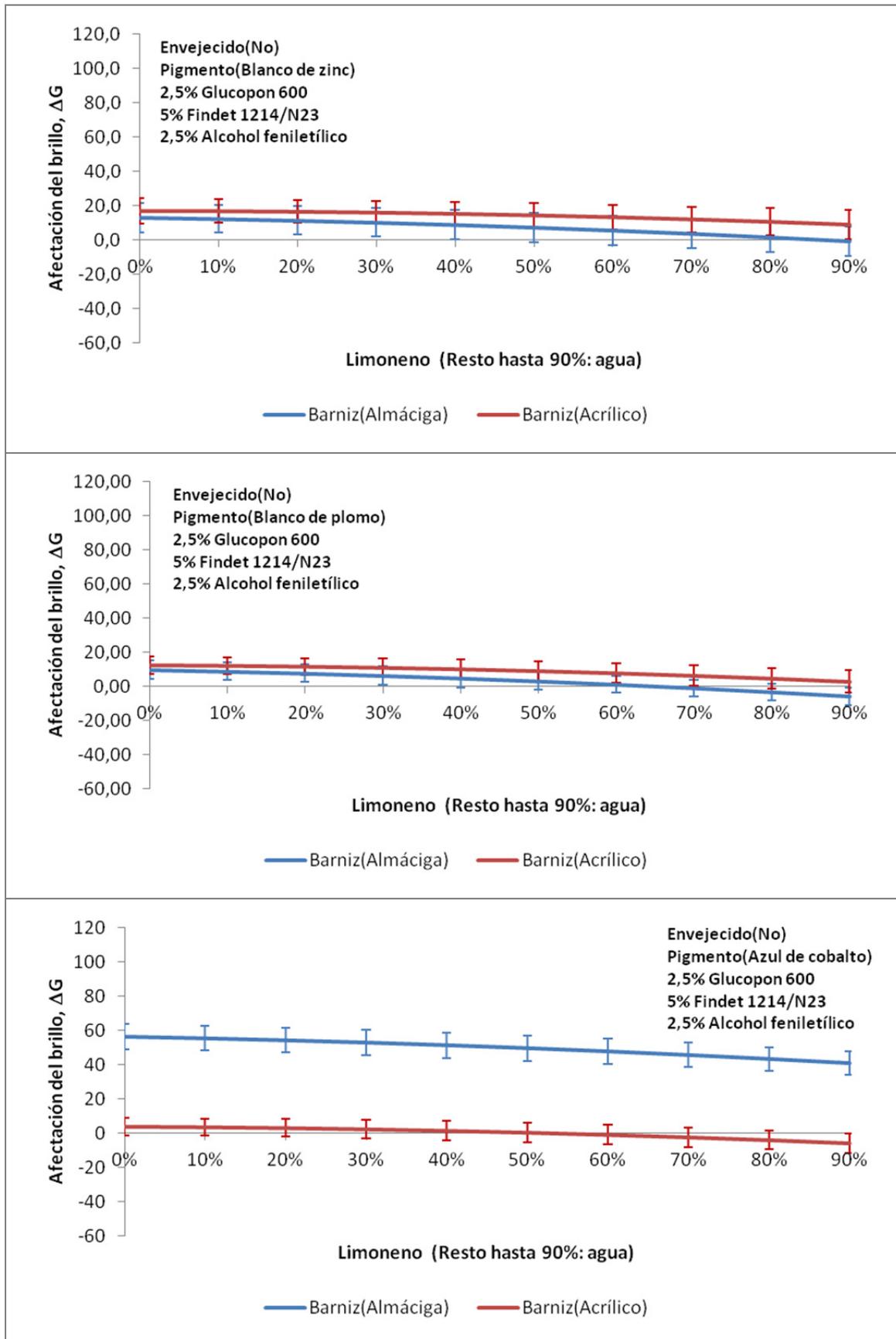


Figura 168.- Influencia del tipo de barniz en la afectación del brillo, ΔG , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

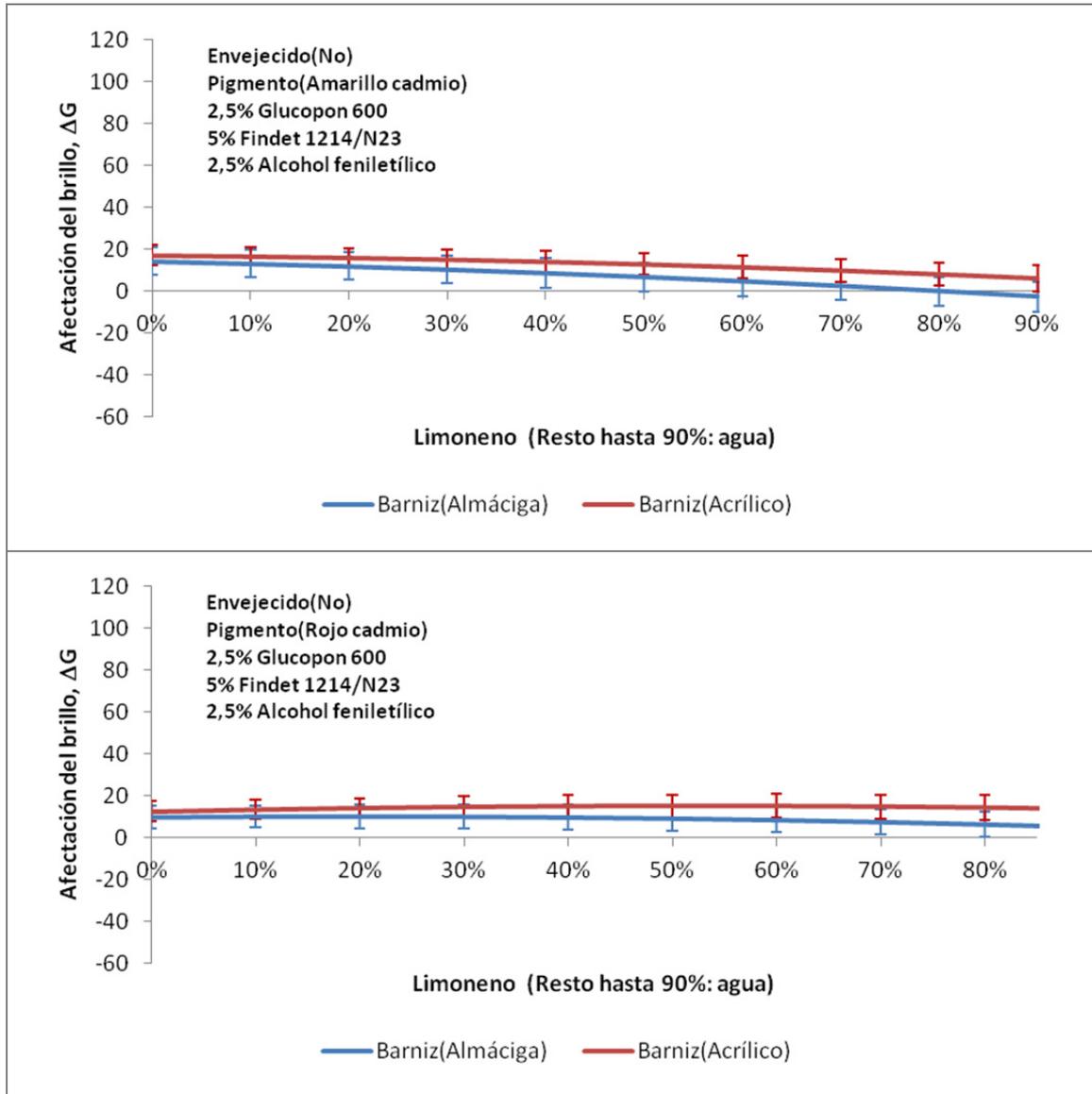


Figura 169.- Influencia del tipo de barniz en la afectación del brillo, ΔG , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.3 Influencia del envejecimiento

Para estudiar la influencia del envejecimiento se han simulado "*in silico*" los limpiadores L1 a L10 usando el barniz de almáciga, más sensible a ello, como referencia.

Los ensayos de simulación igualmente se han realizado sobre los 5 pigmentos por si hubiera alguna diferencia entre ellos. También aquí se han registrado las respuestas para el juicio del experto con luz visible y con luz UV, limpieza O/V por CG/EM, afectación del color, afectación de la luminosidad y afectación del brillo.

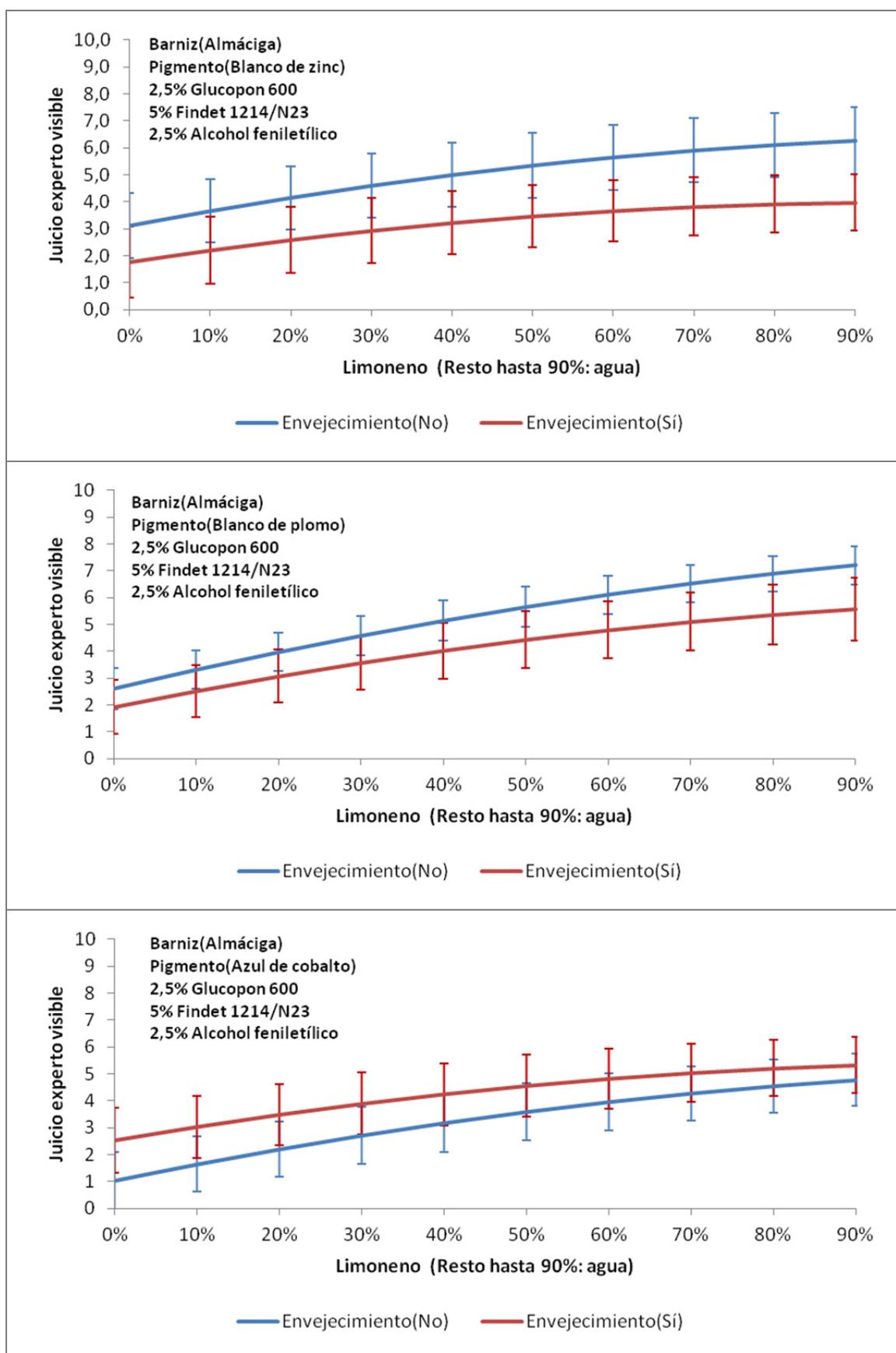


Figura 170.- Influencia del envejecimiento en el juicio del experto con luz visible sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

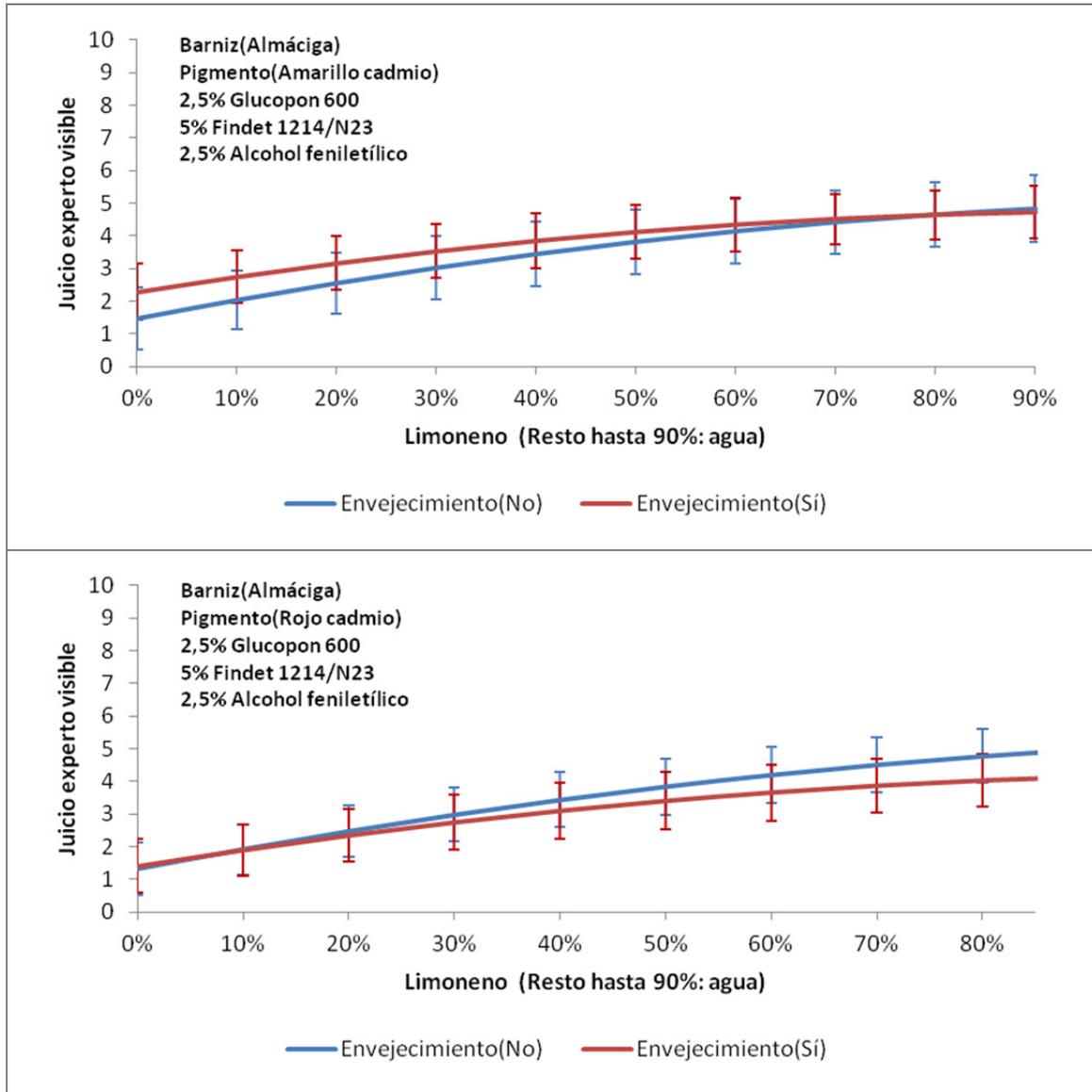


Figura 171.- Influencia del envejecimiento en el juicio del experto con luz visible sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.3.1 Influencia del envejecimiento en el juicio del experto con luz visible

El análisis de la Figura 170 y en la Figura 171 conduce a afirmar que, salvo para el blanco de zinc y el blanco de plomo que podría haber cierta diferencia, tras la limpieza no hay diferencias estadísticamente significativas en la valoración del experto usando luz visible tanto para barnices sin envejecer como envejecidos. Los pigmentos blanco de zinc y blanco de plomo tienen menos superposición de las barras de error con limpiadores lipófilos y en este caso parece que se alcanzan valores más elevados con los barnices no envejecidos que con los no envejecidos. Independientemente del envejecimiento los limpiadores lipófilos son valorados con mayor puntuación que los hidrófilos.

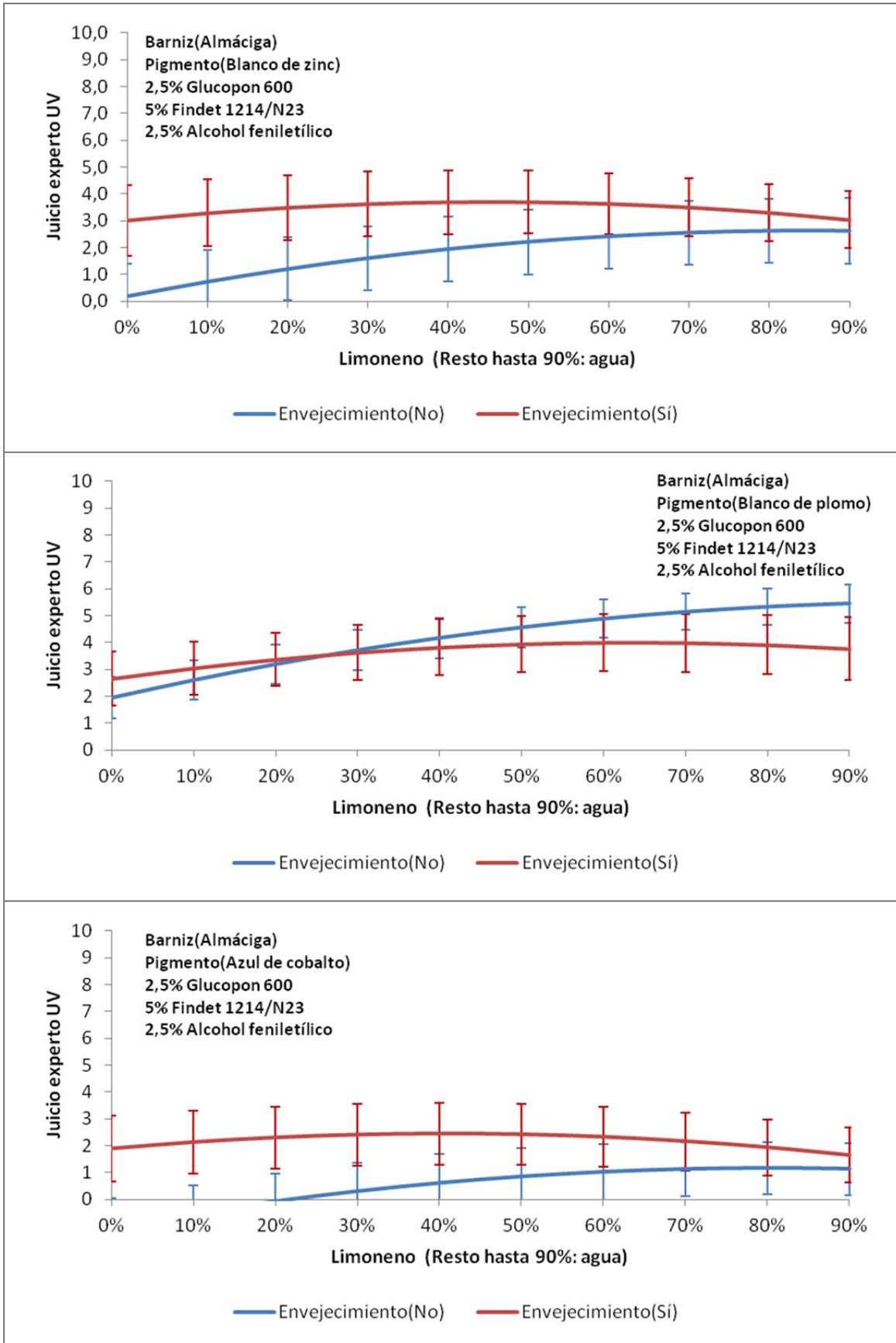


Figura 172.- Influencia del envejecimiento en el juicio del experto con luz UV sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

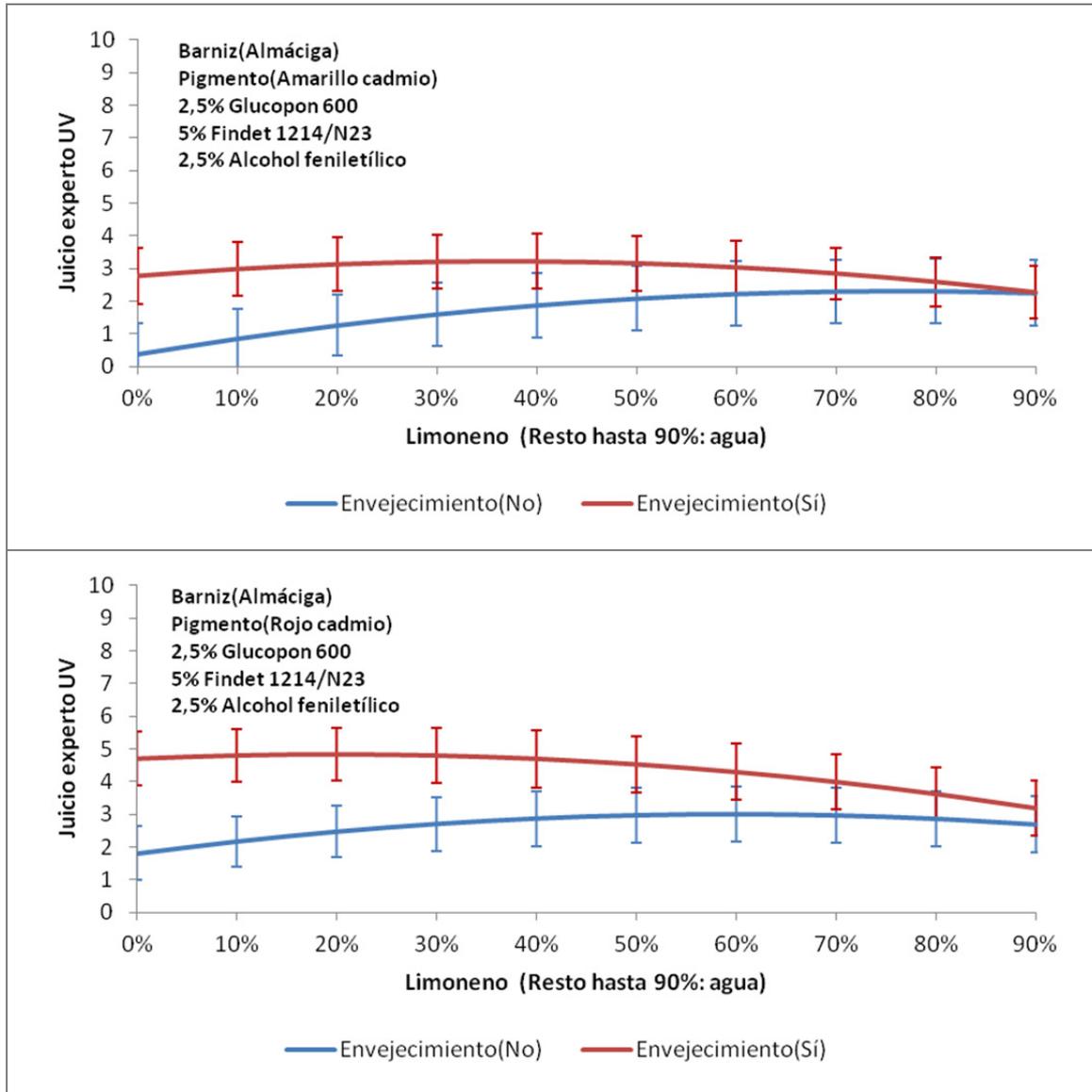


Figura 173.- Influencia del envejecimiento en el juicio del experto con luz UV sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.3.2 Influencia del envejecimiento en el juicio del experto con luz ultravioleta

Si con luz visible no se aprecian diferencias claras en el rendimiento de los limpiadores sobre superficies envejecidas o no, cuando se emplea luz ultravioleta se encuentran diferencias estadísticamente significativas al limpiar con limpiadores más hidrófilos, con más contenido de agua. La luz ultravioleta permite identificar qué zonas conservan más barniz y que zonas conservan menos, algo que cuesta más distinguir con luz visible.

Salvo con el blanco de plomo que no está tan clara la relación, en todos los pigmentos una mayor puntuación con limpiadores en base acuosa se correlaciona con un incremento de la hidrofiliidad del barniz tras el envejecimiento. Y es por ello que obtenga mayores puntuaciones en estas circunstancias (Figura 172 y Figura 173).

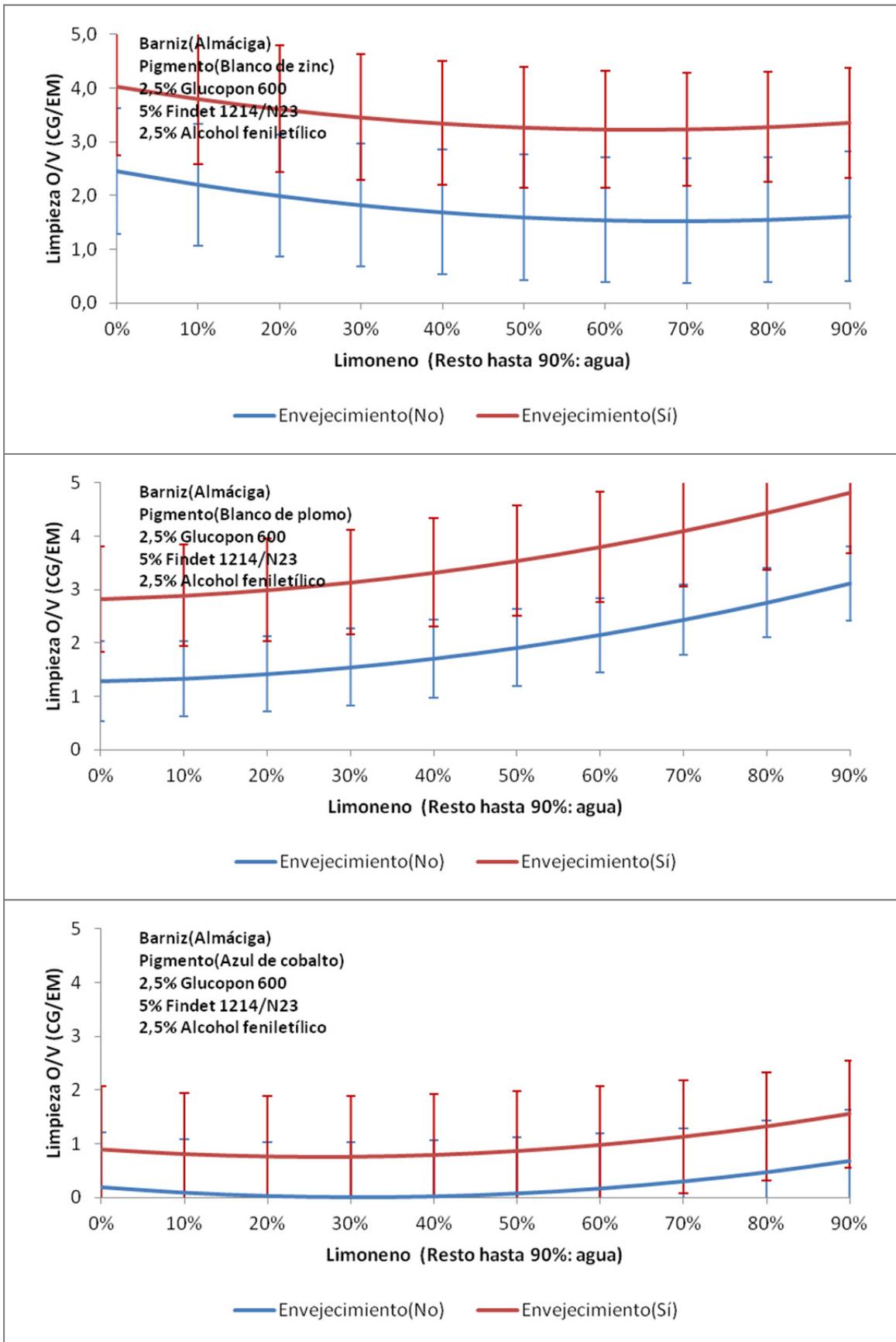


Figura 174.- Influencia del envejecimiento en la limpieza O/V (CG/EM) sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

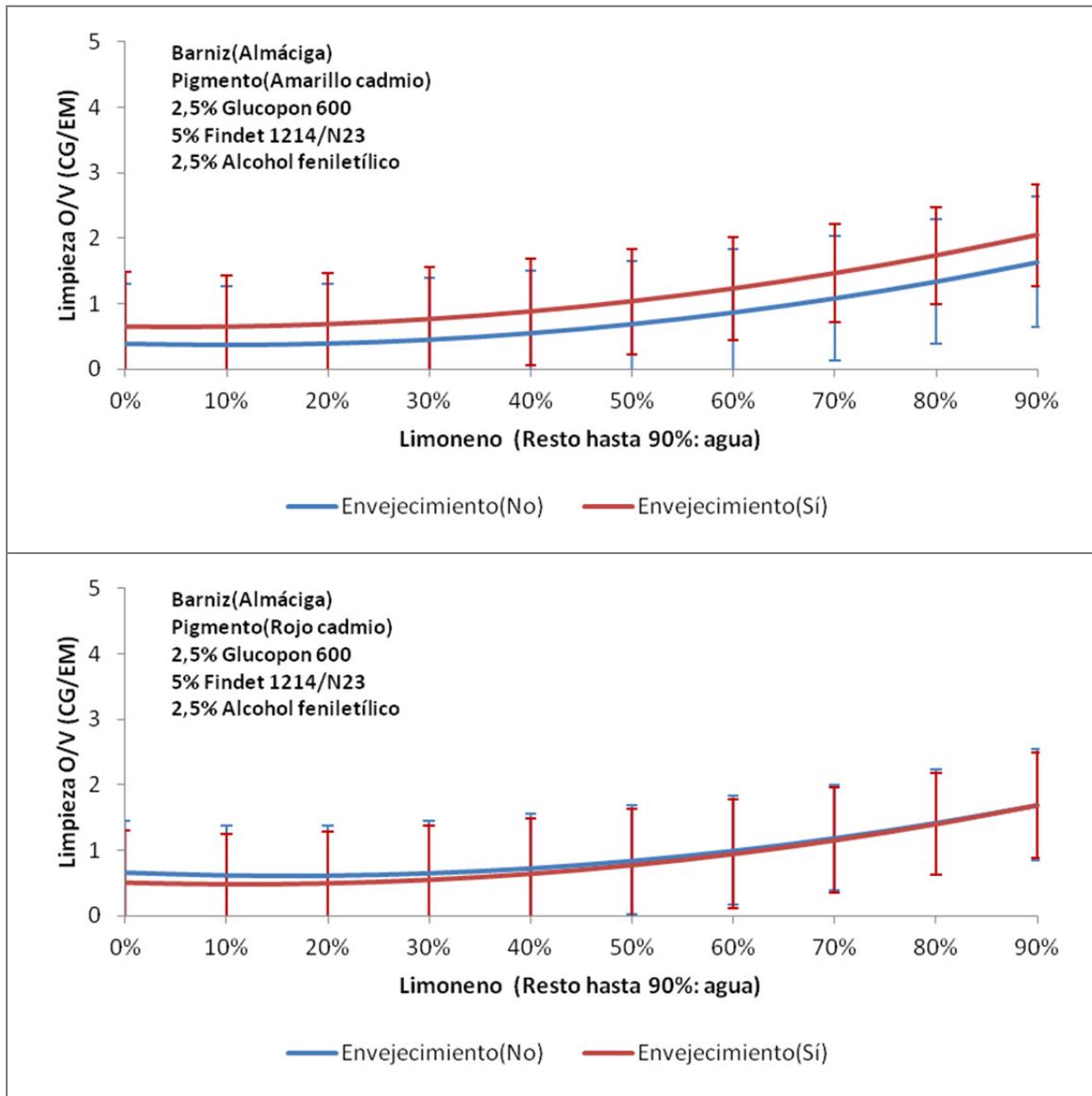


Figura 175.- Influencia del envejecimiento en la limpieza O/V (CG/EM) sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.3.3 Influencia del envejecimiento en la limpieza O/V (CG/EM)

Las mayores puntuaciones del juicio del experto con luz ultravioleta que nos indicaban que se retiraba más barniz envejecido que no envejecido usando limpiadores en base acuosa se corrobora parcialmente con la respuesta limpieza O/V. Es estadísticamente significativa una mejor limpieza de barniz envejecido que de barniz sin envejecer en los pigmentos blanco de plomo y blanco de zinc. Aunque si bien para el blanco de zinc la limpieza aumenta con limpiadores lipófilos para el blanco de plomo se mejora con limpiadores hidrófilos. Esto se puede interpretar diciendo que el envejecimiento degrada el barniz y se retira mejor que el barniz no envejecido, pero la degradación se dirige hacia compuestos más lipófilos con el blanco de zinc y hacia compuestos más hidrófilos con el blanco de plomo. En el resto de pigmentos la degradación parece que es menor y no es estadísticamente significativa (Figura 174 y Figura 175).

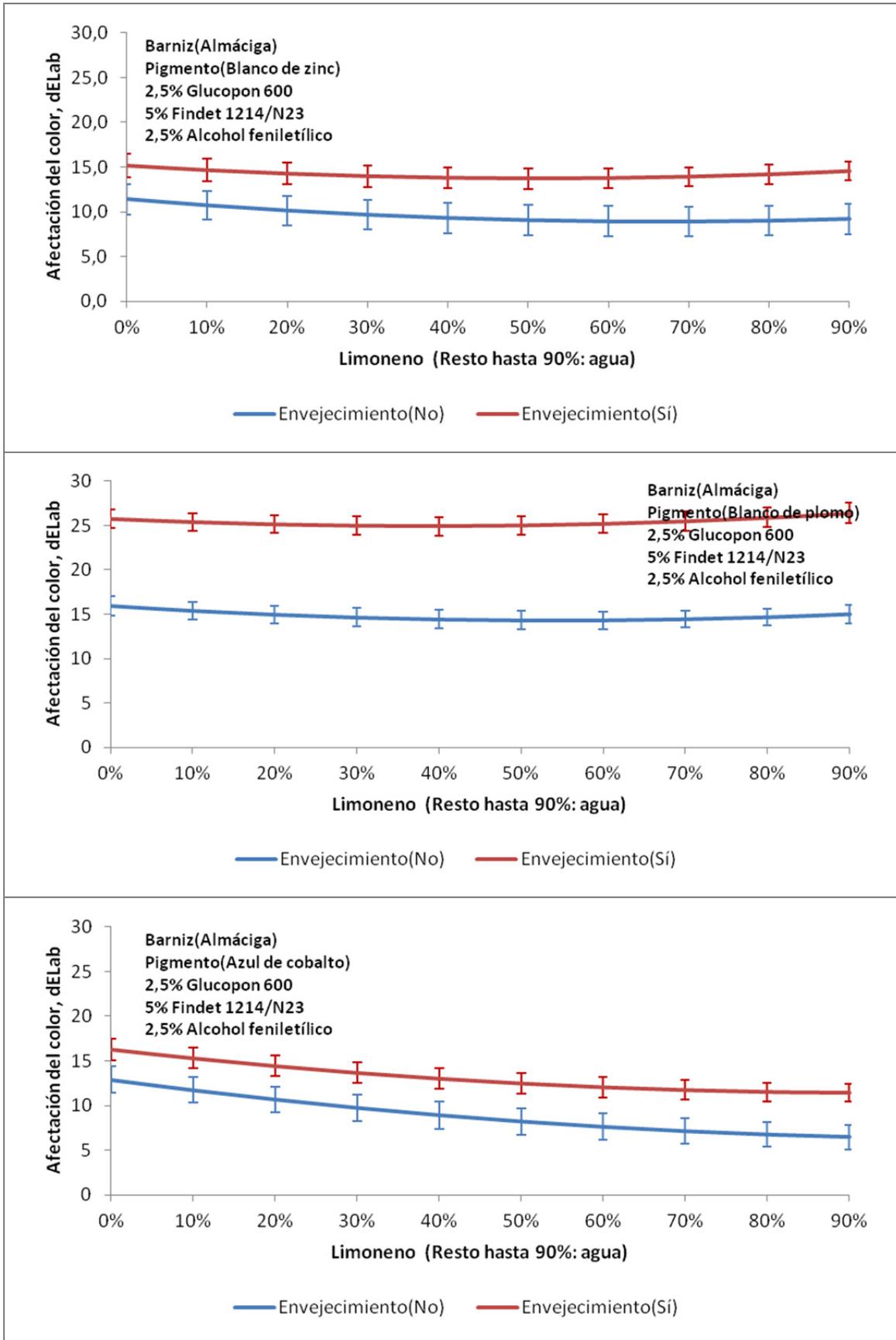


Figura 176.- Influencia del envejecimiento en la afectación del color, dELab, sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

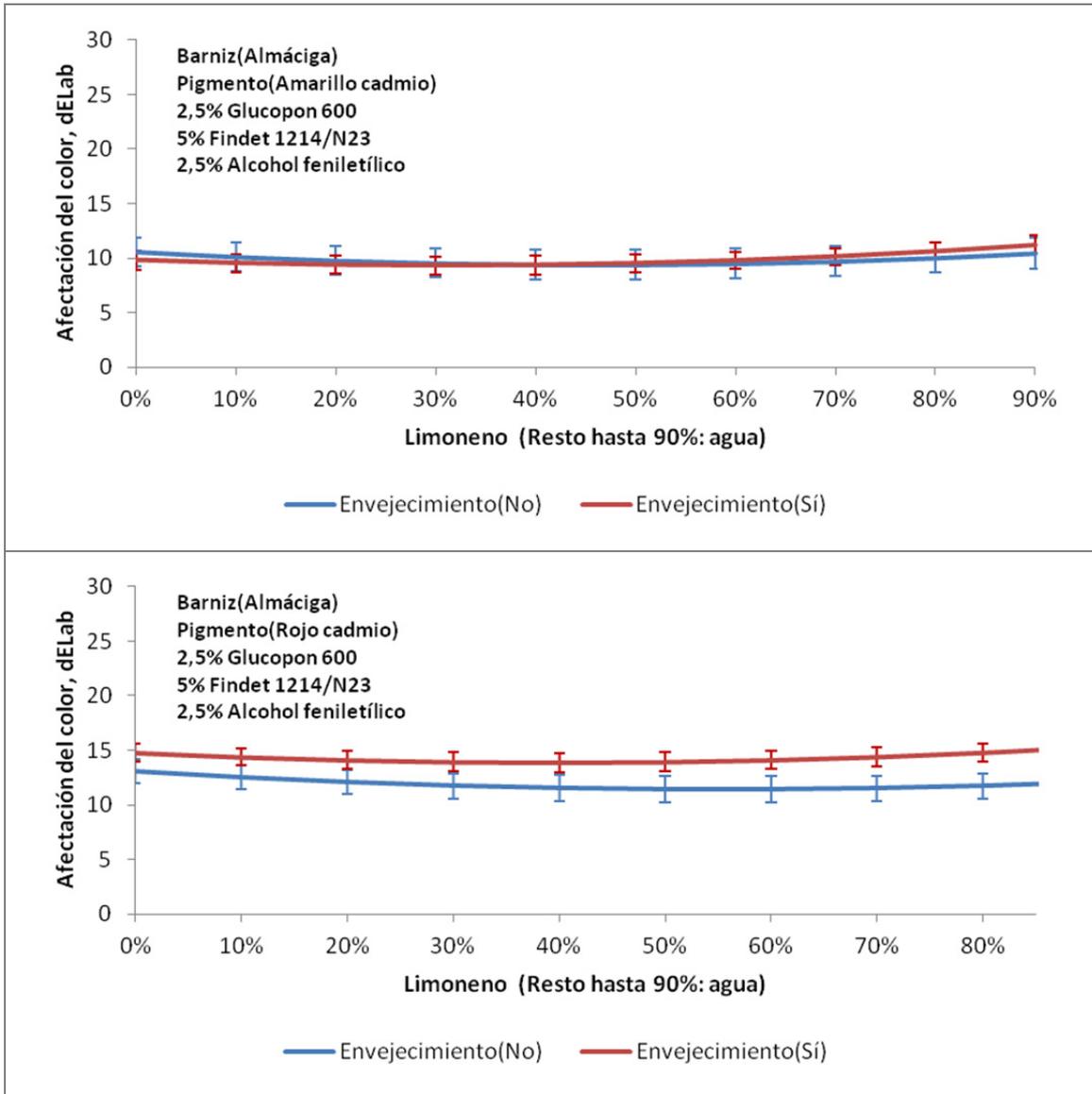


Figura 177.- Influencia del envejecimiento en la afectación del color, dELab, sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.3.4 *Influencia del envejecimiento en la afectación del color, dELab*

Salvo en el amarillo cadmio que no se aprecian diferencias sustanciales, el envejecimiento conduce siempre a una mayor distancia dELab. Ello significa que el color respecto de la obra original queda más afectado cuando lo que se limpió era un barniz envejecido y no uno sin envejecer. Las diferencias son mucho más notables en el blanco de plomo.

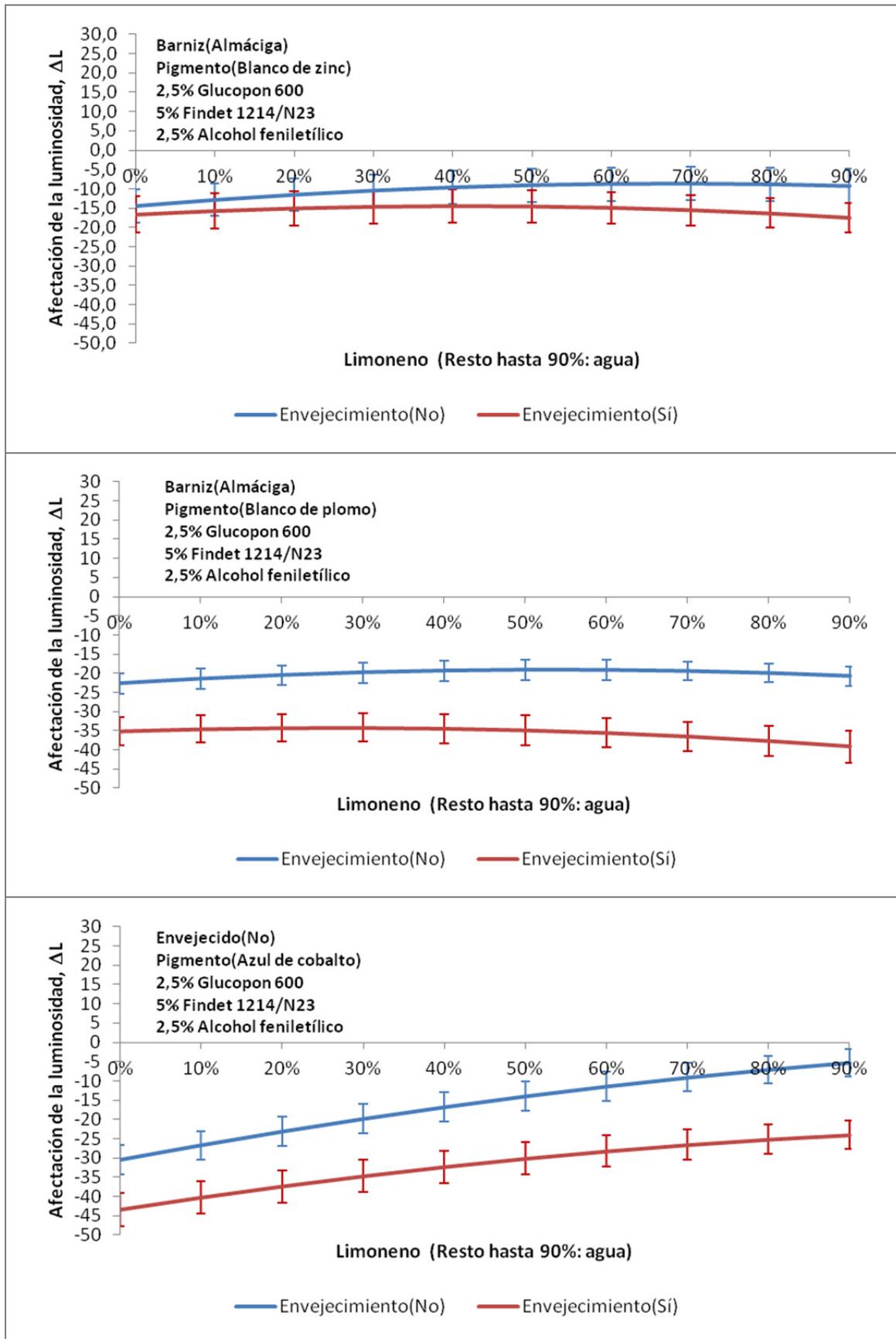


Figura 178.- Influencia del envejecimiento en la afectación de la luminosidad, ΔL , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

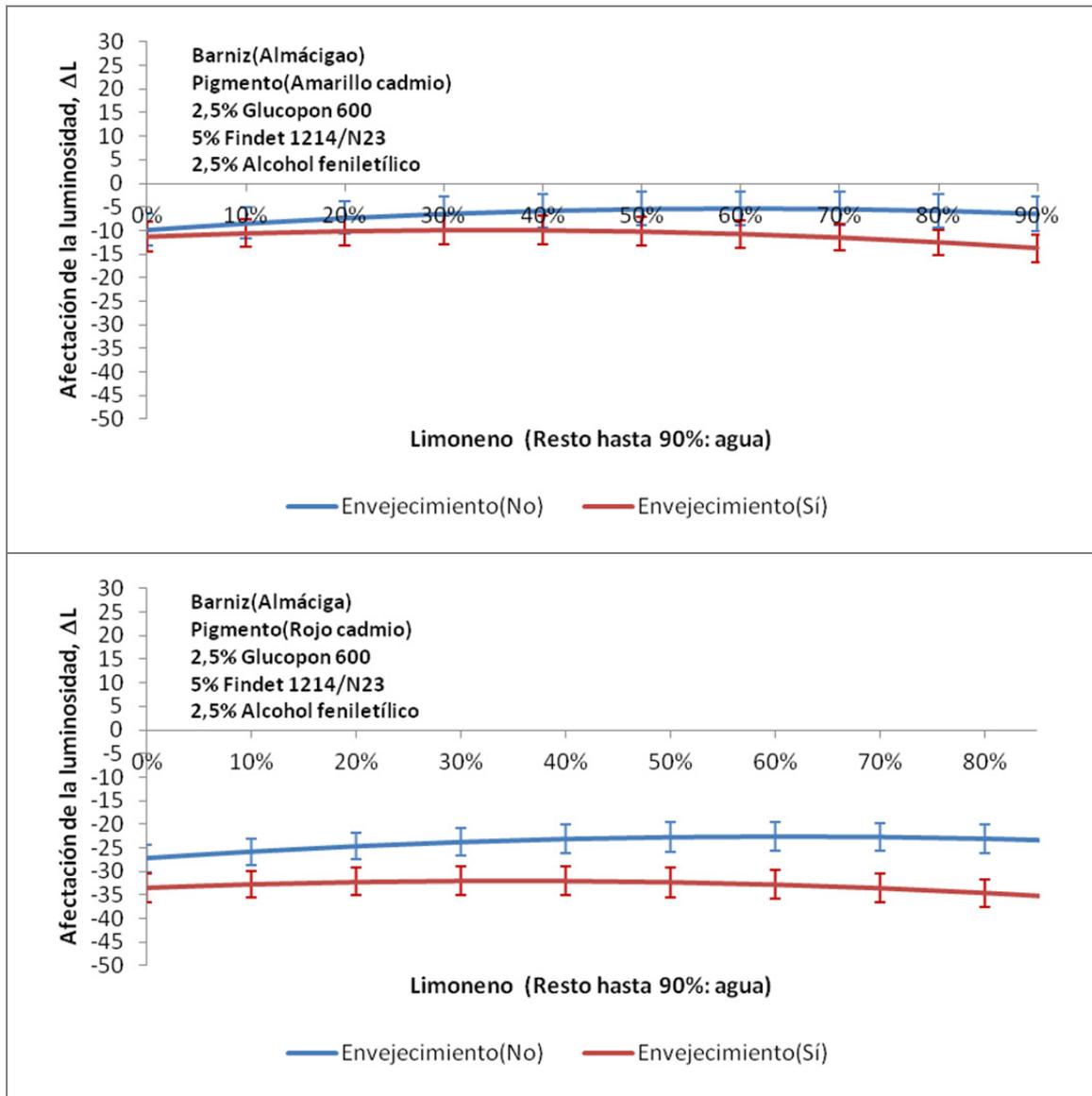


Figura 179.- Influencia del envejecimiento en la afectación de la luminosidad, ΔL , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.3.5 Influencia del envejecimiento en la afectación de la luminosidad, ΔL

Como la dELab es un escalár y como ya se observó en respuestas anteriores, pudiera ocurrir que en unos casos las distancias podrían ser debidas a aumentos de luminosidad y en otros casos podrían ser debidas a oscurecimientos. En efecto, en la Figura 166 y en la Figura 167, se aprecia que las curvas ΔL para todos y cada uno de los pigmentos son a grandes imágenes especulares de las curvas para dELab. Ello significa que buena parte del cambio del color es debida a cambios en la luminosidad y en todos los casos es por oscurecimiento.

El oscurecimiento es mayor en barnices envejecidos que en barnices sin envejecer.

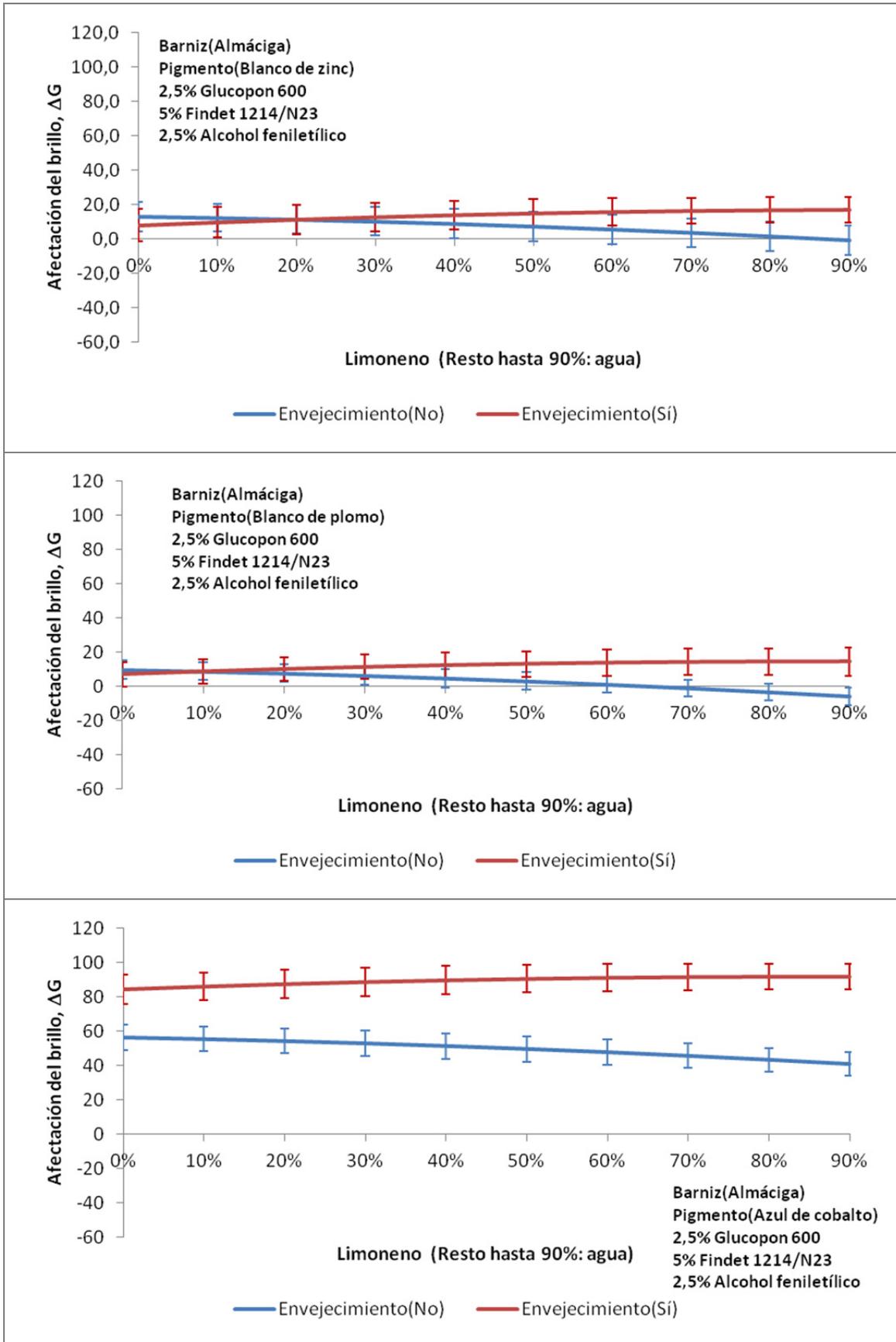


Figura 180.- Influencia del envejecimiento en la afectación del brillo, ΔG , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo y azul de cobalto

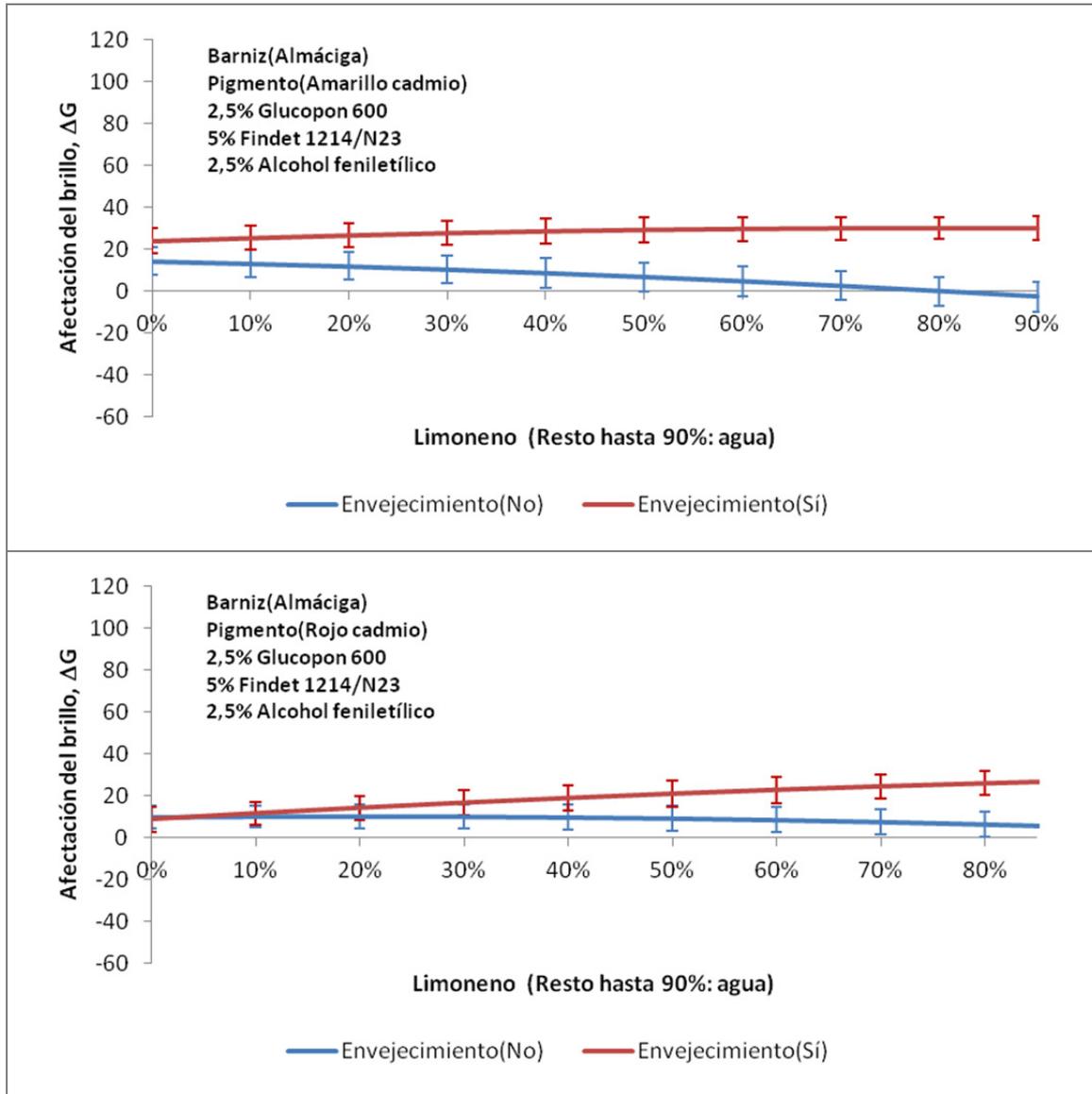


Figura 181.- Influencia del envejecimiento en la afectación del brillo, ΔG , sobre óleos no envejecidos para los pigmentos amarillo cadmio y rojo cadmio

4.3.2.3.6 Influencia del envejecimiento en la afectación del brillo, ΔG

Tal como se aprecia en la Figura 180 y en la Figura 181 tras la limpieza se incrementa el brillo de la capa pictórica que se ha limpiado respecto del óleo sin barnizar en todos los pigmentos y prácticamente para todos los limpiadores en especial si tienen base acuosa. También se observa que cuando hay envejecimiento el brillo es al menos igual o incluso mayor que cuando no se produce envejecimiento. El mayor incremento del brillo en óleos envejecidos se produce con limpiadores fundamentalmente lipofílicos y destaca además el caso del azul de cobalto que alcanza niveles de incremento del brillo de casi un 100% (se duplica) independientemente de la naturaleza del limpiador.

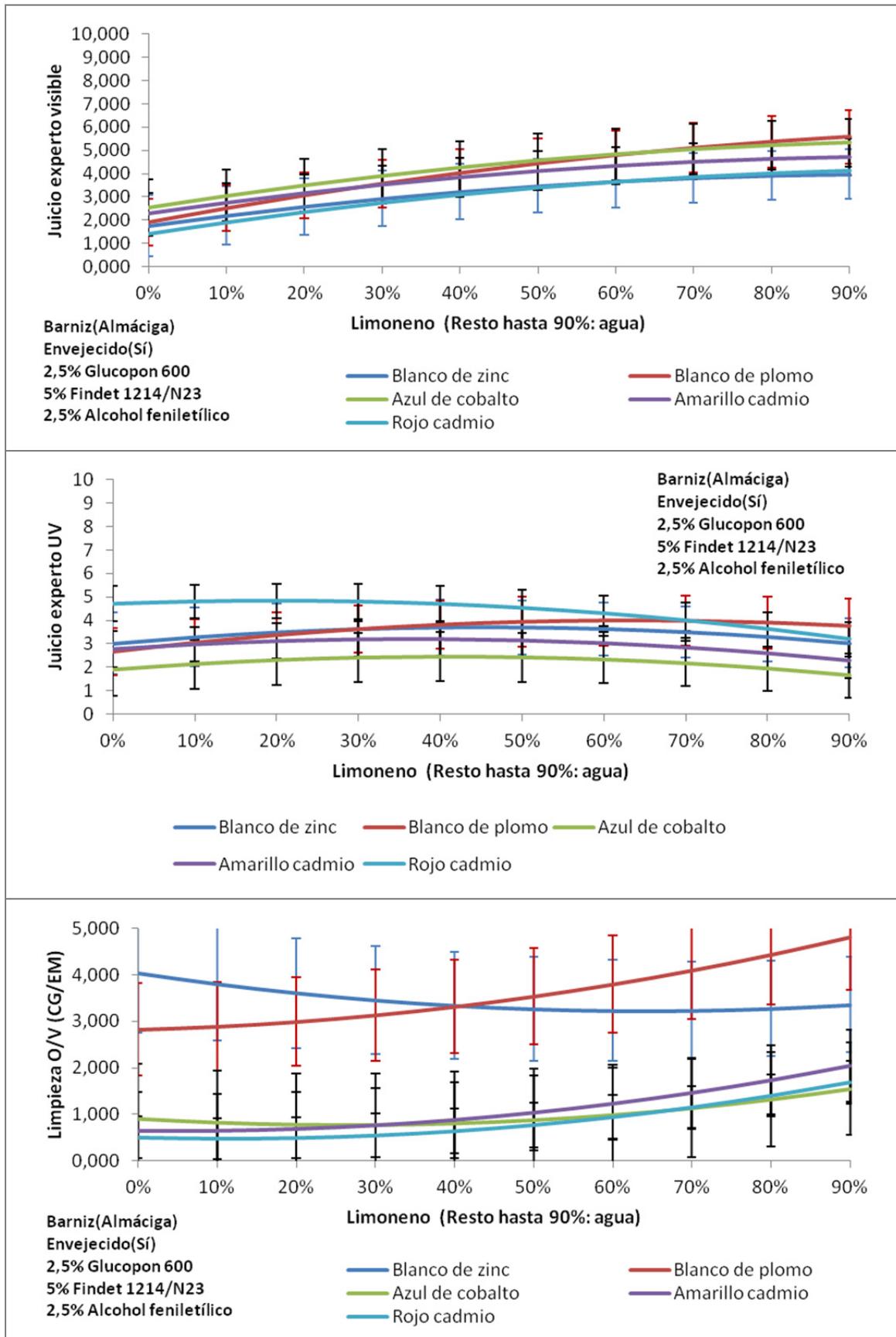


Figura 182.- Influencia del tipo de pigmento en el juicio del experto con luz visible, el juicio del experto con luz UV y la limpieza O/V (VG/EM)

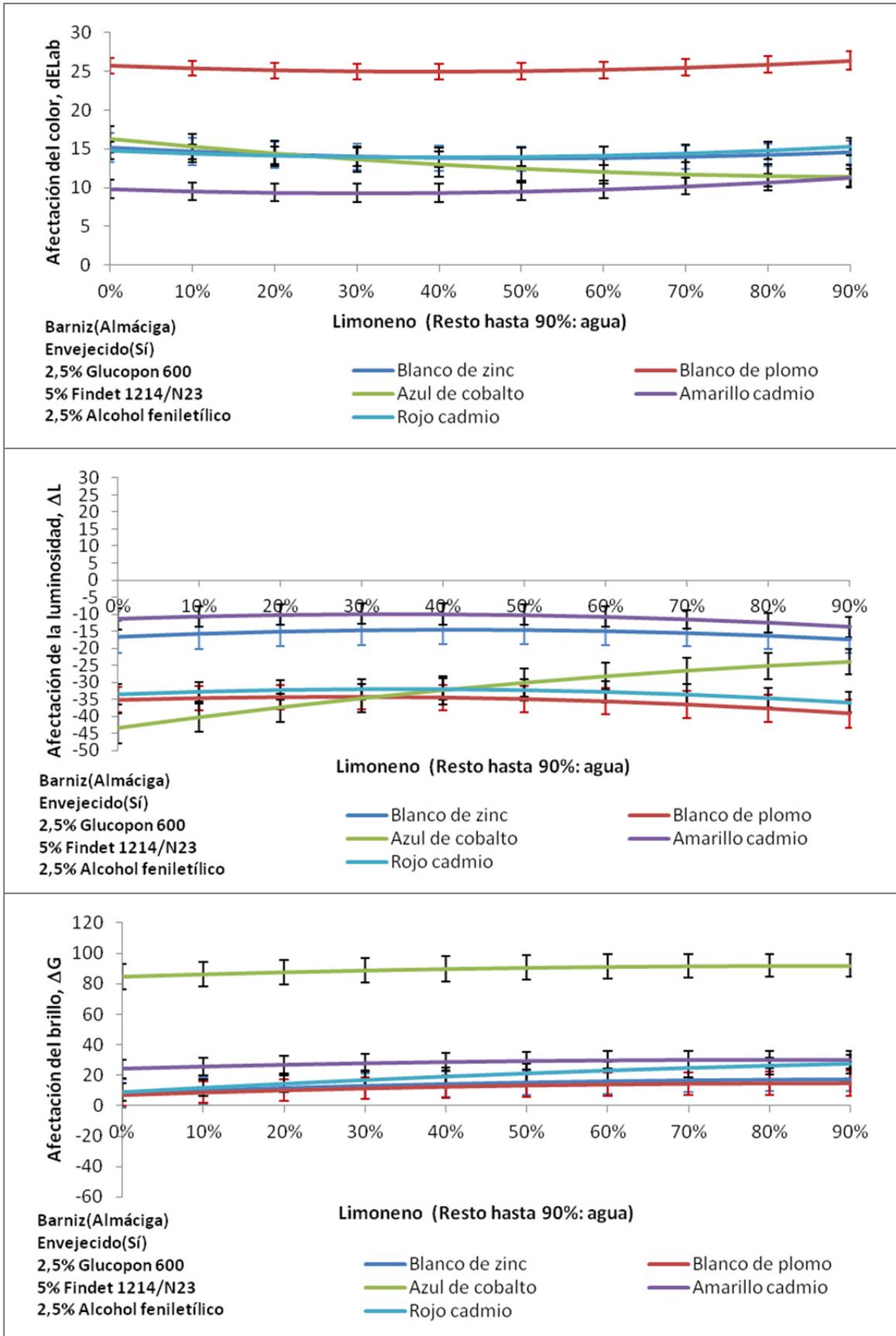


Figura 183.- Influencia del tipo de pigmento en la afectación del color, de la luminosidad y del brillo

4.3.2.4 *Influencia del tipo de pigmento*

En los análisis anteriores sobre la influencia del envejecimiento y del tipo de barniz ya se ha ido poniendo de manifiesto de alguna forma cómo influyen los distintos pigmentos en las respuestas. Pero aquí vamos a comparar los comportamientos de todos los pigmentos entre sí, y no separadamente como antes, para cada respuesta y visualizar más claramente las diferencias y los parecidos encontrados (Figura 182 y Figura 183). Se ha escogido como escenario de comparación barniz de almáciga envejecido que sería un caso muy común en la restauración y por tanto puede servir como una buena referencia. Los limpiadores son los anteriormente utilizados, desde el L1 al L10. En otro escenario los resultados podrían ser diferentes pero no de ja de ser muy ilustrativo este caso.

4.3.2.4.1 *Influencia del tipo de pigmento en el juicio del experto con luz visible*

Para todos los pigmentos, el juicio del experto usando luz visible se incrementa conforme se incrementa la lipofilia del limpiador. Ello nos indica que en ese sentido hay una tendencia similar respecto de esta variable para todos los pigmentos. No obstante no todos los pigmentos tienen los mismos valores: los que son mejor valorados son el blanco de plomo y el amarillo cadmio y los peor valorados son el blanco de zinc y el rojo cadmio. Eso sí, las diferencias entre pigmentos no son altamente significativas ya que hay mucha cercanía entre las barras de error e incluso solapamientos.

4.3.2.4.2 *Influencia del tipo de pigmento en el juicio del experto con luz ultravioleta*

Cuando se usa luz ultravioleta parece que la valoración del experto se mantiene aproximadamente constante para todos los pigmentos e independiente de la lipofiliidad o hidrofiliidad del limpiador, salvo un ligero aumento no muy significativo en valores intermedios. El rojo cadmio parece que obtiene mejores valoraciones cuando se usan limpiadores de base acuosa, mientras que el azul de cobalto tiende a ser peor valorado.

4.3.2.4.3 *Influencia del tipo de pigmento en la limpieza O/V (CG/EM)*

En este escenario de almáciga envejecida, los óleos a base de blanco de zinc y blanco de plomo se limpian claramente mejor según este criterio O/V que los otros tres pigmentos. Pero que se limpien mejor en cuanto a retirada de barniz y permanencia de óleo, no significa que con el resto de respuestas esa bondad en la limpieza se traduzca en mejores resultados estéticos. El blanco de plomo obtiene mejores resultados con limpiadores lipofílicos y el blanco de zinc con limpiadores hidrofílicos. Azul de cobalto, amarillo cadmio y rojo cadmio se limpian mejor con limpiadores lipofílicos.

4.3.2.4.4 *Influencia del tipo de pigmento en la afectación del color, dELab*

Sin duda alguna el pigmento que tras limpiar queda con un color más alejado del óleo recién pintado es el blanco de plomo. Aunque según el criterio de limpieza O/V se podía retirar mucho mejor el barniz, el resultado cromático final es el más deficiente. En el siguiente apartado se analiza la luminosidad y ésta se afecta pero no tanto. En consecuencia la mayor distancia dELab del blanco de plomo es a un intenso cambio en la cromaticidad (componentes a^* y b^*)

El pigmento que mantiene mejor el color original es el amarillo de cadmio. Además, en este escenario, la composición del limpiador no influye en las modificaciones de color. Solo en el azul de cobalto se aprecia una leve tendencia a mantener mejor el color con limpiadores lipofílicos.

4.3.2.4.5 Influencia del tipo de pigmento en la afectación de la luminosidad, ΔL

Tras la limpieza y para todos los pigmentos ensayados, la luminosidad disminuye tras la limpieza, la capa pictórica queda más oscura. El oscurecimiento es más leve, del orden del 10-20% para el amarillo cadmio y blanco de zinc, y es más intenso entre el 35-40% para el resto de los pigmentos, salvo el azul de cobalto que se oscurece aun más, hasta casi un 45% con limpiadores en base agua y mejora oscureciéndose "solo" un 25% con limpiadores en base limoneno.

4.3.2.4.6 Influencia del tipo de pigmento en la afectación del brillo, ΔG

Todos los pigmentos incrementan ligeramente su brillo tras la limpieza entre un 10 y un 30% independientemente del tipo de limpiador, menos el azul de cobalto que queda muy brillante con incrementos del brillo cercanos al 100%.

4.3.3 Productos de limpieza óptimos para aplicaciones específicas

El disponer de un modelo de superficies de respuesta que incluya composiciones, como es el caso que nos ocupa, supone una gran ventaja ya que se pueden, mediante el empleo de métodos de optimización adecuados, encontrar aquellas composiciones limpiadoras que sean óptimas para una función dada. La que se desee.

Ya no se trata de que a partir de una composición cualquiera se pueda evaluar qué respuestas ofrece en cuanto a limpieza, juicio del experto o afectaciones en el color o brillo; sino que partiendo de un escenario real en el trabajo de rutina del restaurador formado por un pigmento concreto, con un barniz concreto y un envejecimiento dado, encontrar la composición o composiciones que permitan alcanzar los objetivos de limpieza que el restaurador en ese momento desee.

MODDE dispone de una herramienta de optimización muy flexible y perfecta para conseguir este objetivo. Este módulo de optimización permite fijar ciertas variables a un valor determinado, como por ejemplo que la concentración de agua sea nula o que sólo se optimice para barniz de almáciga, por poner unos ejemplos, o bien dejarlas libres para que la optimización decida el valor óptimo final deseable para ellas. El óptimo u óptimos pueden estar referidos a una sola respuesta o a la selección de respuestas que se desee e indicar qué objetivo para cada una de ellas se prefiere: minimizar, maximizar o acercarse lo máximo posible a un valor determinado.

MODDE parte de 8 combinaciones de valores iniciales, uno en cada esquina del rango de investigación, un valor central y 3 elegidos entre los que han dado mejores resultados en un histórico de optimizaciones. Entonces lanza una estrategia simplex de búsqueda y tras un número suficientemente elevado de iteraciones en que esos valores iniciales se van modificando progresivamente en la dirección de acercarse a los objetivos planteados, se determinan varias formulaciones lo más cercanas posible a esos objetivos y entre ellas destaca una como más favorable, aunque el resto también pueden ser igualmente buenas.

Para comprender cómo funciona la optimización se plantea el siguiente ejemplo ilustrativo.

Un ejemplo de producto de limpieza óptimo para un escenario concreto

Supongamos que el restaurador se encuentra con un óleo, ya bastante antiguo, barnizado con barniz de almáciga y desea limpiar una parte pintada con blanco de plomo pero que ésta, a su vez, presenta dos zonas, una que se encuentra muy craquelada y en muy mal estado, mientras que otra mantiene todavía dentro de lo que cabe un estado aceptable.

- a) *En la zona que está en muy mal estado se plantea como objetivo limpiar con extremo cuidado y para ello busca en la escala del juicio del experto un valor lo más aproximado posible a 3, tanto para luz visible como para luz ultravioleta, conseguir la mayor retirada posible de barniz (limpieza O/V máxima), y que haya una mínima afectación del color, la luminosidad y el brillo. Para evitar los efectos negativos de una limpieza en base acuosa que en esta situación podría no ser deseable, impone además que el limpiador sea lipófilo y exento de agua.*
- b) *En cambio en la segunda zona que, aun estando envejecida, no presenta craquelados, decide limpiarla también suavemente, pero en este caso con un producto en base acuosa, sin limoneno, y que cumpla las mismas expectativas de rendimiento que en la otra zona.*

Visto este escenario se recurre a optimizar usando la herramienta de optimización de MODDE basada en programación lineal con el método simplex (Figura 184)

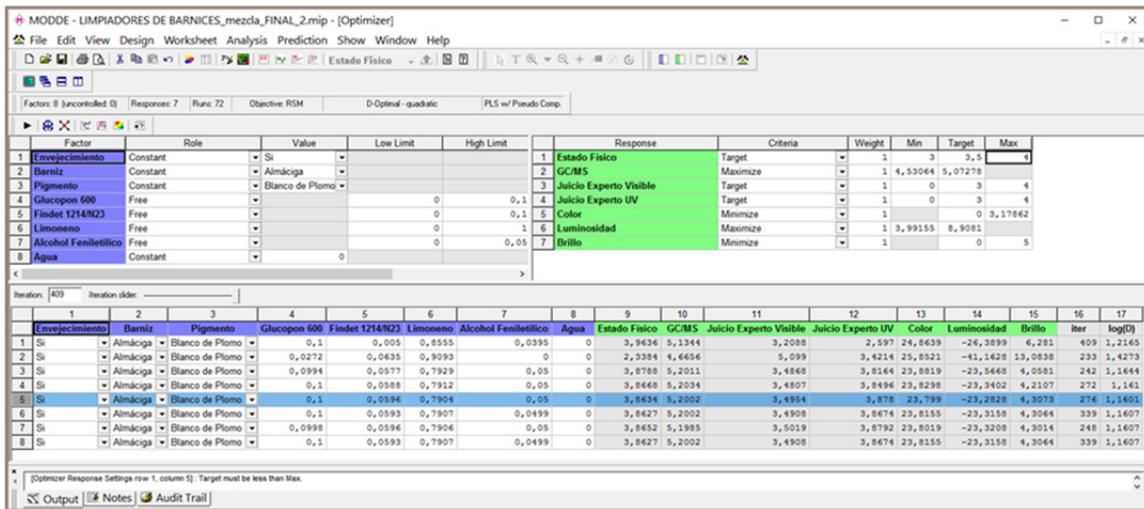


Figura 184.- Módulo de optimización de MODDE 6.0

Para el caso de la zona en que el barniz de almáciga está muy craquelado la composición que ofrece como más deseable el optimizador es la que se muestra en la Tabla 50.

Tabla 50.- Limpiador lipófilo óptimo para almáciga envejecida craquelada sobre blanco de plomo

Componente	%
Glucopon 600	10,0
Findet 1214/N23	5,7
Limoneno	79,4
Alcohol Feniletílico	4,9
Agua	0,0

Además de indicar una composición óptima determina el valor de las respuestas asociadas a esa composición. Así, para este limpiador se prevé un valor de juicio del experto con luz visible y con luz ultravioleta de 3,4 y 3,8, es decir, dentro de las incertidumbres asociadas, un valor de 3 y 4 aproximadamente, cercano a los objetivos planteados. Además el color se verá afectado aproximadamente en 24 unidades, con una pérdida de luminosidad de un 24% y una ligera ganancia de brillo de un 4%. Hay además una previsión de que el estado físico sea el de un líquido homogéneo transparente ya que le asigna un valor de 3,8, muy cercano al 4. El valor de la limpieza O/V se prevé de 5,2 unidades, muy elevada: eliminación profunda del barniz pero con mínima afectación de la capa pictórica subyacente.

En cambio, para la zona en que el barniz está más íntegro y no parece inconveniente usar un limpiador suave acuoso, se indica al optimizador de MODDE que la concentración de limoneno sea nula y la concentración de agua libre. En este caso, de las ocho formulaciones acuosas que propone como óptimas, destaca como más aconsejable la que se muestra en la Tabla 51.

La simulación "in silico" prevé un estado físico de 3,3 (entre líquido fluido homogéneo y gel viscoso), una puntuación para el juicio del experto con luz visible de 1 (acción muy suave), con luz ultravioleta de 3 (suave), limpieza O/V de 3,7 (suficientemente alta) con una afectación del color aceptable de unas 18 unidades, con una disminución de la luminosidad poco acusada del 18% y un aumento muy ligero del brillo de tan solo un 6%. Como se ve, es un limpiador muy recomendable para los objetivos planteados.

Tabla 51.- Limpiador de base acuosa óptimo para almáciga envejecida sobre blanco de plomo

Componente	%
Glucopon 600	9,7
Findet 1214/N23	10,0
Limoneno	0,0
Alcohol Feniletílico	5,0
Agua	75,3

4.3.3.1 Formulaciones óptimas para múltiples escenarios

4.3.3.1.1 Objetivos de optimización

Con la misma estrategia del ejemplo anterior mostrado, se han buscado composiciones óptimas para todas las combinaciones de tipo de barniz, grado de envejecimiento, y tipo de pigmento. En la Tabla 52 se muestran los objetivos que se han planteado en la optimización.

Tabla 52.- Objetivos de optimización

Respuesta	Valor objetivo	
Estado Físico	Máximo	4
GC/MS	Máximo	5
Juicio Experto Visible	Intermedio	5
Juicio Experto UV	Intermedio	5
Color	Mínimo	0
Luminosidad	Mínimo	0
Brillo	Mínimo	0

4.3.3.1.2 Composiciones de limpiadoras óptimas (primera etapa)

De las composiciones propuestas por el optimizador de MODDE se han seleccionado tanto de carácter lipófilo, de carácter hidrófilo como de carácter hidrófilo-lipófilo intermedio. Tras un análisis exhaustivo y cuidadoso, se han seleccionado en una primera fase las 72 formulaciones de limpiadores que parecen más interesantes, descartándose el resto. Para cada una de ellas se ha simulado su rendimiento en cuanto a las respuestas estado físico, limpieza O/V, juicio del experto con luz visible y con luz ultravioleta, y afectación del color, de la luminosidad y del brillo (Ver Tabla 53). Los productos óptimos se han codificado según en qué condiciones se ha realizado la optimización de la siguiente forma:

- Pxx.- Producto limpiador número xx
- Ac / Al.- Barniz acrílico o barniz de almáciga
- NE / E.- No envejecido o envejecido
- Zn / Pb / ACd / RCd / Co.- Pigmentos blanco de zinc, blanco de plomo, amarillo cadmio, rojo cadmio o azul de cobalto.

Tabla 53.-Selección de 72 formulaciones óptimas y sus respuestas

CODIGO	G600	Findet 1214/N23	Limone no	A.F.E	Agua	E.F.	Limpieza O/V	J. E. Visible	J. E. UV	Color, dELab	ΔL (%)	ΔG (%)
P1_AL_NE_Zn	0,000	0,100	0,009	0,000	0,891	4,96	3,19	4,90	0,83	7,00	-3,43	14,62
P2_AL_NE_Zn	0,010	0,000	0,683	0,050	0,258	2,22	1,49	4,52	3,74	4,93	-4,18	-1,69
P3_AL_NE_Zn	0,000	0,000	0,950	0,050	0,000	4,07	1,93	4,89	3,66	4,52	-3,26	-4,22
P4_AL_NE_Zn	0,011	0,000	0,957	0,032	0,000	3,78	1,37	5,46	2,69	5,84	-6,19	-2,11
P5_AL_NE_Pb	0,003	0,000	0,947	0,050	0,000	4,73	3,79	8,36	7,55	11,05	-16,81	-2,71
P6_AL_NE_Pb	0,006	0,000	0,945	0,050	0,000	4,72	3,76	8,30	7,48	11,17	-17,02	-3,32
P7_AL_NE_Pb	0,015	0,000	0,934	0,045	0,006	4,54	3,62	7,96	6,94	12,09	-18,25	-4,44
P8_AL_NE_Pb	0,004	0,100	0,009	0,000	0,887	3,38	1,11	2,97	2,71	10,78	-15,07	5,15
P9_AL_NE_AcCd	0,015	0,000	0,935	0,050	0,000	3,16	1,87	4,85	3,08	6,24	-3,24	-2,28
P10_AL_NE_AcCd	0,000	0,000	0,933	0,050	0,017	3,06	1,94	4,82	2,94	5,44	-1,42	1,87
P11_AL_NE_AcCd	0,000	0,100	0,900	0,000	0,000	1,31	1,70	5,48	2,91	5,82	3,36	-7,49
P12_AL_NE_AcCd	0,018	0,100	0,000	0,000	0,882	3,71	0,37	1,87	1,08	6,13	-2,54	10,36
P13_AL_NE_RCd	0,019	0,001	0,929	0,050	0,000	3,62	1,92	5,01	3,49	8,15	-20,30	5,82
P14_AL_NE_RCd	0,044	0,041	0,865	0,050	0,000	3,10	1,55	5,01	4,01	11,99	-25,68	1,69
P15_AL_NE_RCd	0,000	0,100	0,000	0,000	0,900	4,72	0,80	1,91	3,10	8,46	-18,05	4,18
P16_AL_NE_RCd	0,028	0,100	0,000	0,002	0,870	4,57	0,61	2,03	2,83	8,96	-21,83	7,05
P17_AL_NE_Co	0,020	0,100	0,000	0,000	0,880	4,46	0,18	2,15	-0,01	9,98	-26,27	58,29
P18_AL_NE_Co	0,001	0,006	0,943	0,050	0,000	2,76	1,14	4,44	1,66	0,67	2,30	38,90
P19_AL_E_Zn	0,024	0,100	0,000	0,012	0,864	4,51	4,52	3,42	4,42	11,68	-12,14	14,23
P20_AL_E_Zn	0,007	0,100	0,000	0,000	0,893	4,68	4,60	3,31	4,37	10,74	-9,72	12,75
P21_AL_E_Zn	0,016	0,010	0,925	0,050	0,000	3,95	3,33	2,66	3,18	11,52	-12,82	8,87
P22_AL_E_Zn	0,028	0,026	0,895	0,050	0,000	3,85	3,39	2,83	3,39	12,65	-14,46	7,07
P23_AL_E_Pb	0,036	0,006	0,922	0,036	0,000	4,60	5,08	5,63	3,58	25,89	-37,65	12,90
P24_AL_E_Pb	0,018	0,000	0,955	0,027	0,000	4,53	5,22	6,03	3,61	26,44	-39,97	18,81
P25_AL_E_Pb	0,049	0,076	0,000	0,026	0,849	3,18	2,89	1,74	2,51	23,44	-31,99	7,39
P26_AL_E_AcCd	0,048	0,002	0,900	0,050	0,000	3,72	2,20	4,86	2,73	8,39	-9,18	21,86
P27_AL_E_AcCd	0,026	0,000	0,924	0,050	0,000	3,72	2,15	4,88	2,37	7,76	-9,39	26,47
P28_AL_E_AcCd	0,057	0,100	0,000	0,000	0,843	4,21	0,99	3,22	4,93	4,88	-6,34	28,57
P29_AL_E_AcCd	0,047	0,100	0,000	0,000	0,853	4,16	0,88	3,07	4,74	5,03	-6,84	26,65
P30_AL_E_RCd	0,038	0,008	0,904	0,050	0,000	2,95	1,73	4,02	3,08	12,62	-31,84	21,20
P31_AL_E_RCd	0,066	0,100	0,000	0,049	0,784	2,86	0,61	3,62	7,29	11,26	-31,66	7,90
P32_AL_E_RCd	0,044	0,094	0,000	0,000	0,863	3,71	0,62	1,64	5,91	10,52	-30,59	9,72
P33_AL_E_RCd	0,074	0,100	0,000	0,050	0,776	4,52	1,37	3,99	3,82	11,52	-35,08	66,48
P34_AL_E_RCd	0,058	0,100	0,000	0,000	0,842	5,26	1,04	3,71	4,09	12,42	-40,78	94,01
P35_AL_E_RCd	0,011	0,000	0,939	0,050	0,000	3,83	1,73	4,97	1,37	5,87	-15,46	86,90
P36_Ac_NE_Zn	0,075	0,100	0,000	0,048	0,778	3,14	2,81	2,61	0,01	11,16	-24,56	24,01
P37_Ac_NE_Zn	0,027	0,074	0,899	0,000	0,000	1,97	1,74	9,24	7,52	8,52	-17,59	4,40
P38_Ac_NE_Zn	0,059	0,034	0,857	0,050	0,000	3,25	1,53	8,65	9,67	9,52	-21,59	3,73
P39_Ac_NE_Zn	0,093	0,000	0,900	0,000	0,007	0,36	-1,54	8,96	8,84	3,14	-16,38	9,57
P40_Ac_NE_Pb	0,025	0,013	0,915	0,047	0,000	4,75	3,29	14,38	15,56	12,82	-23,98	5,72
P41_Ac_NE_Pb	0,082	0,059	0,574	0,050	0,235	2,96	2,02	10,83	11,18	12,91	-22,32	6,22
P42_Ac_NE_Pb	0,031	0,100	0,000	0,000	0,869	2,98	0,40	2,01	1,92	11,36	-21,65	5,58
P43_Ac_NE_Pb	0,013	0,100	0,000	0,000	0,887	2,81	0,41	2,04	2,37	11,90	-20,92	3,35
P44_Ac_NE_AcCd	0,042	0,100	0,846	0,012	0,000	3,46	2,33	9,19	9,28	8,07	-10,33	3,65
P45_Ac_NE_AcCd	0,001	0,005	0,974	0,021	0,000	3,39	2,56	9,90	10,63	7,36	-6,94	10,18
P46_Ac_NE_AcCd	0,000	0,100	0,900	0,000	0,000	2,47	2,68	8,10	8,60	6,09	-4,32	-4,17
P47_Ac_NE_AcCd	0,056	0,100	0,000	0,000	0,844	4,37	0,62	1,06	0,65	5,71	-10,04	14,43
P48_Ac_NE_RCd	0,075	0,031	0,848	0,047	0,000	4,60	2,87	10,06	9,23	10,89	-27,01	11,52
P49_Ac_NE_RCd	0,000	0,000	0,976	0,023	0,000	4,57	3,57	10,38	9,69	9,08	-19,71	20,87
P50_Ac_NE_RCd	0,091	0,002	0,855	0,050	0,002	4,23	2,72	9,79	9,51	7,69	-21,06	9,13
P51_Ac_NE_RCd	0,042	0,090	0,000	0,002	0,866	5,02	1,41	0,81	0,48	10,07	-26,14	6,82
P52_Ac_NE_RCd	0,006	0,100	0,000	0,000	0,894	5,17	1,54	0,59	1,24	9,94	-21,98	1,89
P53_Ac_NE_Co	0,098	0,100	0,000	0,050	0,752	3,71	1,47	2,15	1,05	10,44	-25,98	-4,65
P54_Ac_NE_Co	0,012	0,010	0,928	0,050	0,000	3,03	2,01	10,02	10,96	3,08	-1,32	-5,71
P55_Ac_NE_Co	0,021	0,009	0,920	0,050	0,000	3,02	1,91	9,98	10,96	3,08	-2,02	-7,66
P56_Ac_E_Zn	0,075	0,100	0,000	0,048	0,778	3,14	2,81	2,61	0,01	11,16	-24,56	24,01
P57_Ac_E_Zn	0,093	0,000	0,900	0,000	0,007	0,36	-1,54	8,96	8,84	3,14	-16,38	9,57
P58_Ac_E_Zn	0,027	0,074	0,899	0,000	0,000	1,97	1,74	9,24	7,52	8,52	-17,59	4,40
P59_Ac_E_Zn	0,059	0,034	0,857	0,050	0,000	3,25	1,53	8,65	9,67	9,52	-21,59	3,73
P60_Ac_E_Pb	0,025	0,013	0,915	0,047	0,000	4,75	3,29	14,38	15,56	12,82	-23,98	5,72
P61_Ac_E_Pb	0,047	0,076	0,726	0,000	0,152	1,59	2,09	9,54	10,08	12,05	-22,80	-1,63
P62_Ac_E_Pb	0,013	0,100	0,000	0,000	0,887	2,81	0,41	2,04	2,37	11,90	-20,92	3,35
P63_Ac_E_AcCd	0,042	0,100	0,846	0,012	0,000	3,46	2,33	9,19	9,28	8,07	-10,33	3,65
P64_Ac_E_AcCd	0,000	0,100	0,900	0,000	0,000	2,47	2,68	8,10	8,60	6,09	-4,32	-4,17
P65_Ac_E_AcCd	0,100	0,000	0,605	0,050	0,245	2,37	1,60	8,80	10,07	4,51	-3,49	8,81
P66_Ac_E_AcCd	0,056	0,100	0,000	0,000	0,844	4,37	0,62	1,06	0,65	5,71	-10,04	14,43
P67_Ac_E_RCd	0,075	0,031	0,848	0,047	0,000	4,60	2,87	10,06	9,23	10,89	-27,01	11,52
P68_Ac_E_RCd	0,021	0,098	0,877	0,003	0,000	3,63	3,22	9,46	8,74	9,05	-22,06	4,77
P69_Ac_E_RCd	0,042	0,090	0,000	0,002	0,866	5,02	1,41	0,81	0,48	10,07	-26,14	6,82
P70_Ac_E_RCd	0,006	0,100	0,000	0,000	0,894	5,17	1,54	0,59	1,24	9,94	-21,98	1,89
P71_Ac_E_Co	0,098	0,100	0,000	0,050	0,752	3,71	1,47	2,15	1,05	10,44	-25,98	-4,65
P72_Ac_E_Co	0,021	0,009	0,920	0,050	0,000	3,02	1,91	9,98	10,96	3,08	-2,02	-7,66

En **negrita** se muestran las composiciones que MODDE sugiere como más relevantes. El resto son composiciones también óptimas pero que representan características interesantes desde un punto de vista de la limpieza.

4.3.3.1.3 *Similitud entre composiciones limpiadoras. Índice de Salton*

Muchas de las 72 formulaciones óptimas comparten comportamientos similares y se podrían identificar varios grupos específicos para aplicaciones específicas. Para ello se ha recurrido a un análisis multidimensional escalar (MDS) consistente en reducir un espacio de múltiples dimensiones (en este caso las 6 dimensiones una por cada respuesta) a solo dos dimensiones, un plano, en donde visualizar los items más parecidos juntos y los items diferentes en otras zonas.

Para ello se ha establecido como criterio de similitud entre productos limpiadores óptimos el índice o coseno de Salton.

$$S = \cos\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n u_i v_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n v_i^2}}$$

Donde:

S.- Índice de Salton

u_i .- Coordenadas (las respuestas) del limpiador representado como el vector \vec{u}

v_i .- Coordenadas (las respuestas) del limpiador representado como el vector \vec{v}

α .- Ángulo formado por los vectores que representan a los limpiadores u y v

Este índice considera cada limpiador como un vector en un espacio multidimensional en el que las respuestas son los valores de sus coordenadas (estado físico, juicio del experto con luz visible, juicio del experto con luz UV, afectación del color, de la luminosidad y del brillo).

En los espacios vectoriales el producto escalar de dos vectores es un escalar ("un número") resultado de sumar el producto de cada coordenada de un vector por cada coordenada del otro vector, y esa suma es a su vez igual al producto del módulo o tamaño de un vector por el módulo del otro vector y por el coseno del ángulo que forman. Ese coseno está relacionado además con la proyección de un vector sobre otro.

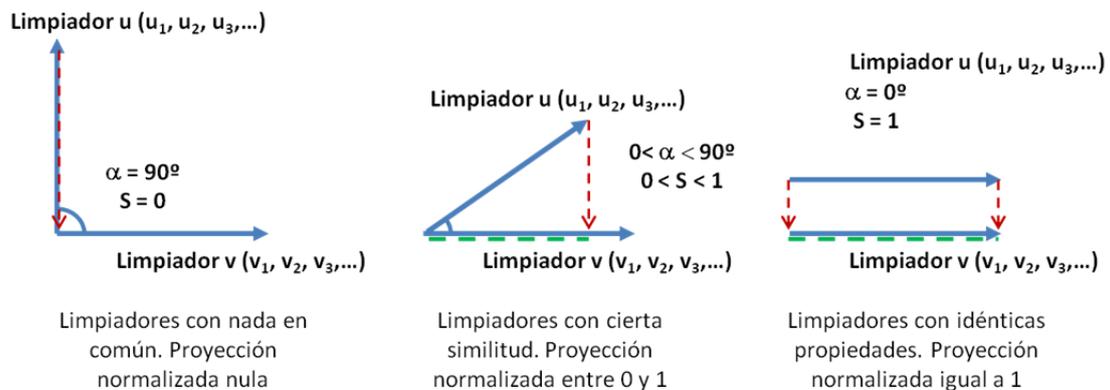


Figura 185.- Similitud entre limpiadores según sus vectores

Si dos limpiadores tienen propiedades diferentes en cuanto a que sus respuestas son completamente dispares, el ángulo que forman entre ellos es cercano a 90 grados, no hay proyección de uno sobre el otro y su coseno es 0. Por tanto su índice de Salton es nulo y son completamente disimilares (Figura 185).

Si dos limpiadores tienen ciertos comportamientos similares en cuanto a sus respuestas, el ángulo será menor de 90 ° y el índice o coseno de Salton estará entre 0 y 1. Y si los limpiadores se comportan exactamente igual desde un punto de vista de las respuestas (aunque tengan diferente composición) su ángulo será uno, la proyección máxima y el coseno o índice de Salton valdrá entonces 1.

Bajo esta óptica vectorial se han determinado las similitudes usando el citado índice de Salton entre las 72 composiciones consideradas óptimas con el fin de poder identificar grupos de formulaciones o composiciones con comportamientos semejantes. En la Tabla 54 se muestran a modo de ilustración los índices de similitud de las 6 primeras formulaciones pero realmente la tabla al completo contiene 72 filas y 72 columnas. La diagonal principal siempre vale $S = 1,00000$ porque lógicamente cada limpiador es completamente similar a sí mismo.

Tabla 54.- Similitud usando el índice de Salton, S, entre formulaciones óptimas según sus respuestas en el espacio vectorial (se muestran como ejemplo las 6 primeras formulaciones)

	P1_Al_NE_Zn	P2_Al_NE_Zn	P3_Al_NE_Zn	P4_Al_NE_Zn	P5_Al_NE_Pb	P6_Al_NE_Pb	...
P1_Al_NE_Zn	1,00000	0,35988	0,01036	0,01037	0,01047	0,01036	...
P2_Al_NE_Zn	0,35988	1,00000	0,93557	0,93514	0,93565	0,93563	...
P3_Al_NE_Zn	0,01036	0,93557	1,00000	0,99975	0,99999	0,99998	...
P4_Al_NE_Zn	0,01037	0,93514	0,99975	1,00000	0,99978	0,99980	...
P5_Al_NE_Pb	0,01047	0,93565	0,99999	0,99978	1,00000	1,00000	...
P6_Al_NE_Pb	0,01036	0,93563	0,99998	0,99980	1,00000	1,00000	...
...

Si observamos la fila 3 (composición limpiadora P3 sobre almáciga no envejecida y blanco de zinc) cuando se compara con la composición limpiadora P4 aplicada sobre el mismo tipo de barniz y pigmento, se observa que su índice de Salton es muy cercano a 1 ($S = 0,99975$, ángulo $\alpha = 1^\circ$), por lo que las composiciones P3 y P4 se comportan casi igual, con respuestas prácticamente superpuestas, cuando se emplean sobre esta misma capa pictórica.

En cambio y también sobre almáciga no envejecida y blanco de zinc el limpiador P1 y el limpiador P2 se comportan de forma diferente, limpian con resultados diferentes, y su índice de similitud es bajo: $S = 0,35988$ correspondiente a un ángulo $\alpha = 69^\circ$.

Y si se comparan el limpiador P1 y el limpiador P3, usados sobre la misma capa pictórica, se observa que se comportan de forma completamente dispar, no se parecen en nada: $S = 0,01036$ y $\alpha = 89^\circ$: es decir casi un ángulo recto perfecto de 90° .

4.3.3.1.4 Agrupación de las composiciones limpiadoras según su similitud en el rendimiento. Análisis MDS

Para identificar grupos de limpiadores con rendimiento similar se ha recurrido a realizar un análisis multidimensional escalar, MDS, consistente en proyectar un espacio de 3 o más dimensiones (en el caso que nos ocupa de 6 dimensiones) sobre un plano de 2 dimensiones. Ello permite pasar de un espacio multidimensional muy complejo e imposible de "visualizar", a un plano de dos dimensiones, un "papel", sobre el que las posibles agrupaciones de limpiadores similares podrán "verse" claramente.

La Figura 186 permite entender qué significa un análisis MDS. La estructura tridimensional de la Torre Eiffel se proyecta, gracias a los rayos del sol, como una sombra en el suelo. Se ha pasado de tres dimensiones a dos y sobre el suelo se aprecia la silueta de la torre. Evidentemente la información que supondría ver la torre en sus tres dimensiones es mayor que verla en dos dimensiones en forma de proyección, pero aun así, es fácil distinguir a través de esa sombra que hay hierros agrupados formando parte de un pilar, hierros agrupados en forma de arco y hierros agrupados formando un cuerpo sólido. En el caso de los limpiadores, éstos también presentan agrupaciones pero no en 3D sino en 6D imposibles ni siquiera de imaginar por la mente. El análisis MDS va a proyectar la "sombra" de esas agrupaciones en un plano y esa sombra nos va a permitir tener una idea bastante clara de los grupos de limpiadores que hay.



Figura 186.- La proyección de la estructura tridimensional de la Torre Eiffel sobre el plano del suelo como un ejemplo MDS. Fuente: Wikimedia Commons: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sombra_Torre_Eiffel.jpg

Para ello se ha empleado el módulo PROXSCAL del paquete estadístico SPSS y se ha alimentado con los valores de similitud de los limpiadores (los 72) de todos con todos: los índices de Salton de la Tabla 54 pero ampliada ésta a todas sus filas y columnas. Este módulo "posiciona" el "sol" que proyectará la "sombra" de tal manera que haya la máxima dispersión de todos los puntos y apreciar mejor la "forma muntidimensional" del conjunto de los limpiadores óptimos.

En la Figura 187 se muestra la proyección de los limpiadores desde el espacio 6D de las 6 respuestas a un espacio 2D. Hay tres grandes grupos de composiciones limpiadoras y tras analizar las composiciones se pone de manifiesto que la agrupación rodeada por la elipse roja corresponde a limpiadores de naturaleza lipofílica. En el otro extremo y con comportamientos muy diferentes en

cuanto a rendimiento se encuentran formulaciones de carácter marcadamente hidrófilo de base acuosa (rodeados por la elipse azul). Entre estos dos grandes grupos hay un conjunto más pequeño de productos que contienen agua y limoneno simultáneamente con características intermedias de hidrofilia-lipofilia pero con comportamientos más cercanos a los lipofílicos que a los hidrofílicos.

De entre estos tres grandes grupos se van a entresacar algunas formulaciones representativas y para hacer un "zoom" e identificar si dentro de cada grupo hay otros subgrupos y elegir entre ellos, se han rehecho los nuevos MDS sólo entre las composiciones limpiadoras lipofílicas por un lado, hidrofílicas-lipofílicas por otro lado, y finalmente otro MDS para las composiciones totalmente acuosas muy hidrófilas.

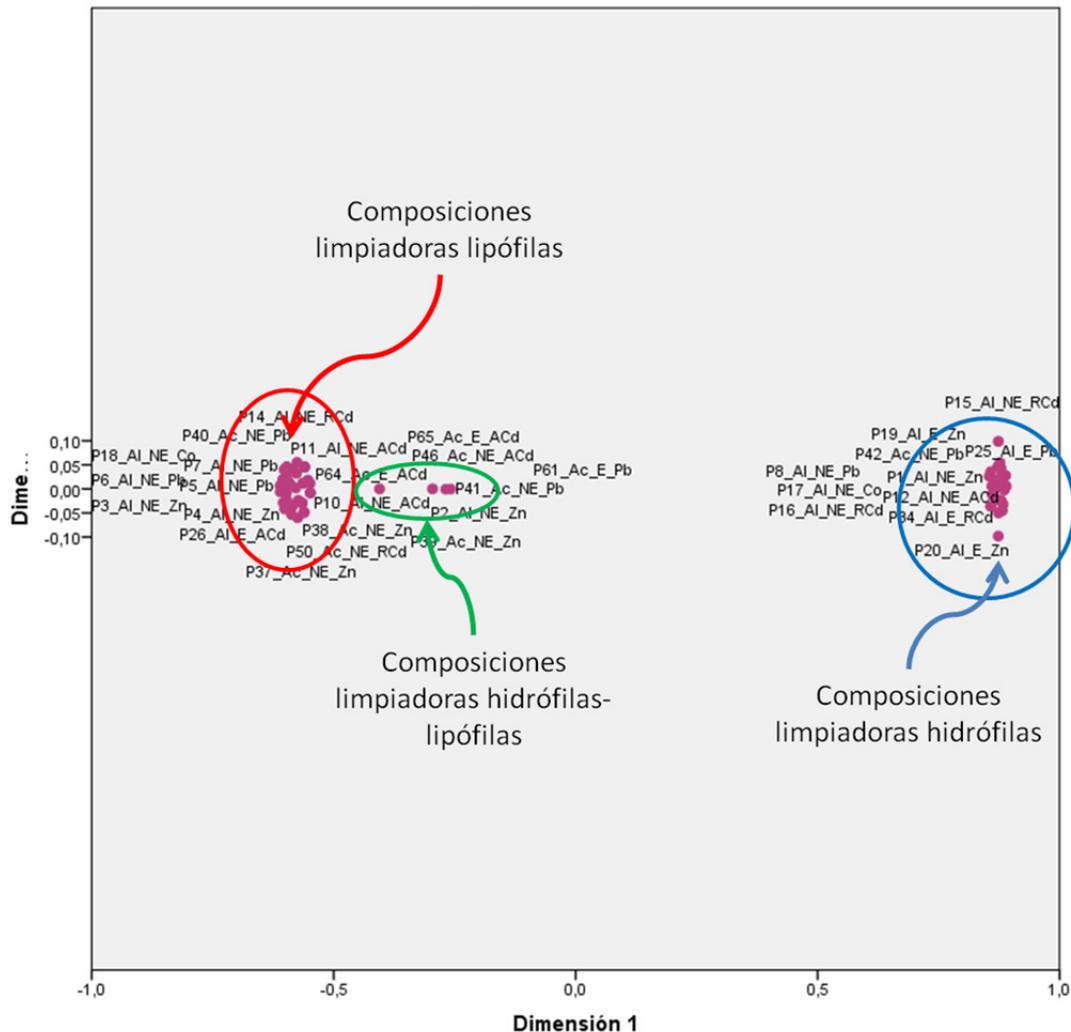


Figura 187.- Proyección MDS de las 72 composiciones limpiadoras óptimas seleccionadas en la primera fase, clasificadas según su similitud en cuanto a su comportamiento

4.3.3.1.5 Selección de limpiadores finales de naturaleza lipofílica

De la lista de 72 formulaciones limpiadoras de la matriz de similitudes se han eliminado todas aquellas que tuvieran agua y se ha vuelto a realizar el análisis MDS con aquellas cuyo disolvente principal es limoneno. El resultado es el que se muestra en la Figura 188. Se aprecia una agrupación grande casi con forma de anillo y luego otros subgrupos dispersos abajo y a la derecha. En esta

segunda fase y con un análisis detenido de las zonas, se proponen distintos limpiadores cuyas composiciones, redondeadas a números enteros sencillos, se asemejan a los limpiadores donde las flechas apuntan. En la agrupación grande se proponen 5 nombrados de CL-1 hasta CL-5 y luego un limpiador específico para las otras subagrupaciones: CL-6, CL-7 y CL-8.

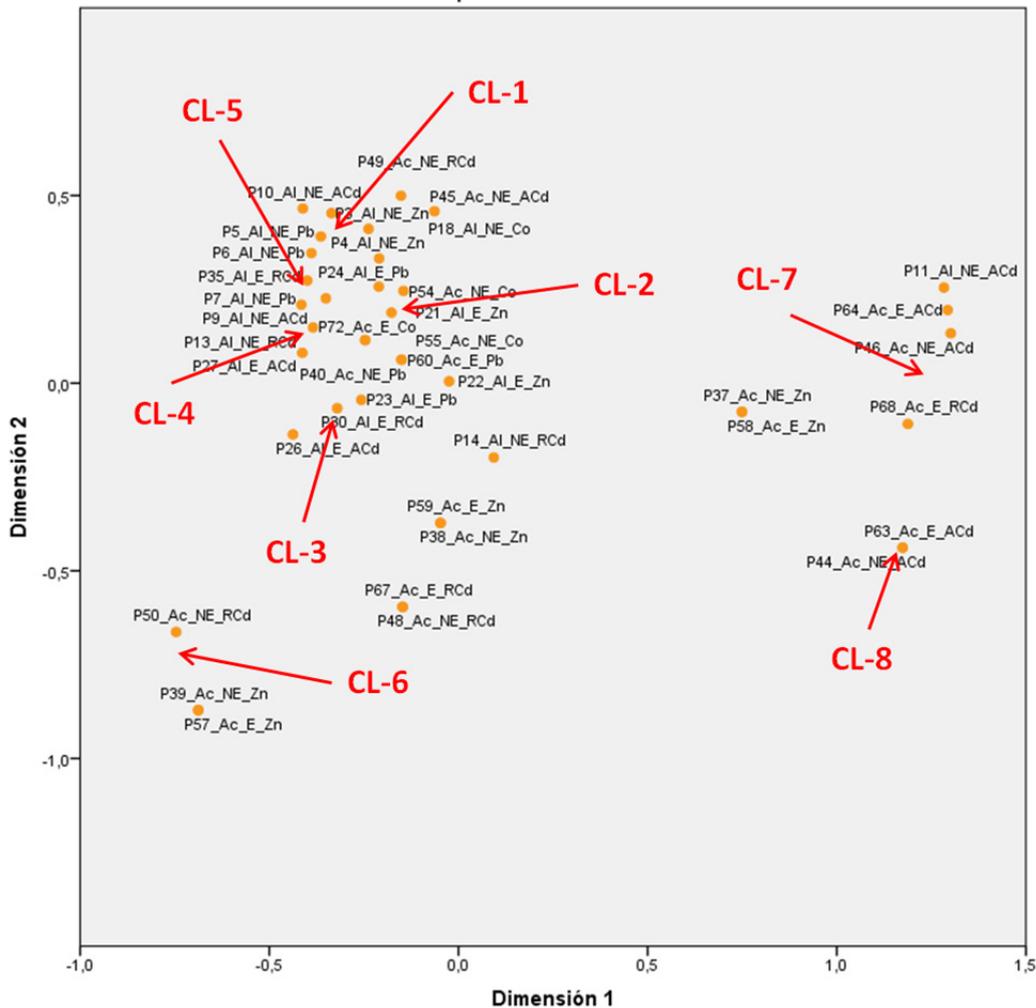


Figura 188.- Proyección MDS de la zona de limpiadores lipófilos con indicación de los productos limpiadores finales elegidos

Se ha preparado una ficha técnica para cada uno de estos limpiadores, más otros que se explicarán más adelante, donde se recoge la composición porcentual del limpiador y gráficas de barras en 3D de las respuestas esperadas para todos los pigmentos y todas las combinaciones de barniz y grado de envejecimiento (Desde la Figura 195 hasta la Figura 206) En ellas se pueden por tanto consultar los detalles necesarios.

Para ayudar a la interpretación de los limpiadores CL-1 a CL-8 de carácter lipófilico se ha preparado también un esquema simplificado (Figura 189)

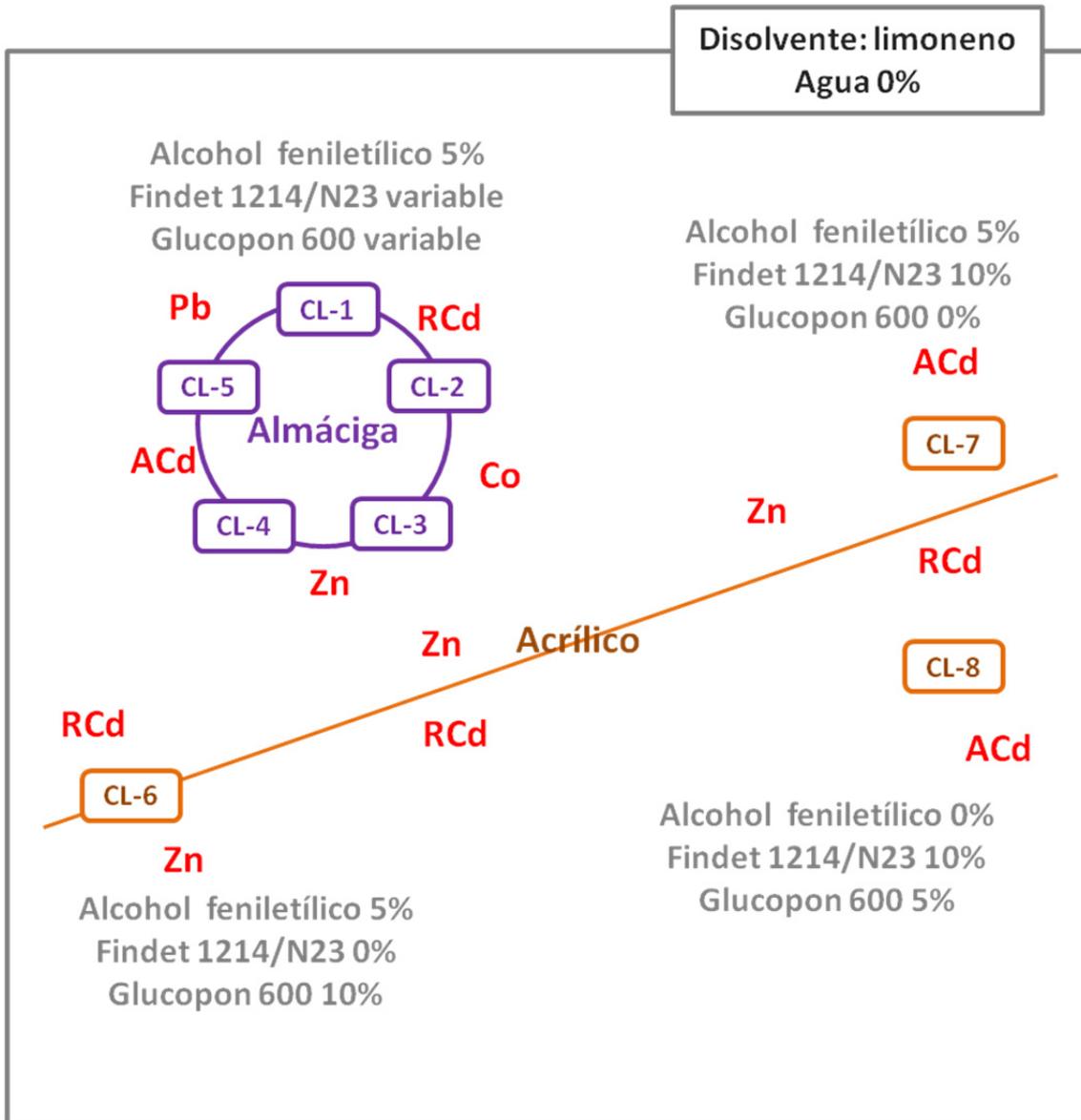


Figura 189.- Esquema orientativo de los limpiadores lipófilos basados en limoneno y exentos de agua

El grupo grande en el que se incluyen los limpiadores CL-1 a CL-5 se caracteriza porque todos ellos son muy adecuados para la limpieza de policromías a base de almáciga, envejecida y no envejecida y para cualquier tipo de pigmento. El grado de limpieza conseguido es medio, poco agresivo, y no afecta excesivamente al color, la luminosidad y el brillo. En cuanto al brillo, para estos limpiadores y casi todos los que en adelante se verán, el azul de cobalto es la excepción y tiene un comportamiento no muy bueno cuando el barniz es de almáciga y peor si encima está envejecida: tras la limpieza el resultado es mucho más brillante que el óleo antes de barnizar. No obstante, como tras la restauración de nuevo se barniza y el barnizado de por sí incrementa el brillo, la exaltación del brillo producida en el azul de cobalto podría pasar finalmente desapercibida. Todos estos limpiadores se caracterizan porque contienen un 5% de alcohol feniletílico y cantidades variables, entre 0% y 10% de Glucopón 600 y de Findet 1214/N23.

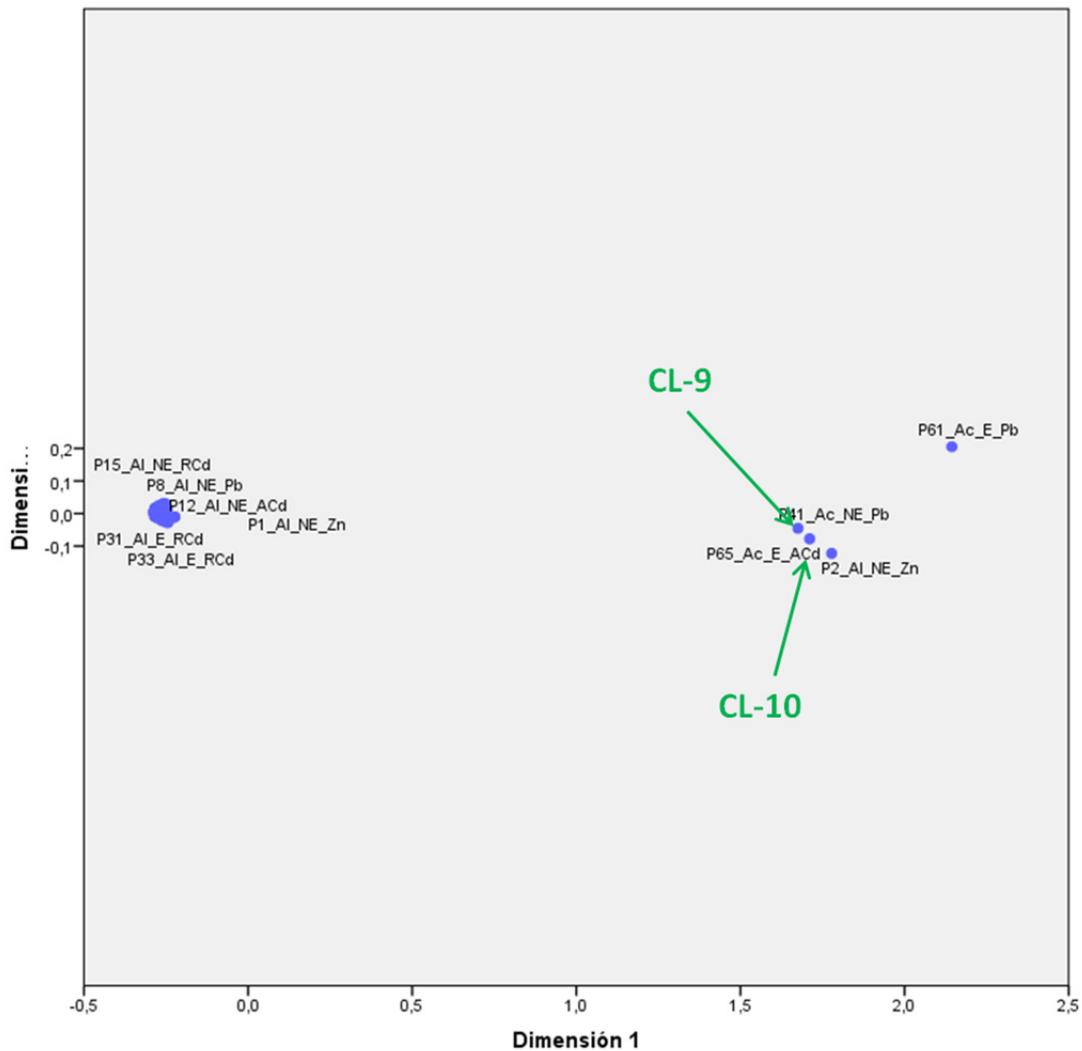


Figura 190.- Proyección MDS de la zona de limpiadores hidrófilos-lipófilos con indicación de los productos limpiadores finales elegidos

El círculo de limpiadores de CL-1 a CL-5 si bien va muy bien con almáciga, con barniz acrílico la limpieza es demasiado agresiva y no deberían recomendarse. En cambio se puede trazar un "eje" que va desde el limpiador CL-6 hasta el CL-7 y CL-8, en el que estos limpiadores tienen un comportamiento algo mejor con los barnices acrílicos, en especial los envejecidos y con los pigmentos blanco de zinc, rojo cadmio y amarillo cadmio. Si se buscan limpiezas intensas serían válidos

4.3.3.1.6 Selección de limpiadores finales de naturaleza hidrófila-lipófila

De las 72 formulaciones se han entresacado aquellas que tienen presencia simultánea de los dos disolventes principales, a saber, limoneno y agua, o solo agua, y se ha vuelto a repetir el análisis MDS.

En la Figura 190 se muestra el resultado obtenido y se consigue distinguir bien a la derecha del mapa MDS un pequeño grupo. Este grupo está constituido por formulaciones que contienen

cantidades intermedias de agua y limoneno, se presentan en forma de emulsión y limpian con una intensidad de moderada a elevada, sin ser extrema, los barnices acrílicos y con una intensidad de media a baja, los barnices de almáciga. Es interesante destacar que con estos limpiadores se consigue limpiar acrílico sin que haya una exaltación del brillo con el azul de cobalto.

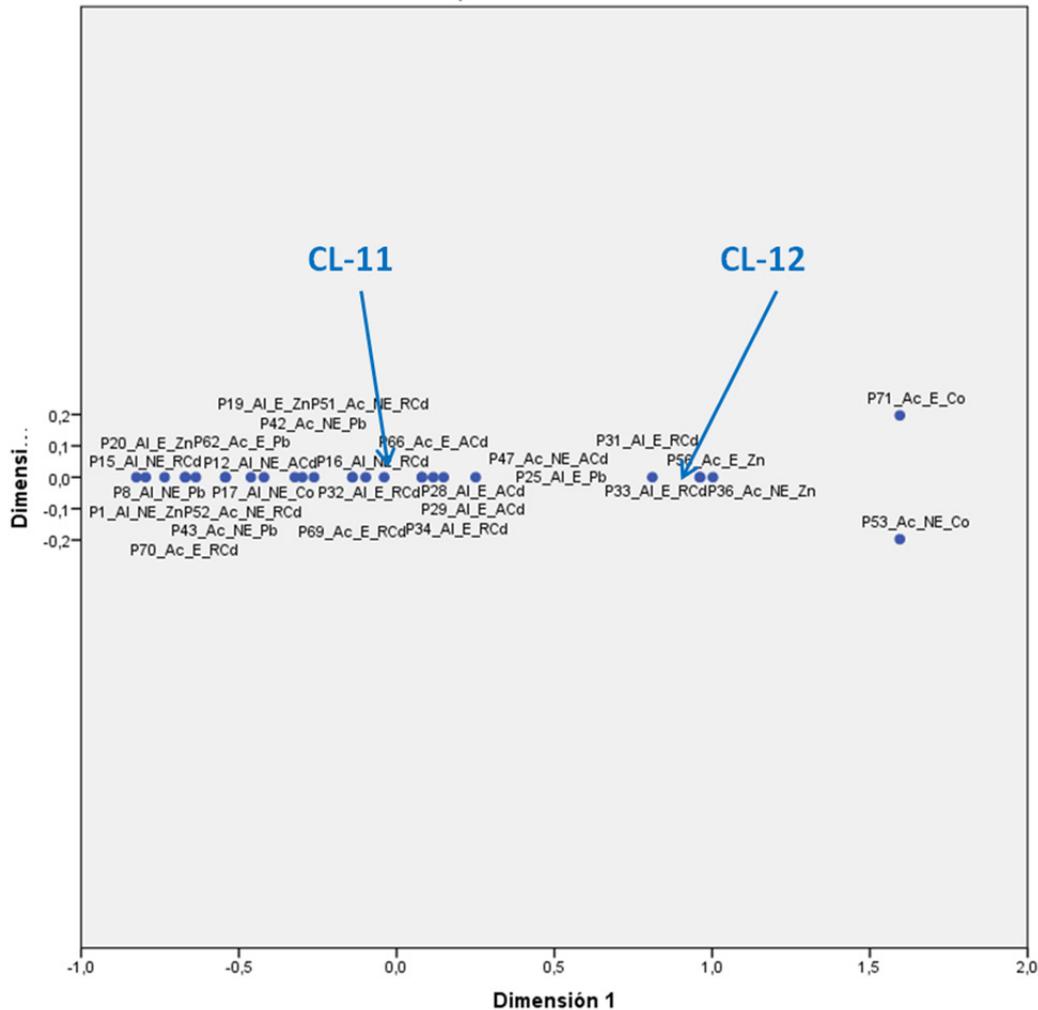


Figura 191.- Proyección MDS de la zona de limpiadores hidrófilos con indicación de los productos limpiadores finales elegidos

Se han propuesto dos limpiadores finales, el CL-9 y el CL-10, que están constituidos según se especifica en sus fichas técnicas (Figura 203 y Figura 204) por una base común: 60% de limoneno, 5% de alcohol fenilético y 25 % de agua. En cambio como emulsionante se utiliza en el CL-9 una mezcla a partes iguales (5% cada uno) de Glucopon 600 y Findet 1214/N23, mientras que en el CL-10 la emulsión solo se lleva a cabo exclusivamente con un 10% de Glucopon 600. Las diferencias entre los dos limpiadores entre sí no son notables, aunque el CL-9 tiende a oscurecer más la pintura, pero dentro de límites moderados, y también exalta algo más el brillo, aunque a niveles igualmente moderados. Desde un punto de vista tecnológico el limpiador CL-9 probablemente sea más estable al almacenamiento ya que la simulación "in silico" predice un estado físico de casi 3 (gel) mientras que para el CL-10 predice un estado físico de 2,4, que lo sitúa en una emulsión. Los geles suelen ser más fáciles de fabricar y también suelen ser más estables que las emulsiones.

4.3.3.1.7 Selección de limpiadores finales de naturaleza hidrófila

En la Figura 191 se muestra la proyección MDS para las formulaciones limpiadoras de la primera etapa que solo contienen agua como disolvente principal. Son por tanto todas completamente hidrófilas y se caracterizan por ser soluciones claras muy estables. Todas las formulaciones se distribuyen como se observa en forma de línea recta y se han propuesto los limpiadores CL-11 y CL-12 como dos alternativas representativas de este grupo.

Aparte del agua como disolvente principal, ambas formulas comparten un 5% de Glucopon 600 y un 10% de Findet 1214/N23 como tensioactivos, pero se diferencian en que el limpiador CL-11 no contiene alcohol fenilético y el CL-12 contiene un 5%. El resultado final es similar en cuanto a que son limpiadores suaves, pero el CL-11 es muy apropiado y exclusivo para almáciga envejecida, mientras que el CL-12 permite limpiar aparte de la almáciga envejecida, almáciga sin envejecer e incluso barniz acrílico.

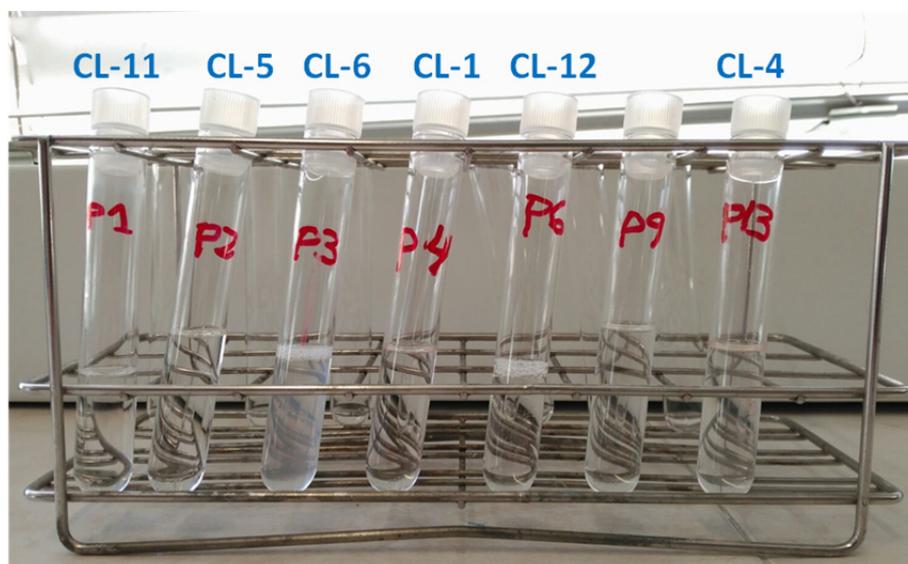


Figura 192.- Aspecto de algunos de los limpiadores finales

4.3.3.1.8 Comprobación del rendimiento de los limpiadores finales

Los limpiadores finales CL-1 a CL-12 propuestos se han ensayado para comprobar su rendimiento en el taller. En la Figura 192 se muestran algunos de los limpiadores finales propuestos, con su codificación actual en este texto tipo CL-XX y una codificación provisional del momento de los ensayos. El codificado como P9 en el último momento se eliminó de la propuesta porque representaba una duplicidad con otro.

En la Figura 193 se muestra un detalle de la limpieza conseguida por el limpiador CL-12 (P6 en el ensayo del laboratorio) sobre blanco de zinc y barniz de almáciga no envejecida. La fotografía se ha con luz ultravioleta para resaltar las zonas sin barniz. Se observa que la limpieza se ha producido por toda el área pero a niveles medios-bajos, ya que se aprecian zonas desvaídas con restos de barniz y no se aprecia como en otros casos "escalón". El modelo de superficies de respuesta para este limpiador, barniz, envejecimiento y pigmento predice un valor de juicio del experto con luz

visible de 3,9 (rango 2,7-5,1) y con luz ultravioleta de 2,1 (rango 1,0-3,2), que se corresponde bastante bien con la realidad.

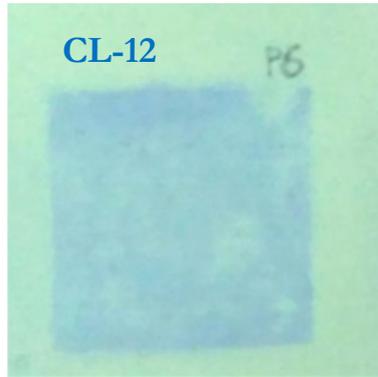


Figura 193.- Limpieza de óleo a base de blanco de zinc barnizado con almáciga no envejecida usando el limpiador en base agua CL-12 (P6 en codificación obsoleta del taller)

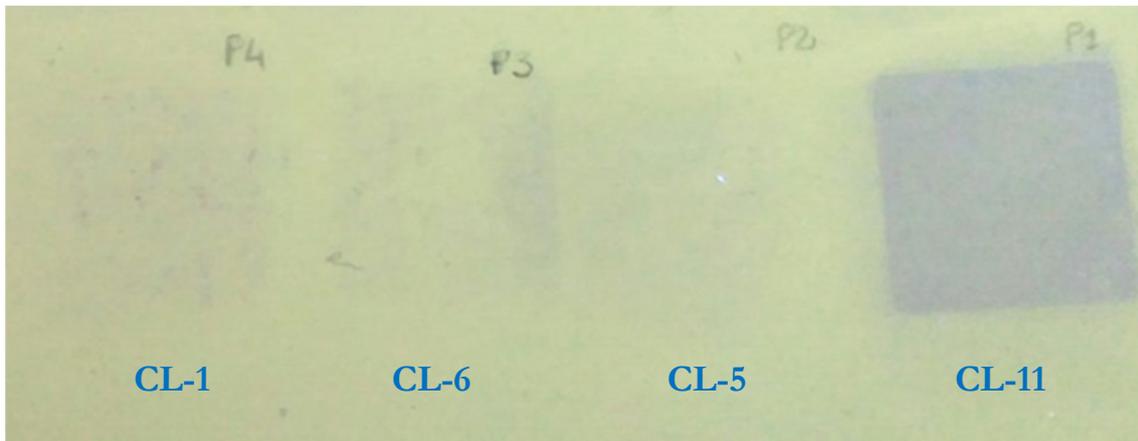


Figura 194.- Limpieza de barniz de almáciga con los productos óptimos P4 (CL-1) (moderada-baja, entre 2 y 4), P3 (CL-6) (baja, entre 1 visible y 3 UV), P2 (CL-5) (baja-muy baja, entre 1 y 3 puntos, media 2) y P1 (CL-11)(buena limpieza, sobre 4). Almáciga envejecida sobre pigmento de blanco de zinc.

En la Figura 194 se muestran ensayos de limpieza con los limpiadores CL-1, CL-6, CL-5 y CL-11 sobre blanco de zinc y barniz de almáciga envejecido. Los limpiadores CL-1, CL-5 y CL-6 son de naturaleza lipófila y de ellos el modelo predice niveles bajos de limpieza de entre 1 y 3 tal como se confirma en las imágenes. En cambio para el limpiador CL-11 el modelo de superficies de respuesta predice su especificidad e idoneidad sobre barniz de almáciga envejecido con limpiezas medias en torno a 4, y ese es el resultado que se aprecia en la fotografía.

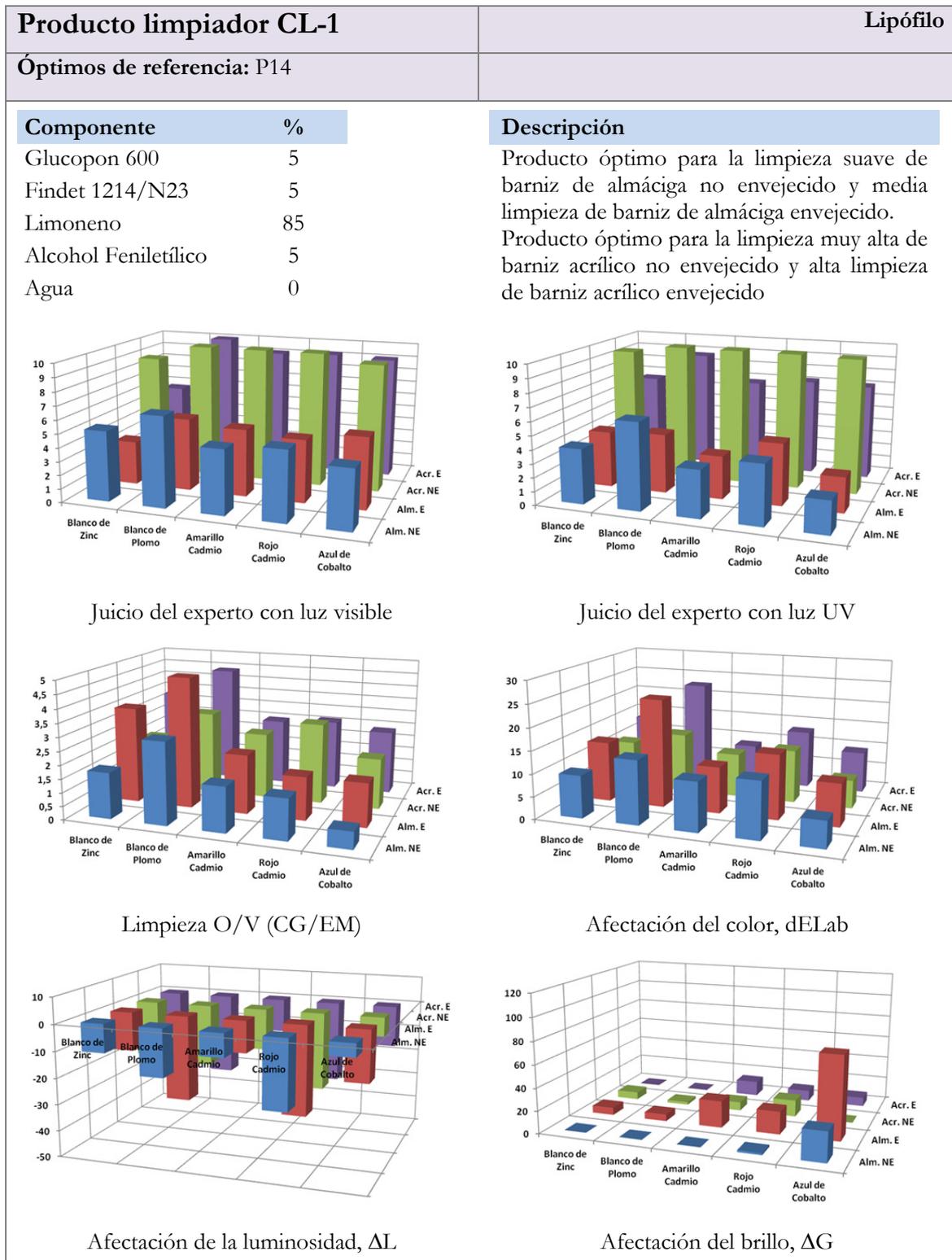


Figura 195.- Ficha técnica del producto limpiador CL-1

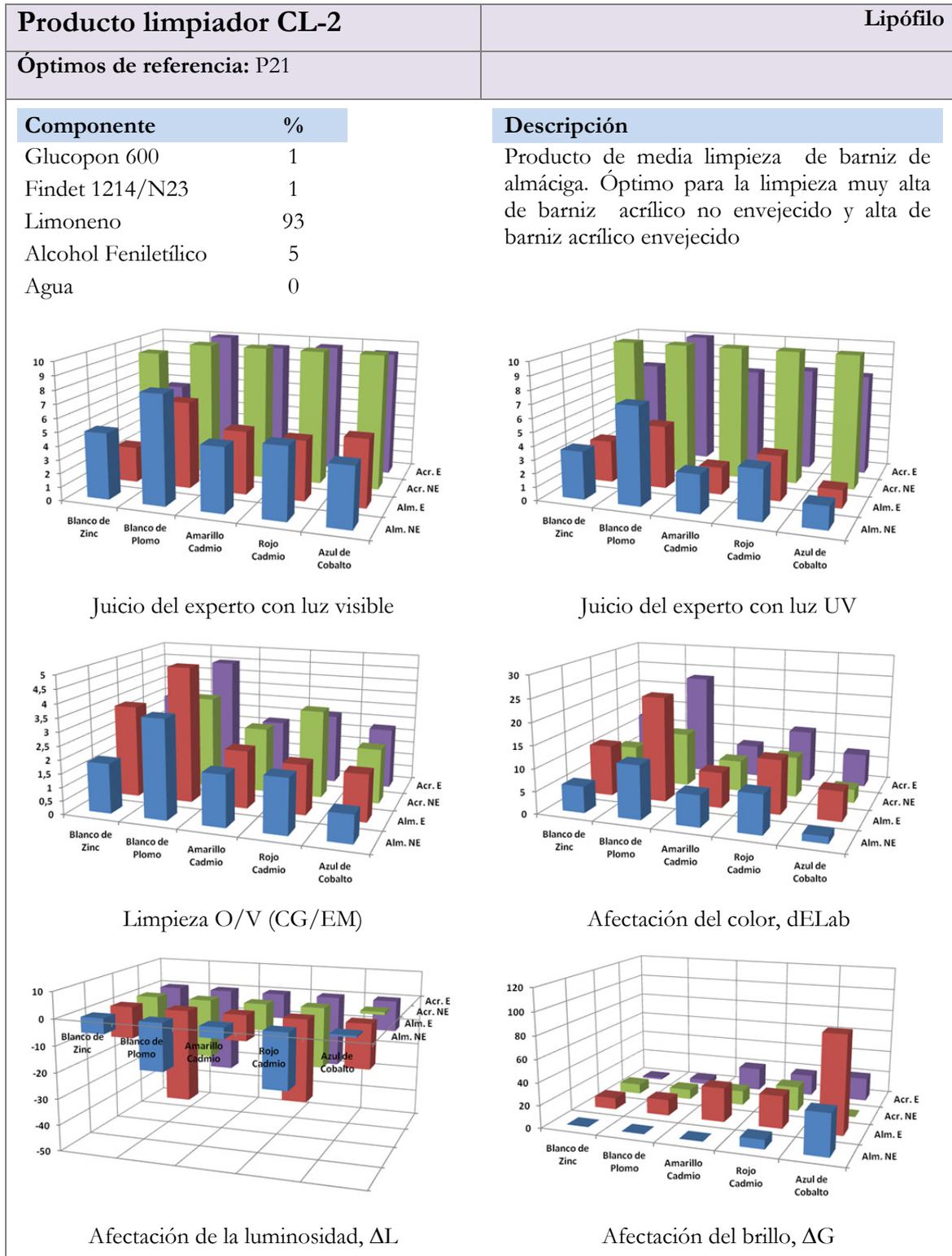


Figura 196.- Ficha técnica del producto limpiador CL-2

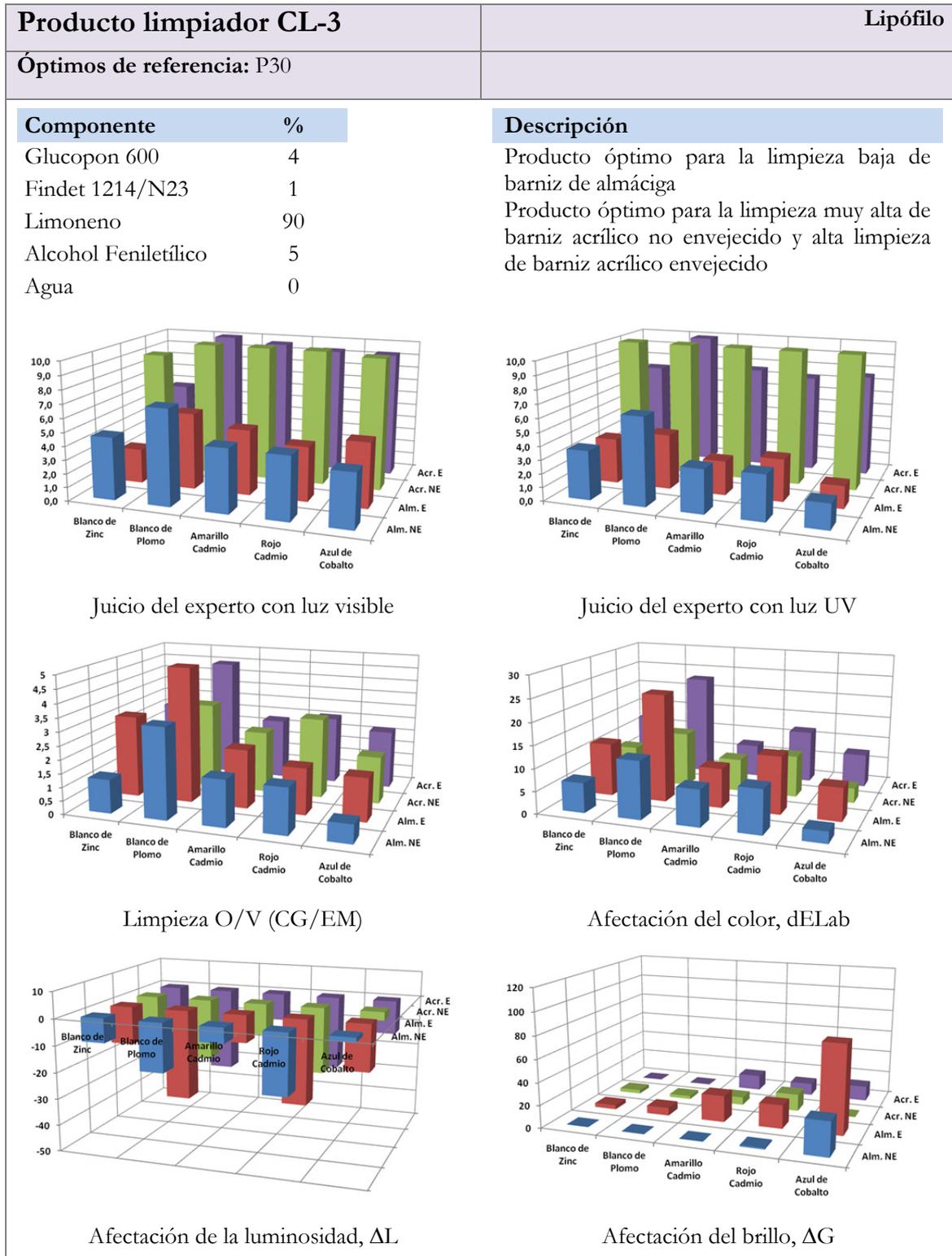


Figura 197.- Ficha técnica del producto limpiador CL-3

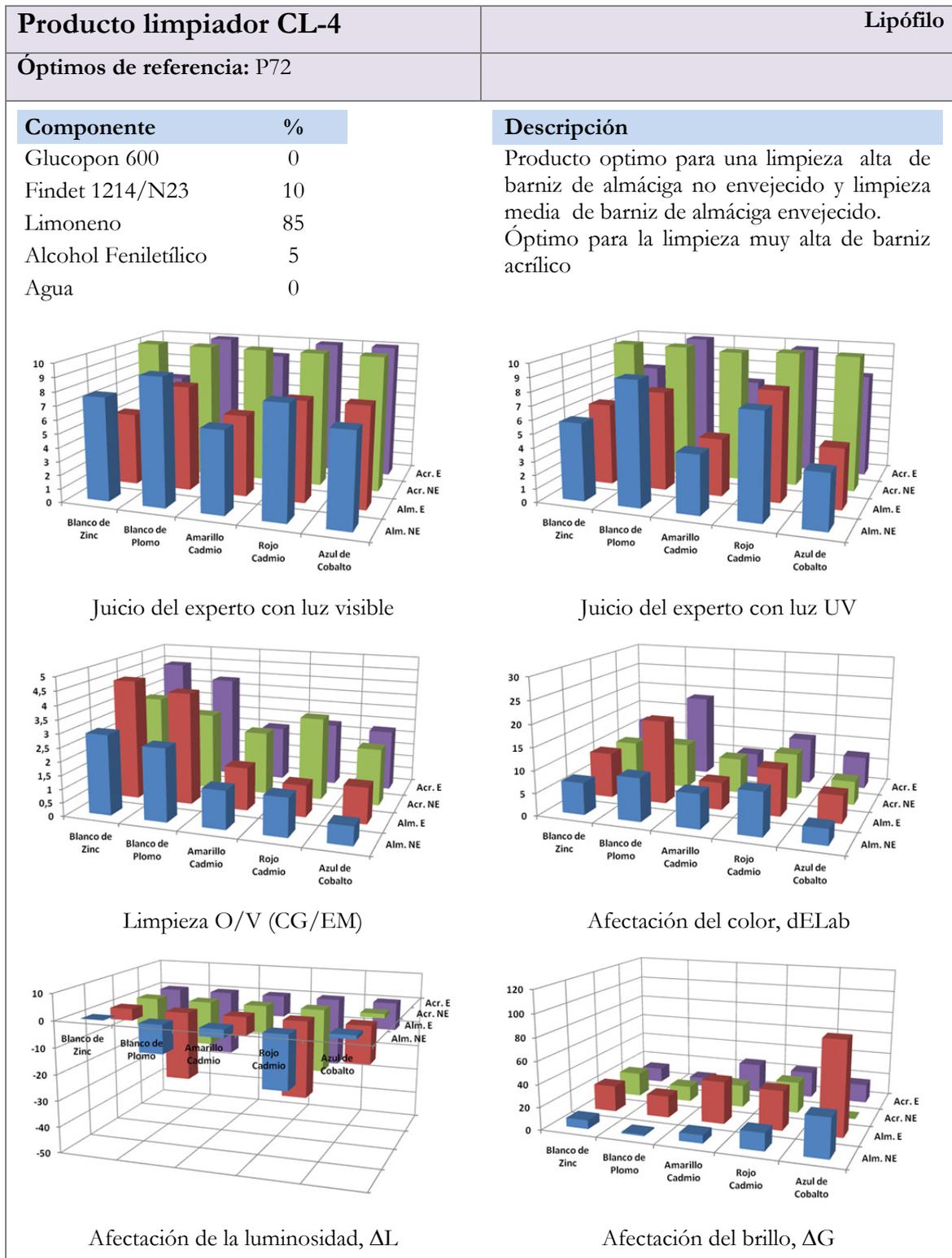


Figura 198.- Ficha técnica del producto limpiador CL-4

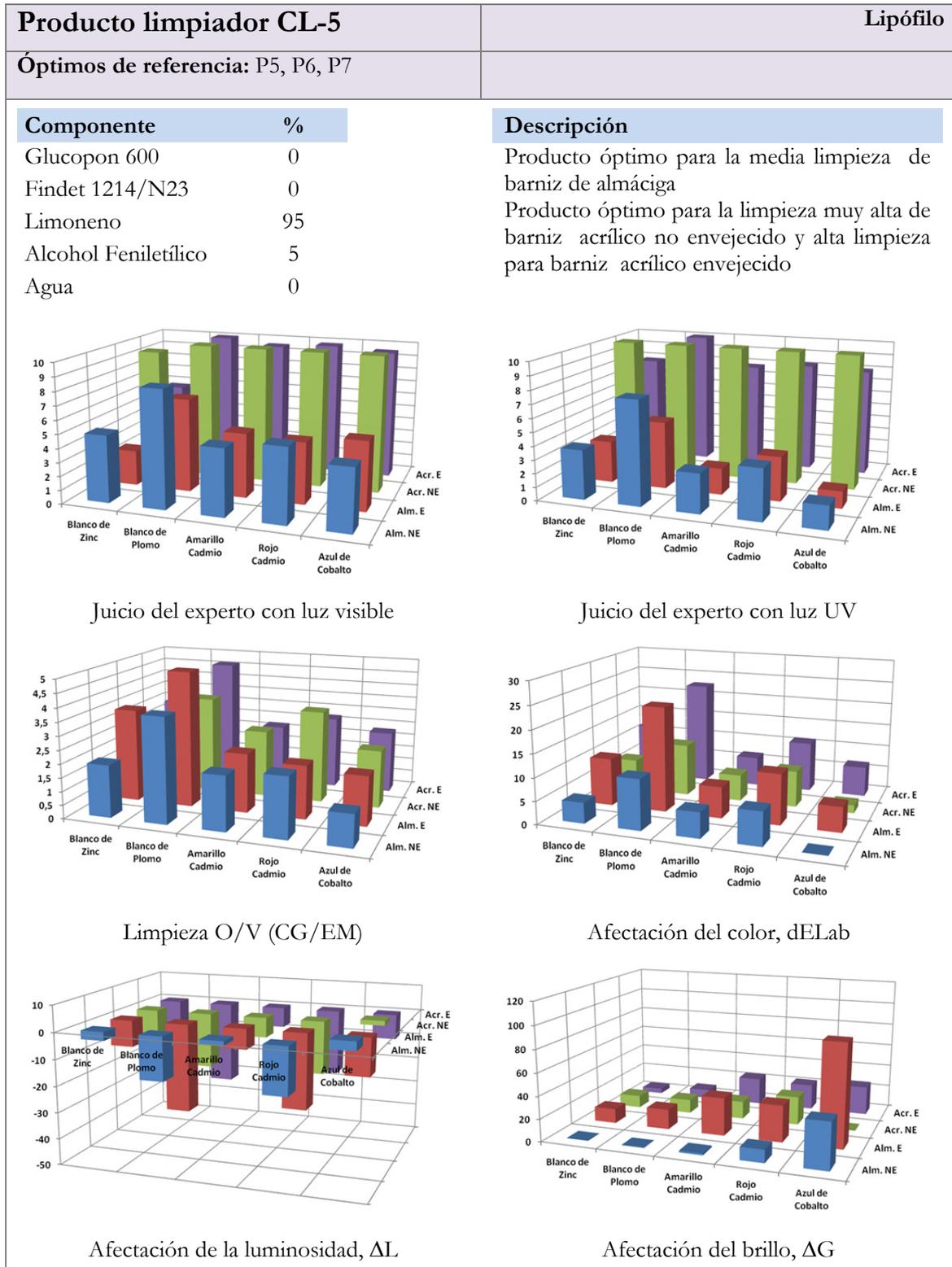


Figura 199.- Ficha técnica del producto limpiador CL-5

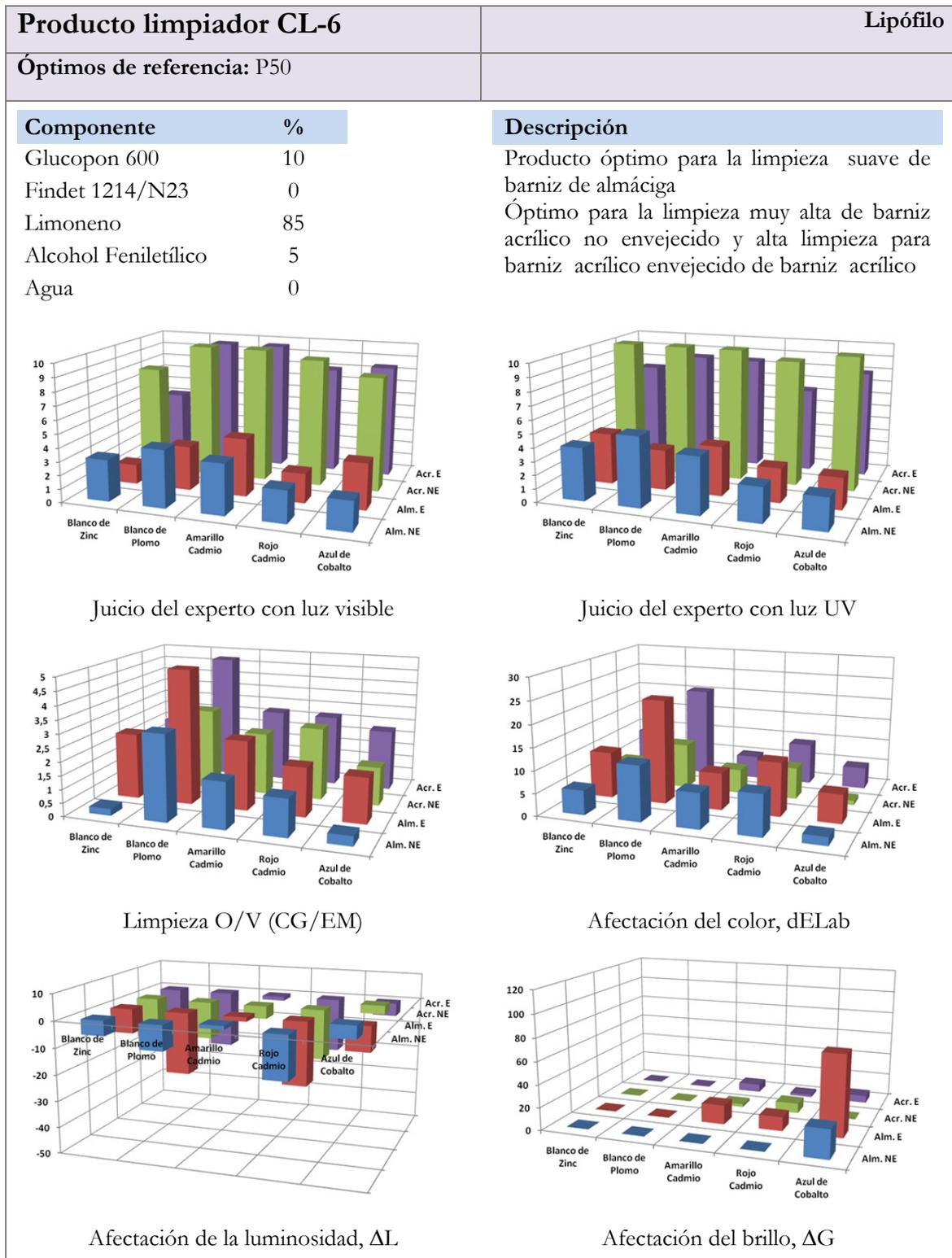


Figura 200.- Ficha técnica del producto limpiador CL-6

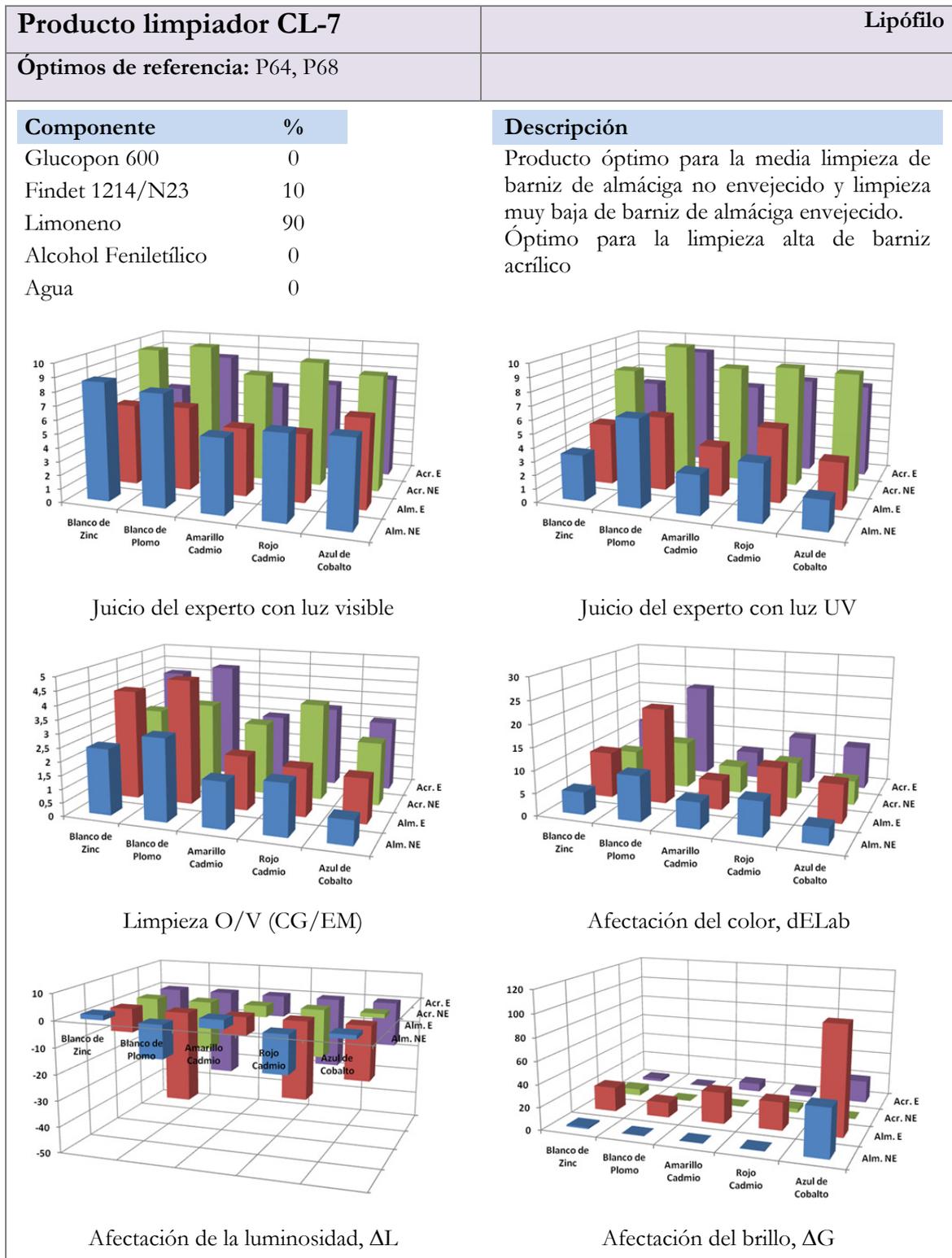


Figura 201.- Ficha técnica del producto limpiador CL-7

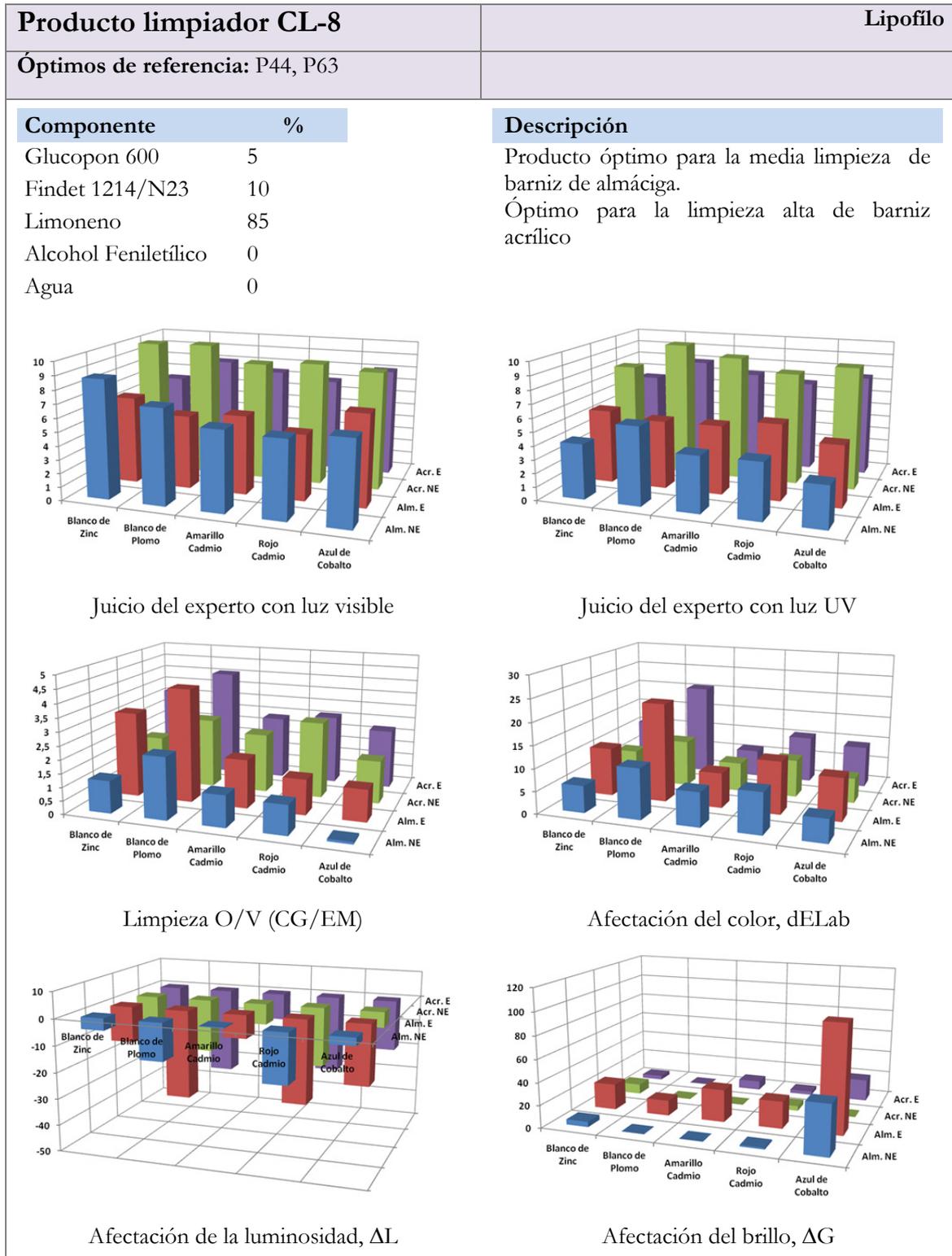


Figura 202.- Ficha técnica del producto limpiador CL-8

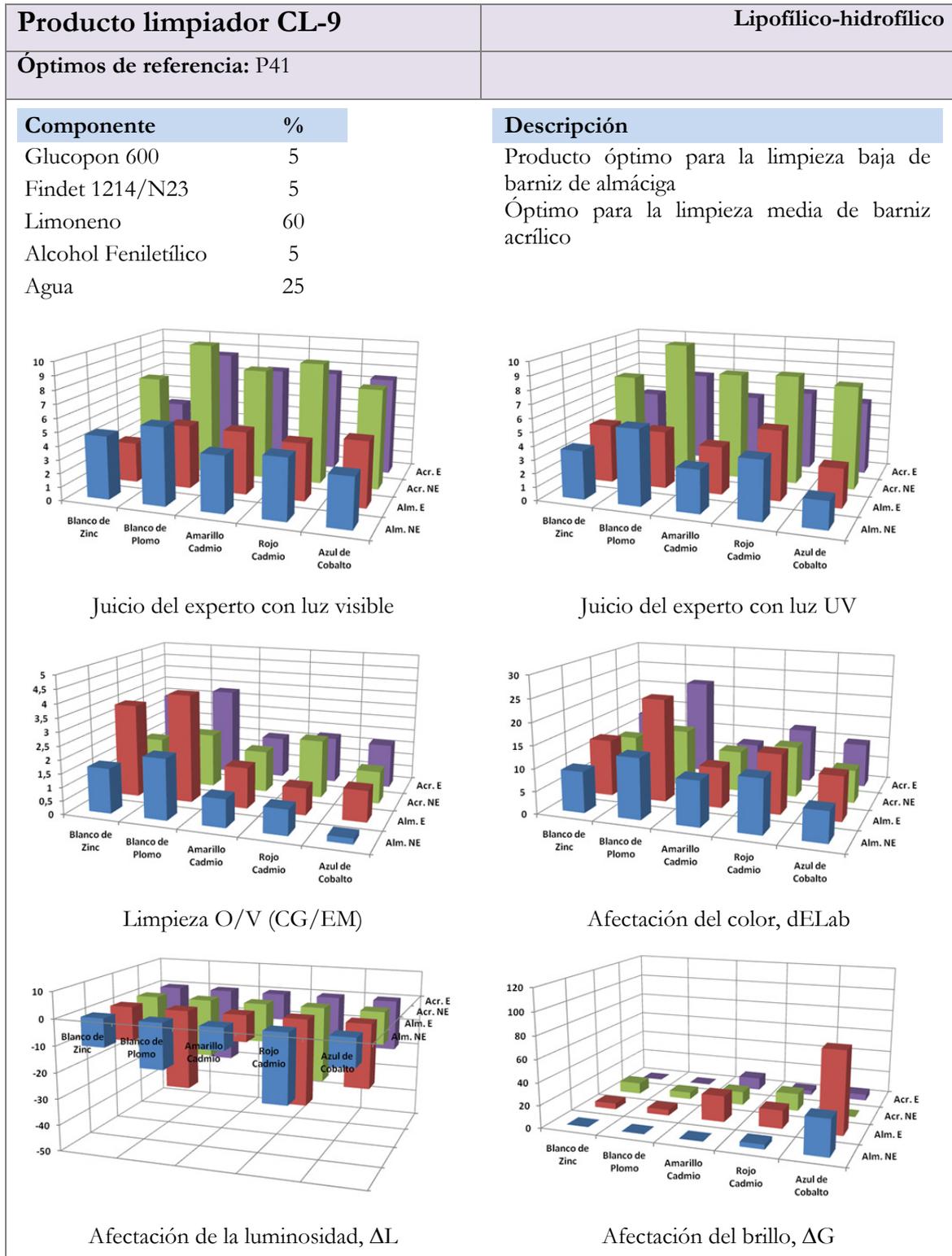


Figura 203.- Ficha técnica del producto limpiador CL-9

Producto limpiador CL-10		Hidrofílico-lipofílico
Óptimos de referencia: P65		
Componente	%	Descripción
Glucopon 600	10	Producto para la limpieza suave de barniz de almáciga. Óptimo para la limpieza alta de barniz acrílico no envejecido y media limpieza de barniz acrílico envejecido
Findet 1214/N23	0	
Limoneno	60	
Alcohol Feniletílico	5	
Agua	25	
<p>Juicio del experto con luz visible</p>		<p>Juicio del experto con luz UV</p>
<p>Limpieza O/V (CG/EM)</p>		<p>Afectación del color, dELab</p>
<p>Afectación de la luminosidad, ΔL</p>		<p>Afectación del brillo, ΔG</p>

Figura 204.- Ficha técnica del producto limpiador CL-10

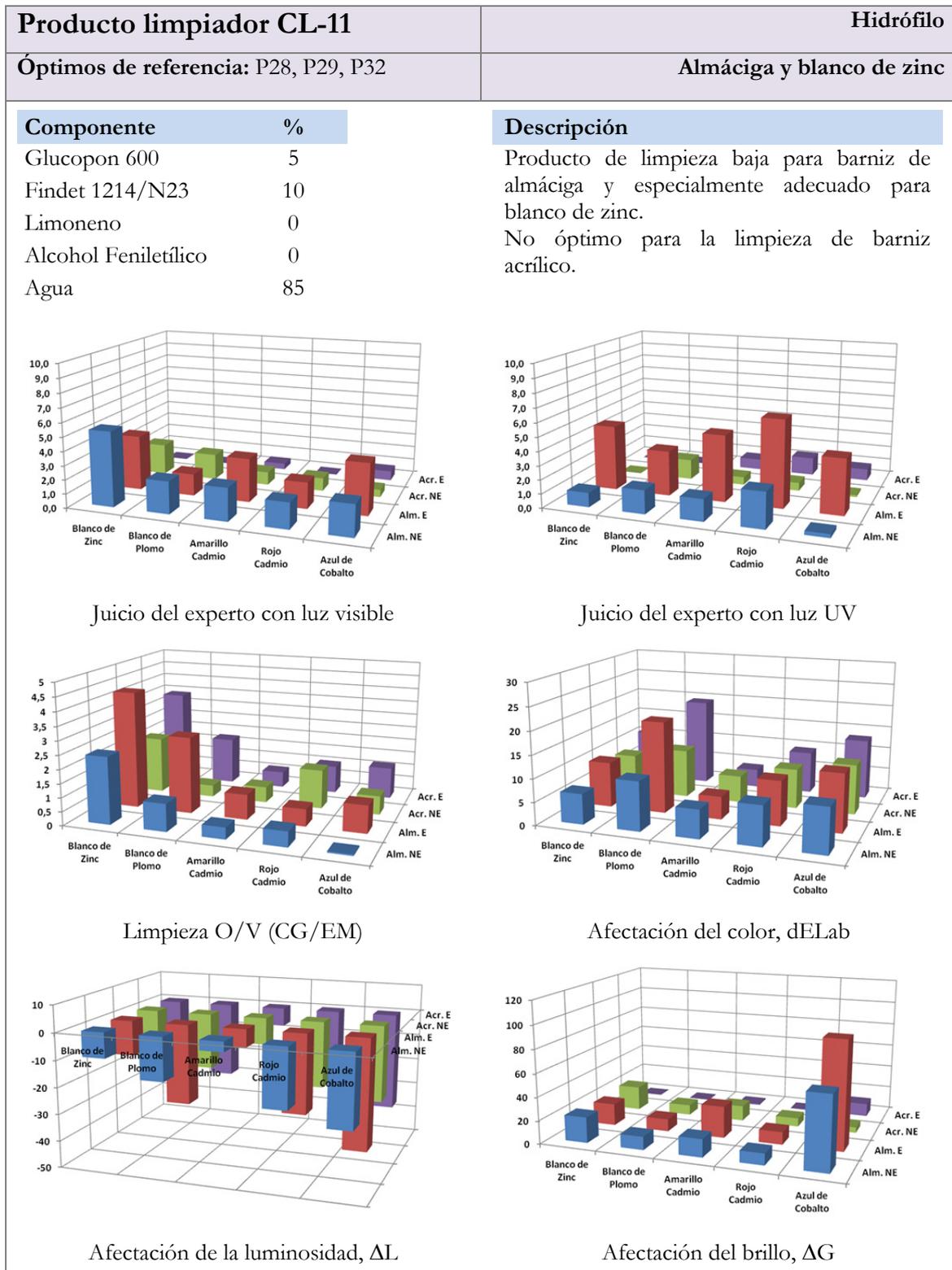


Figura 205.- Ficha técnica del producto limpiador CL-11

Producto limpiador CL-12		Hidrófilo
Óptimos de referencia: P31		
Componente	%	Descripción
Glucopon 600	5	Producto óptimo para la limpieza suave de barniz de almáciga
Findet 1214/N23	10	No óptimo para la limpieza de barniz acrílico
Limonoeno	0	
Alcohol Feniletílico	5	
Agua	80	

Juicio del experto con luz visible

Juicio del experto con luz UV

Limpieza O/V (CG/EM)

Afectación del color, dELab

Afectación de la luminosidad, ΔL

Afectación del brillo, ΔG

Figura 206.- Ficha técnica del producto limpiador CL-12

4.4 Hacia un modelo de espacios vectoriales para la integración de las diferentes perspectivas en restauración de obras de arte. Propuesta para futuras investigaciones

La limpieza de obras de arte, como también otras muchas de las actividades de la restauración, implica necesariamente realizar abordajes multidisciplinares. Ello es debido a que en primer lugar la limpieza se realiza siempre sobre y con medios materiales, en segundo lugar la obra tiene un carácter visual y en tercer lugar el elemento humano lo impregna todo, desde el artista que la crea, el observador que la aprecia o el conservador y el restaurador que la hacen pervivir en el tiempo.

En la limpieza de obras de arte se podrían definir tres grandes dimensiones:

- 1) **Dimensión material o fisico-química.** En el caso que nos ocupa son el óleo, los pigmentos, los barnices, la suciedad y las transformaciones fisicoquímicas sufridas a lo largo del tiempo. Para evaluar esta dimensión material son posibles multitud de técnicas analíticas y ensayos de laboratorio. Cada uno de ellos aporta una visión especial y particular del objeto bajo estudio y entre ellos hay sin duda una complementariedad. En la introducción de esta tesis se ha puesto de manifiesto esta gran variedad de propuestas.
- 2) **Dimensión visual u óptica.** Es una cuestión física resultante de la dimensión material, sin duda. Pero hay que considerarla aparte, porque en la mayoría de los casos el mensaje asociado a la obra llega al observador vía luz. En esta dimensión se incluirían todas aquellas técnicas de evaluación y análisis relacionadas con la luz desde un punto de vista físico.
- 3) **Dimensión del experto restaurador.** En el caso de la limpieza de una obra de arte el restaurador aporta su conocimiento previo, usa sus sentidos, usa sus habilidades manuales, y tiene en cuenta en su mente, en su forma de hacer y manipular, todo tipo de referencias materiales, visuales, de interpretación del mensaje del artista, de los parámetros culturales en que la obra se inserta, etcétera.

Estas tres dimensiones pueden cuantificarse e integrarse en un espacio vectorial cuyos ejes de coordenadas serían precisamente estas dimensiones citadas.

El modelo de superficies de respuesta que se ha obtenido en esta tesis, estadísticamente validado y explotado para por ejemplo desarrollar limpiadores específicos, se ha tratado realmente como un espacio vectorial de 6 dimensiones a las que se le han asociado 6 respuestas o magnitudes para la evaluación del resultado de la limpieza desde 6 perspectivas distintas:

- 1) Limpieza desde un punto de vista de eliminación física de barniz sobre una capa pictórica subyacente a base de óleo y diversos pigmentos. La evaluación y la cuantificación se ha llevado a cabo con una técnica analítica muy poderosa como es la cromatografía de gases asociada a la espectrometría de masas, CG/EM.
- 2) Afectación del color evaluada como distancia dELab entre el color que queda tras la limpieza y el color que originariamente tenía la obra cuando la concibió el artista.
- 3) Afectación de la luminosidad a través de su variación porcentual tras la limpieza respecto del óleo original.
- 4) Afectación del brillo de la obra cuantificado también como variación porcentual entre el brillo tras la limpieza y el que tenía el óleo inicialmente.
- 5) Evaluación del experto restaurador usando luz visible. Aquí el restaurador pone en juego su experiencia profesional, hace uso de referencias fisicoquímicas cuando ve con su ojos los

materiales que han quedado o se han retirado de la obra, el aspecto con que queda ésta, la adecuación a lo que cabría esperar tras la limpieza, etcétera, y eso lo puede valorar en una escala. En esta tesis la escala va desde 0 hasta 10 y se ha comprobado estadísticamente que los errores absolutos asociados a estas valoraciones son incluso inferiores a una unidad que sería lo esperable en una escala discreta que varía de unidad en unidad. Ello indica que aun la posible influencia de la subjetividad se mide objetivamente muy bien esta magnitud.

- 6) Evaluación del experto restaurador usando luz ultravioleta. Lo que se pueda decir de esta magnitud es semejante a la magnitud anterior.

Es evidente que estas respuestas usadas en el modelado de la limpieza que se han usado en esta tesis no son las únicas posibles. Inicialmente se plantearon otras más aparte de éstas, pero por razones de tiempo, económicas, de disponibilidad, etcétera no se realizaron.

Pero cualquier otra respuesta que se pudiera plantear podría clasificarse en una de las tres grandes dimensiones propuestas: material o físico-química, visual u óptica, y del experto restaurador. En el caso que nos ocupa tendríamos:

- 1) Dimensión material o físico-química: Limpieza O/V mediante CG/EM
- 2) Dimensión visual u óptica: Afectación del color, de la luminosidad y del brillo
- 3) Dimensión del experto restaurador: Juicio del experto usando luz visible y juicio del experto usando luz ultravioleta.

Según esta idea, la evaluación de la limpieza, en su conjunto, vendría representada por el vector:

$$\vec{L} = (m, v, x)$$

donde:

m.- Componente de la limpieza del eje material o físico-químico

v.- Componente de la limpieza del eje visual u óptico

x.- Componente de la limpieza del eje del experto

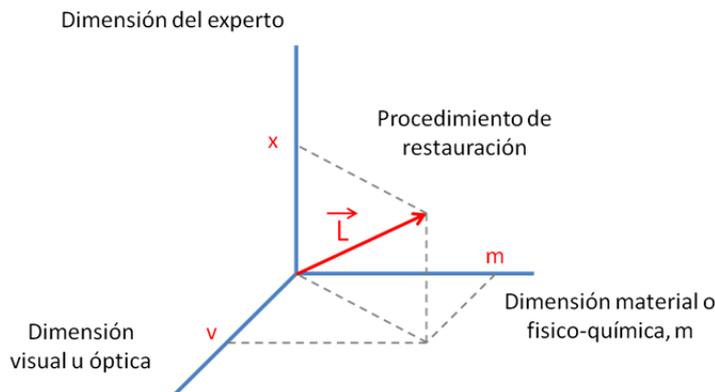


Figura 207.- El vector Limpieza y sus componentes

Supongamos una limpieza donde las tres coordenadas se expresan con escalas de 0 a 100, y sea la coordenada material $m = 50$ (se consigue una limpieza media según esta dimensión), la coordenada

visual $v = 100$ (excelente en ese aspecto) y la coordenada del experto $x = 75$. Entonces la limpieza se expresaría como el vector:

$$\vec{L} = (50, 100, 75)$$

o bien como una cantidad, que sería su módulo. Se calcularía según el teorema de Pitágoras extendido a un espacio euclidiano de tres dimensiones según:

$$L = \sqrt{m^2 + v^2 + x^2}$$

$$L = \sqrt{50^2 + 100^2 + 75^2}$$

$$L = 135$$

4.4.1 Espacio de espacios: El meta-espacio de la limpieza

Este espacio vectorial 3D así definido es realmente un meta-espacio en tanto en cuanto es un espacio de espacios. La dimensión material o físico-química en esta tesis ha consistido tan solo en una magnitud, un escalar, un punto, el valor de m directamente; pero la dimensión del experto restaurador consta de dos magnitudes, juicio con luz visible y juicio con luz UV, que formarían parte de un espacio vectorial 2D, un plano; y la dimensión visual u óptica en este caso es también el resultado de un espacio vectorial 3D cuyas componentes son color, luminosidad y brillo.

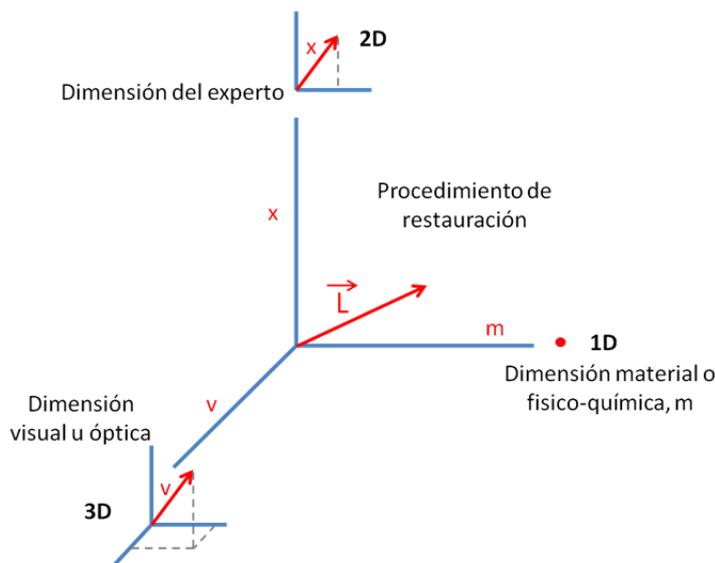


Figura 208.- El meta-espacio de la limpieza (o de cualquier otro procedimiento de restauración)

Es decir, cada eje del espacio vectorial se cuantificaría como el módulo de un vector perteneciente a ese subespacio. Por ejemplo, el valor, x , del eje del experto sería el módulo del vector:

$$\vec{X} = (x_v, x_{uv})$$

donde:

x_v .- Juicio del experto usando luz visible

x_{uv} .- Juicio del experto usando luz ultravioleta

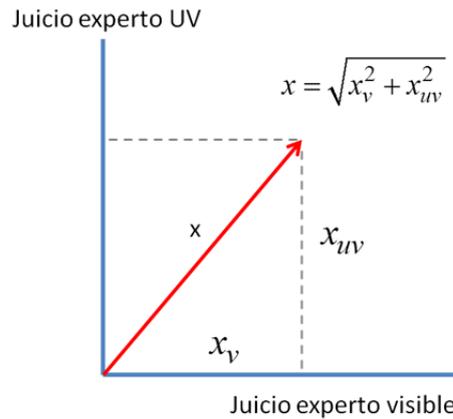


Figura 209.- Vector y módulo de un vector en la dimensión del experto

Supongamos que usando la misma escala de 0 a 10 utilizada en la tesis, un limpiador ha recibido 2 puntos en el juicio experto con luz visible ($x_v=2$) y 8 puntos con el juicio experto UV ($x_{uv} = 8$) Según lo que se propone, el valor en el eje del experto **no sería por ejemplo la media aritmética** entre 2 y 8 que es 5, **sino el módulo del vector** (2,8), es decir:

$$x = \sqrt{2^2 + 8^2} = 8,1$$

Análogamente, para el valor en el eje visual se tomaría el módulo del vector de coordenadas (color, luminosidad, brillo)

4.4.2 Justificación empírica de las dimensiones del espacio de la limpieza 3D

Esta propuesta de considerar la limpieza, o cualquier otra actividad en restauración susceptible de ser cuantificada con varias perspectivas, como un espacio 3D sería aceptable si hubiera justificaciones empíricas que así lo apoyen. A continuación se aportan hechos que lo apoyarían.

4.4.2.1 *Categorizando las respuestas como dimensiones 3D mediante el índice de Mondrian*

En el campo científico de la Ecología y la Botánica para medir la *disimilitud* entre la vegetación de un territorio antes y después de pasar un tiempo determinado se utiliza el llamado índice de Mondrian. Para ello el territorio se divide en pequeñas parcelas o "píxeles" y se determina la cantidad de vegetación, o su verdor, o cualquier otra magnitud de interés que hay en cada píxel antes y después, y se comparan. Se define entonces el índice de Mondrian como la suma normalizada de los valores absolutos de las diferencias encontradas en los píxeles antes y después. Para normalizar la suma total de las diferencias se divide ésta entre la suma de todos los valores de los píxeles también antes y después.

$$IMo = \frac{\sum_{i=1}^N |x_i - y_i|}{\sum_{i=1}^N (x_i + y_i)}$$

donde:

IMo.- Índice de Mondrian

N.- Número total de píxeles en cada territorio

x_i .- Valor del pixel i antes

y_i .- Valor del pixel i después

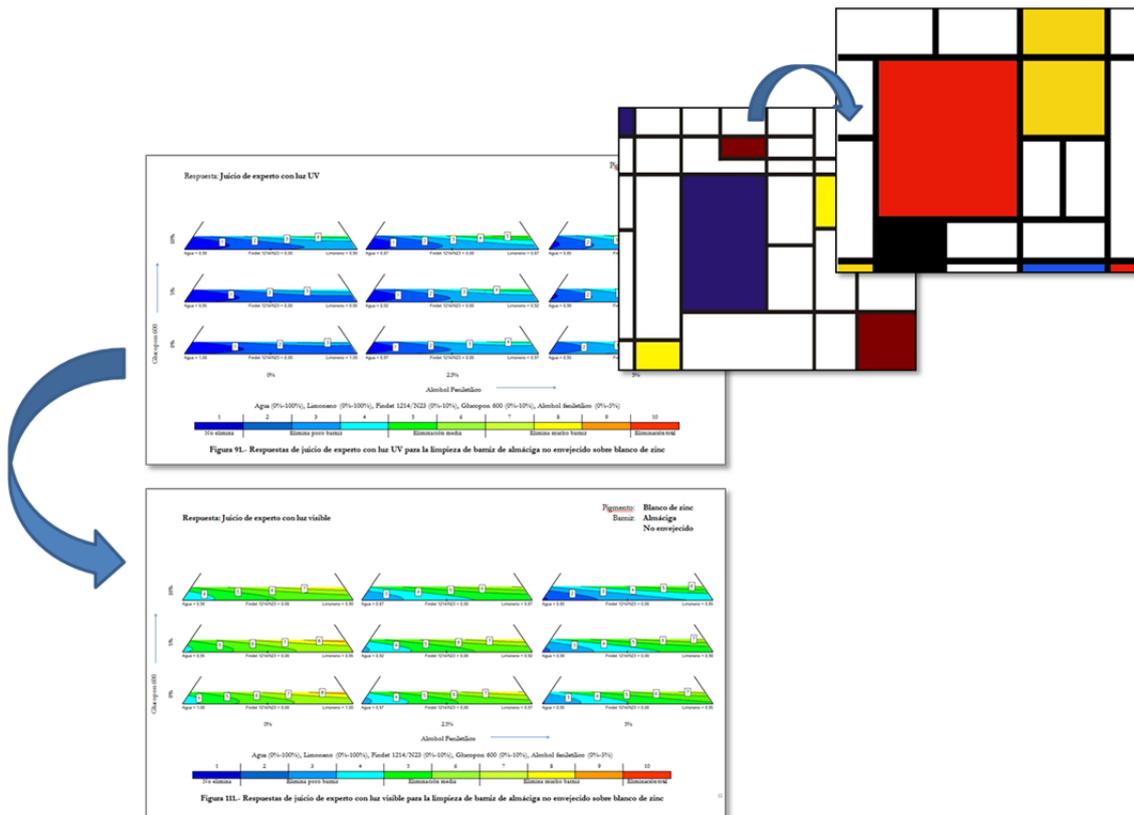


Figura 210.- El índice de Mondrian como medio de comparación de superficies pixel a pixel

El nombre de Mondrian hace alusión a la imagen pixelada con vegetales de distinta coloración que cambian con el tiempo. El índice de Mondrian vale 0 cuando no hay diferencias alguna y las superficies se pueden superponer pixel a pixel y 1 cuando las superficies no se parecen absolutamente en nada y no hay coincidencia alguna entre los píxeles.

Esta misma imagen de cambio se puede adaptar a cómo cambia la perspectiva de la limpieza cuando se evalúa con una respuesta u otra, simplemente comparando los píxeles de las superficies que cada respuesta genera para los mismos escenarios (Figura 210)

Tabla 55.- Índices de Mondrian, IMo, entre todas las respuestas para todos los escenarios de pigmentos, barnices y envejecimiento

	Juicio UV	Juicio Visible	Limpieza O/V	Color, dELab	Luminosidad, ΔL	Brillo, ΔG
Juicio UV	0,000	0,135	0,199	0,264	0,261	0,573
Juicio Visible	0,135	0,000	0,244	0,191	0,183	0,574
Limpieza O/V	0,199	0,244	0,000	0,233	0,352	0,403
Color, dELab	0,264	0,191	0,233	0,000	0,174	0,560
Luminosidad, ΔL	0,261	0,183	0,352	0,174	0,000	0,608
Brillo, ΔG	0,573	0,574	0,403	0,560	0,608	0,000

Para cada respuesta y barriendo todas las combinaciones de pigmentos, envejecimiento y barnices, se han realizado 4500 simulaciones "in silico" homogéneamente distribuidas. Cada simulación representa un píxel. Se han comparado respuesta a respuesta los píxeles y se ha determinado el índice de Mondrian para cada combinación de respuestas (Tabla 55)

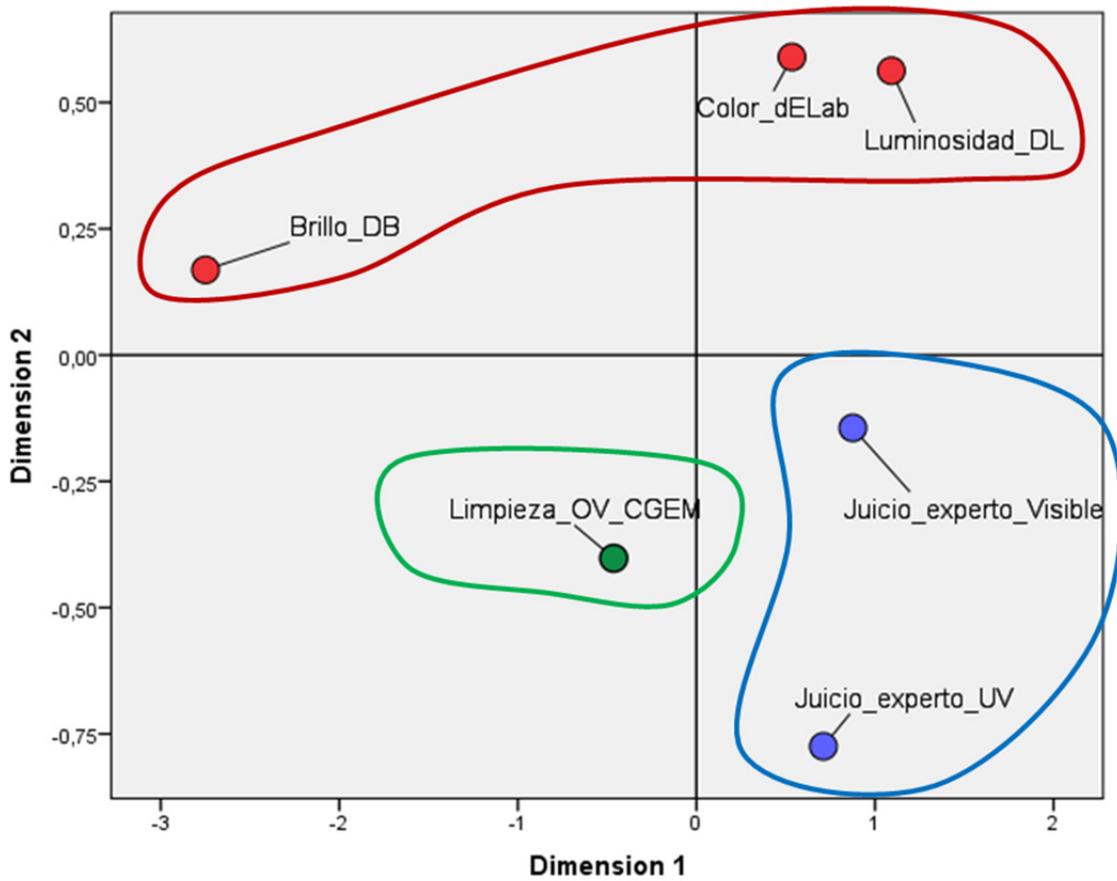


Figura 211.- Mapa MDS de las respuestas del modelo a partir del índice de Mondrian

Tal como se observa en la tabla, la diagonal principal vale siempre cero porque cualquier respuesta es siempre idéntica a sí misma. En cambio, y por ejemplo, las superficies de respuesta del juicio del experto usando luz ultravioleta y luz visible a nivel global se diferencian en un 13.5% (IMo = 0,135)

A partir de esta matriz de índices se ha realizado un análisis MDS usando el software SPSS para proyectar la imagen multidimensional en un plano (Figura 211). En la figura se observan cercanas las respuestas para juicio del experto con luz visible y con luz ultravioleta abajo a la derecha. Los dos cuadrantes superiores están ocupados por las respuestas relacionadas con métodos ópticos, aunque el brillo se diferencia de color y luminosidad, pero mantienen una misma área. La limpieza O/V se sitúa en el cuadrante inferior izquierdo.

El que las respuestas relacionadas con el experto se encuentren en una misma área y no entremezcladas con las otras significa que pueden responder a una misma dimensión y que se puede nombrar como se ha planteado en la hipótesis como **dimensión del experto**. Igualmente se puede decir de las respuestas relacionadas con los métodos ópticos, que tampoco se entremezclan con el resto, e incluso a pesar de la mayor distancia del brillo respecto del color y la luminosidad: responden a una misma dimensión que podría nombrarse como **dimensión visual u óptica**. La limpieza O/V basada en la cromatografía de gases y la espectrometría de masas es un solo punto, no muy alejada de la dimensión del experto pero claramente diferente, ya que tampoco se entremezcla con el resto de respuestas, y es factible considerarla como parte de la **dimensión material o fisico-química**.

4.4.2.2 Ajuste del modelo 3D a los valores experimentales

Otra forma de confirmar que un modelo 3D podría ser válido para representar la limpieza de las obras de arte bajo las dimensiones material o fisicoquímica, visual u óptica y del experto que se han establecido como hipótesis de trabajo es, a partir de los datos experimentales, confirmar que conduce a un modelo de superficies de respuesta con buenos coeficientes de correlación.

En un primer paso todas las respuestas se han normalizado dividiéndolas entre su respectivo recorrido. La dimensión material ha sido la limpieza O/V normalizada directamente, la dimensión del experto es el módulo del vector resultante del plano del juicio del experto con luz visible (previamente normalizado) y el juicio del experto con luz UV (también previamente normalizado). De forma análoga se ha determinado la dimensión visual usando los valores normalizados de color, luminosidad y brillo. En la Tabla 56 se muestran los valores observados de las dimensiones del nuevo modelo 3D y sus valores calculados mediante su ajuste. Los valores de R^2 para la dimensión material, del experto y visual han sido respectivamente 0.977, 0.916 y 0.908 que se pueden considerar excelentes. En la Figura 212, la Figura 213 y la Figura 214 se muestran representaciones de los valores calculados frente a los observados y se comprueba una muy buena linealidad.

Se han correlacionado también entre sí las dimensiones del modelo 3D y los valores del coeficiente de correlación lineal, r , son los que se muestran en la Tabla 57. Todos los coeficientes de correlación son muy bajos lo que significa que hay una fuerte independencia entre las tres dimensiones, es decir, cada una aporta una información específica y que no depende de las otras dimensiones. En un espacio vectorial, es muy importante que las dimensiones sean independientes entre ellas y aquí así ocurre.

Tabla 56.- Valores observados y calculados en un modelo 3D normalizado para la limpieza

Número del ensayo	Dimensión material observada	Dimensión experto observada	Dimensión visual observada	Dimensión material predicha	Dimensión experto predicha	Dimensión visual predicha
1	0,21	0,61	0,17	0,17	0,66	0,20
2	0,20	0,85	0,58	0,16	0,78	0,56
3	0,03	0,81	0,46	-0,01	0,88	0,44
4	0,74	0,99	0,49	0,76	0,85	0,49
5	0,54	1,20	0,46	0,49	1,01	0,51
6	0,85	0,10	0,47	0,87	0,08	0,48
7	0,09	0,78	0,32	0,05	0,58	0,23
8	0,08	0,22	0,24	0,09	0,26	0,36
9	0,25	0,64	0,30	0,24	0,62	0,50
10	0,37	0,36	0,30	0,37	0,58	0,32
11	0,40	0,32	0,28	0,40	0,46	0,33
12	0,36	0,54	0,27	0,37	0,55	0,33
13	0,34	0,72	0,30	0,33	0,62	0,22
14	0,26	0,67	0,32	0,23	0,55	0,35
15	0,08	0,00	0,31	0,12	-0,05	0,28
16	0,15	0,36	0,36	0,13	0,58	0,27
17	0,46	1,41	0,43	0,47	1,36	0,44
18	0,48	1,06	0,23	0,50	1,08	0,25
19	-0,11	0,20	0,26	-0,10	0,15	0,32
20	0,10	0,72	0,24	0,18	0,70	0,32
21	0,41	1,27	0,23	0,39	1,25	0,30
22	0,16	0,82	0,28	0,17	0,67	0,44
23	0,29	0,28	0,27	0,29	0,14	0,27
24	0,07	0,22	0,26	0,11	0,27	0,28
25	0,09	0,10	1,03	0,11	0,03	0,95
26	0,02	0,20	0,85	-0,01	0,31	0,83
27	0,15	0,42	1,21	0,23	0,34	1,24
28	0,20	0,64	1,09	0,26	0,83	0,98
29	0,34	0,41	1,07	0,35	0,43	1,02
30	0,08	1,03	0,87	0,11	0,83	0,81
31	0,39	1,35	0,20	0,35	1,47	0,14
32	0,13	0,92	0,36	0,14	1,03	0,20
33	0,17	1,27	0,25	0,21	1,31	0,19
34	0,60	0,42	0,38	0,57	0,46	0,43
35	0,22	0,28	0,56	0,24	0,17	0,56
36	0,18	0,00	0,82	0,23	0,03	0,88
37	0,11	0,20	0,60	0,15	0,39	0,68
38	0,51	1,28	0,33	0,54	1,11	0,38
39	0,26	1,20	0,60	0,32	1,08	0,58
40	0,11	0,00	0,62	0,05	0,06	0,48
41	0,16	0,22	0,62	0,12	0,10	0,67
42	0,10	0,71	0,66	0,07	0,67	0,61

Número del ensayo	Dimensión material observada	Dimensión experto observada	Dimensión visual observada	Dimensión material predicha	Dimensión experto predicha	Dimensión visual predicha
43	0,04	0,63	0,68	0,07	0,61	0,66
44	0,24	0,85	0,66	0,31	0,79	0,65
45	0,64	0,50	0,56	0,61	0,42	0,63
46	0,67	1,27	0,42	0,70	1,23	0,45
47	0,46	1,13	0,45	0,47	1,12	0,45
48	0,50	1,28	0,46	0,50	1,33	0,43
49	0,14	0,58	0,73	0,10	0,61	0,78
50	0,12	0,00	0,43	0,12	-0,04	0,40
51	0,47	1,27	0,76	0,52	1,42	0,70
52	0,24	0,67	0,73	0,24	0,67	0,73
53	0,12	0,28	0,63	0,10	0,44	0,66
54	0,13	0,51	0,68	0,13	0,58	0,80
55	0,62	0,10	0,95	0,55	0,00	1,04
56	0,74	0,22	0,54	0,76	0,50	0,47
57	0,70	0,14	0,82	0,68	0,29	0,76
58	0,79	0,28	0,91	0,76	0,34	0,83
59	0,81	1,20	0,68	0,78	0,90	0,85
60	0,89	1,35	1,31	0,84	1,44	1,29
61	0,24	0,50	1,26	0,25	0,47	1,22
62	0,49	0,57	1,26	0,44	0,78	1,06
63	0,56	1,13	0,59	0,52	1,08	0,39
64	0,71	1,14	0,57	0,69	1,14	0,49
65	0,33	0,10	0,69	0,30	0,24	0,51
66	0,18	1,27	0,47	0,16	1,48	0,50
67	0,65	0,94	0,45	0,74	0,83	0,55
68	0,08	1,13	0,54	0,06	0,82	0,63
69	0,36	1,27	0,52	0,34	1,09	0,48
70	0,24	1,35	0,48	0,22	1,19	0,68
71	0,18	0,00	0,54	0,18	0,20	0,46
72	0,49	1,13	0,49	0,50	1,31	0,55

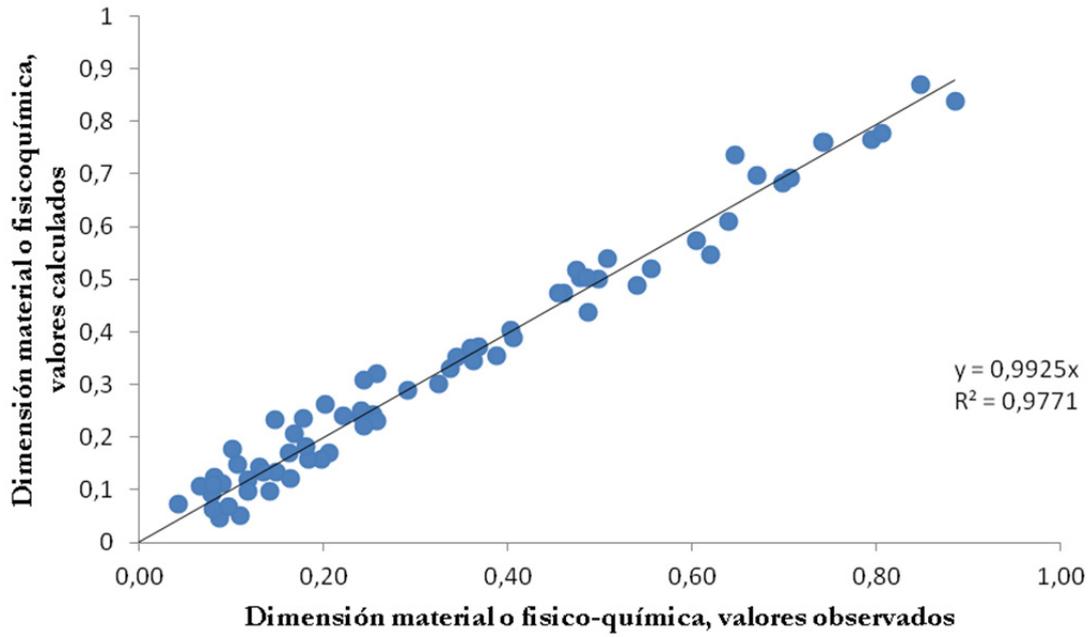


Figura 212.- Valores calculados de la dimensión material o fisico-química frente a los observados

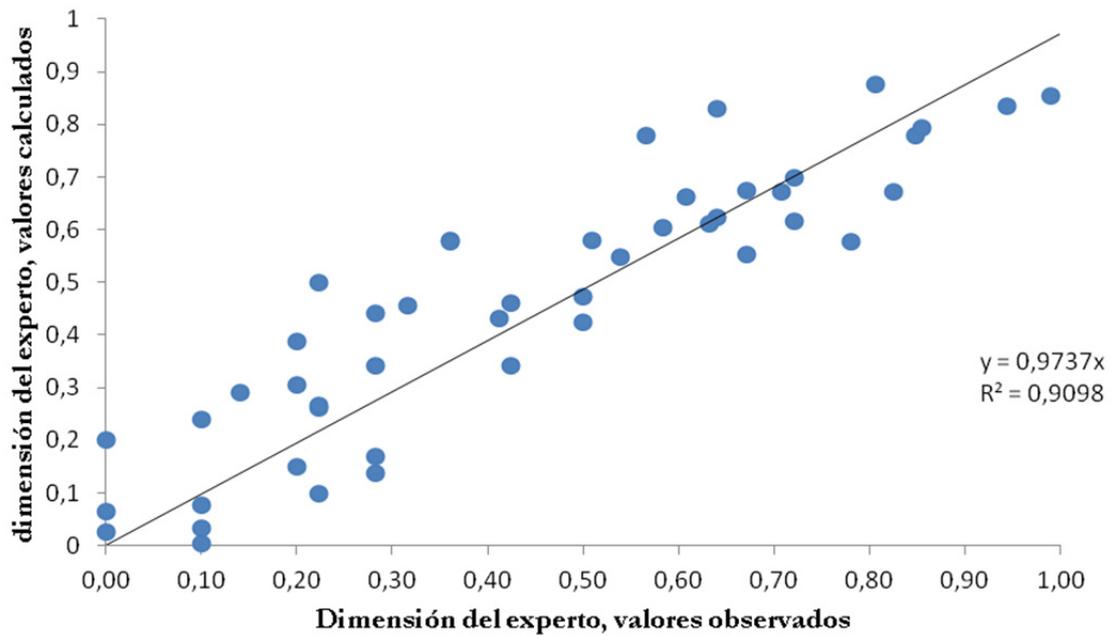


Figura 213.- Valores calculados de la dimensión del experto frente a los observados

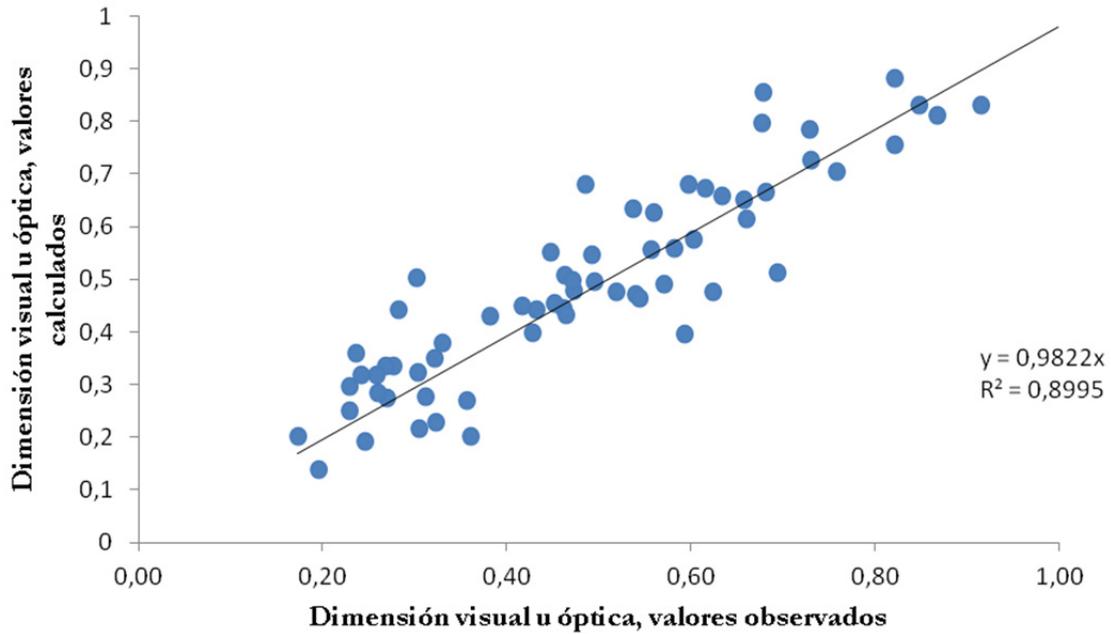


Figura 214.- Valores calculados de la dimensión visual u óptica frente a los observados

Tabla 57.- Coeficientes de correlación lineal, r, entre las dimensiones

	Dimensión material	Dimensión experto	Dimensión visual
Dimensión material	1,000	0,285	0,128
Dimensión experto		1,000	-0,154
Dimensión visual			1,000

4.4.3 La propuesta para futuras investigaciones

Vistas las comprobaciones empíricas anteriores se sostiene la hipótesis de que es factible plantear modelos basados en espacios vectoriales para la limpieza de obras de arte, y por extensión para otras actividades en la restauración. Las dimensiones material o físico-química, la del experto y la visual u óptica son dimensiones que podrían ser las adecuadas para este tipo de modelos vectoriales.

Se propone por tanto para futuras investigaciones el empleo de espacios vectoriales 3D como el que se ha descrito someramente aquí.

5 Conclusiones

5 Conclusiones

Tras los resultados obtenidos y el análisis que de ellos se ha realizado se han alcanzado las siguientes conclusiones:

- 1) Se han modelado los procesos de limpieza de pintura al óleo mediante un modelo de superficies de respuesta.
- 2) Gracias al modelo se ha podido simular *in silico* multitud de escenarios de limpieza y determinar cuáles son los principales factores que influyen en la limpieza evaluada a través de las respuestas: limpieza O/V, juicio del experto usando luz visible, juicio del experto usando luz ultravioleta, afectación del color, dELab, afectación porcentual de la luminosidad, ΔL , y afectación porcentual del brillo, ΔG .
- 3) Los principales factores en la limpieza han sido las concentraciones de agua y limoneno, como disolventes principales y que regulan el grado de hidrofilia y de lipofilia de los limpiadores, seguidos del tipo de barniz, el envejecimiento y los tipos de pigmentos. El resto de los componentes de los limpiadores son menos relevantes y en orden decreciente de relevancia son Findet® 1214/N23, alcohol feniletílico y Glucopon® 600
- 4) Se han revelado como muy importantes en la limpieza los efectos cruzados sinérgicos y antagónicos entre los componentes de los limpiadores, los pigmentos, el barniz y el grado de envejecimiento.
- 5) Es posible mediante simulación *in silico* formular composiciones específicas para distintos escenarios y aplicaciones de limpieza. Se ha desarrollado incluso un catálogo de 12 limpiadores óptimos, caracterizados por su baja toxicidad, para aplicaciones específicas.
- 6) Se propone para futuras investigaciones desarrollar modelos vectoriales en 3 dimensiones que recojan por un lado los aspectos materiales y fisicoquímicos de la limpieza, por otro lado lo relacionado con el experto restaurador, y finalmente la dimensión visual evaluable con metodologías ópticas.

Granada, junio de 2017

6 Referencias bibliográficas

6 Referencias bibliográficas

1. Copper-8-quinolinolate chemistry for specialty wood preservative uses. 2002 *Paint And Coatings Industry* 18, no. 7: 72-74.
2. International exhibitions in the Eksposentr (Moscow). 'Mosbild/Batimat-2003'. 2003 *Steklo I Keramika*, no. 12: 33-36.
3. CDR Pigments and Dispersions. 2004. *Ink World* 10, no. Suppl.: 10.
4. Imprimerie Deschamps installs new machine. 2004 *Revue Du Papier Carton*, n°. 70: 8.
5. Product news: Cleanest fluid ever? 2004 *Lubes-N-Greases* 10, no. 9: 34.
6. Salaries under the magnifying glass: Initial results of the income survey of FARBE&LACK and Verband der Ingenieure des Lack und Farbenfaches (VILF) Association of Engineers of the Varnish and Paint Profession. 2004 *Farbe Und Lack* 110, no. 1: 67-68.
7. CDR Pigments & Dispersions. 2005 *Ink World* 11, no. 7 II: 8.
8. Varnish stripping by spraying made to measure for aircraft components. 2005 *Metalloberfläche Beschichten Von Metall Und Kunststoff* 59, no. 10: 20-22.
9. Paint - Finishing and Facade: Still more colorful and versatile. The right fair concept at the right time. 2007 *B T H Heimtex*, no. 3: 98-102.
10. Chain reaction DNA materials are becoming a trusted, common solution for brand owners. Brand investigates. 2009 *Brand* 3, no. 3: 12-16.
11. Proceedings - International Conference on Management and Service Science, MASS 2009. 2009.
12. Alameda, E. J., V. Bravo Rodríguez, Rafael Bailón-Moreno, J. Nuñez Olea, and D. Altmajer Vaz. 2003. Bath-substrate-flow method for evaluating the deterative and dispersant performance of hard-surface detergents: Industrial and Engineering Chemistry Research. 42, no. 19: 4303-10.
13. Alba Carcelen, L. y González Mozo A. Uso de la luz ultravioleta para el estudio del estado de conservaciyn de la pintura de caballete. *Investigaciyn en Conservaciyn y Restauraciyn*, Actas del II Congreso del GEIIC Barcelona (España): Universidad de Barcelona.
14. Anon. 1979. Annual Book Of Astm Standards, 1979 - Part 27. Paint - Tests For Formulated Products And Applied Coatings. *Astm Book Astm Stand Annu*, no. pt 27.
15. Anton, I. G. 2002. Four unpublished oils by Antonio Buero Vallejo. *Goya*, no. 288: 181-85+130.

16. Arcos Von Haartman, E., and J. y Sánchez Navas A. Rodríguez Gordillo. 1992. Estudio composicional y estructural de las estratigrafías pictóricas. Metodología y Técnicas en la Restauración de Obras Pictóricas del Siglo de oro Español de la Catedral de Almería. 79-82. Granada: Servicio de Publicaciones de la Universidad.
17. Assimopoulou, A. N., and V. P. Papageorgiou. 2005a. GC-MS analysis of penta- and tetra-cyclic triterpenes from resins of Pistacia species. Part II. Pistacia terebinthus var. Chia. *Biomedical Chromatography* 19, no. 8: 586-605.
18. ———. 2005b. GC-MS analysis of penta- and tetra-cyclic triterpenes from resins of Pistacia species. Part I. Pistacia lentiscus var. Chia. *Biomedical Chromatography* 19, no.4: 285-311.
19. Azad, M. A. K., N. Xie, and S. Ahmad. 2014. Bangladeshi style: A way of facial artistic stylization in visual effects. 131-35.
20. Bacci, M., M. Picollo, G. Trumpy, M. Tsukada, and D. Kunzelman. 2007. Non-invasive identification of white pigments on 20th-century oil paintings by using fiber optic reflectance spectroscopy. *Journal Of The American Institute For Conservation* 46, no. 1: 27-37.
21. Baied, C. A., and C. Somonte. 2013. Mid-Holocene geochronology, palaeoenvironments, and occupational dynamics at Quebrada de Amaicha, Tucuman, Argentina. *Quaternary International* 299: 80-89.
22. Bailey, H. D., C. Metayer, E. Milne, E. T. Petridou, C. Infante-Rivard, L. G. Spector, J. Clavel, J. D. Dockerty, L. Zhang, B. K. Armstrong, J. Rudant, L. Fritschi, A. Amigou, E. Hatzipantelis, A. Y. Kang, E. Stiakaki, and J. Schuz. 2015. Home paint exposures and risk of childhood acute lymphoblastic leukemia: findings from the Childhood Leukemia International Consortium.
23. Bailón-Moreno, Rafael. 2003. *Ingeniería del Conocimiento y Vigilancia Tecnológica aplicada a la investigación en el campo de los tensioactivos. Desarrollo de un modelo científimétrico unificado*. Granada: Universidad de Granada.
24. Bailón-Moreno, Rafael, E. Jurado-Alameda, and R. Ruiz-Baños. 2006. The scientific network of surfactants: Structural analysis: Journal of the American Society for Information Science and Technology. 57, no. 7: 949-60.
25. Bailón-Moreno, Rafael, E. Jurado-Alameda, R. Ruiz-Baños, and J. P. Courtial. 2005a. Analysis of the field of physical chemistry of surfactants with the Unified Scientometric Model. Fit of relational and activity indicators: *Scientometrics*. 63, no. 2: 259-76.
26. ———. 2005b. The Unified Scientometric Model. Fractality and transfractality: *Scientometrics*. 63, no. 2: 231-57.
27. Bailón-Moreno, Rafael, E. Jurado-Alameda, R. Ruiz-Baños, J. P. Courtial, and E. Jimenez-Contreras. 2007. The pulsing structure of science: Ortega y Gasset, Saint Matthew, fractality and transfractality: *Scientometrics*. 71, no. 1: 3-24.
28. Barros García, J. M. 1998. Un examen critico de las técnicas de Richard Wolbers. *Congreso de Conservación-Restauración de Bienes Culturales*, 561Alicante.
29. ———. 2000. El proceso de limpieza de obras pictóricas: un planteamiento estructuralista. *Congreso de Conservación-Restauración de Bienes Culturales*, 395 LLeida.

30. Basu, G., B. P. Sarkar, and M. Datta. 2003. Introduction to flax/linseed fibre and its double purpose variety. *Textile Trends* 45, no. 10: 29-38.
31. Bathelt, H. 2000. Persistent structures in a turbulent world: The division of labor in the German chemical industry. *Environment and Planning C: Government And Policy* 18, no. 2: 225-47.
32. Beck, L., L. De Viguerie, Ph. Walter, L. Pichon, P. C. Gutiérrez, J. Salomon, M. Menu, and S. Sorieul. 2010. New approaches for investigating paintings by ion beam techniques. *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research, Section B: Beam Interactions With Materials And Atoms* 268, no. 11-12: 2086-91.
33. Beckmann, G. 1976. New version of the regulation concerning dangerous materials and its application in the paints and varnishes industry (1). *Farbe Und Lack* 82, no. 9: 783-86.
34. Beltran, V., N. Salvado, S. Buti, G. Cinque, K. Wehbe, and T. Pradell. 2015. Optimal Sample Preparation for the Analysis of Micrometric Heterogeneous Samples. *Analytical Chemistry* 87, no. 13: 6500-6504.
35. Berns, R. S. 2000. Billmeyer and Saltzman's. Principles of color technology. John Wiley & Sons.
36. Bial Martí, J. 1978. Higiene facial. *Cosmetología Teórico Práctica*. Madrid: Consejo general de Colegios Oficiales de Farmacéuticos.
37. Bickel, S. 2012. Oil plants in Europe: Rapeseed, sunflower & co. *Biologie In Unserer Zeit* 42, no. 4: 222-31.
38. Blandin, G., B. Fargetton, and F. Latil. 1987. The isocyanates: respiratory pathology. *Allergie Et Immunologie* 19, no.4: 143-48.
39. Blazdell, P. 2000. The mighty cashew. *Interdisciplinary Science Reviews* 25, no. 3: 220-226.
40. Bobev, G. and E. KOEN. 1976. Sanitary chemical evaluation and control of hazards in the varnishing ships of the furniture industry. *Problemi Na Khigienata* 2: 63-70.
41. Bonaduce, I., M. Odlyha, F. Di Girolamo, S. Lopez-Aparicio, T. Grontoft, and M. P. Colombini. 2013. The role of organic and inorganic indoor pollutants in museum environments in the degradation of dammar varnish. *Analyst* 138, no. 2: 487-500.
42. Bonagiunti, L. 2010. Coating control technology for electrical steel strip. *Mpt Metallurgical Plant and Technology International* 33, no. 1: 62-65.
43. Bonelli, N., D. Chelazzi, M. Baglioni, R. Giorgi, and P. Baglioni. 2016. Confined aqueous media for the cleaning of cultural heritage: Innovative gels and amphiphile-based nanofluids. *Nanoscience and Cultural Heritage*, 283-311.
44. Bracco, P., G. Lanterna, M. Matteini, K. Nakahara, O. Sartiani, A. De Cruz, M. L. Wolbarsht, E. Adamkiewicz, and M. P. Colombini. 2003. Er:Yag laser: An innovative tool for controlled cleaning of old paintings: Testing and evaluation. *Journal Of Cultural Heritage* 4, no. Suppl. 1: 202s-8s.
45. Bravo Rodríguez, V., E. Jurado Alameda, A. Reyes Requena, A. I. García López, Rafael Bailón-Moreno, and M. Cuevas Aranda. 2005. Determination of average molecular weight of commercial surfactants: Alkylpolyglucosides and fatty alcohol ethoxylates: *Journal of Surfactants and Detergents*. 8, no. 4: 341-46.

46. Brito, G., K. Novotna, E. M. Pea-Mendez, C. Diaz, and F. J. Garcia. 2004. Correlation of heavy metal concentrations with various factors in canned liver paste products using multivariate statistical strategies. *Journal Of Food Protection* 67, no. 9: 1927-32.
47. Bundschuh, M., and D. Quarcoo. 2015. Chromium Toxicity and Health Sequelae. *Zentralblatt Fur Arbeitsmedizin, Arbeitsschutz Und Ergonomie* 65, no. 3: 169-70.
48. Burnstock, A., and R. White. 1990. The Effects of Selected Solvents and Soaps on a Simulated Canvas Painting. *Preprints of the Contributions to the Brussels Congress. Cleaning, Retouching and Coatings*, 111-18IIC.
49. Callen, A. 1997. The body and difference: Anatomy training at the Ecole des Beaux-Arts in Paris in the later nineteenth century. *Art History* 20, n° 1: 23-60+181.
50. Calvo, A. 1997. *Materiales, tecnicas y procedimientos. De la A a la Z*. Barcelona: Serbal.
51. Carlson, J y Petersen C. 2004. Aging characteristics of surfactants. *Solvents gels for the cleaning of works of art. The residue question*. Valerie Dorge ed., 109. Los Angeles, California: Getty Publications.
52. Carretti, E., S. Grassi, M. Cossalter, I. Natali, G. Caminati, R. G. Weiss, P. Baglioni, and L. Dei. 2009. Poly (vinyl alcohol)-borate hydro/cosolvent gels: Viscoelastic properties, solubilizing power, and application to art conservation. *Langmuir* 25, no. 15: 8656-62.
53. Casoli, A., Z. Di Diego, and C. Isca. 2014. Cleaning painted surfaces: evaluation of leaching phenomenon induced by solvents applied for the removal of gel residues: *Environmental Science and Pollution Research*. 21, no. 23: 13252-63.
54. Castro Concha, A. 2004. Solventes y diluyentes para la remocion de barnices:revision de la teoria basica para la conceptualizacion del trabajo practico. *Co n s e r v a*. 144.
55. Challener, C. 2005. Wood coatings: New technology restores life to waterborne alkyds for architectural applications. *JCT Coatingstech* 2, no. 3: 48-52.
56. Chapman, M., N. Frost, and R. Bruetsch. 2008. Insulation systems for rotating low-voltage machines. 257-60.
57. Chen, C., G. X. Chen, Z. H. Yu, and Z. H. Wang. 2014. A new method for reproducing oil paintings based on 3D printing. 644-650 ed., 2386-89.
58. Chiadmi Garcia, Laila, and Rafael Bailon-Moreno. 2007. *Irritación cutanea de los tenioactivos. Mejoras en el metodo in vitro de la xèina y su correlacion con la perdida de agua transepidermica (TEWL)*. Granada: Universidad de Granada.
59. Chiang, Wen-Yen, and Wen-Chang Chiang. 1988. Condensation polymerization of multifunctional monomers and properties of related polyester resins. I. Polyester Varnishes. *Journal Of Applied Polymer Science* 35, no. 6: 1421-32.
60. CIE. 2004. " Technical Report : Colorimetry." *International Comission on Illumination*. , Vienna, Austria.
61. Cleland, C. E. 2007. Epistemological issues in the study of microbial life: alternative terran biospheres. *Studies in history and philosophy of science part c: studies in history and philosophy of biological and biomedical sciences* 38, no. 4: 847-61.

62. Colt, J. S., P. Hartge, S. Davis, J. R. Cerhan, W. Cozen, and R. K. Severson. 2007. Hobbies with solvent exposure and risk of non-Hodgkin lymphoma. *Cancer Causes And Control* 18, no. 4: 385-90.
63. Contreras Quero, R. M. 2001. Técnicas pictóricas experimentales (Proyecto Fin de Carrera).
64. Costa Ribeiro, P., A. C. Bruno, H. R. Carvalho, S. M. Kafensztok, P. O. Almeida, C. S. Wolff, H. Lins De Barros, D. Acosta-Avalos, And O. G. Symko. 2007. Magnetic memory of oil paintings. *Journal Of Applied Physics* 102, no. 7.
65. Courtial, J.-P., and Rafael Bailon-Moreno. 2006. The structure of scientific knowledge and a fractal model of thought: *Journal of Mind and Behavior*. 27, no. 2: 149-65.
66. Courtial, J.-P., C. Dumont, and Rafael Bailon-Moreno. 2007. A model for a consciousness suggested by the psychosociology of discovery: *Annales Medico-Psychologiques*. 165, no. 7: 517-22.
67. Cox, G., and C. J. R. Sheppard. 2001. Measurement of thin coatings in the confocal microscope. *Micron* 32, no. 7: 701-5.
68. Cremonesi, P. 1997. *Materiali e Metodi per la Pulitura di Opere Policrome*. Firenze: Phase.
69. ———. 1998. Aggiornamento. Phase.
70. Cremonesi, P., and R. Bellucci. 1995. L uso dei tensioattivi nella conservazione en el restauro dei dipinti. 24: 55-74.
71. Crowley, J. D., eage G. S., and J. W. Lowe. 1967. A three-dimensional approach to solubility II. *Journal of Paint Technology* 39: 19-27.
72. Crowley, J. D., Teage G. S., and J. W. Lowe. 1966. A three-dimensional approach to solubility I. *Journal of Paint Technology* 38: 269-80.
73. Daher, C., V. Pimenta, and L. Bellot-Gurlet. 2014. Towards a non-invasive quantitative analysis of the organic components in museum objects varnishes by vibrational spectroscopies: Methodological approach. *Talanta* 129: 336-45.
74. Daher, N., A. Ruprecht, G. Invernizzi, C. De Marco, J. Miller-Schulze, J. B. Heo, M. M. Shafer, J. J. Schauer, and C. Sioutas. 2011. Chemical characterization and source apportionment of fine and coarse particulate matter inside the refectory of santa maria delle grazie church, home of Leonardo da Vincis "last supper": *Environmental Science and Technology*. 45, no. 24: 10344-53.
75. David M. Vigushin, Grace K. Poon, Alan Boddy, Jacqueline English, Gavin W. Halbert, Christos Pagonis, Michael Jarman, and R. Charles Coomb. 1998. D-Limonene: Safety and Clinical Applications. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology* 42, no. 2: 111-17.
76. Dawes, D. 2004. Lasers and the fine art of art conservation. *Optics And Photonics News* 15, no. 9: 16-19.
77. Day, L. 2008. Solving varnish problems in gas turbine lubricants. *Tribology And Lubrication Technology* 64, no. 1: 32-38.
78. De Krom, A., H. Mulder, and D. Mestach. 2001. Self-crosslinking acrylic dispersions

- outperform conventional solventborne liquid inks. *American Ink Maker* 79, no. 1: 30-36.
79. De la Rie ER. 1988. Photochemical and thermal degradation of films of dammar resin. *Studies in Conservation* 33: 53-70.
 80. De Souza, A., and C. C. Gaylarde. 2002. Biodeterioration of varnished wood with and without biocide: Implications for standard test methods. *International Biodeterioration And Biodegradation* 49, no. 1: 21-25.
 81. De Viguerie, L., G. Ducouret, F. Lequeux, T. Moutard-Martin, and P. Walter. 2009. Historical evolution of oil painting media: A rheological study. *Comptes Rendus Physique* 10, no. 7: 612-21.
 82. de Viguerie, L., M. Jaber, H. Pasco, J. Lalev+e, F. Morlet-Savary, G. Ducouret, B. Rigaud, T. Pouget, C. Sanchez, and P. Walter. 2017. A 19th Century Oil Paint Medium: A Complex Hybrid Organic-Inorganic Gel: *Angewandte Chemie - International Edition*. 56, no. 6: 1619-23.
 83. De Zotti, R., A. Muran, And F. Zambon. 2000. Two cases of paraoccupational asthma due to toluene diisocyanate (TDI). *Occupational and Environmental Medicine* 57, no. 12: 837-39.
 84. Destais-Orvoen, N. 2003. Synthesis and formulation of a bactericide polyurethane varnish. *Actualite Chimique*, no. 6: 24-29.
 85. Dietrich, R. 1999. Measurement and testing technology ... craters in varnish: Analyzing varnish defects. *Mo Metalloberflache Beschichten Von Metall Und Kunststoff* 53, no. 11: 35-39.
 86. Dietzel, M., H. Kolmer, P. Polt, and S. Simic. 2008. Desert varnish and petroglyphs on sandstone - Geochemical composition and climate changes from Pleistocene to Holocene (Libya). *Chemie Der Erde - Geochemistry* 68, no. 1: 31-43.
 87. Dobrotin, S. A., O. P. Sizov, and A. K. Chernyatin. 1996. Possibility of using gas-analytic photoionization method for hermetical properties inspection. *Defektoskopiya*, no. 8: 85-89.
 88. Doerner, M. 1998. Los materiales de pintura y su empleo en el arte. Reverte ed. Barcelona.
 89. Doi, A. M., J. C. Peckham, B. J. Chou, J. A. Dill, R. A. Renne, S. L. Grumbein, and R. S. Chhabra. 2004. Development of 2u-Globulin Nephropathy and Adrenal Medullary Pheochromocytomas in Male Rats Following Exposure to Stoddard Solvent IIC. *Inhalation Toxicology* 16, no. 5: 247-57.
 90. Doménech-Carbó, M. T., G. Bitossi, L. Osete-Cortina, and D. J. Yusa-Marco. 2009a. Study of ageing of ketone resins used as picture varnishes by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis* 85, no. 1-2: 470-479.
 91. Doménech-Carbó, M. T., J. De La Cruz-Cañizares, L. Osete-Cortina, A. Domenech-Carbo, and H. David. 2009b. Ageing behaviour and analytical characterization of the Jatoba resin collected from *Hymenaea stigonocarpa* Mart. *International Journal Of Mass Spectrometry* 284, no. 1-3: 81-92.
 92. Domingues, J. A. L., N. Bonelli, R. Giorgi, E. Fratini, F. Gorel, and P. Baglioni. 2013.

Innovative hydrogels based on semi-interpenetrating P(Hema)/PVP networks for the cleaning of water-sensitive cultural heritage artifacts. *Langmuir* 29, no. 8: 2746-55.

93. Duan, N., Y. W. Gao, T. Zhang, K. M. Wu, and Y. F. Zhang. 2013. Study on Water-based paint stripper for tinfoil. 690-693 ed., 2071-75.
94. Dutta, K. K. 2001. Trichloroethylene induced testicular toxicity in rats exposed by inhalation. *Human And Experimental Toxicology* 20, no. 11: 585-89.
95. El-Feky, O. M., E. A. Hassan, S. M. Fadel, and M. L. Hassan. 2014. Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack, and UV aging. *Journal Of Cultural Heritage* 15, no. 2: 165-72.
96. Elkhuizen, W. S., B. A. J. Lenseigne, T. Baar, W. Verhofstad, E. Tempelman, J. M. P. Geraedts, and J. Dik. 2015. Reproducing oil paint gloss in print for the purpose of creating reproductions of old masters.
97. Erhardt, D., C. S. Tumosa, and M. F. Mecklenburg. 2005. Long-Term Chemical and Physical Processes in Oil Paint Films. *Studies in Conservation* 50, n° 2: 1-12, 143-50.
98. Erramouspe, J., R. Galvez, and D. R. Fischel. 1996. Newborn renal tubular acidosis associated with prenatal maternal toluene sniffing. *Journal Of Psychoactive Drugs* 28, no. 2: 201-4.
99. Etiemble, J. 2003. Glycol ethers: A variable toxicity depending of their compounds. *Actualite Chimique*, no. 11-12: 145-49.
100. Fardi, T., E. Stefanis, C. Panayiotou, S. Abbott, and S. Van Loon. 2014. Artwork conservation materials and Hansen solubility parameters: A novel methodology towards critical solvent selection. *Journal Of Cultural Heritage* 15, n° 6: 583-94.
101. Favaro, M., P. A. Vigato, A. Andreotti, And M. P. Colombini. 2005. La Medusa by Caravaggio: Characterisation of the painting technique and evaluation of the state of conservation. *Journal Of Cultural Heritage* 6, no. 4: 295-305.
102. Fehrs, Jeffrey E. 1996. Characterization of construction and demolition wood waste. 21-23.
103. Feller R.L. 1976. *The relative solvent power needed to remove various aged solvent-type coating*. N.Brommelle and P. Smith ed. London: Butterworths.
104. Feller, R. L., and N. Stollow. 1981. *On picture varnishes and their solvents*. Washintong: National Gallery.
105. Figedyova, S., I. Urina, S. Katuak, and M. Vrka. 2005. Determination of the volatile organic compounds in paints and varnishes. *Chemické Listy* 99, no. 14: s136-s137.
106. Fischer, L., and D. Jank. 2009. Nanoparticles for Coatings with Novel Dispersion Technology. *Coating International* 42, no. 4: 23-26.
107. Fixler, D. E., and N. Threlkeld. 1998. Prenatal exposures and congenital heart defects in Down syndrome infants. *Teratology* 58, no. 1: 6-12.
108. Fustinoni, S., P. Manini, L. Campo, G. De Palma, R. Andreoli, A. Mutti, P. A. Bertazzi, and S. M. Rappaport. 2010. Assessing variability and comparing short-term biomarkers of styrene exposure using a repeated measurements approach. *Toxicology Letters*

192, no. 1: 40-44.

109. Guszko, M. 2011. Anticorrosive paints in application for power lines towers. *Przegląd Elektrotechniczny* 87, n° 8: 273-79.
110. Gagro, D. 2012. Gaining market shares. *European Coatings Journal*, no. 1: 16-17.
111. Ganitis, V., E. Pavlidou, F. Zorba, K. M. Paraskevopoulos, and D. Bikiaris. 2004. A post-Byzantine icon of St Nicholas painted on a leather support. Microanalysis and characterisation of technique. *Journal Of Cultural Heritage* 5, no. 4: 349-60.
112. Gao, P. 2009. A translation of art. *Taiwan Review* 59, no. 2: 60-65.
113. García Rios, M. C., C. Moreno Lorenzo, R. Ruiz Baños, and Rafael Bailon-Moreno. 2010. Thematic analysis of the discipline of physiotherapy in the Web of Science: Fisioterapia. 32, no. 4: 159-64.
114. Goldschmidt, A. Streitberger H. J. 2013. Basf Handbook on Basics of Coating Technology. Vincentz Network.
115. Gómez, M. L. 1998a. La restauracion. Examen científico aplicado a la conservacion de obras de arte. Catedra ed. Cuadernos De Arte, ed. Instituto del Patrimonio Historico Espagnol. Madrid.
116. González-Gómez, J.-A. 2005. As a bonus, the paint, varnish or lacquer is ready to mix. *Farbe Und Lack* 111, no. 4: 158-63.
117. Griffin, William C. 1949. Clasification of Surface-Active Agents by 'HLB'. *Journal of the Society of Cosmetic Chemist* 1, no. 5: 311-26.
118. ———. 1954. Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 5, no. 4: 249-56.
119. Guizzo, S., C. Tortolini, F. Pepi, F. Leonelli, F. Mazzei, F. Di Turo, and G. Favero. 2016. Application of microemulsions for the removal of synthetic resins from paintings on canvas: Natural Product Research 1-11.
120. Hansem, C. M. 1967. The three-dimensional solubility parameter, key to paint component affinities. *Journal of Paint Technology* 39: 104-17.
121. Hansen, C. M. 1967a. The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient: The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient.
122. ———. 1967b. The three-dimensional solubility parameter - Key to paint component affinities: I: J. Paint Technol. 39, no. 505: 104-17.
123. ———. 1967c. The three-dimensional solubility parameter - Key to paints component affinities. I. Solvents, placticizers, polymers and resins: J. Paint Technol. 39, no. 511: 505-10.
124. ———. 1967d. The three-dimensional solubility parameter - Key to paints component affinities. I. Solvents, placticizers, polymers and resins: J. Paint Technol. 39, no. 511: 505-10.
125. ———. 1969. The universality of the solubility parameter: Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 8, no. 1: 2-11.

126. ———. 1997. Cohesion parameters for surfaces, pigments, and fillers: *Jocca - Surface Coatings International*. 80, no. 8: 386-91.
127. Hansen, C. M., and A. Beerbower. 1971. Solubility parameters: *Encyclopedia of Chemical Technology* no. Suppl.: 889-910.
128. Hansen, C. M., and A. Bjrkman. 2004. Insight into the Ultrastructure of Wood Based on Solubility Parameter Considerations.
129. Hansen, Charles M. 2007. *Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook*. Nueva York: CRC Press. Taylor & Francis Group.
130. Hansen, K., C. C. Jensen, G. Livingstone, and P. Duffy. 2003. Round Table: Removing Sludge, Carbon and Oxide Insolubles, and Varnish from Industrial Lubricants. *Practicing Oil Analysis*: 36-40.
131. Harrington, C. D., D. J. Krier, R. Raymond JR., and S. L. Reneau. 1991. Barium concentration in rock varnish: Implications for calibrated rock varnish dating curves. *Scanning Microscopy* 5, no. 1 : 55-62.
132. Hedley, G. 1980. Solubility parameters and varnish removal: a survey. *The Conservator*, 4: 12-18.
133. Hermans, J. J., K. Keune, A. Van Loon, and P. D. Iedema. 2015. An infrared spectroscopic study of the nature of zinc carboxylates in oil paintings. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry* 30, no. 7: 1600-1608.
134. Hildebrand, J. H., and R. L. Scott. 1950a. *The solubility of non electrolytes*. Reinold ed. New York.
135. Hildebrand, J. H., and R. L. Scott. 1950b. The Solubility of Nonelectrolytes.
136. ———. 1962. Regular Solutions.
137. Holland, C. 2004. Tough Time for Europe. *Ink Maker* 82, no. 1: 8-11.
138. Horie, C. V. 1987. *Solvents properties. Materials for conservation. Organic consolidats, adhesives and coatings*. London. Butterworths.
139. Hu, J., X. Li, J. Gao, and Q. Zhao. 2009. UV aging characterization of epoxy varnish coated steel upon exposure to artificial weathering environment. *Materials And Design* 30, no.. 5: 1542-47.
140. Idle, J. 2010. Mrs dance strikes the first cut: Visual storytelling and girlhood. *Journal Of Australian Studies* 34, n° 4: 527-41.
141. Ilinskas, P. J., T. Lozovski, nd J. JurkUs. 2010. Electrostatic properties and characterization of specific polymeric materials for building purposes. *Medžiagotyra* 16, no. 1: 57-62.
142. J. Corre, J.J. Lucchini, G.M. Mercier, and A. Cremieux. 1990. Antibacterial activity of phenethyl alcohol and resulting membrane alterations. *Research in Microbiology* 141, no. 4: 483-97.
143. Jiménez-Contreras, E., E. Delgado-López-Cózar, R. Ruiz-Perez, M. de la Moneda-Corrochano, R. Ruiz-Baños, and Rafael Bailon-Moreno. 2005. Co-network analysis: Proceedings of ISSI 2005: 10th International Conference of the International Society for Scientometrics and Informetrics. 417-25.

144. Jurado-Alameda, E., Rafael Bailon-Moreno, and R. Ruiz-Baños. 2002a. Evaluacion a traves del analisis de las palabras asociadas (y II): Ingenieria Quimica. 34, no. 389: 177.
145. ———. 2002b. Evaluacion a traves del analisis de las palabras asociadas (I): Ingenieria Quimica. 34, no. 388: 141.
146. Jurado Alameda, E., V. Bravo Rodriguez, Rafael Bailon-Moreno, J. Nuñez Olea, and D. A. Vaz. 2011. Fatty soils removal from hard surfaces in a clean-in-place system: Journal of Food Process Engineering. 34, no. 4: 1053-70.
147. Jurado-Alameda, E., V. Bravo Rodriguez, Rafael Bailon-Moreno, J. Nucez Olea, D. Altmajer Vaz, R. Garcha Romón, and A. Fernandez Arteaga. 2004. Application of the statistical design of experiments and the bath-substrate-flow method in formulating detergents for hard surfaces. *Surface and Colloid Science*. Springer Berlin Heidelberg ed., 270-272.
148. Jurado Alameda, Encarnación, Vicente Bravo-Rodriguez, Deisi Altmajer Vaz, Josefa Nunez-Olea, and Rafael Bailon-Moreno, inventors. 26 June 2007. "Detergente para superficies duras." Universidad de Granada, assignee. ES2316286.
149. Jurado Alameda, Encarnación, Vicente Bravo Rodriguez, Rafael Bailon-Moreno, and Laila Chiadmi Garcia, inventors. 8 November 2011. "Composiciones decapantes, composiciones precursoras de ls mismas, su procedimiento de preparación in situ, y su uso para decapar, de pinturas, barnices y lacas." S. A. Universidad de Granada/Tino Stone Group, assignee. España.
150. Jurado-Alameda, Encarnación, Vicente Bravo-Rodriguez, Rafael Bailon-Moreno, Josefa Nunez-Olea, and Deisi Altmajer-Vaz, inventors. 14 April 2006. "Metodo bsf (baño - sustrato - flujo) y dispositivo para la evaluacion de la eficacia deterderva y dispersante de tensioactivos, de coadyuvantes de la detergencia y de composiciones detergentes de superficies duras." Universidad de Granada, assignee. España Patente de invención, ES2251269.
151. Kaemling, C., A. Kaemling, S. Tummel, and W. Viol. 2005. Plasma treatment on finger nails prior to coating with a varnish. *Surface And Coatings Technology* 200, n° 1-4 SPEC. ISS.: 668-71.
152. Kanjian, H., D. Stulik, and D. Miller. 2004. Research into solvent residues. *Solvents gels for the cleaning of works of art. The residue question*. Valerie Dorge ed., 66-83. Los Angeles, California: Getty Publications.
153. Kee, J. 2013. Contemporary art in early colonial Korea: The self portraits of Ko Hui-dong. *Art History* 36, no. 2: 392-417.
154. Khalili, M. I., B. A. Dhaise, M. M. Abbossi, and R. H. Alwash. 1999. Contact dermatitis in auto repair workers. *Saudi Medical Journal* 20, no. 3: 236-40.
155. Khandekar, N. 2001. A survey of the conservation literature relating to the development of aqueous gel cleaning on painting and varnished surfaces. *Reviews in Conservation* 1: 10-20.
156. ———. 2004. Detection of residues on the surfaces of museum objects previously cleaned with aqueous gels. *Solvents gels for the cleaning of works of art. The residue question*. Valerie Dorge ed.,130. Los Angeles, California: Getty Publicatons.
157. Kobusch, C., J. Petzoldt, and M. Bock. 1999. Varnishing technology ... water borne two-

component polyurethane softfeel varnishes: Application in automobile interior. *Mo Metalloberflache Beschichten Von Metall Und Kunststoff* 53, no. 11: 28-30+33.

158. Kren', A. P., and V. A. Rudnitskii. 2000. A dynamic method and instrument for measuring hardness of paint and varnish coatings. *Russian Journal Of Nondestructive Testing* 36, no. 5: 375-80.
159. Kretzenbacher, L. 2004. Notices. Two oil paintings to Byzantine 'Crossincrease' in Burgenland. *Osterreichische Zeitschrift Fur Volkskunde* 58, no. 1: 31-39.
160. Krpal, O., and E. KuErova. 2014. Comparison of voltage distribution in end-winding of synchronous generator. 575-78.
161. Kuehni, R. G. 1976. Color-tolerance data and the tentative CIE 1976 L a b formula. *Journal of the Optical Society of America* 66:no. 5: 497-500.
162. Kulma, A., M. Zuk, S. H. Long, C. S. Qiu, Y. F. Wang, S. Jankauskiene, M. Preisner, K. Kostyn, and J. Szopa. 2015. Biotechnology of fibrous flax in Europe and China. *Industrial Crops And Products* 68: 50-59.
163. Kumar, P., A. K. Prasad, and K. K. Dutta. 2000. Steroidogenic alterations in testes and sera of rats exposed to trichloroethylene (TCE) by inhalation. *Human And Experimental Toxicology* 19, no. 2: 117-21.
164. Leuninger, J., F. Tiarks, H. Wiese, and B. Schuler. 2004. Aqueous nanocomposites: Dispersions of nanostructured silica-acrylate particles - A new generation of binders. *Farbe Und Lack* 110, no. 10: 30-38.
165. Ligor, T., P. Gorczyca, and B. Buszewski. 2005. Using gas chromatography for indoor-air quality control in conservation and renovation studios. *International Journal Of Occupational Safety And Ergonomics: JOSE* 11, no. 3: 251-61.
166. Litvinov, I. V., P. Sugathan, and B. A. Cohen. 2010. Recognizing and treating toilet-seat contact dermatitis in children. *Pediatrics* 125, no. 2: e419-e422.
167. Lopez-Herrera, A. G., M. J. Cobo, E. Herrera-Viedma, F. Herrera, Rafael Bailon-Moreno, and E. Jimenez-Contreras. 2009. Visualization and evolution of the scientific structure of fuzzy sets research in Spain: Information Research. 14, no. 4.
168. Lorenzon, M., S. Christodoulou, G. Vaccaro, J. Pedrini, F. Meinardi, I. Moreels, and S. Brovelli. 2015. Reversed oxygen sensing Using Colloidal Quantum Wells Towards Highly Emissive Photoresponsive Varnishes. *Nature Communications* 6.
169. Lutzenberger, K., H. Stege, and C. Tilenschi. 2010. A note on glass and silica in oil paintings from the 15th to the 17th century. *Journal Of Cultural Heritage* 11, no. 4: 365-72.
170. Lynn, J. L. Jr. 1983. Detergency. Detergency Encyclopedia of Chemical Tecnology Detergency. Kirk- Ottmer Ed.
171. Maier, H., and M. Tisch. 1997. Epidemiology of laryngeal cancer: Results of the Heidelberg case- control study. *Acta Oto-Laryngologica, Supplement*, no. 527: 160-164.
172. Markina, M. V. 1985. Developmental Outlook For Paint And Varnish Work In Industry. *Soviet Energy Technology (English Translation Of Energomasbinostroenie)*, no. 3: 97-100.
173. Masschelein- Kleiner, L. 1981. *Liants, vernis et adhesifs anciens*. Bruxelles: Institut Royal du

Patrimoine Artistique.

174. Masschelein-Kleiner, L. 1982-1983. Remarques sur l'utilisation des solvants en conservation. *Bulletin IRPA* XIX: 95:104.
175. ———. 1983. Les solvants. Bruxelles: Institut Royal du Patrimoine Artistique.
176. Mastronardi, P., C. Carfagna, and L. Nicolais. 1983. The effect of the transport properties of epoxy based coatings on metallic substrate corrosion. *Journal Of Materials Science* 18, no. 7: 1977-82.
177. Matteini, M., and A. Moles. 1984. *Scienza e restauro. Metodi di indagine*. Nardini ed. Florencia.
178. Matteini, M., and A. Moles. 1989. *La chimica nel restauro. I materiali dell'arte*. Nardini.
179. Mayer, R. 1993. *Materiales y tecnicas del arte*. Madrid: Hermann Blume.
180. Mccammon Jr., C. S., C. Robinson, R. J. Waxweiler, and R. Roscoe. 1985. Industrial hygiene characterization of automotive wood model shops. *American Industrial Hygiene Association Journal* 46, no. 7: 343-49.
181. McLaren, K. 1980. Cielab Hue-Angle Anomalies at Low Tristimulus Ratios. *Color Research and Application* 5, no. 3: 139-43.
182. Mehrotra, N. K., and A. K. Saxena. 1979. Evaluation of carcinogenic effect of mineral oil used in the processing of jute fibres. *British Journal Of Experimental Pathology* 60, no. 5: 518-25.
183. Miao, J., F. Huang, S. Narayan, and D. L. Wilson . 2013. A new perceptual difference model for diagnostically relevant quantitative image quality evaluation: A preliminary study. *Magnetic Resonance Imaging* 31, no. 4: 596-603.
184. Milanowski, J., A. Gora, C. Skorska, E. KrysiSka-Traczyk, B. Mackiewicz, J. Sitkowska, G. Cholewa, and J. Dutkiewicz . 2002. Work-related symptoms among furniture factory workers in Lublin region (Eastern Poland). *Annals Of Agricultural And Environmental Medicine* 9, no. 1: 99-103.
185. Miller, M. J., and J. W. EDWARDS. 1999. Possible preferential metabolism of xylene isomers following occupational exposure to mixed xylenes. *International Archives Of Occupational And Environmental Health* 72, no. 2: 89-97.
186. Mills, J. S., and R. White. 1987. *The organic chemistry of museum objects*. Rutterworth Heinemann ed. Londres.
187. Moine, V., S. Maciocia, And H. Hepp. 2010. Dedicated service. *Abb Review*, no. 2: 70-76.
188. Mor, R., and A. Sivan. 2008. Biofilm formation and partial biodegradation of polystyrene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*: Biodegradation of polystyrene. *Biodegradation* 19, no. 6: 851-58.
189. Moszczynski, P., and A. Starek. 1978. The activity of acid phosphatase in the lymphocytes in subjects with occupational exposure to organic solvents of paints and varnishes. *Polski Tygodnik Lekarski* 33, no. 37: 1465-68.
190. Mueller, D. 2006. Ignitability or there's no smoke without fire. *EM: Air And Waste Management Association's Magazine For Environmental Managers*, no. mar: 30-31.

191. Mukhida, K., and I. Mendez. 2007. William D. Stevenson: Atlantic Canada's first neurosurgeon. *Canadian Journal Of Surgery* 50, no. 6: 485-89.
192. Myasoedov, V. E. 1988. Calculation of the rate of electrodeposition of paint and varnish coatings from water diluted compositions. *Protection Of Metals (English Translation Of Zashchita Metallov)* 23, no. 6: 775-77.
193. Nadai, A. 1999. Conditions for the development of a product ecolabel. *European Environment* 9, no. 5: 202-11.
194. National Toxicology Program. 2004. NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of Stoddard Solvent IIC (Cas No. 64742-88-7) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation Studies). *National Toxicology Program Technical Report Series*, no. 519: 1-274.
195. ———. 2007. Toxicology and carcinogenesis studies of methyl isobutyl ketone (Cas No. 108-10-1) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies). *National Toxicology Program Technical Report Series*, no. 538: 1-236.
196. ———. 2011. Toxicology and carcinogenesis studies of tetralin (CAS No. 119-64-2) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies). *National Toxicology Program Technical Report Series*, no. 561: 1-198.
197. Neelmeijer, C., and M. Mader. 2002. The merits of particle induced X-ray emission in revealing painting techniques. *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research, Section B: Beam Interactions With Materials And Atoms* 189, no. 1-4: 293-302.
198. Nevin, A., D. Comelli, I. Osticioli, L. Toniolo, G. Valentini, and R. Cubeddu. 2009. Assessment of the ageing of triterpenoid paint varnishes using fluorescence, Raman and FTIR spectroscopy. *Analytical And Bioanalytical Chemistry* 395, no. 7: 2139-49.
199. Nieznanska, J., J. Zieba-Palus, and P. Koscielniak. 1999. Physico-chemical study of car paints coats. *Zagadnien Nauk Sadonych* 39: 77-94.
200. Nurlybayeva, A., M. Sakhy, E.-S. Negim, E. Rustem, and A. Shinibekova. 2015a. Synthesis and research of copolymers on the basis of methyl methacrylate and their application in paint and varnish coverings: *International Journal of Chemical Sciences*. 13, no. 2: 922-34.
201. Nurlybayeva, A., M. Sakhy, E.-S. Negim, E. Rustem, and A. Shinibekova. 2015b. Synthesis and research of copolymers on the basis of methyl methacrylate and their application in paint and varnish coverings. *International Journal Of Chemical Sciences* 13, no. 2: 922-34.
202. Nuthall, K. 2003. Indoor pollution. *Polymers Paint Colour Journal* 193, no. 4469: 18.
203. Núñez, R. 2004. From kinetics to holokinetics. 156-60.
204. Olesen, S. T. 1985. "Damaging Effect of Flux Residue Cleaning Agents on Components." *Elektronikcentralen (Report)* ECR.
205. Orione, M. A. M., C. A. Silva, A. M. E. Sallum, L. M. A. Campos, C. H. Omori, A. L. F. Braga, and S. C. L. Farhat. 2014. Risk factors for juvenile dermatomyositis: Exposure to tobacco and air pollutants during pregnancy. *Arthritis Care And Research* 66, no. 10: 1571-75.

206. Osakwe, S. A., and A. U. C. Maduako. 2004. Reclamation of waste lubricating oils using ground periwinkle shell adsorbents. *Pakistan Journal Of Scientific And Industrial Research* 47, no. 4: 312-15.
207. Overbeek, A., F. Buckmann, E. Martin, P. Steenwinkel, and T. Annable. 2003. New generation decorative paint technology. *Progress In Organic Coatings* 48, no. 2-4: 125-39.
208. Pidal, J., K. Panu, J. Havranek, and J. Hovorkova. 1999. Environment-friendly Christmas decoration paints. *Chemické Listy* 93, no. 10: 623-26.
209. Page, E. H., A. K. Pajeau, T. C. Arnold, A. R. Fincher, and M. J. Goddard. 2001. Occupation and leukemia: A population-based case-control study in Iowa and Minnesota. *American Journal Of Industrial Medicine* 40, no. 1: 3-14.
210. Painter, D. 2003. Creative circus. *How* 18, no. 3: 76-81.
211. Pamela L. Crowell. 1999. Prevention and Therapy of Cancer by Dietary Monoterpenes. *The Journal of Nutrition* 129, no. 3: 7755-85.
212. Parykin, V. S., S. A. Vlasova, and V. P. Pozhidaev. 1986. Developing and testing an experimental cartridge filter with a capacity of 54 MT/HR. *Soviet Energy Technology*, no. 8: 83-87.
213. Peng, T., and R. MAN. 2009. Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel. *Journal Of Rare Earths* 27, no. 1: 159-63.
214. Peraza Zurita, Y. BTesis Doctoral. Biodeterioro por microalgas en fuentes de mormol.
215. Perego, D. L. 2008. Ageing tests and recovery procedures of silica aerogel. *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors And Associated Equipment* 595, no. 1: 224-27.
216. Pérez-Villares, N., and Bailón-Moreno, R. 2017. New simple procedure to produce white lead for special use in the plastic arts and in restoration. *Journal of Cultural Heritage. Elsevier*.
217. Peris-Vicente, J., M. J. Lerma-Garcia, E. Simo-Alfonso, J. V. Gimeno-Adelantado, and M. T. Doménech-Carb. 2007. Use of linear discriminant analysis applied to vibrational spectroscopy data to characterize commercial varnishes employed for art purposes. *Analytica Chimica Acta* 589, no. 2: 208-15.
218. Phenix, A. 2002. The swelling of artists' paints in organic solvents. Part 1, A simple method for measuring the in-plane swelling of unsupported paint films. *Journal of the American Institute for Conservation* 41, no. 1: 43-60.
219. Phenix, A., and A Burnstock. 1992. The removal of surface dirt on paintings with chelating agentes. *The Conservator* 16: 28-38.
220. Phenix, A, and A. Burstock. 1990. The deposition of dirt: a review of literature, with scanning electron microscope studies of dirt on selected paintings. *Dirt and pictures separated.*, 11-18. London: UKIC and the Tate Gallery.
221. Pino-Díaz, J., E. Jimenez-Contreras, R. Ruz-Baños, and Rafael Bailón-Moreno. 2011. Evaluation of techno-scientific networks: A Spanish network on protected areas, according to the Web of Science: Revista Espanola de Documentacion Cientifica. 34, no. 3: 301-33.

222. Podoleanu, A., H. Liang, M. G. Cid, R. Cucu, G. Dobre, J. Pedro, and D. R. Saunders. 2005. In-fiber optical coherence tomograph for examination of paintings.
223. Poseq, A. W. G. 2010. Aspects of Italian baroque art: I. Bernini's non-figural draperies as 'symbolic forms'; II. Directional reading in Caravaggio. *Acta Historiae Artium* 51, no. 1: 111-38.
224. Prati, S., E. Joseph, G. Sciutto, and R. Mazzeo. 2010. New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials. *Accounts Of Chemical Research* 43, no. 6: 792-801.
225. Qian, X., L. Xiao, and H. Wu. 2007. An adaptive LIC rendering method for fluid artistic style. *Jisuanji Yanjiu Yu Fazhan/Computer Research And Development* 44, no. 9: 1588-94.
226. Ravin, J., J. G. Ravin, N. Anderson, and P. Lanthony. 1995. An artist with a color vision defect: Charles meryon. *Survey Of Ophthalmology* 39, n° 5: 403-8.
227. Reifsnnyder, J. M. 1996. A note on a traditional technique of varnish application for paintings on panel. *Studies In Conservation* 41, no. 2: 120-122.
228. Reisch, M. S. 2011. Stretching paint performance. *Chemical And Engineering News* 89, no. 23: 26-28.
229. Rizzo, A., N. Shibayama, and D. P. Kirby. 2011. A multi-analytical approach for the identification of aloe as a colorant in oil-resin varnishes. *Analytical And Bioanalytical Chemistry* 399, no. 9: 3093-107.
230. Romero-Noguera, J., M. M. López-Miras, I. Martín-Sánchez, J. M. Ramos-López, and F. C. Bolívar-Galiano. 2010. An approach to the study of the fungal deterioration of a classical art material: Mastic varnish. *Electronic Journal Of Biotechnology* 13, no. 6.
231. Romieu, I., M. Lacasana, and R. Mcconnell. 1997. Lead exposure in Latin America and the Caribbean. *Environmental Health Perspectives* 105, no. 4: 398-405.
232. Rosa, F., N. A. Armelin, M. Da Graca Carraro Busica, and L. B. DE JESUS. 2012. Equitable evaporation: A novel solvent system for printing inks. *European Coatings Journal*, no. 2: 34-37.
233. Roth, K. 2009. The chemical secret of the violin virtuosos: With stradivari, artistic strings And Colophony. *Chemie In Unserer Zeit* 43, no. 3: 168-81.
234. Roth, W. 1982. Malignant lentigo and circumscribed scleroderma in oil paintings of the Uffizi collection. *HAUTARZT* 33, n° 4: 229-30.
235. Ruiz-Baños, R., Rafael Bailón-Moreno, E. Jiménez-Contreras, and J.-P. Courtial. 1999a. Structure and dynamics of scientific networks. Part I: Fundamentals of the quantitative model of translation: Scientometrics. 44, n° 2: 217-34.
236. ———. 1999b. Structure and dynamics of scientific networks. part II: The new Zipf's law, the clusters of co-citations and the model of the descriptor presence: Scientometrics. 44, no. 2: 235-65.
237. San Andrés Moya, M., and de la Viña Ferrer, V. 2009. Fundamentos de química y física para la conservación y restauración. Síntesis ed. Madrid.
238. Sánchez, E. A., M. B. Landín, I. M. Olabarria, B. S. S. Ageo, and C. V. García. 2010.

Beyond black and white. Historical study of color photographs and their preservation. *Ge-Conservacion* 2010, no. 1: 193-207.

239. Sarnecki, G., and B. Szabo. 2001. Resin solubility in 3-D: Using cloudpoints and Hansen Solubility Parameters to better understand a litho resin's interaction with solvent. *American Ink Maker* 79, no. 3: 36-41.
240. Schossler, P., I. Fortes, J. C. D. F. Junior, F. Carazza, and L. A. C. Souza. 2013. Acrylic and Vinyl Resins Identification by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry: A Study of Cases in Modern Art Conservation. *Analytical Letters* 46, no. 12: 1869-84.
241. Senczuk, W., J. Orłowski, and J. Jodynis. 1977. Acute and subacute toxicity of varnish diluents used in the furniture industry. *Annales Pharmaceutici* Vol.12: 45-51.
242. Shenderovich, J., M. Feldman, D. Kirmayer, A. Al-Quntar, D. Steinberg, E. Lavy, and M. Friedman. 2015. Local sustained-release delivery systems of the antibiofilm agent thiazolidinedione-8 for prevention of catheter-associated urinary tract infections. *International Journal Of Pharmaceutics* 485, no. 1-2: 164-70.
243. Siczuk-Walczak, H., W. Wesoowski, and U. Wilczyska. 1995. Neurologic and neurophysiologic evaluation of workers occupationally exposed to mixed organic solvents. Preliminary Study. *Medycyna Pracy* 46, no. 5: 451-58.
244. Simonot, L., A. Zobelli, M. Elias, J. Salomon, and J.-C. Dran. 2003. Microscopic observations and ion beam analyses of pigment distribution in painting glazes. *Journal Of Trace And Microprobe Techniques* 21, no. 1: 35-48.
245. Skoog, D. A, and J. J. Leary. 1994. *Análisis Instrumental*. McGraw-Hill ed. Madrid.
246. Sohnlein, B., S. Letzel, D. Weltle, H. W. Rudiger, and J. Angerer. 1993. Occupational chronic exposure to organic solvents - XIV. Examinations concerning the evaluation of a limit value for 2-ethoxyethanol and 2-ethoxyethyl acetate and the genotoxic effects of these glycol ethers. *International Archives Of Occupational And Environmental Health* 64, no. 7: 479-84.
247. Southall, A. 1990. Detergents soaps surfactants. *Dirt and pictures separated*. UKIC and the Tate Gallery ed., 29-34. London.
248. Spyros, A., and D. Anglos. 2004. Study of aging in oil paintings by 1D and 2D NMR spectroscopy. *Analytical Chemistry* 76, no. 17: 4929-36.
249. Srivastava, A., D. Agarwal, S. Mistry, and J. Singh. 2008. UV curable polyurethane acrylate coatings for metal surfaces. *Pigment And Resin Technology* 37, no. 4: 217-23.
250. Starek, A., P. Moszczynski, and Z. Chlobowska. 1980. Neutrophil metabolism in rats exposed to 'Kreolak' vapours. *Patologia Polska* 31, no. 1: 97-104.
251. Starek, A., and J. Szabla. 2008. Ethylene Glycol alkyl ethers - The substances noxious to health. *Medycyna PracY* 59, no. 2: 179-85.
252. Stavroudis, C. Blank S. 1990.
253. Stolow, N. 1972. Solvent action. *Conservation of paintings and the graphic arts: preprints of contributions to the Lisbon Congress* International Institute for conservation of Historic and Artistic Works.

254. Stulik, D., V. Dorge, H. Khanjian, N. Khandekar, A. de Tagle, D. Miller, R. Wolbers, and J. Carlson. 2000. Surface Cleaning: Quantitative Study of Gel Residue on Cleaned Paint Surfaces. *Tradition and Innovation: Advances in Conservation, Contributions to the Melbourne Congress*, 88-94IIC.
255. Sultana, R., R. Saleem, N. Sultana, F. Afshan, and T. Gulzar. 2012. Characterization of the composition of *Caesalpinia bonducella* seed grown in temperate regions of Pakistan. *Jaocs, Journal Of The American Oil Chemists' Society* 89, no. 6: 1021-27.
256. Sutherland, K. 2000. The extraction of soluble components from an oil paint film by a varnish solution. *Studies In Conservation* 45, no. 1: 54-62.
257. Syrovadko, O. N., and Z. V. Malysheva. 1977. Work conditions and their influence on some specific functions of women engaged in the manufacture of enamel insulated wires (Russian). *Meditsina Truda I Promysblennaya Ekologiya* 21, no. 4: 25-28.
258. Targowski, P., M. Gora, T. Bajraszewski, M. Szkulmowski, M. Wojtkowski, A. Kowalczyk, B. Rouba, L. Tymiska-Widmer, and M. Iwanicka. 2008. Optical Coherence Tomography for structural imaging of artworks. 61-65.
259. Ten Cate, C., M. N. Verzijden, and E. Etman. 2006. Sexual Imprinting Can Induce Sexual Preferences for Exaggerated Parental Traits. *Current Biology* 16, no. 11: 1128-32.
260. Thomas, G. 2004. Sailing to utopia: A revolutionary new phase for the pharmaceutical cold chain shipping scene. *European Pharmaceutical Contractor*, no. summer: 114-18.
261. Thrall, K. D., and A. D. Woodstock. 2003. Evaluation of the dermal bioavailability of aqueous xylene in F344 rats and human volunteers. *Journal Of Toxicology And Environmental Health - Part A* 66, no. 13: 1267-81.
262. Tidblad, J., A. A. Mikhailov, J. Henriksen, and V. Kucera. 2004. Improved prediction of ozone levels in Urban and rural atmospheres. *Protection Of Metals* 40, no. 1: 67-76.
263. Timar-Balazsy, and Dinah Eastop. 1998. *Chemical principles off textile conservation*. Reed educational and professional publishing.
264. Torraca, G. 1981. *Solubilidad y disolventes en los problemas de conservacion*. Roma: ICCROM.
265. Uhlmann, E., R. Hollan, and A. El Mernissi. 2006. Hybrid dry-ice blasting laser processing: Nd-YAG-laser-assisted dry-ice blasting for De-coating. *Strojniski Vestnik/Journal Of Mechanical Engineering* 52, no. 7-8: 458-62.
266. Vahur, S., A. Tearu, T. Haljasorg, P. Burk, I. Leito, and I. Kaljurand. 2012. Analysis of dammar resin with MALDI-FT-ICR-MS and APCI-FT-ICR-MS. *Journal Of Mass Spectrometry* 47, no. 3: 392-409.
267. Van den Berg KJ, Van der Horst J Boon JJ Sudeijer OO. 1998. Cis-1,4-poly- β -myrcene; the structure of the polymeric fraction of mastic resin (*Pistacia lentiscus* L.) elucidated. *Tetrahedron Letters* 39, no. (17,23): 2645-48.
267. Van der Doelen. 1999. Molecular studies of fresh and aged varnishes. *PbD thesis*. Amsterdam: University of Amsterdam.
269. Van Der Doelen, G. A., and J. J. Boon. 2000. Artificial ageing of varnish triterpenoids in solution. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry* 134, no. 1-2: 45-57.
270. Van Der Doelen, G. A., K. J. Van Den Berg, and J. J. Boon. 1998. Comparative

chromatographic and massspectrometric studies of triterpenoid varnishes: Fresh material and aged samples from paintings. *Studies In Conservation* 43, no. 4: 249-64.

271. Van Der Doelen, G. A., K. J. Van Den Berg, J. J. Boon, N. Shibayama, E. Rene De La Rie, and W. J. L. Genuit. 1998. Analysis of fresh triterpenoid resins and aged triterpenoid varnishes by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation (tandem) mass spectrometry. *Journal Of Chromatography A* 809, no. 1-2: 21-37.
272. Van Der Snickt, G., K. Janssens, J. Dik, W. De Nolf, F. Vanmeert, J. Jaroszewicz, M. Cotte, G. Falkenberg, and L. Van Der Loeff. 2012. Combined use of Synchrotron Radiation Based Micro-X-ray Fluorescence, Micro-X-ray Diffraction, Micro-X-ray Absorption Near-Edge, and Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopies for Revealing an Alternative Degradation Pathway of the Pigment Cadmium Yellow in a Painting by Van Gogh. *Analytical Chemistry* 84, no. 23: 10221-28.
273. Veulemans, H., D. Groeseneken, R. Masschelein, and E. Van Vlem. 1987. Survey of ethylene glycol ether exposures in Belgian industries and workshops. *American Industrial Hygiene Association Journal* 48, no. 8: 671-76.
274. Viksne, A., M. Kalnins, L. Rence, and R. Berzina. 2000. Unsaturated polyester resins based on the PET waste glycolysis products by ethylene, propylene and diethylene glycols and their mixtures. *Polymer Recycling* 5, no. 1: 15-22.
275. Vincitorio, F., A. Ramil, A. J. Lopez, E. Saavedra, and A. Yañez. 2008. Ndt testing by holographic interferometry applied to the structural diagnostic of artwork conservations by means of sound wave excitation.
276. Vinod Kumar, K. P., and M. G. Sethuraman. 2000. Aricanut fibre and tamarind seed coat as raw materials for varnish preparation. *Bulletin Of Electrochemistry* 16, no. 6: 264-66.
277. Vollrath, K. 1999. Varnishing technology. 'Smart' automobile varnishing. *MO Metalloberfläche Beschichten Von Metall Und Kunststoff* 53, no. 8: 40-41.
278. Vozenilkova, H., M. TmJova, V. Srb, E. Kubzova, P. Rossner, H. Pohlova, Z. Zudova, J. Polak, V. Chalkova, and M. Turkova. 1991. Environmental monitoring and biological monitoring of young people exposed to nonoccupational levels of formaldehyde, toluene and other hydrocarbons. *Sbornik Vedeckych Praci Lekarske Fakulty Karlovy Univerzity V Hradci Kralove. Supplementum* 34, no. 4: 407-76.
279. Wade, N. 2006. Perceptual Portraits. *International Review of Neurobiology*. 74 ed., 17-38.
280. Wei, W., J. Frohn, and M. Weber. 2007. Characterisation of the varnish-object interface using white light confocal profilometry.
281. Wendel, J. 2006. Operations engineering. Surface finishing. Environmental and economic aspects of enamel. *Cit Plus* 9, no. 9: 52-53.
282. Wesoowski, W., and B. Czerski. 1992. Exposure to organic solvent vapors during production of lacquers for automobile painting. *Medycyna Pracy* 43, no. 2: 129-35.
283. Wilms, Axel, and Guenter Wieghaus. 1988. Pigment pastes with coated iron oxide reds. *Farbe Und Lack* 94, no. 9: 729-34.
284. Wolbers, R. C. 2004. *Cleaning painted surfaces: Aqueous methods*. London: Archetype

Publications Ltd.

285. Woo, D.-H., H. Kang, and S.-M. Park. 2003. Fabrication of Nanoscale Gold Disk Electrodes Using Ultrashort Pulse Etching. *Analytical Chemistry* 75, no. 23: 6732-36.
286. Wright, S. 2001. Real art. *print and paper europe* 13, no. 3: 20.
287. Yu, F.-L. T. 2008. Novelty and its acceptance: An intersubjective perspective. *International Journal Of Arts And Technology* 1, no. 1: 119-30.
288. Yu, H.-P., Y.-X. Liu, and G.-H. Luo. 2007. Changing rules of visual physical parameters of wood coated by clear polyurethane lacquer. *Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal Of Building Materials* 10, no. 4: 463-68.
289. Yushina, T. I., and V. A. Rafienko. 2013. Technology of processing of schungite rocks with obtaining of high-quality dispersed schungite concentrates. *GORNYI ZHURNAL*, no. 10: 94-97.
290. Zapletalova, J., and S. Benassai. 2013. Two unknown paintings by Onorio Marinari in the castle of Rajecnad Svitavou. *Umeni* 61, no. 1: 57-60.

6 Anexo

7 Anexo

En las siguientes páginas se muestran los triángulos resultantes de las simulaciones del modelo de superficies de respuesta para todos los casos

Juicio de experto con luz visible

Respuesta: Juicio de experto con luz visible

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

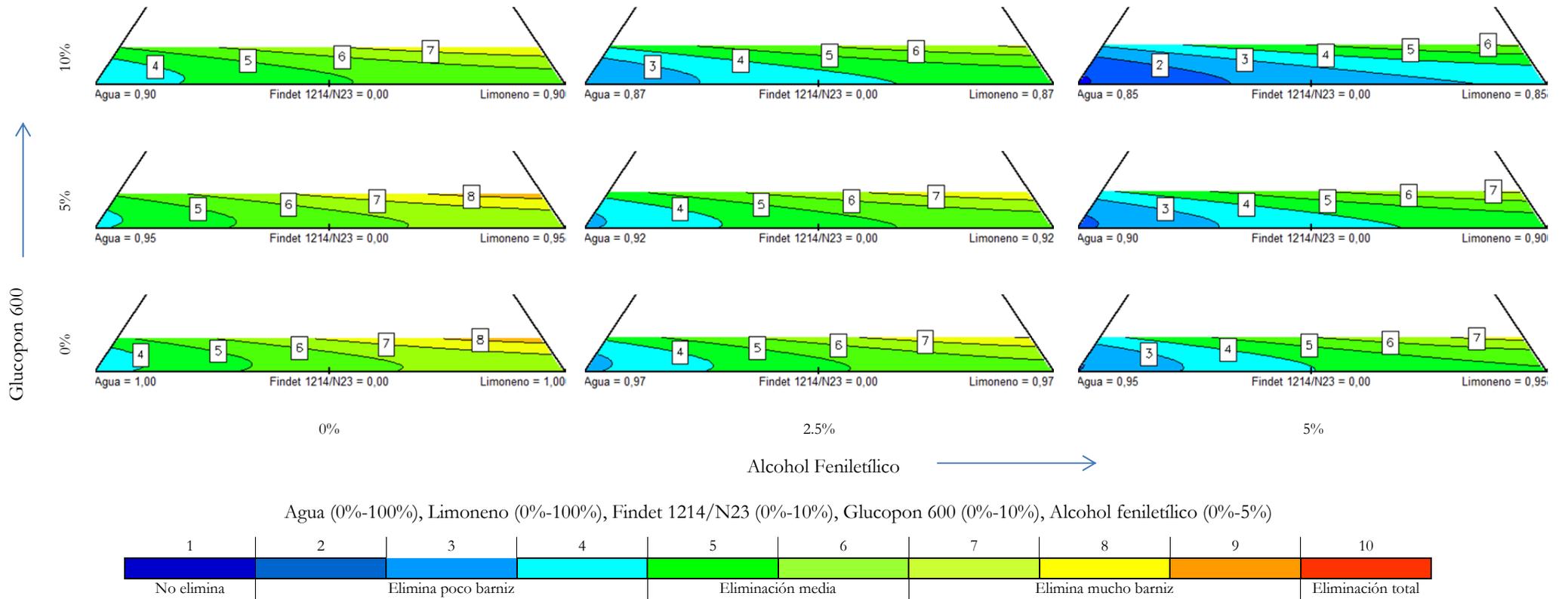


Figura 215.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Juicio de experto con luz visible

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

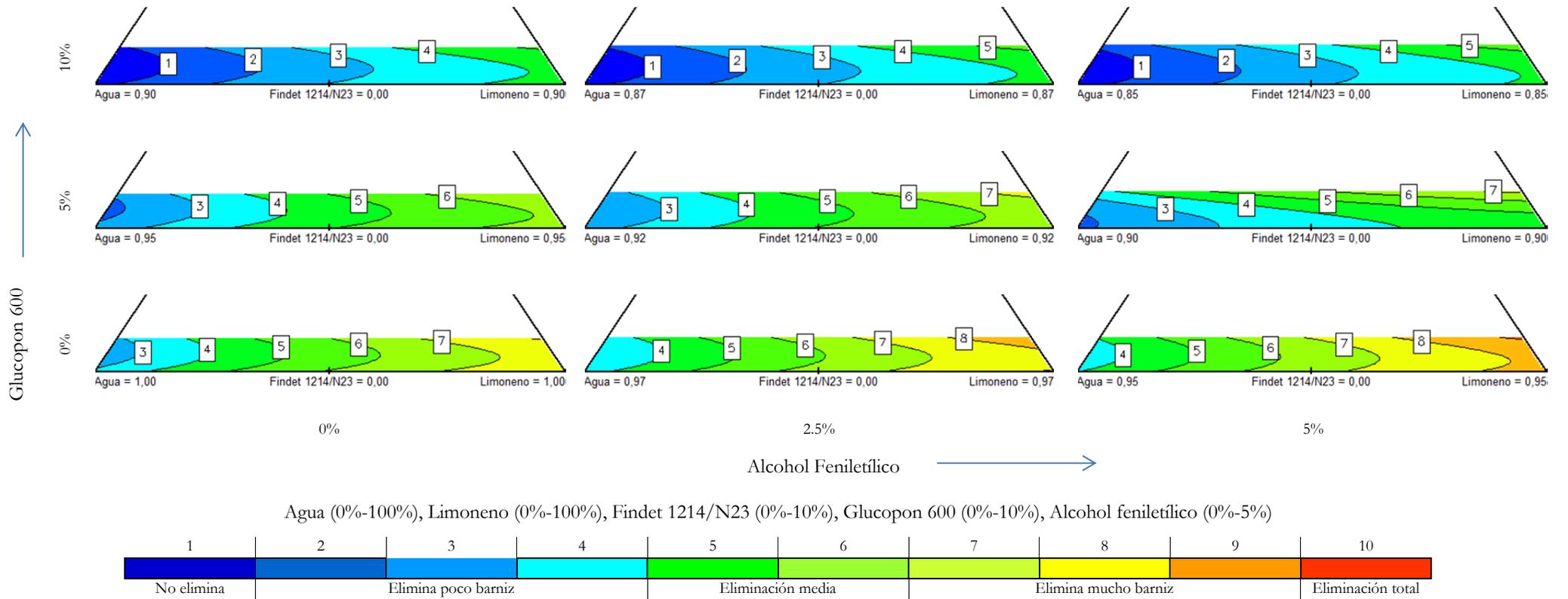


Figura 216.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Juicio de experto con luz visible

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

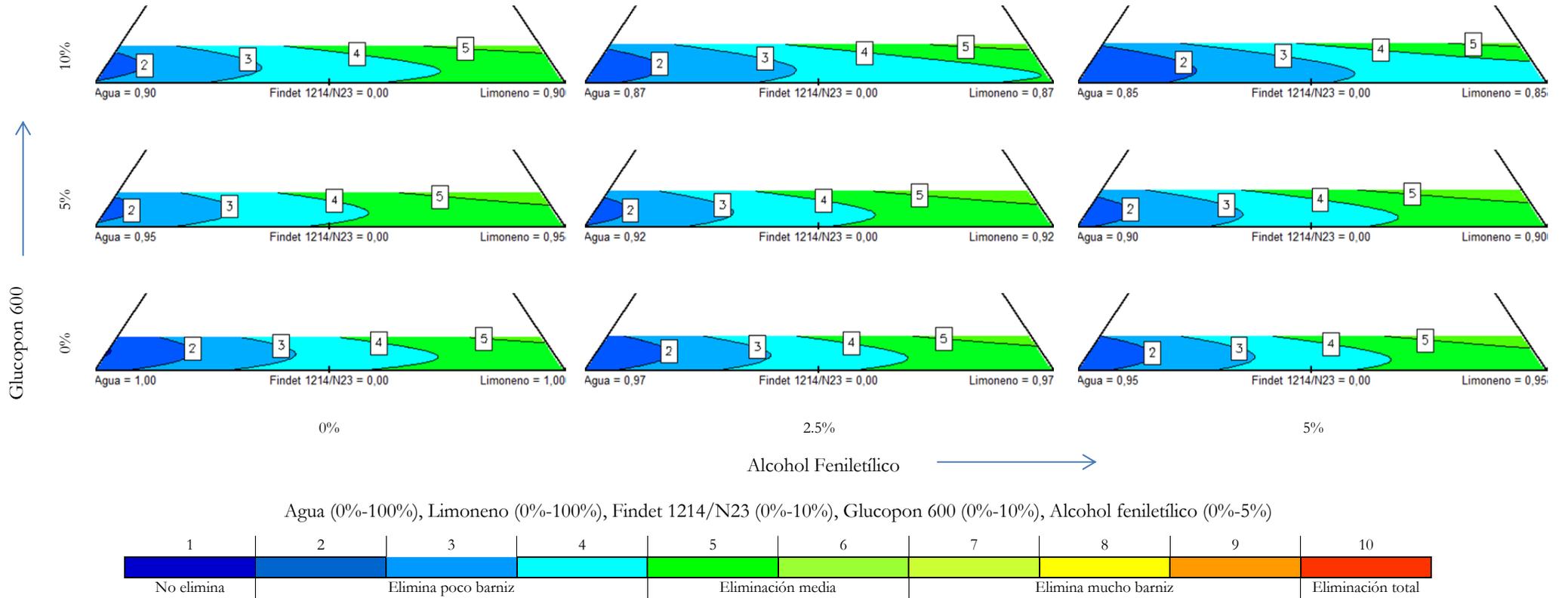


Figura 217.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Juicio de experto con luz visible

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

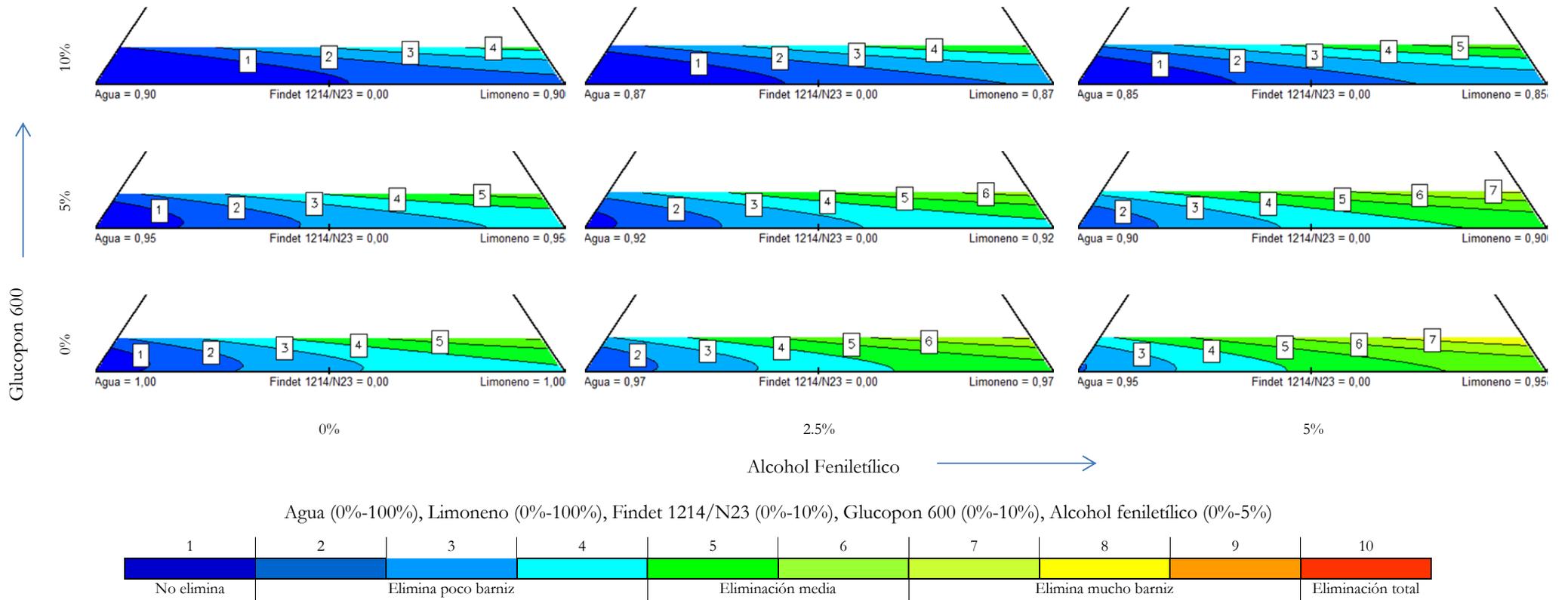


Figura 218.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Juicio de experto con luz visible

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

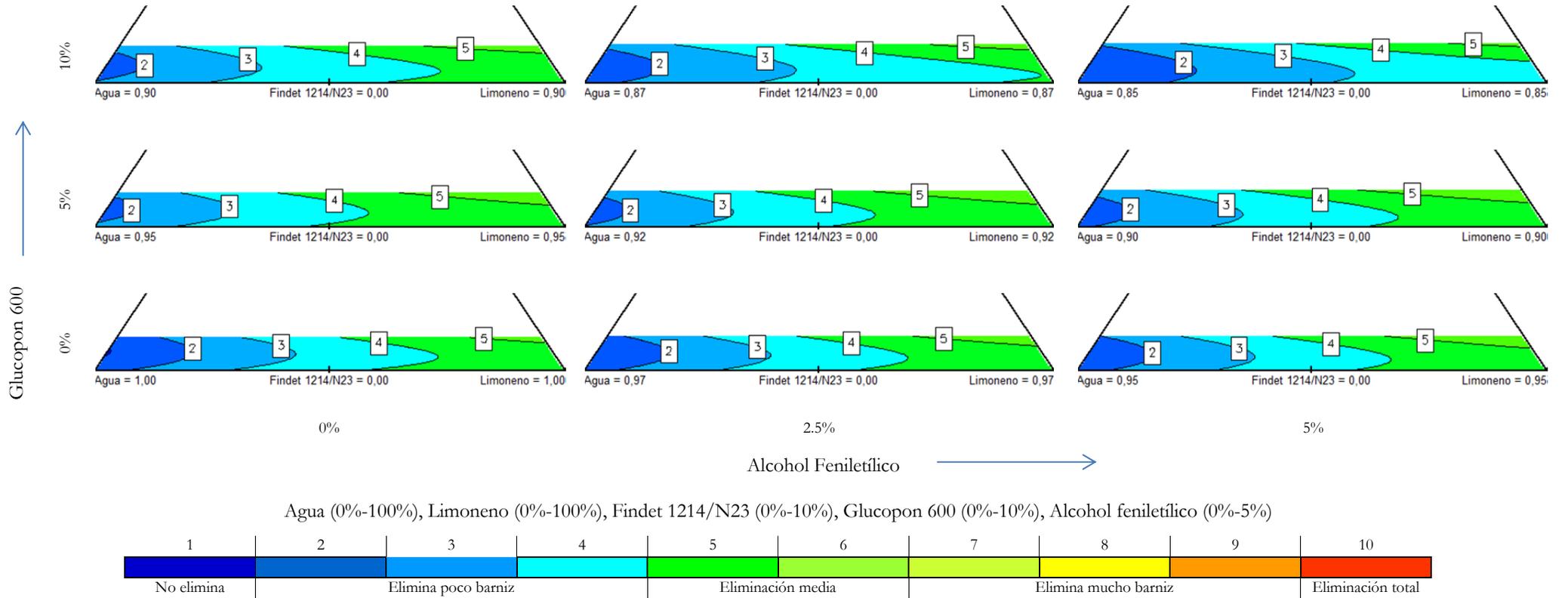


Figura 219.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga Envejecido**

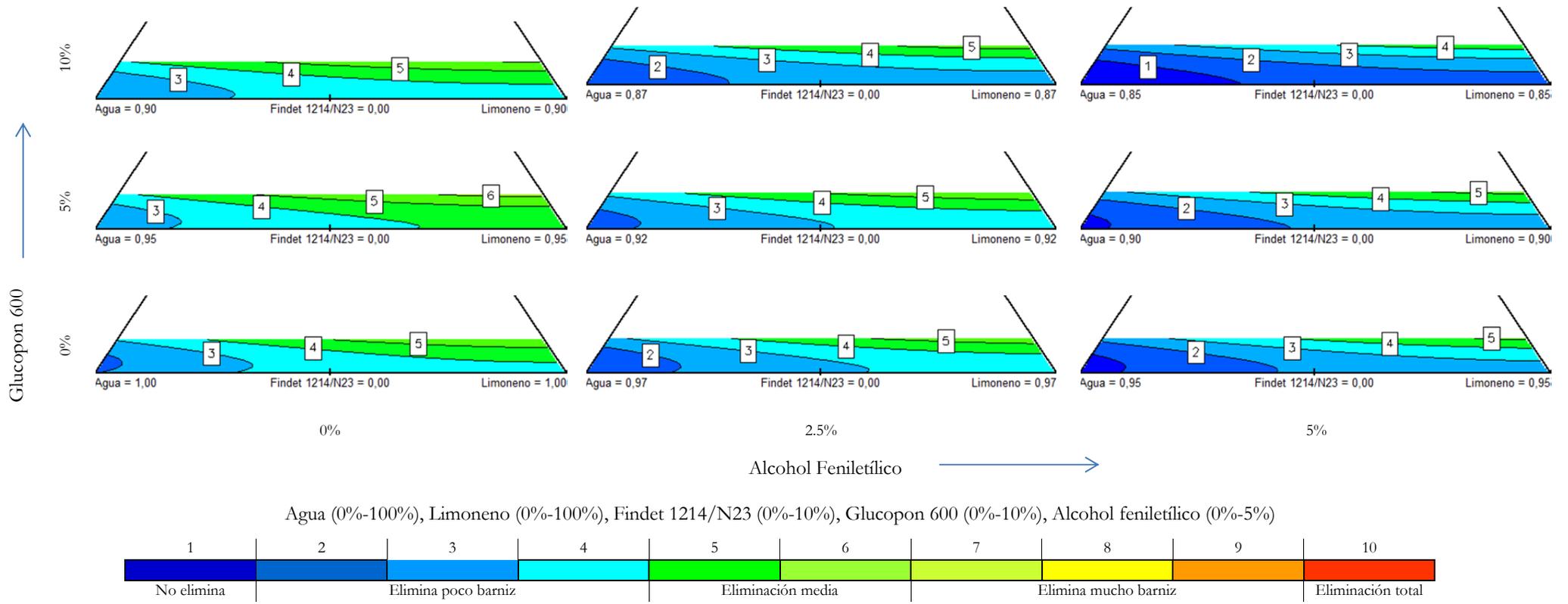


Figura 220.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

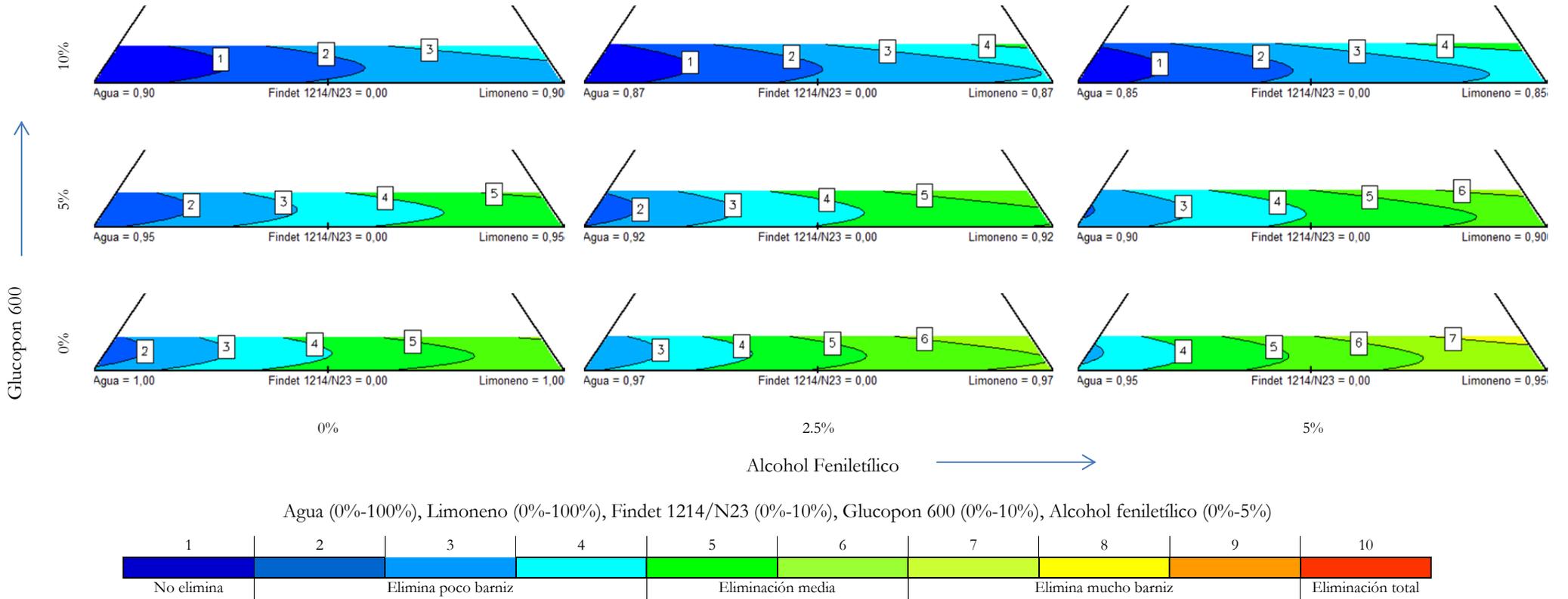


Figura 221.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

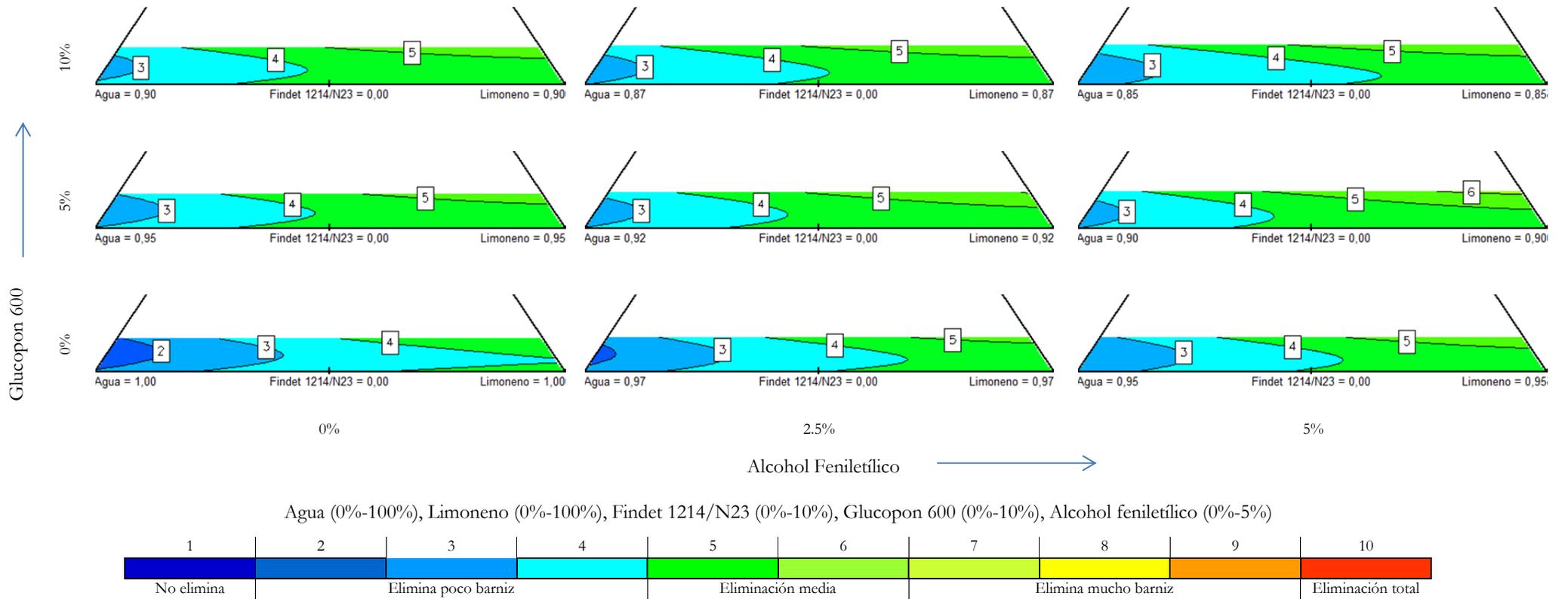


Figura 222.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

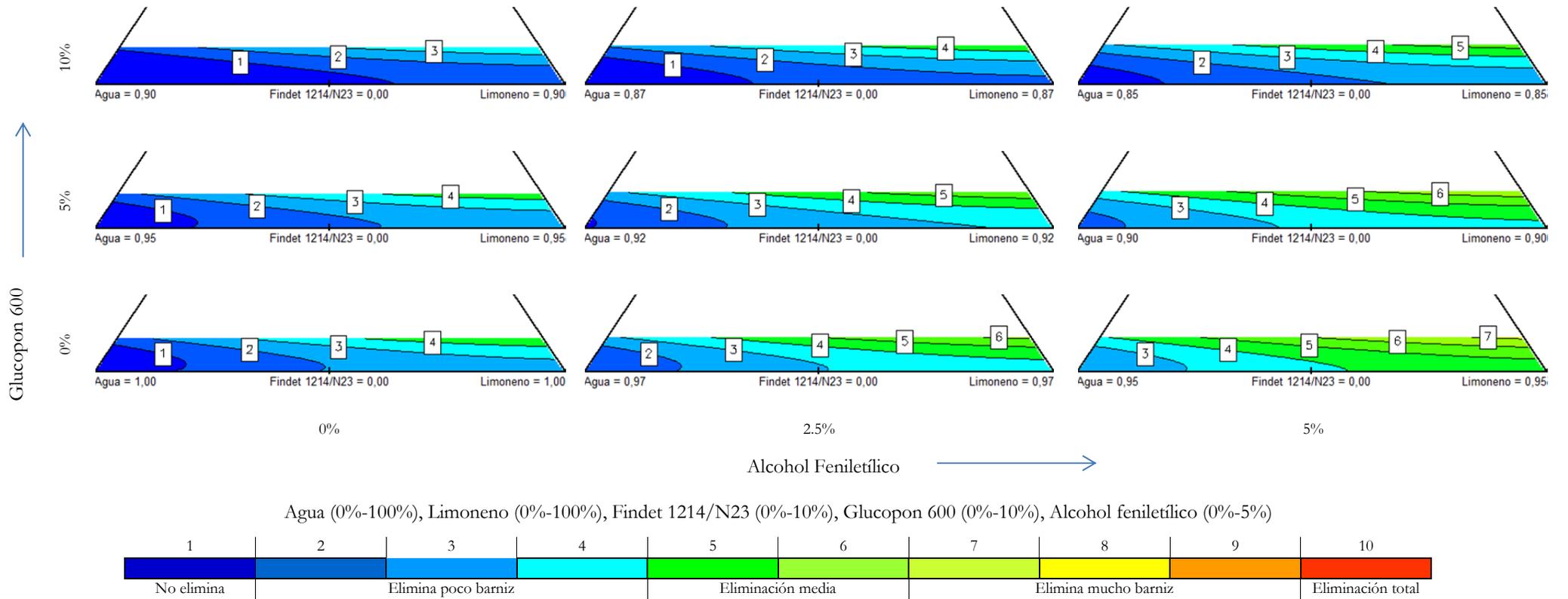


Figura 223.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo calmio

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

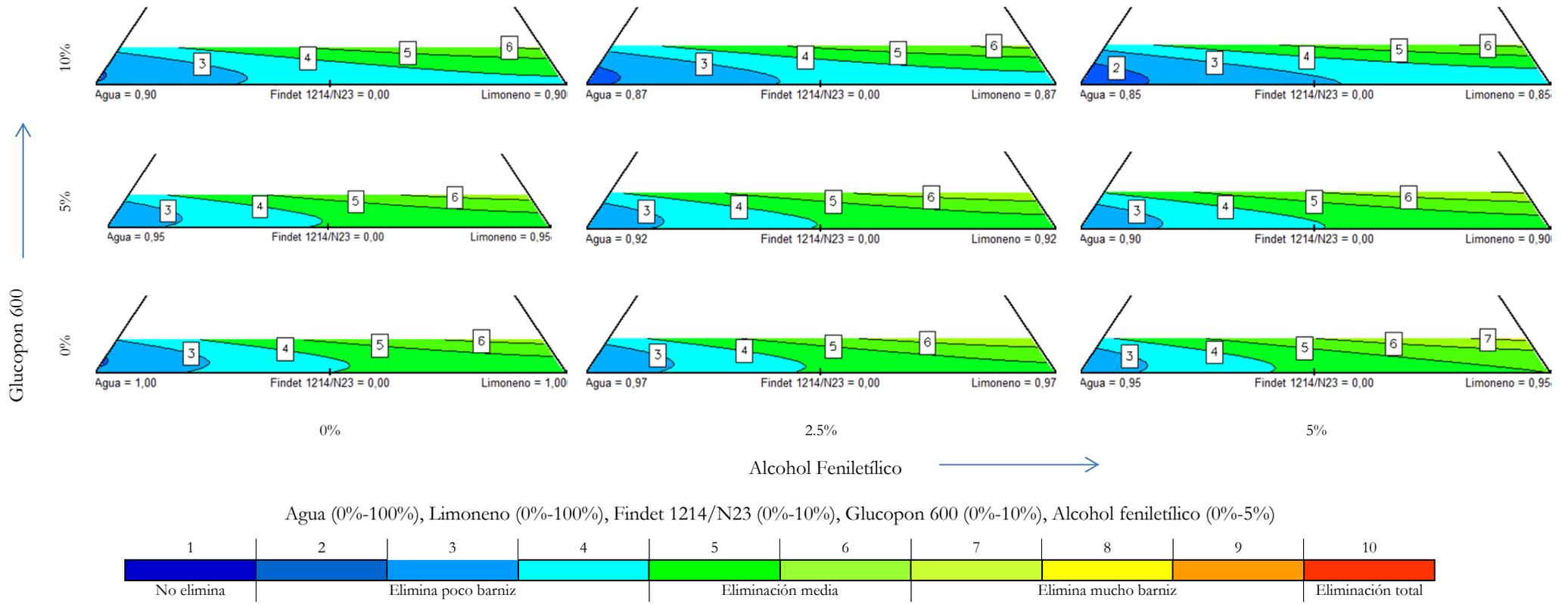


Figura 224.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

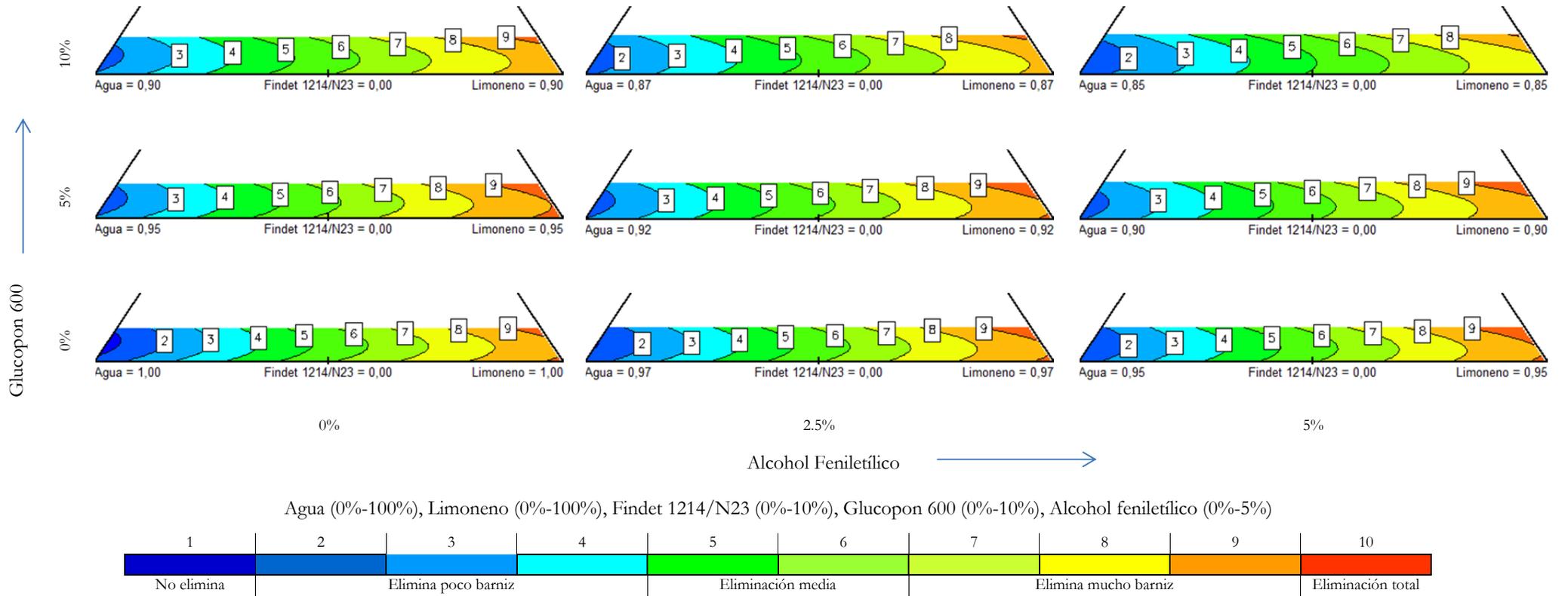


Figura 225.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

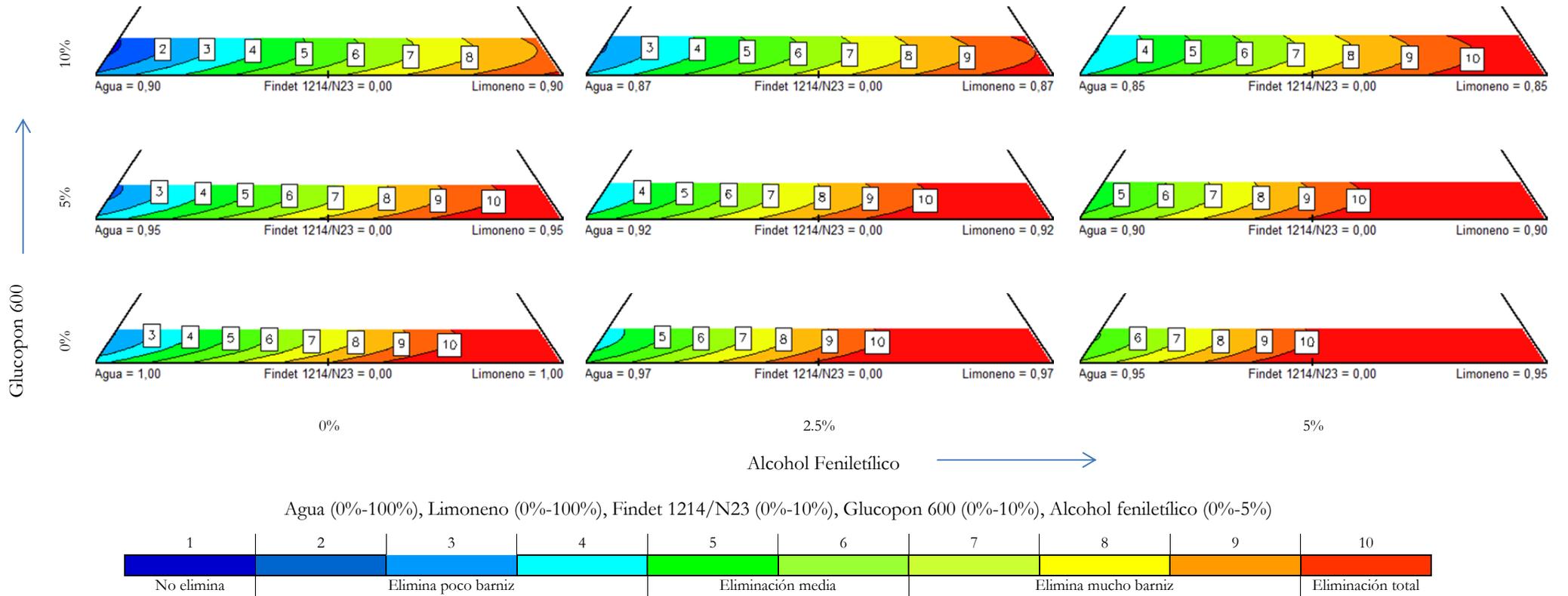


Figura 226.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

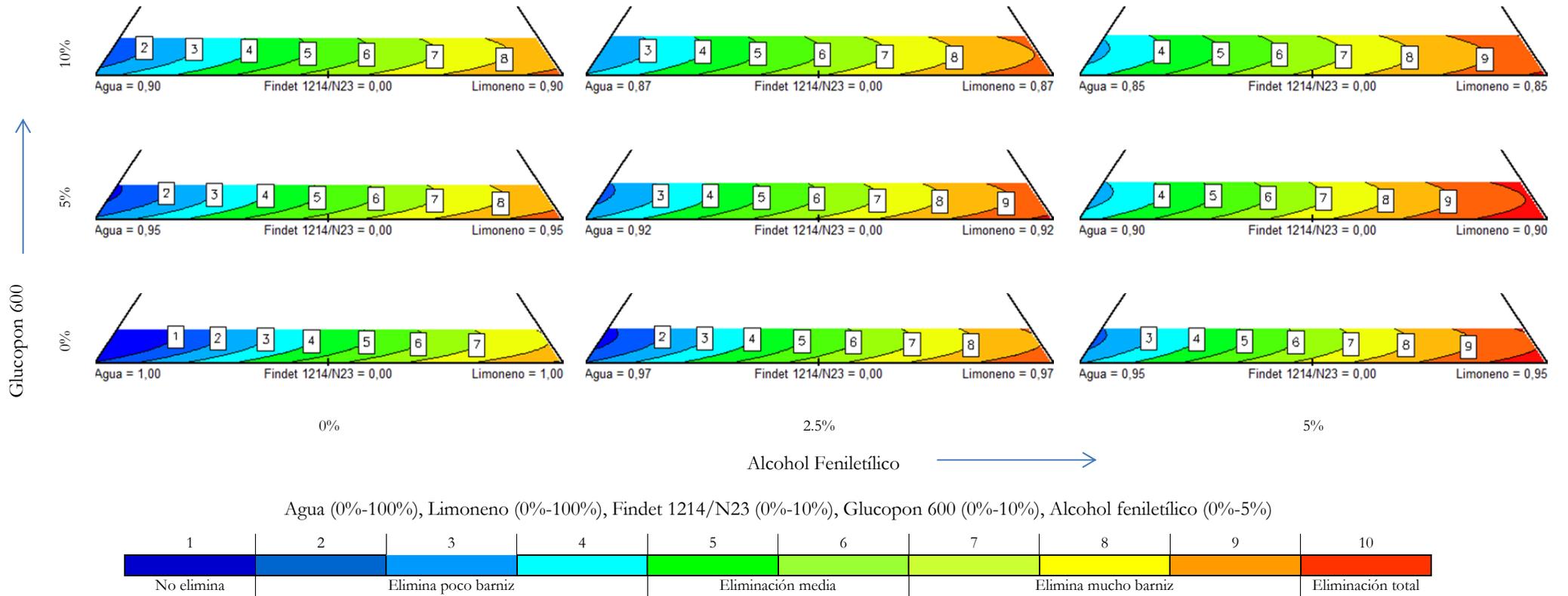


Figura 227.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

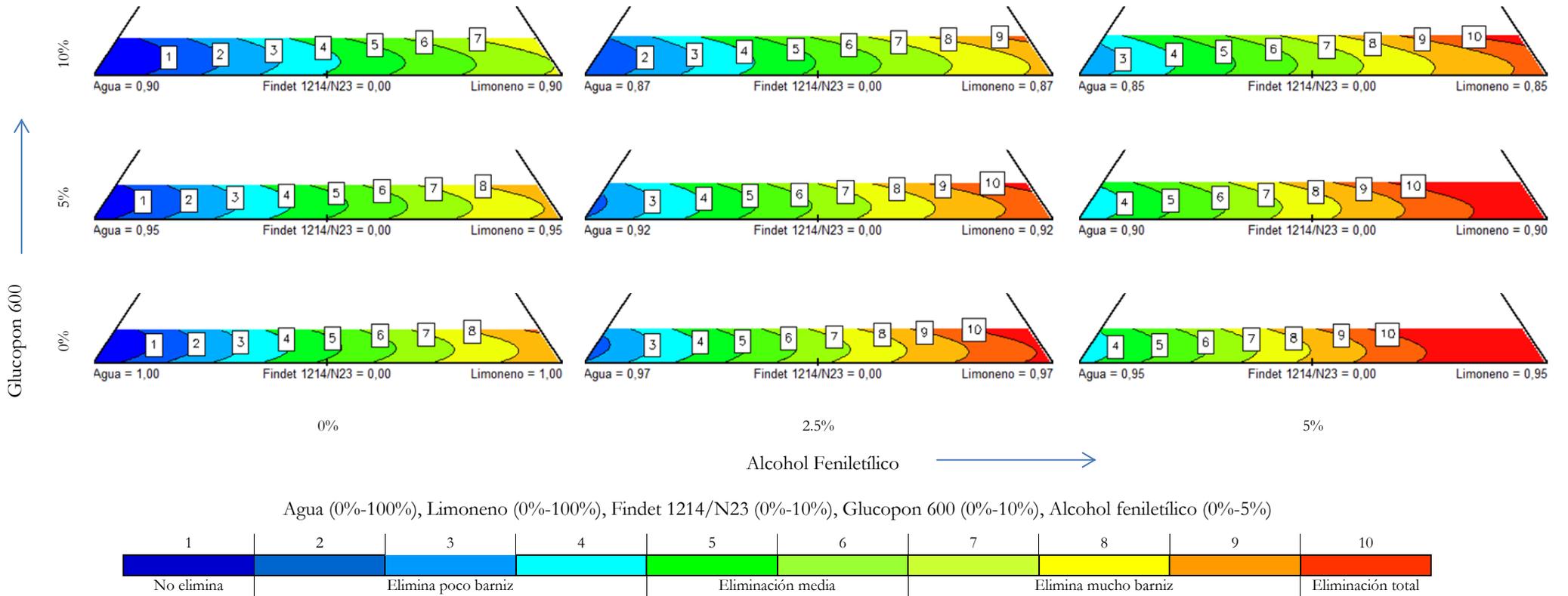


Figura 228.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

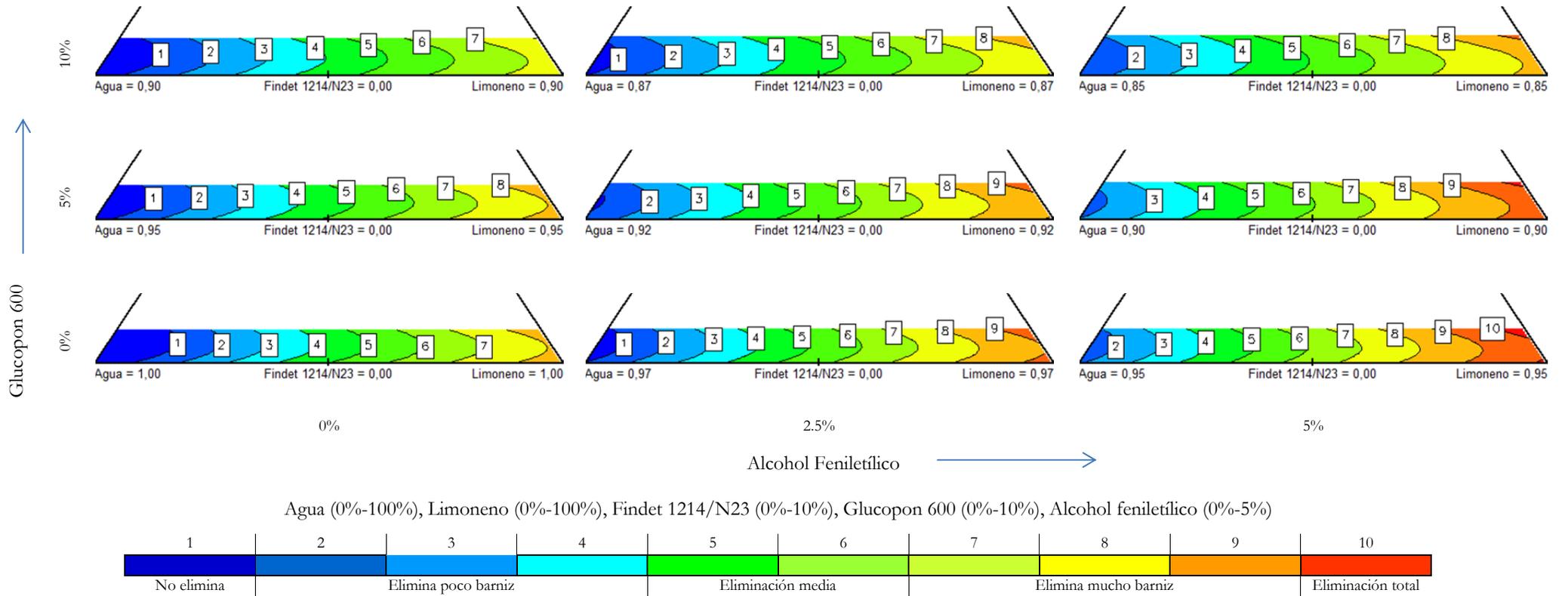


Figura 229.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

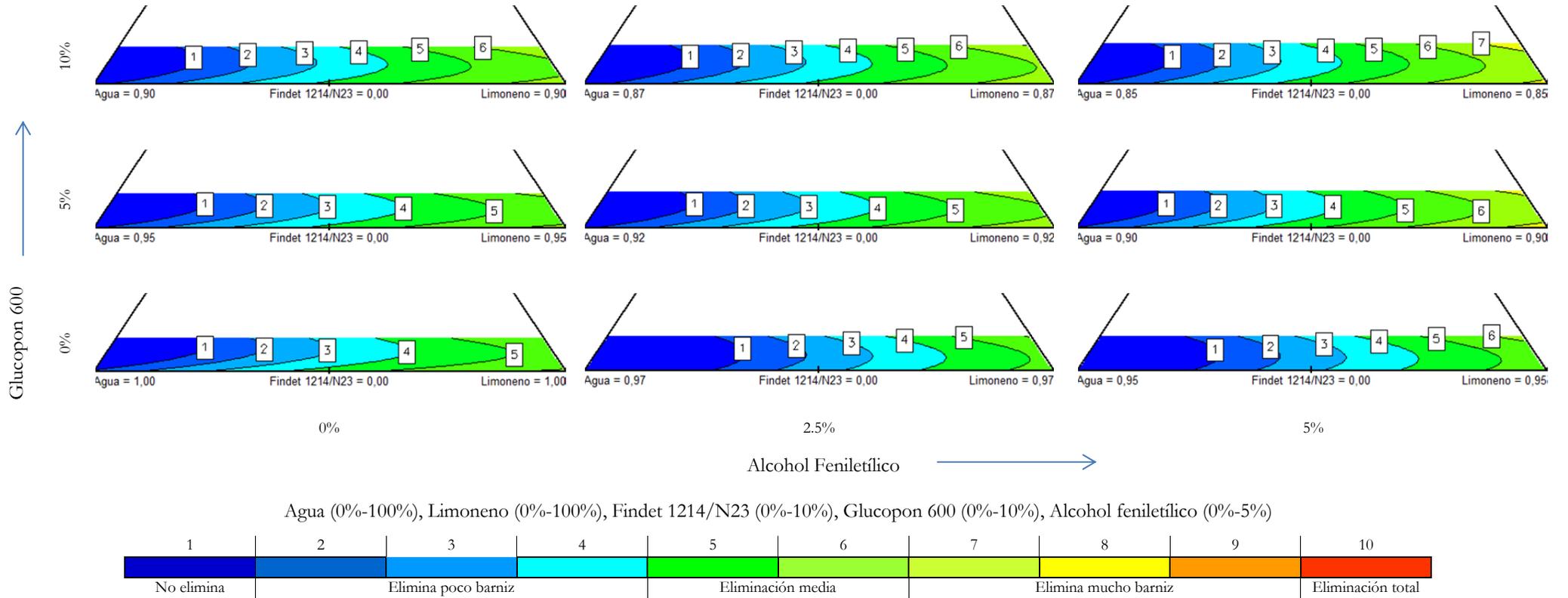


Figura 230.- Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

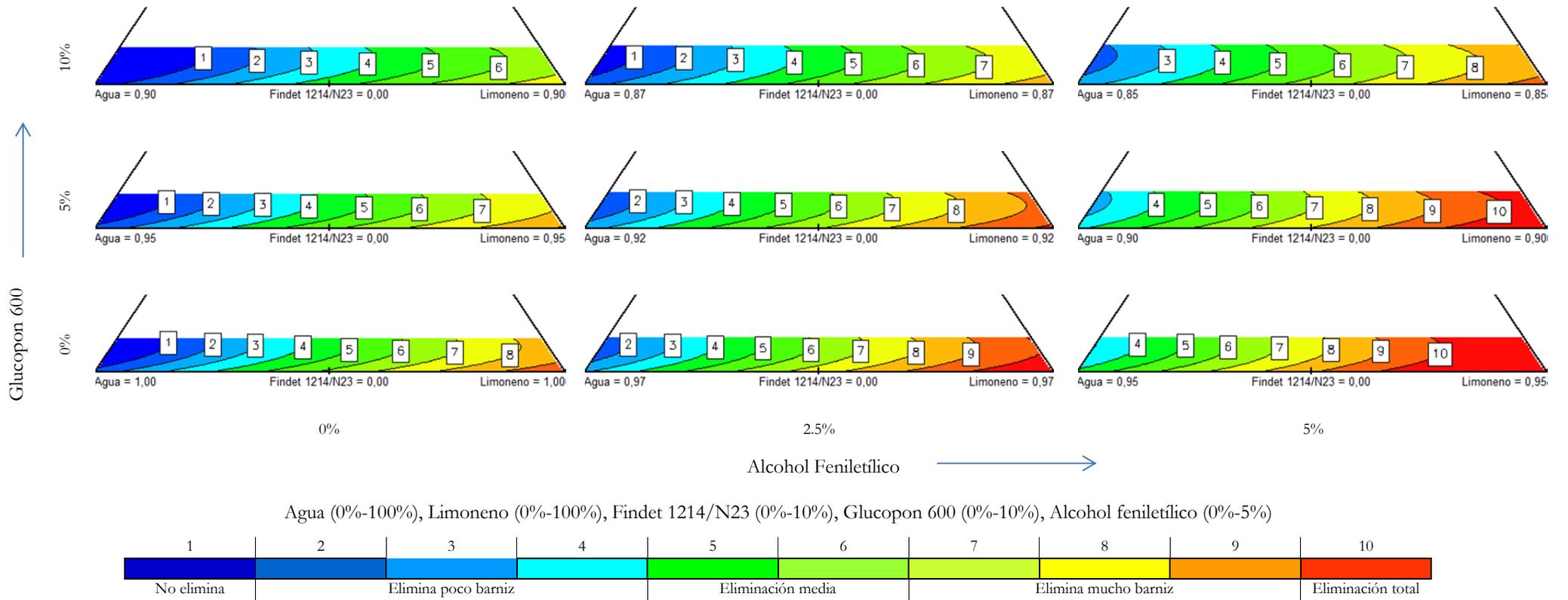


Figura 231.-Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

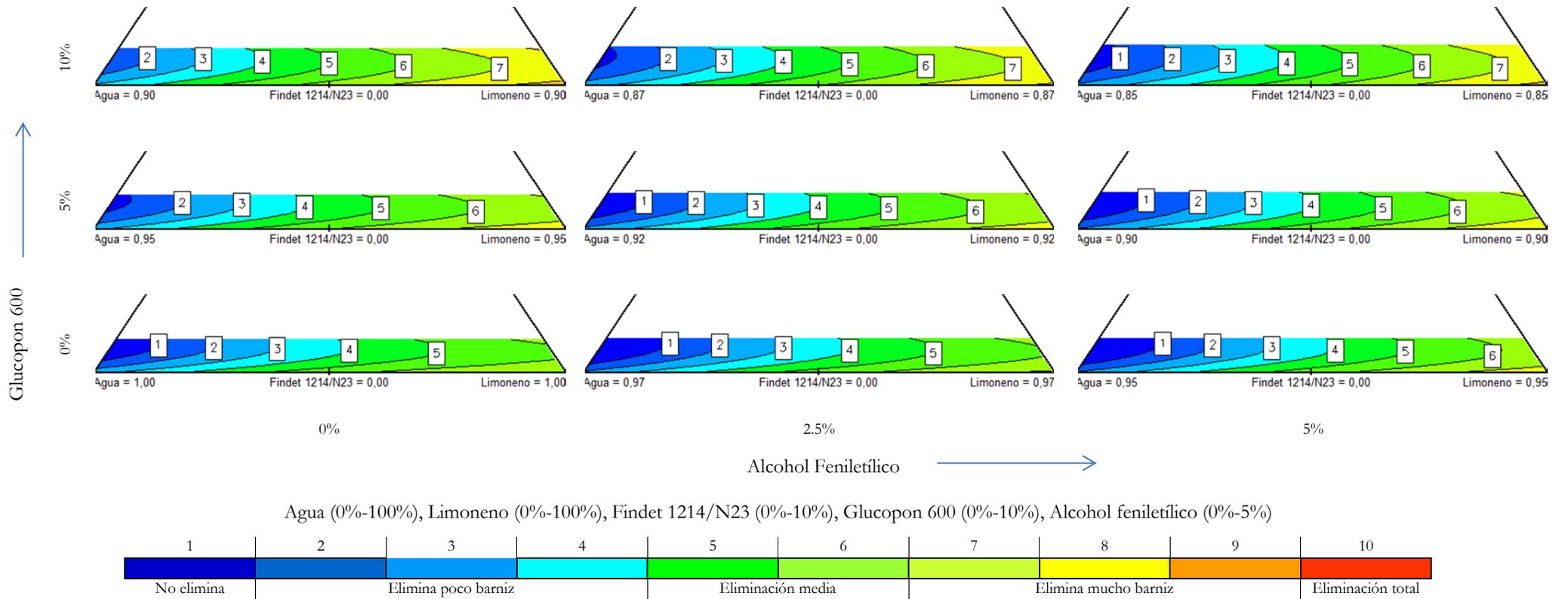


Figura 232.-Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

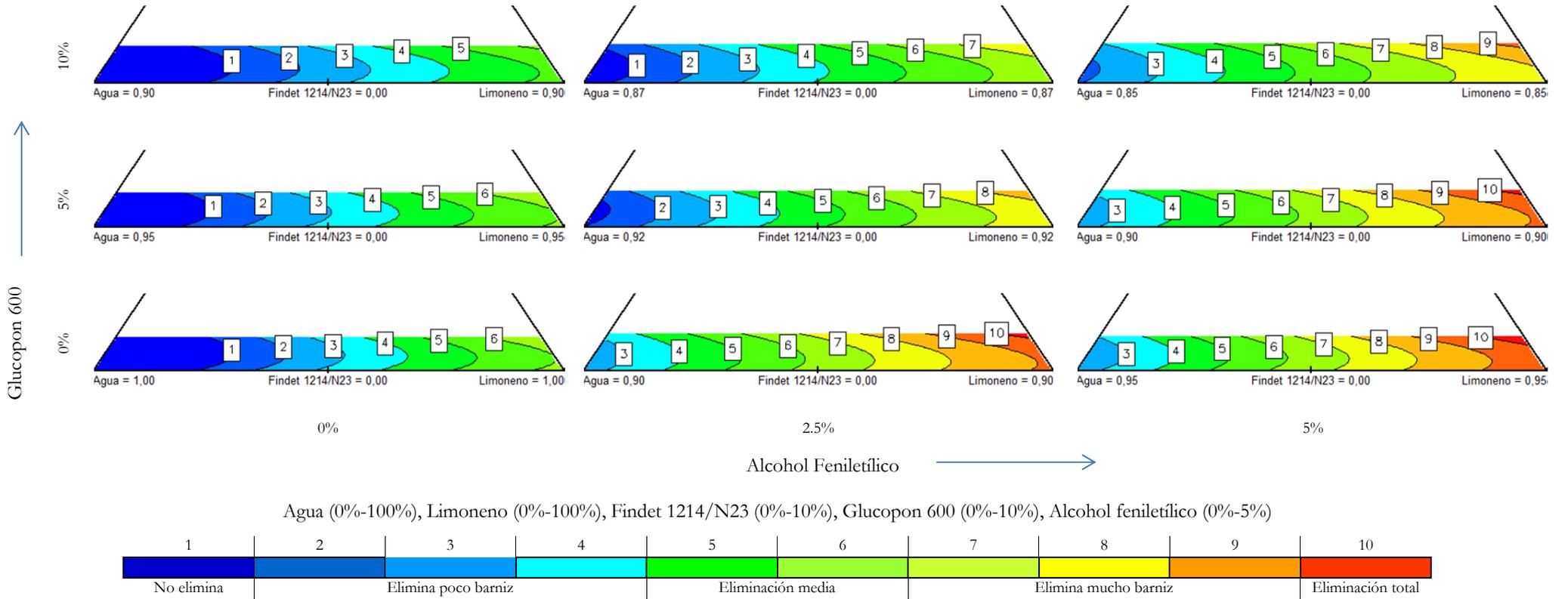


Figura 233.-Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Juicio experto con luz visible

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

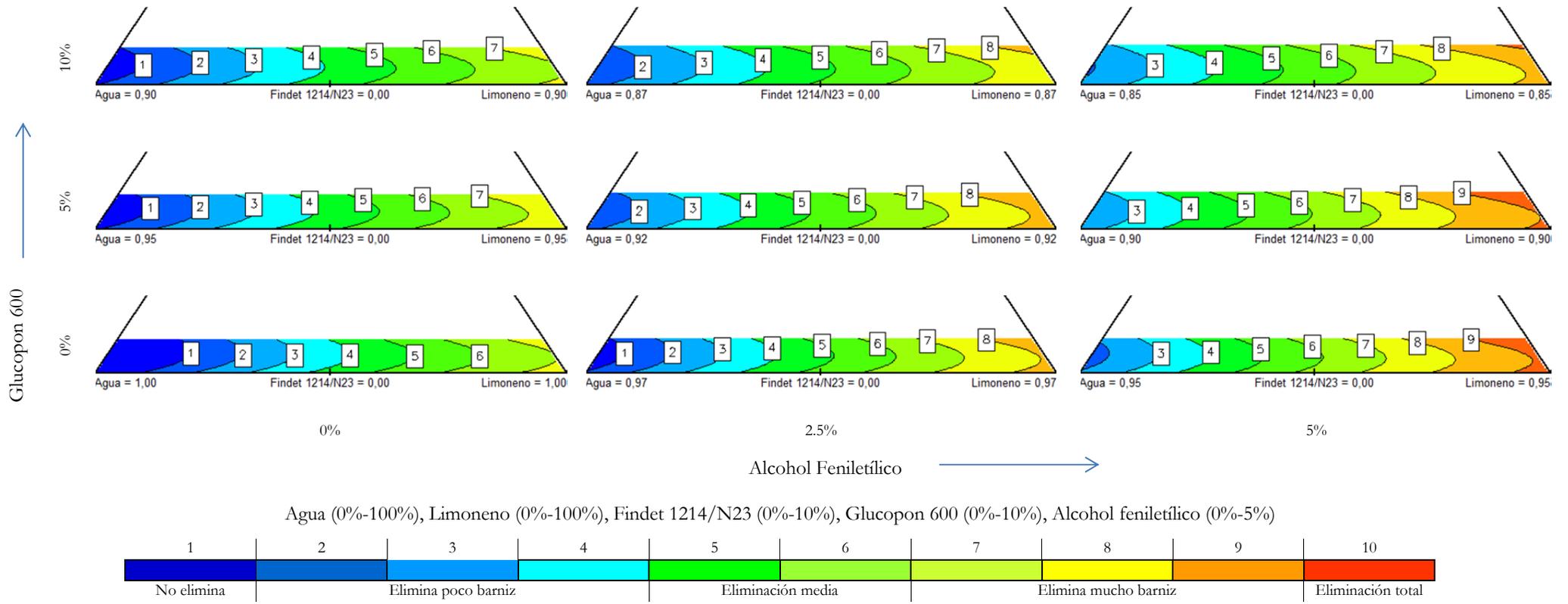


Figura 234.-Respuestas de juicio de experto con luz visible para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre azul cobalto

Juicio de experto con luz ultravioleta

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

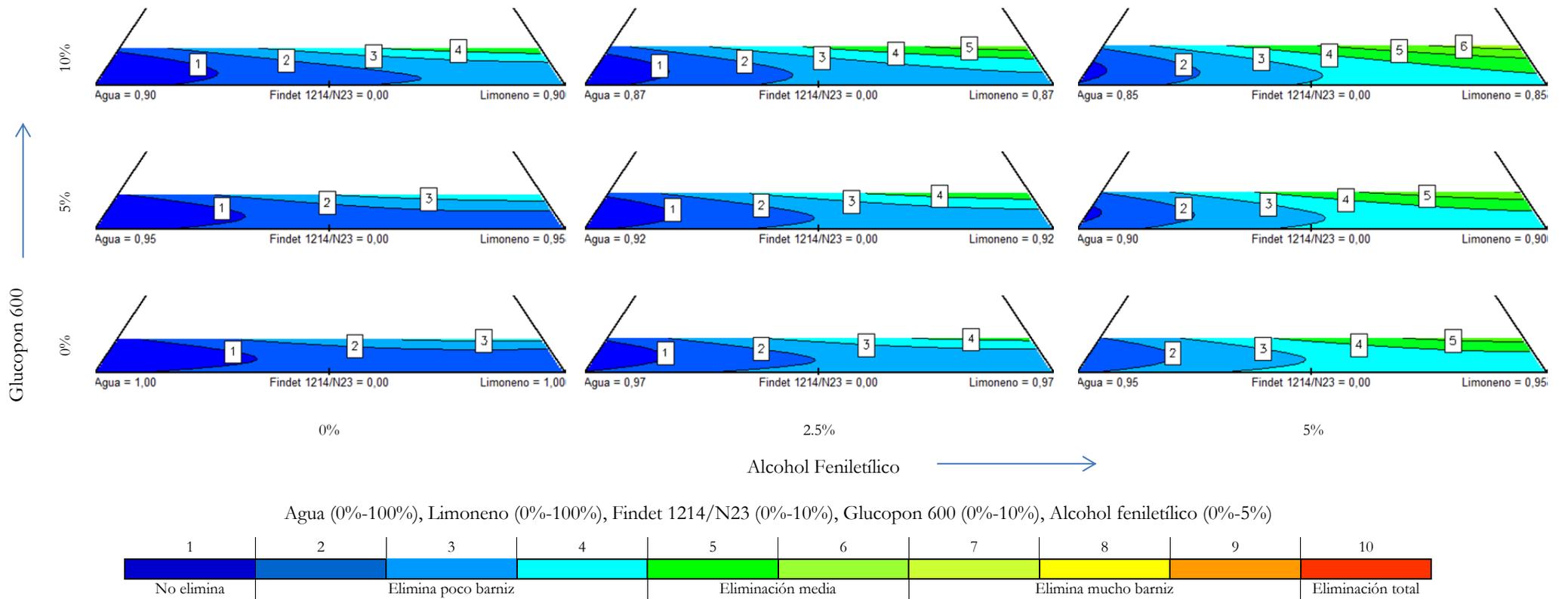


Figura 235.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga**
No envejecido

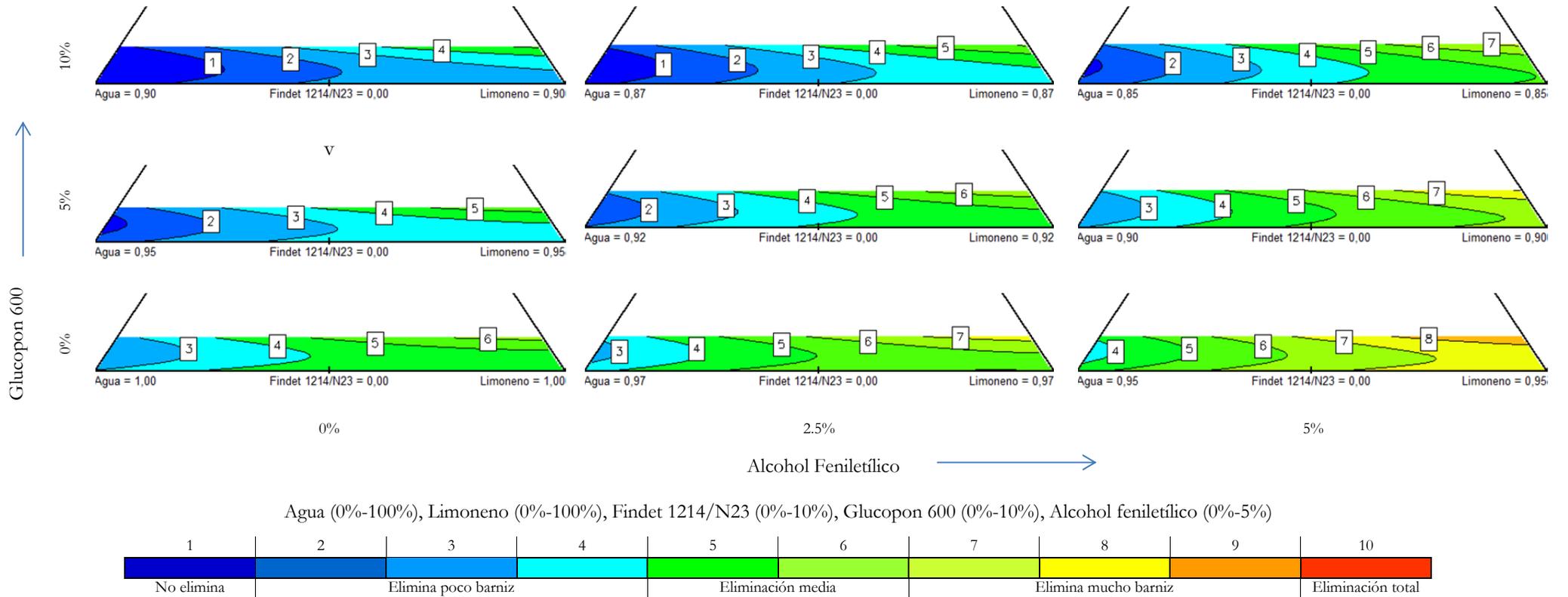


Figura 236.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

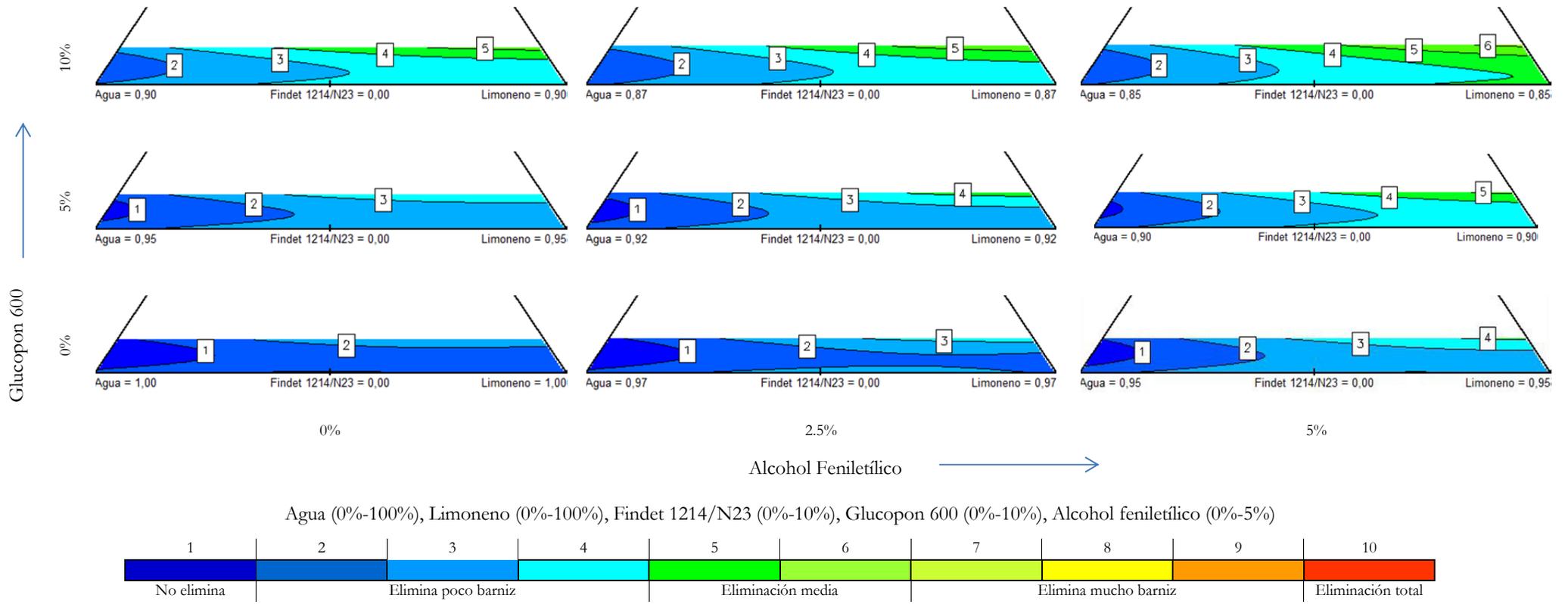


Figura 237.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

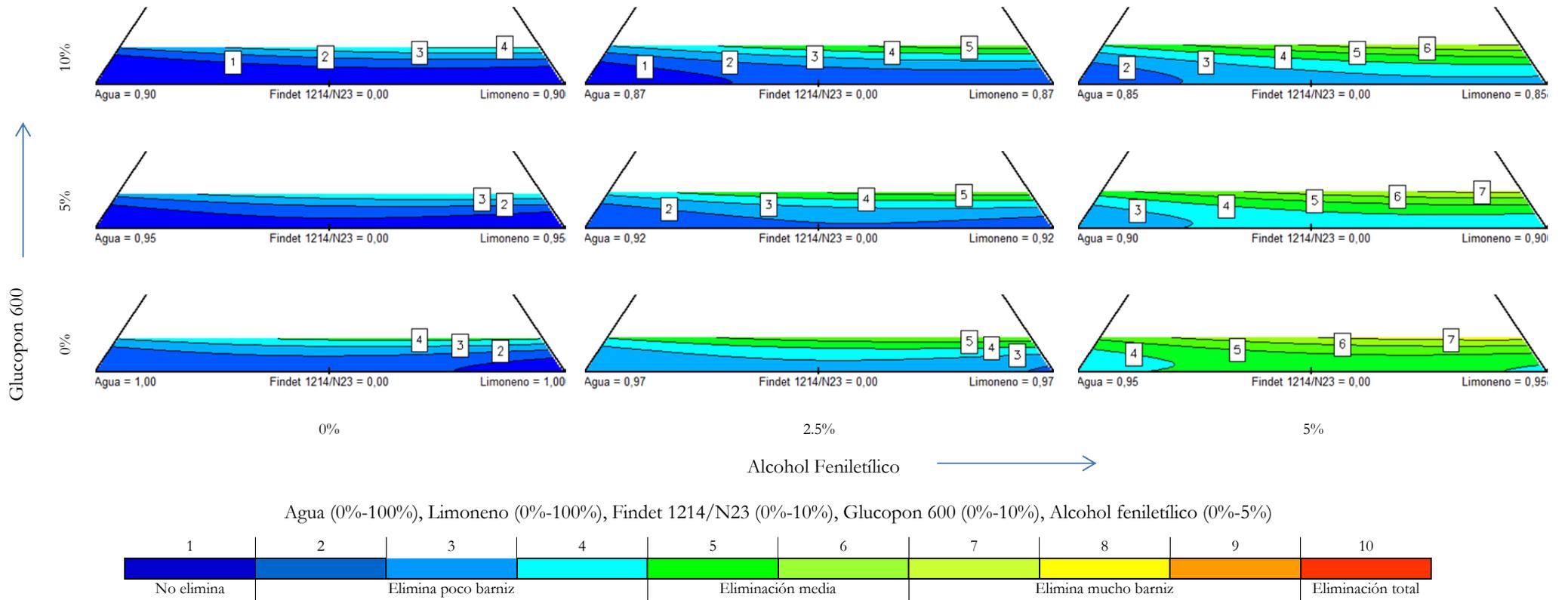


Figura 238.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

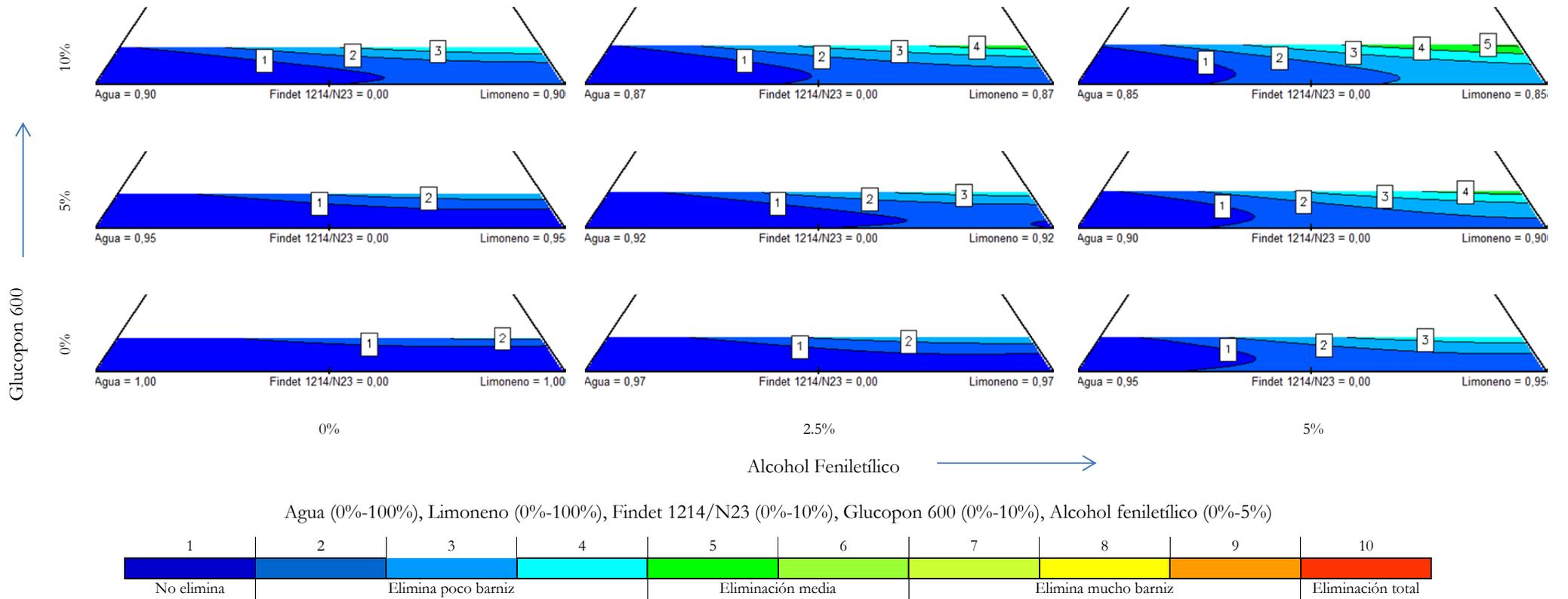


Figura 239.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

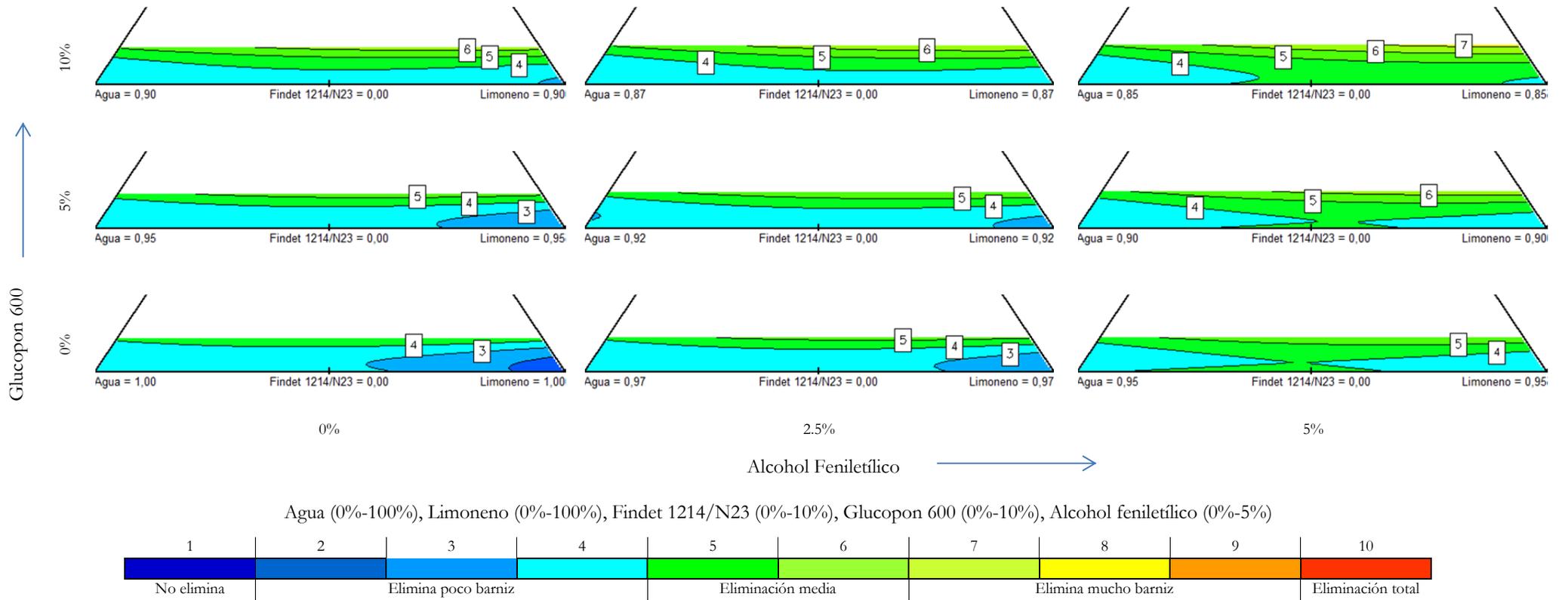


Figura 240.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

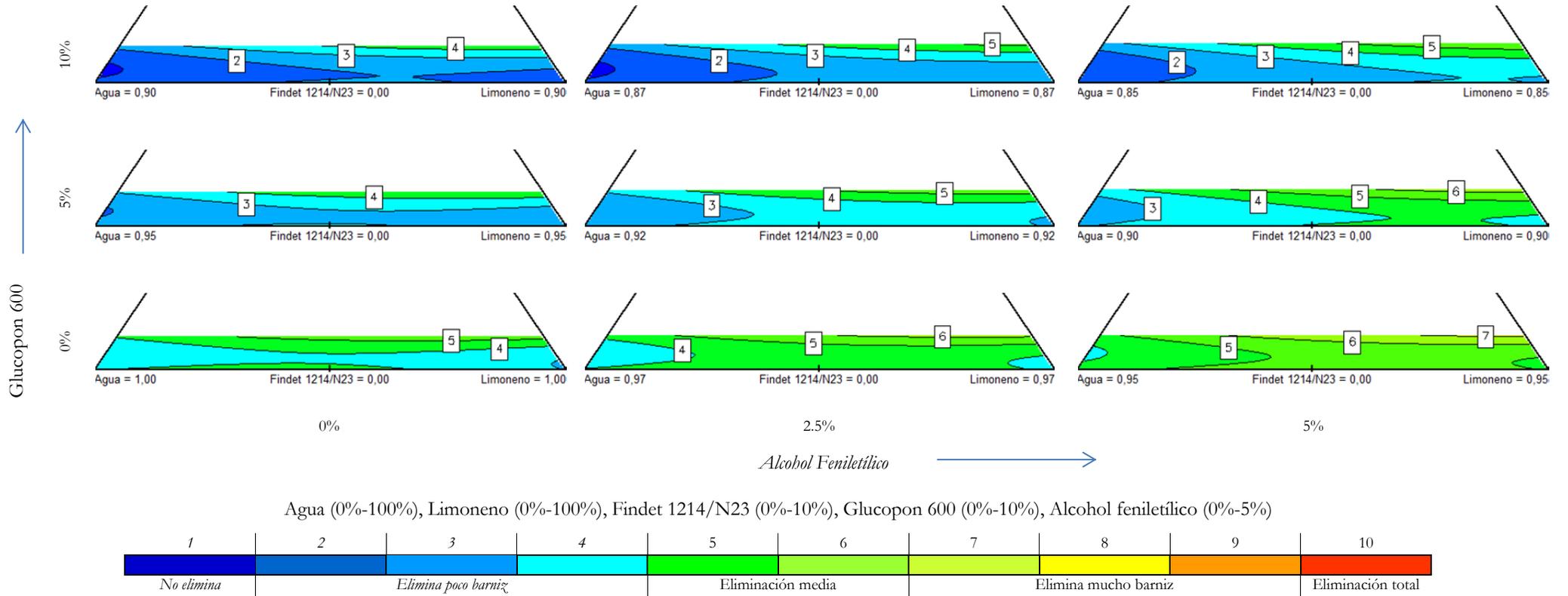


Figura 241.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

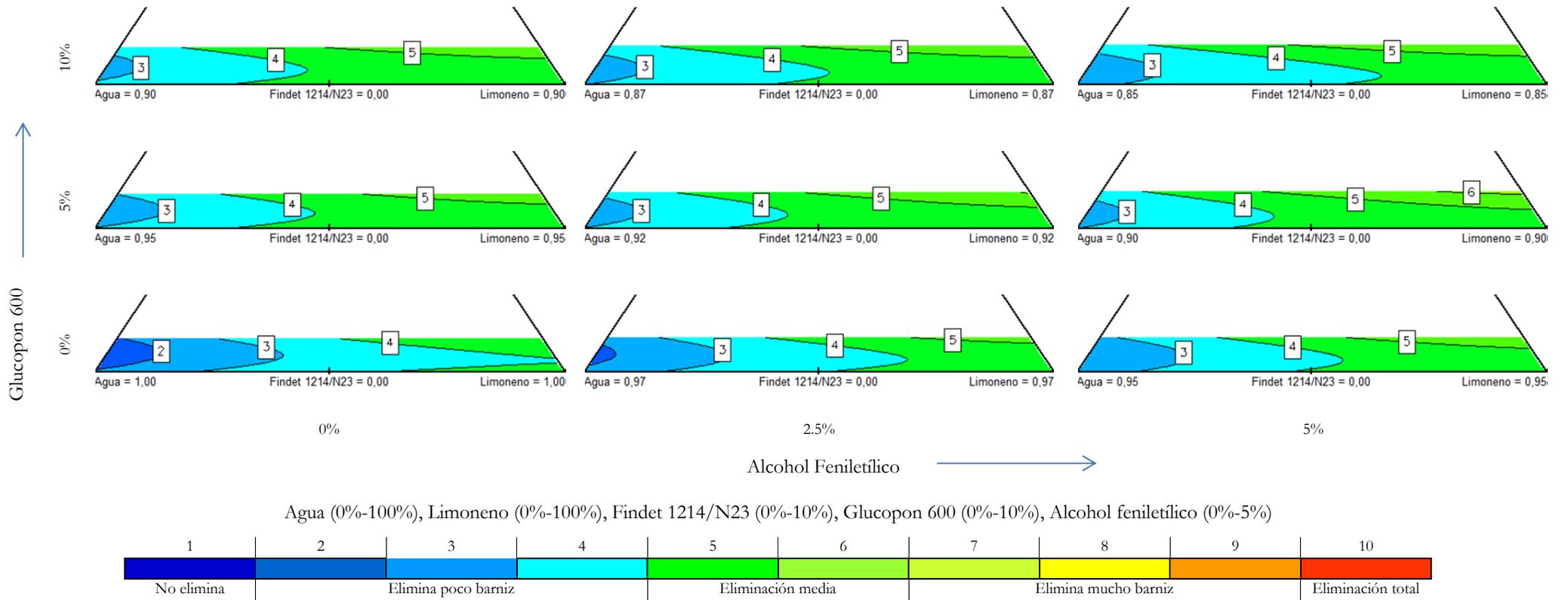


Figura 242.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta Juicio de experto con luz UV

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga Envejecido**

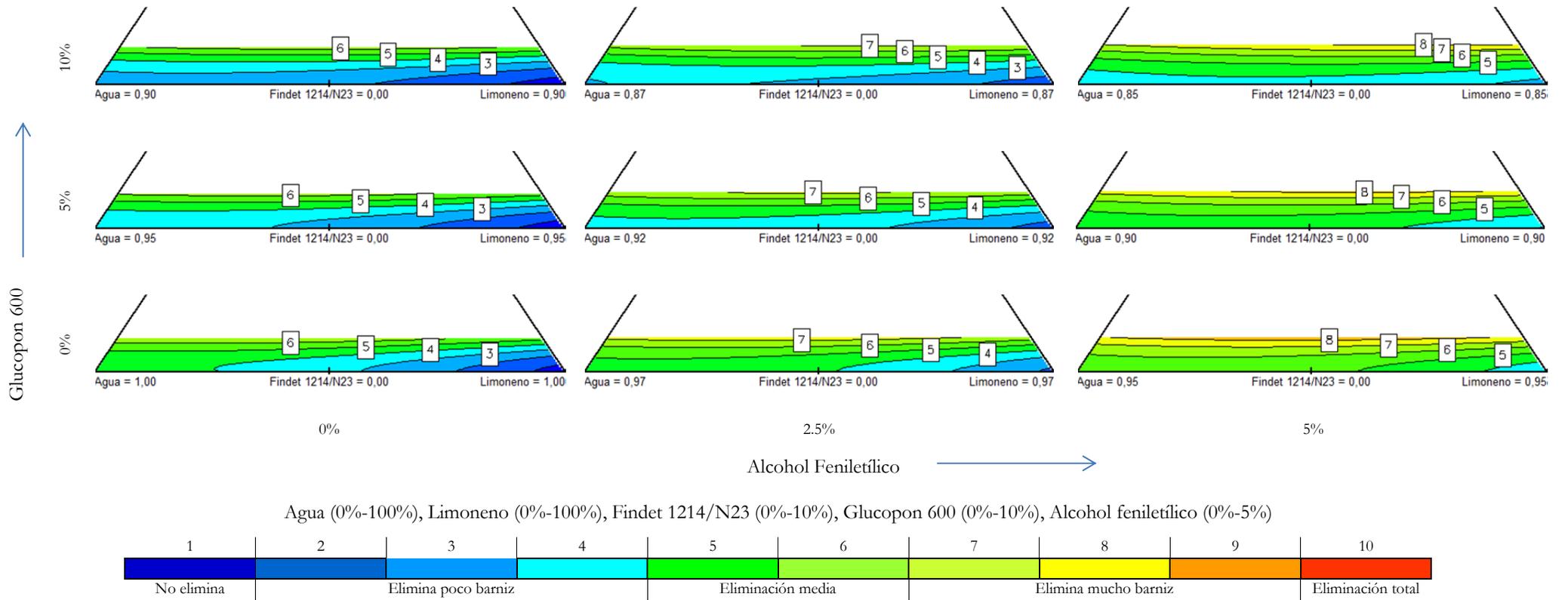


Figura 243.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta Juicio de experto con luz UV

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

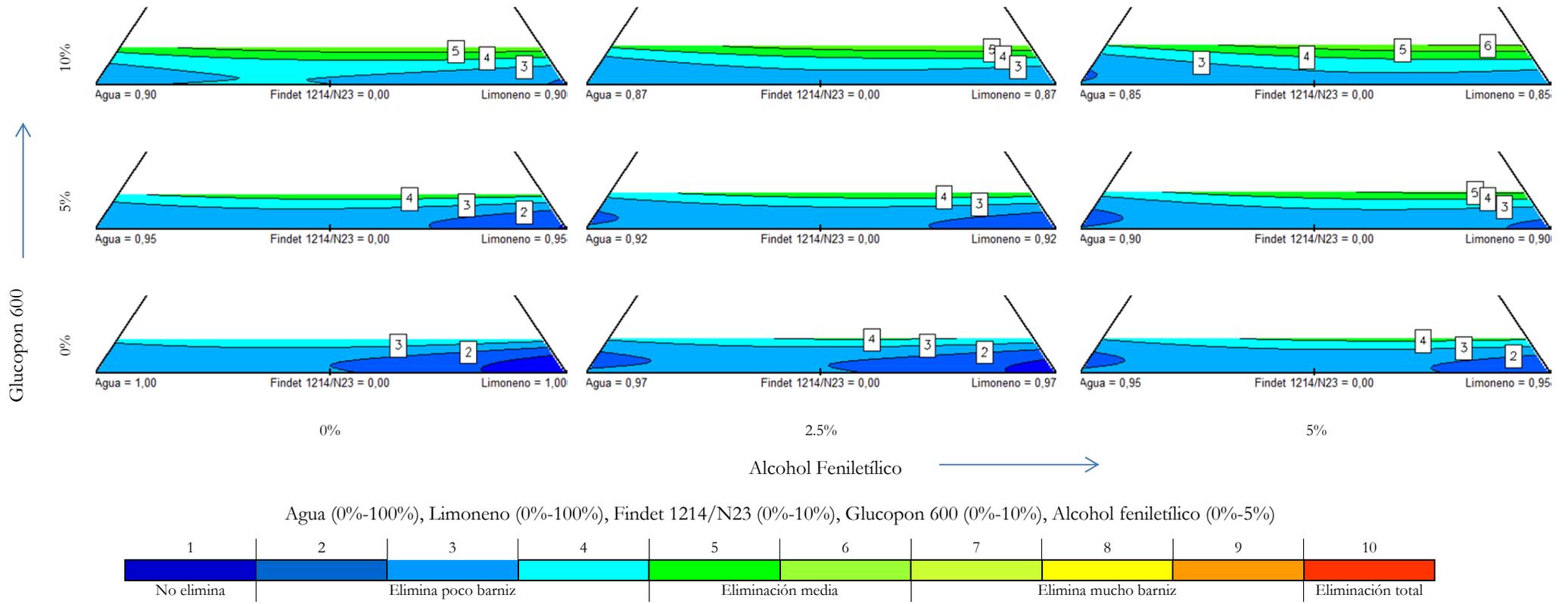


Figura 244.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

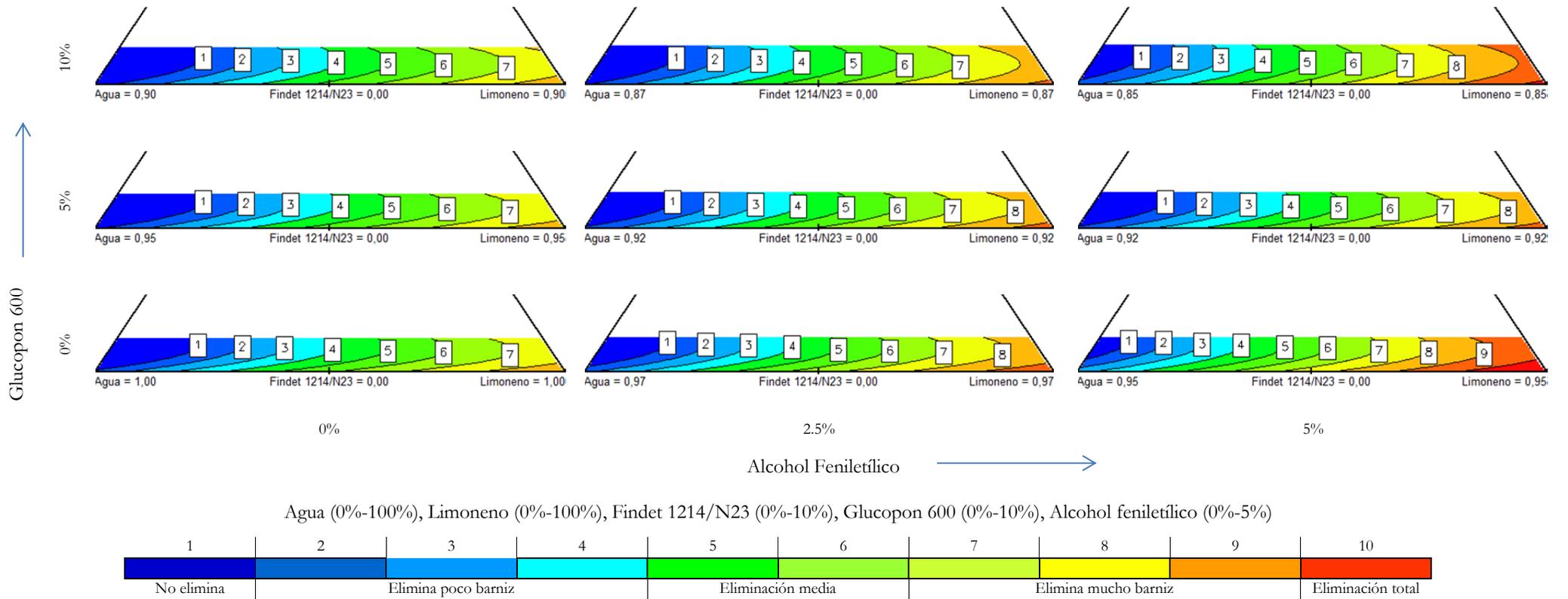


Figura 245.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

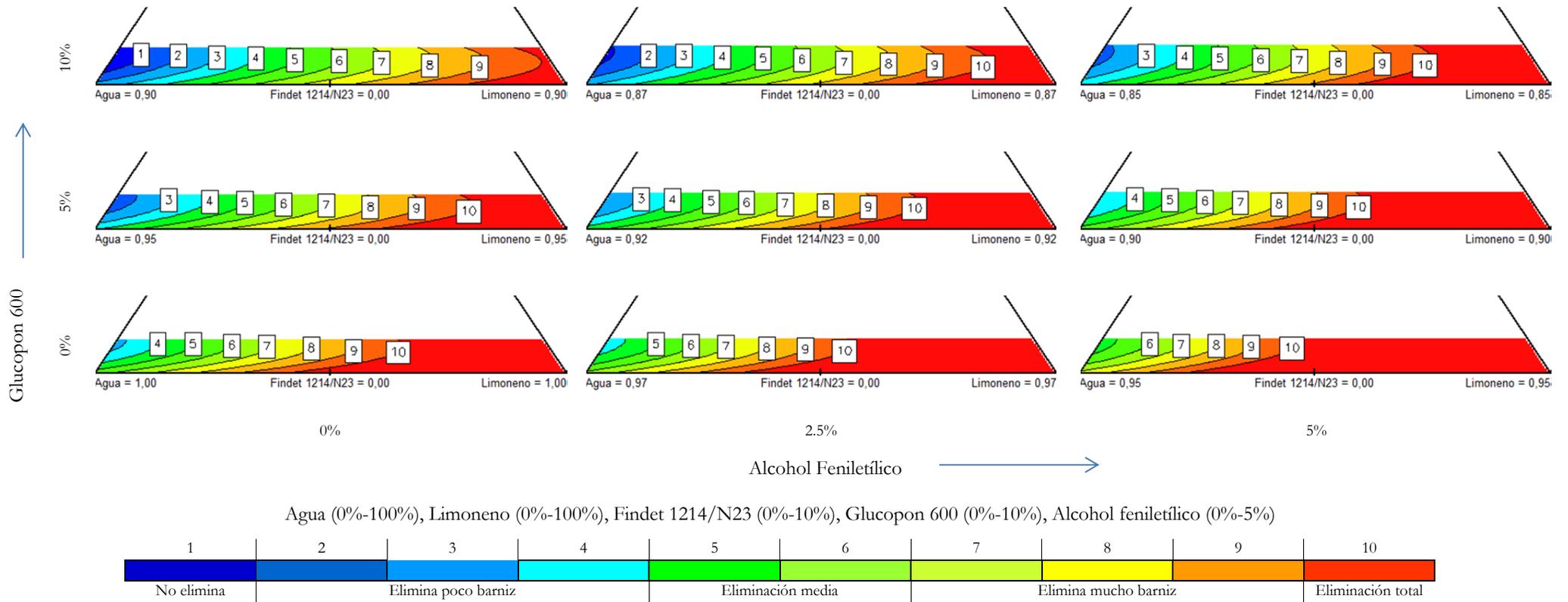


Figura 246.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

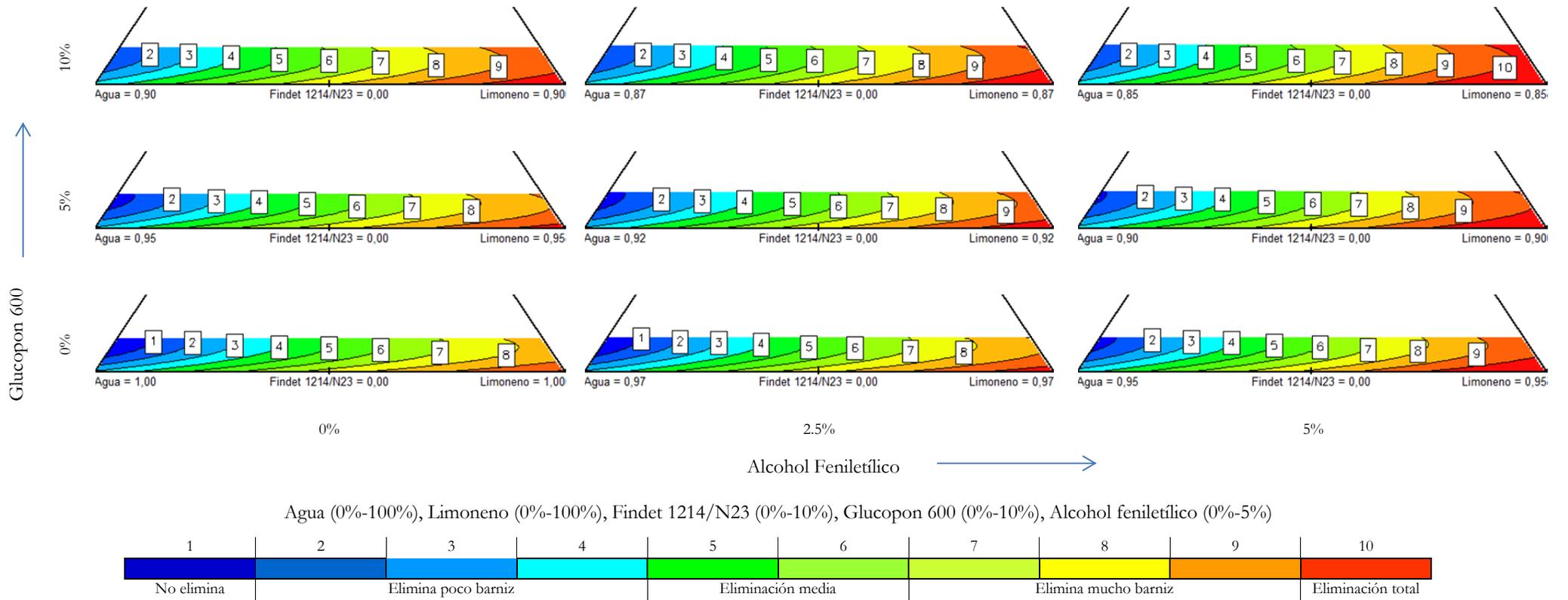


Figura 247.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: **Juicio de experto con luz UV**

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

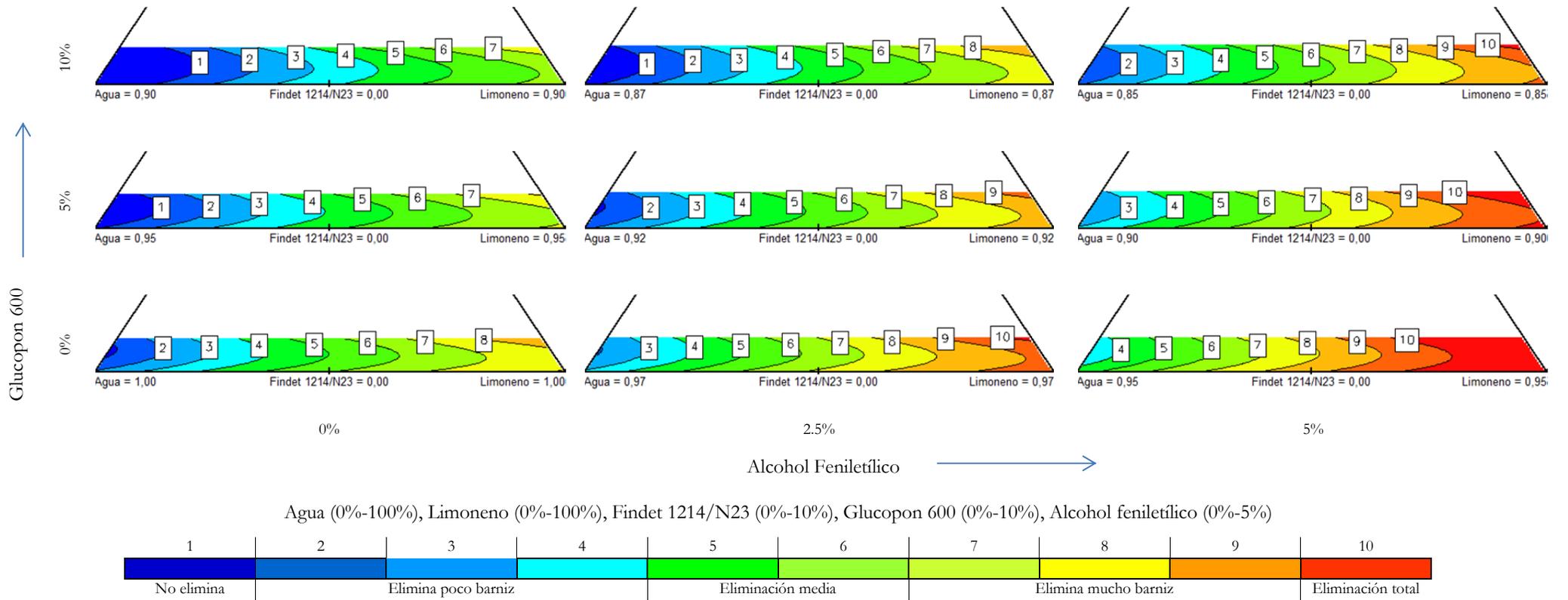


Figura 248.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Juicio de experto con luz UV

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

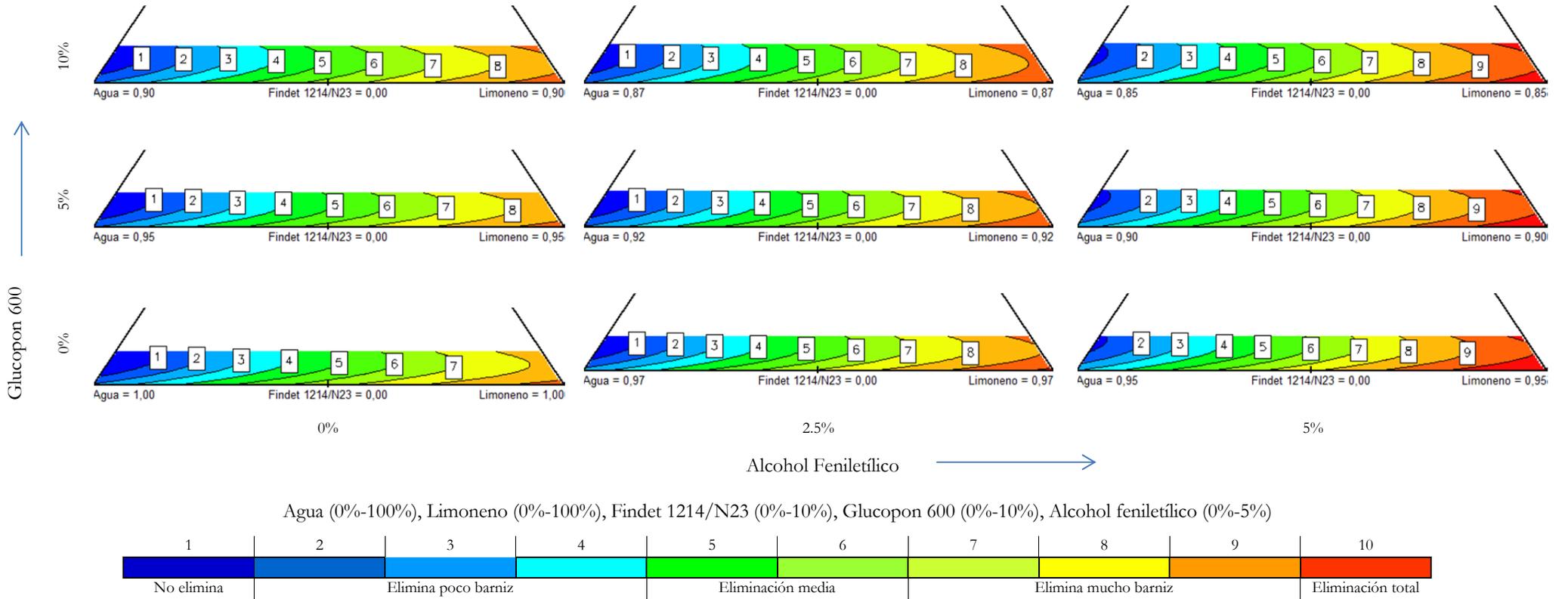


Figura 249.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Juicio de experto con luz UV

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

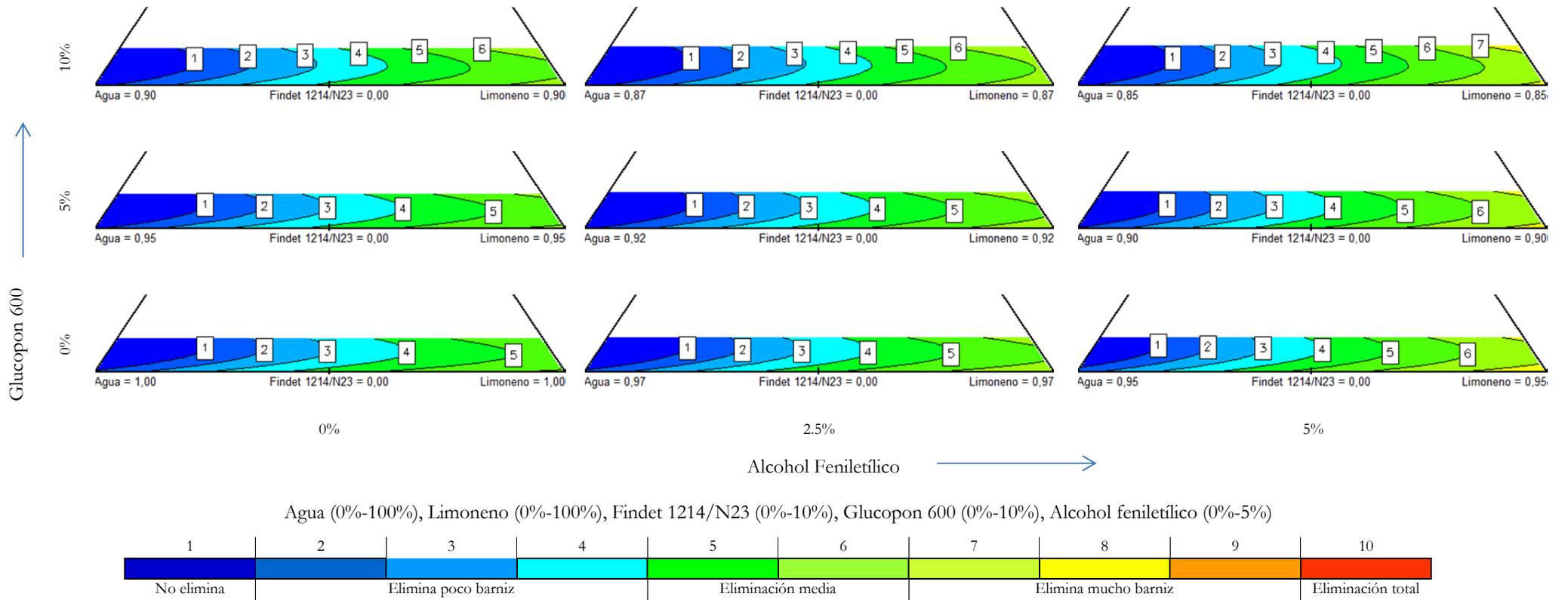


Figura 250.-Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Juicio de experto con luz UV

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

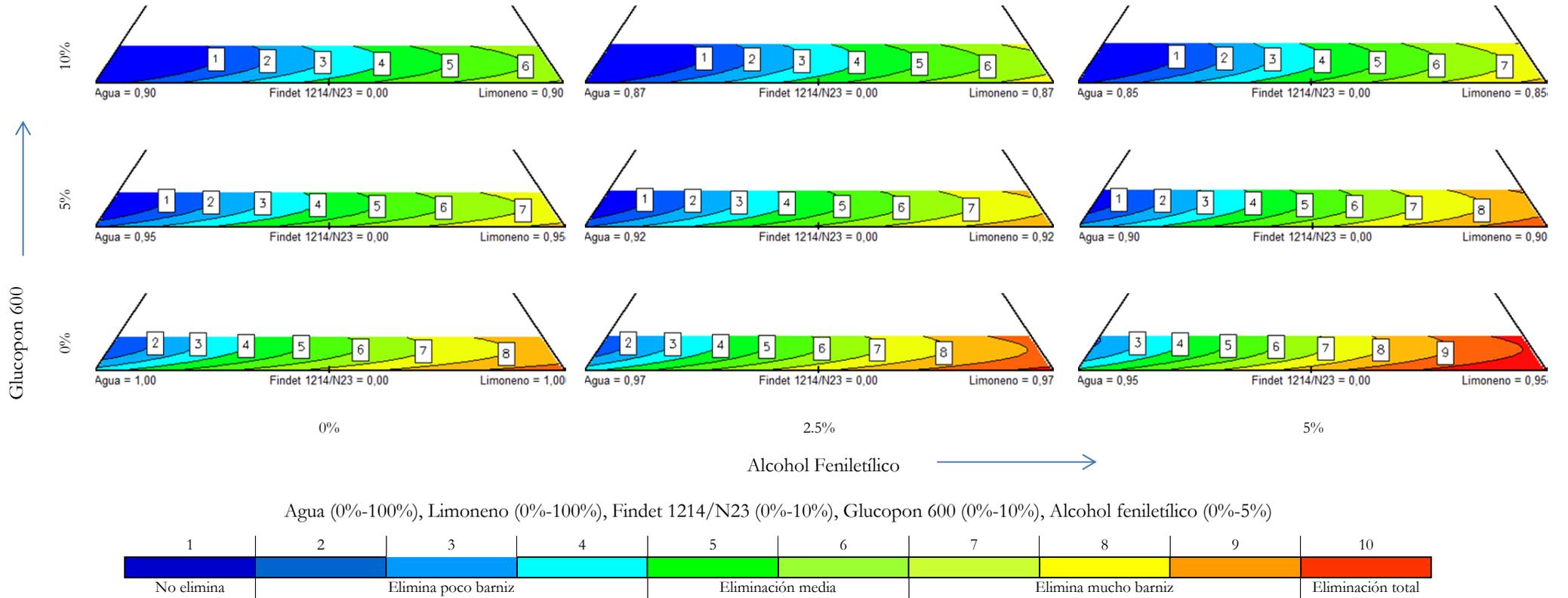


Figura 251.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Juicio de experto con luz UV

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

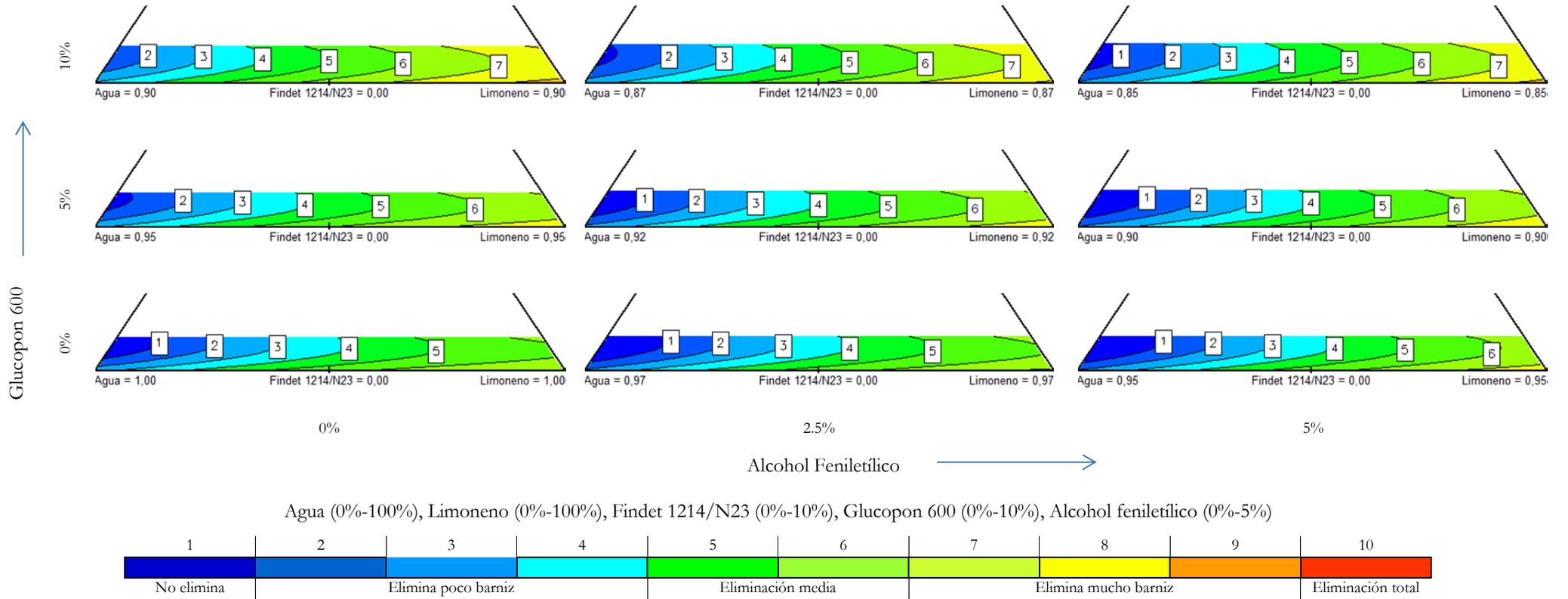


Figura 252.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Juicio de experto con luz UV

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

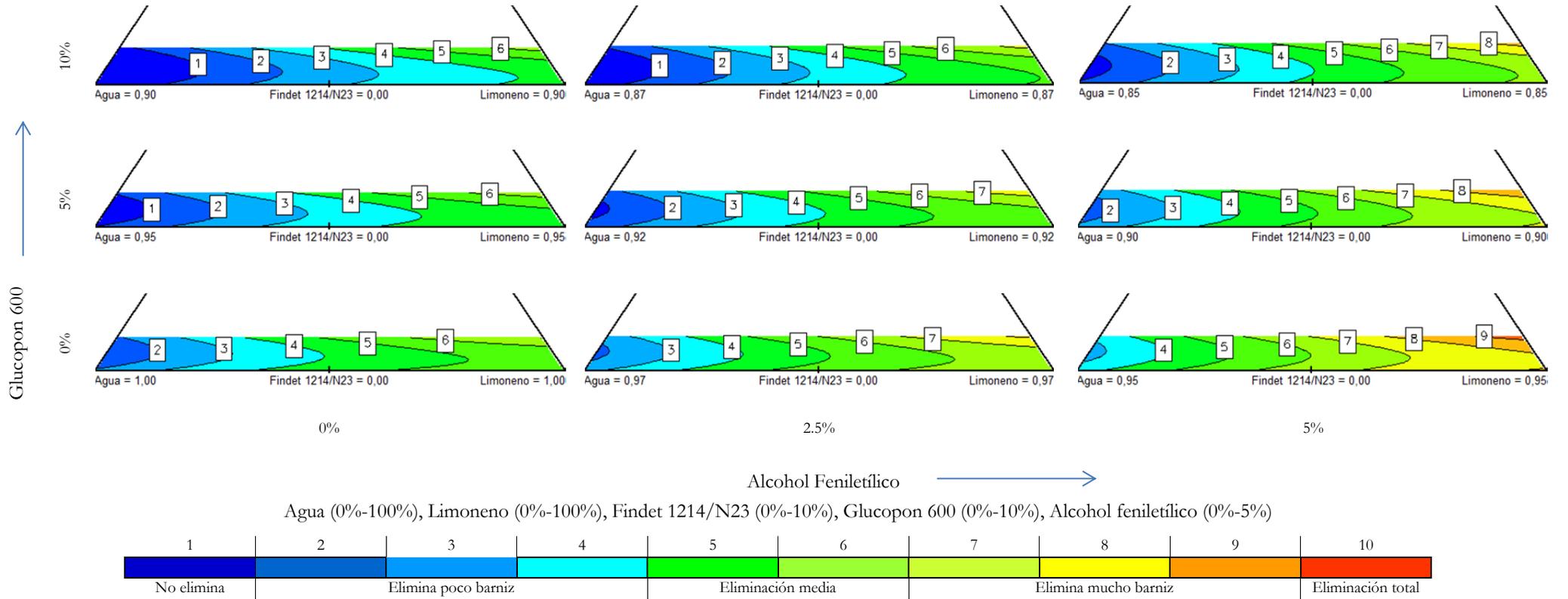


Figura 253.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Juicio de experto con luz UV

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

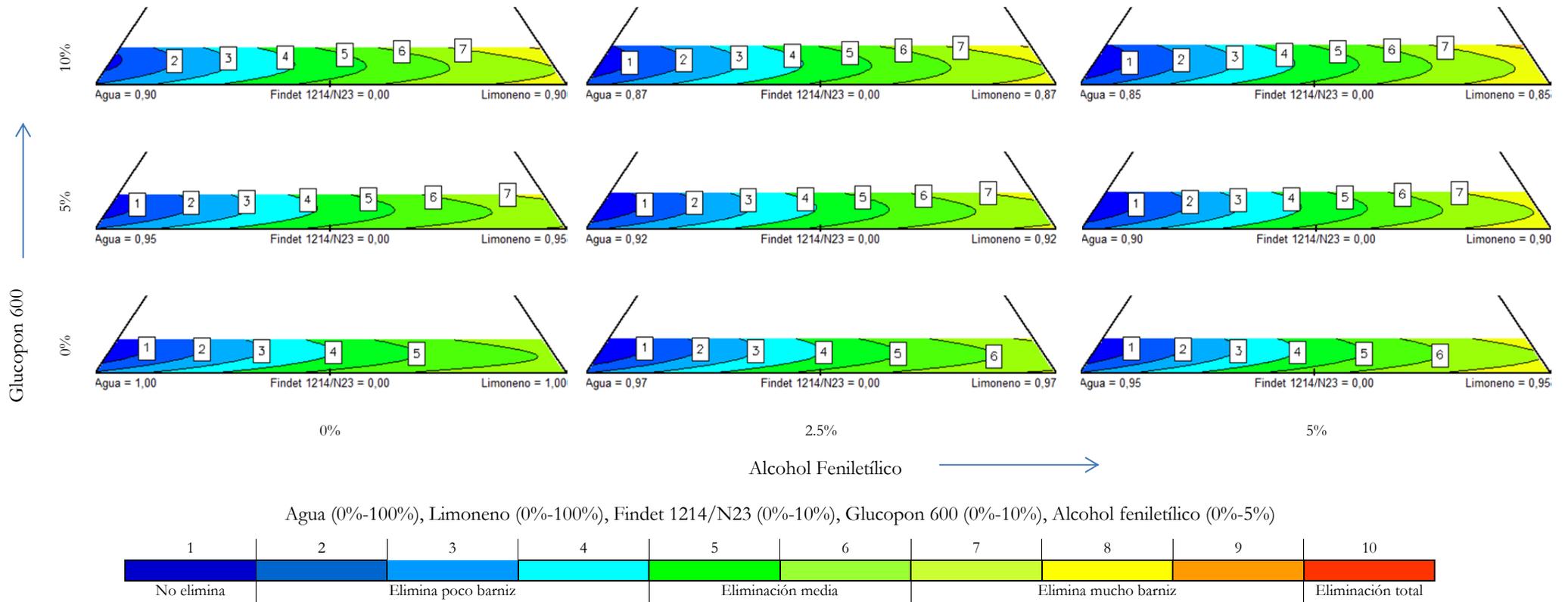


Figura 254.- Respuestas de juicio de experto con luz UV para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre azul cobalto

Cromatografía de gases - Espectrometría de masas

Respuesta: GC/MS

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

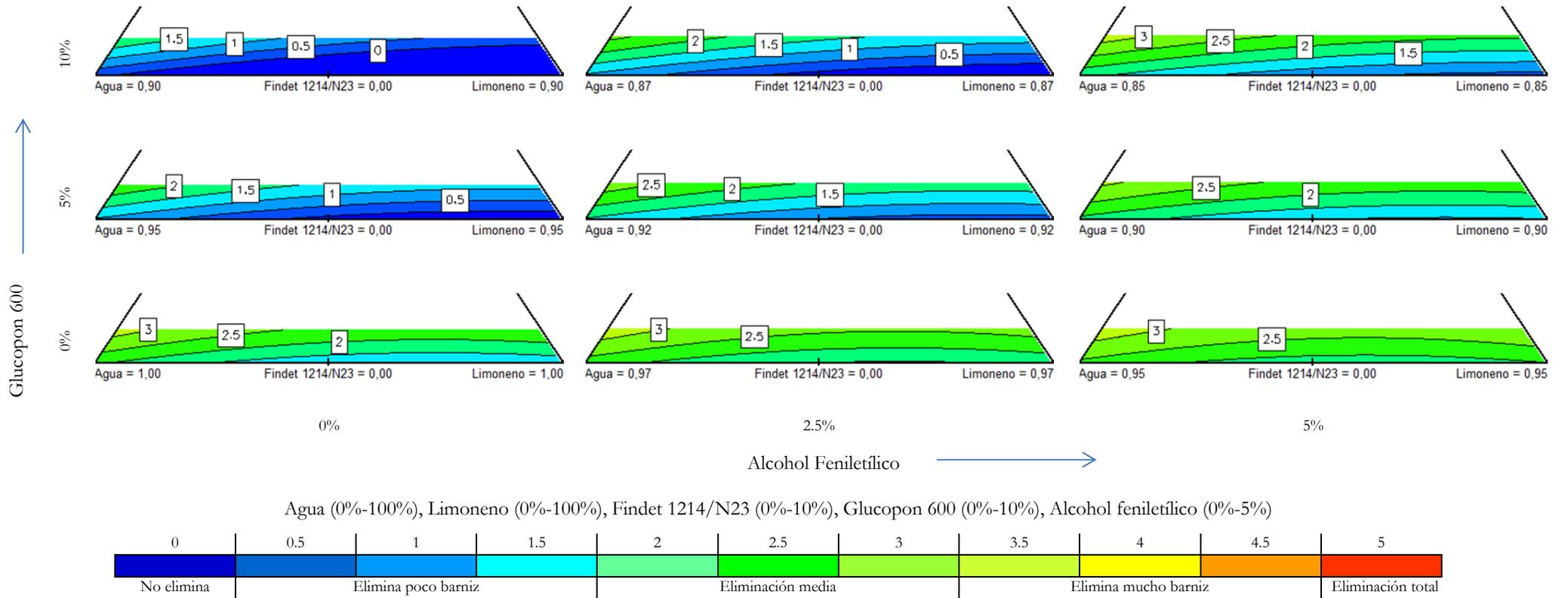


Figura 255.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: GC/MS

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

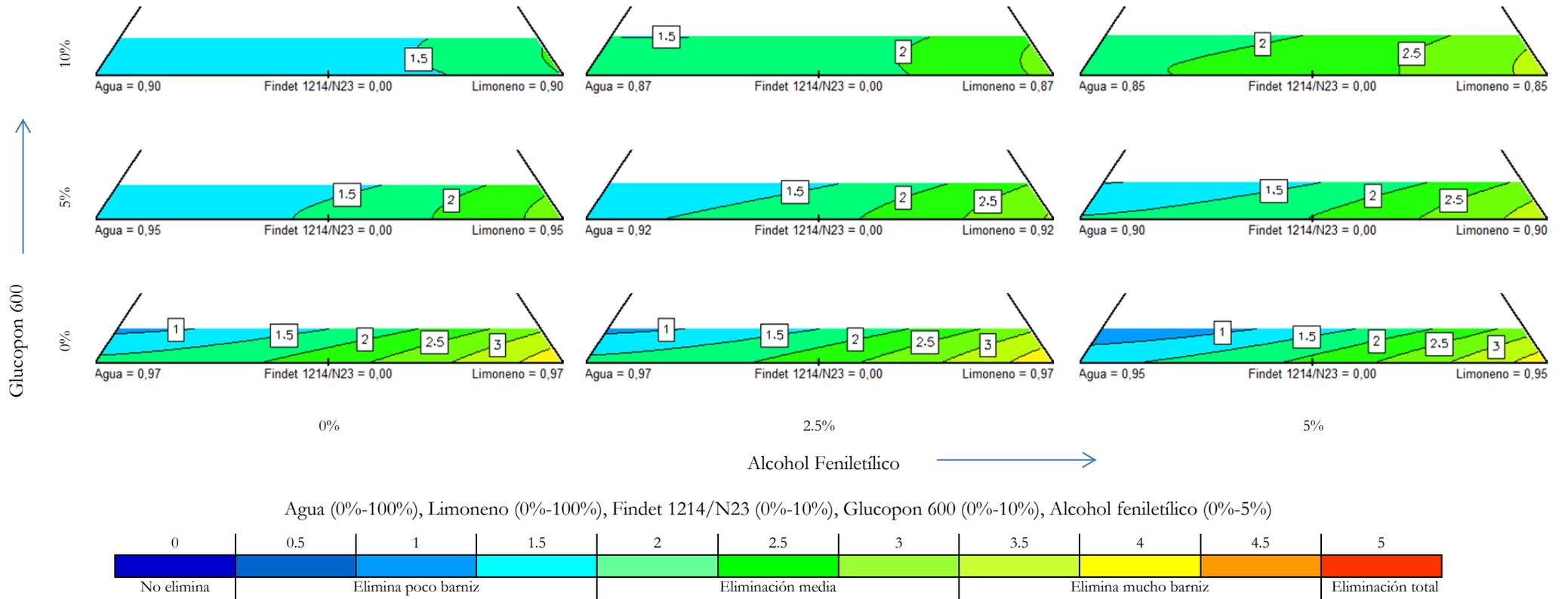


Figura 256.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: GC/MS

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

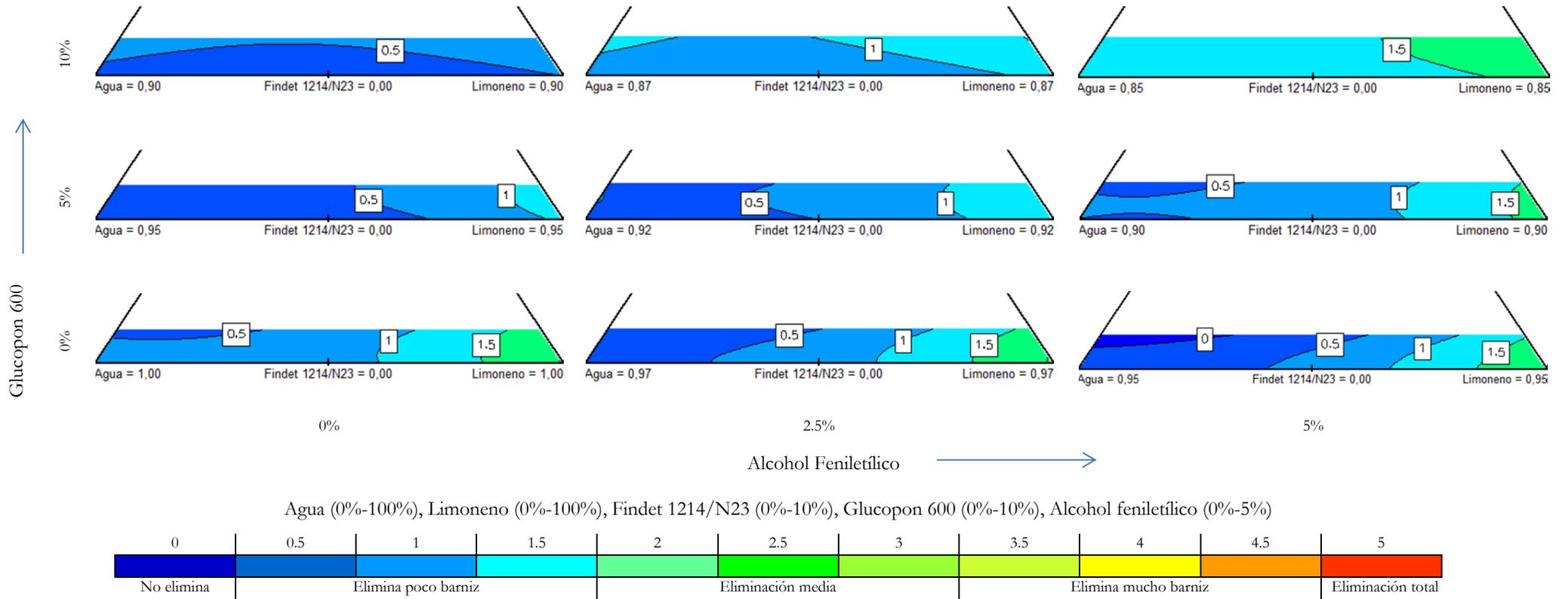


Figura 257.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: GC/MS

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

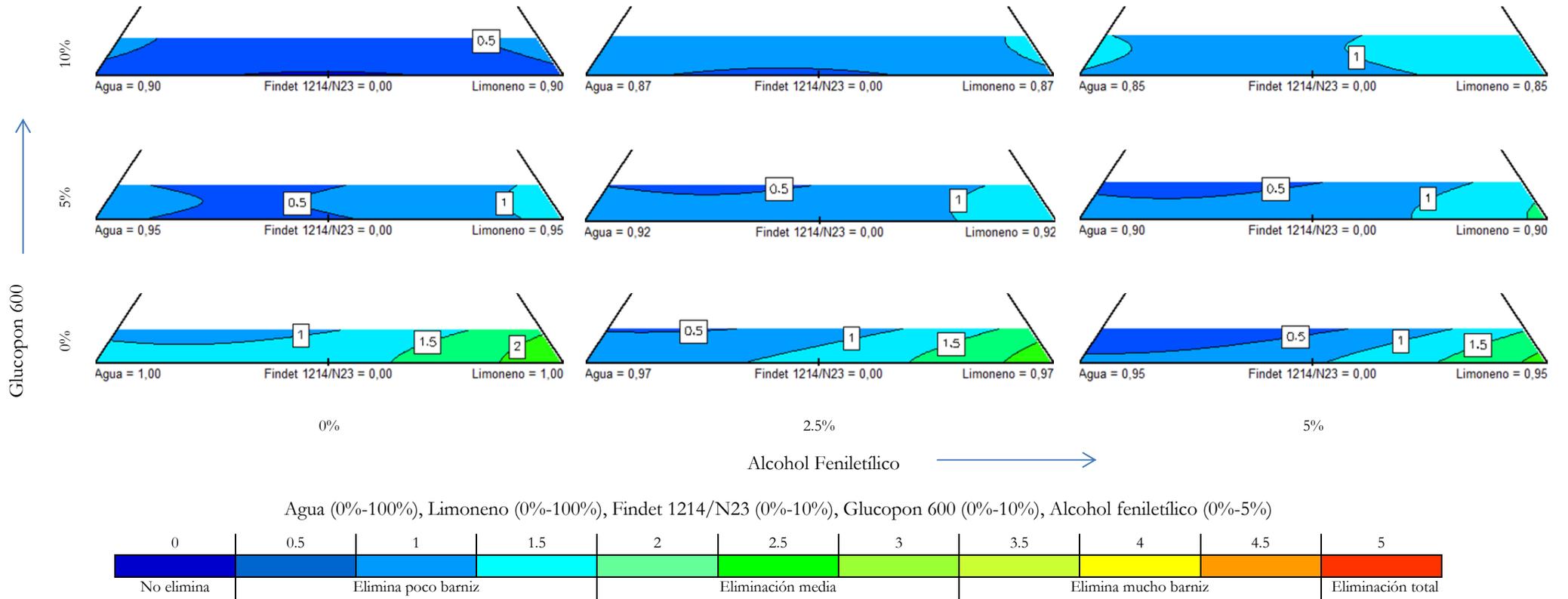


Figura 258.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: GC/MS

Pigmento: **Azul cobalto**
Barniz: **Almáciga**
No envejecido

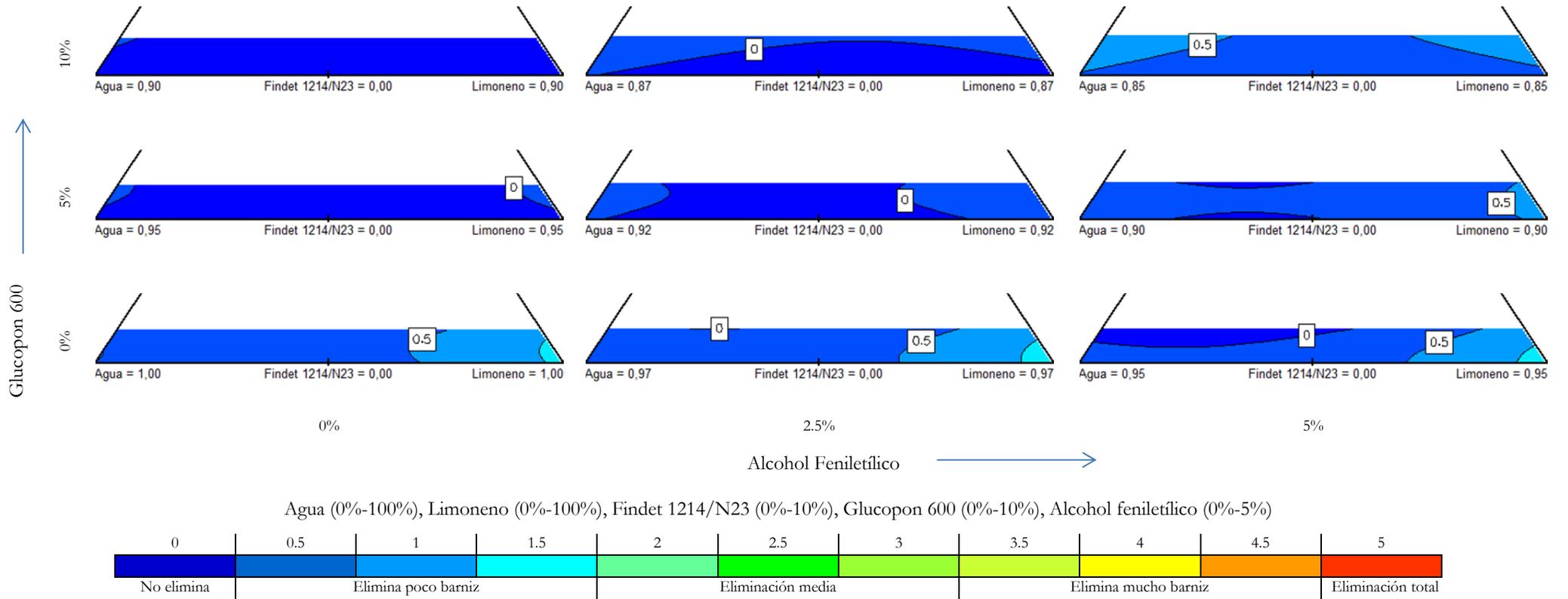


Figura 259.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: GC/MS

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

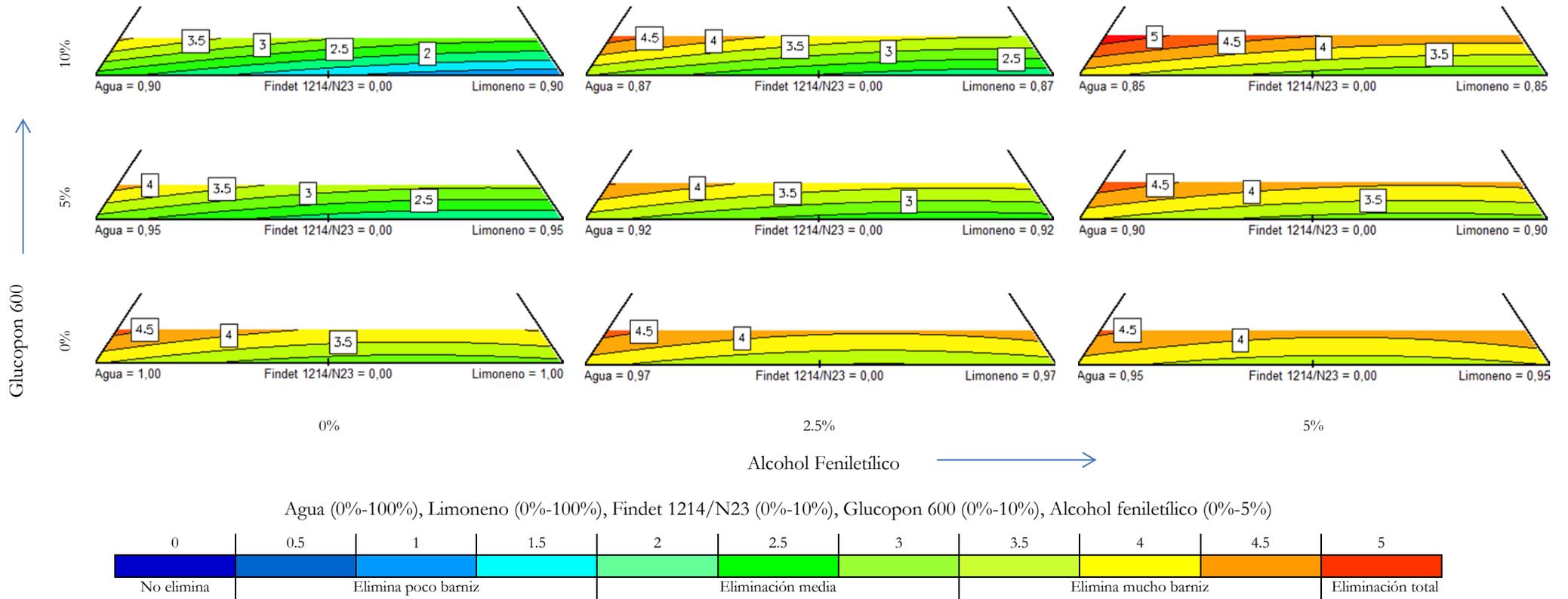


Figura 260.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: GC/MS

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

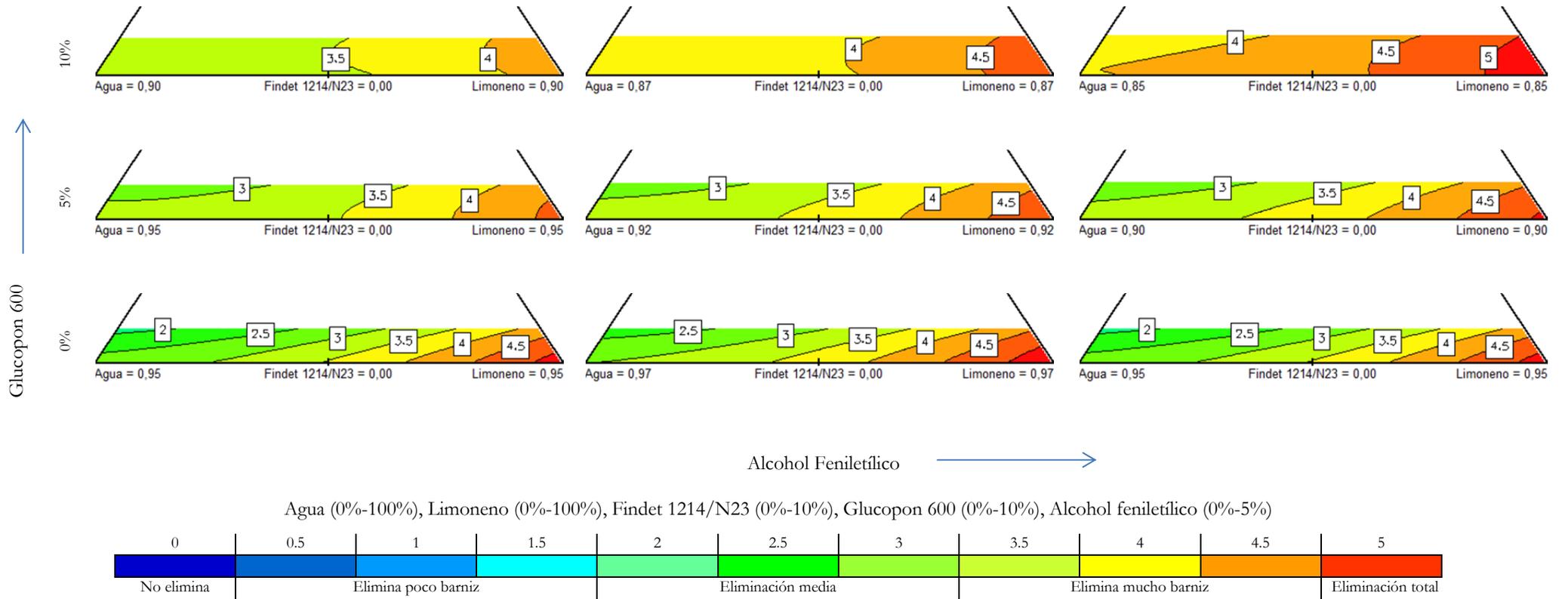


Figura 261.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: GC/MS

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

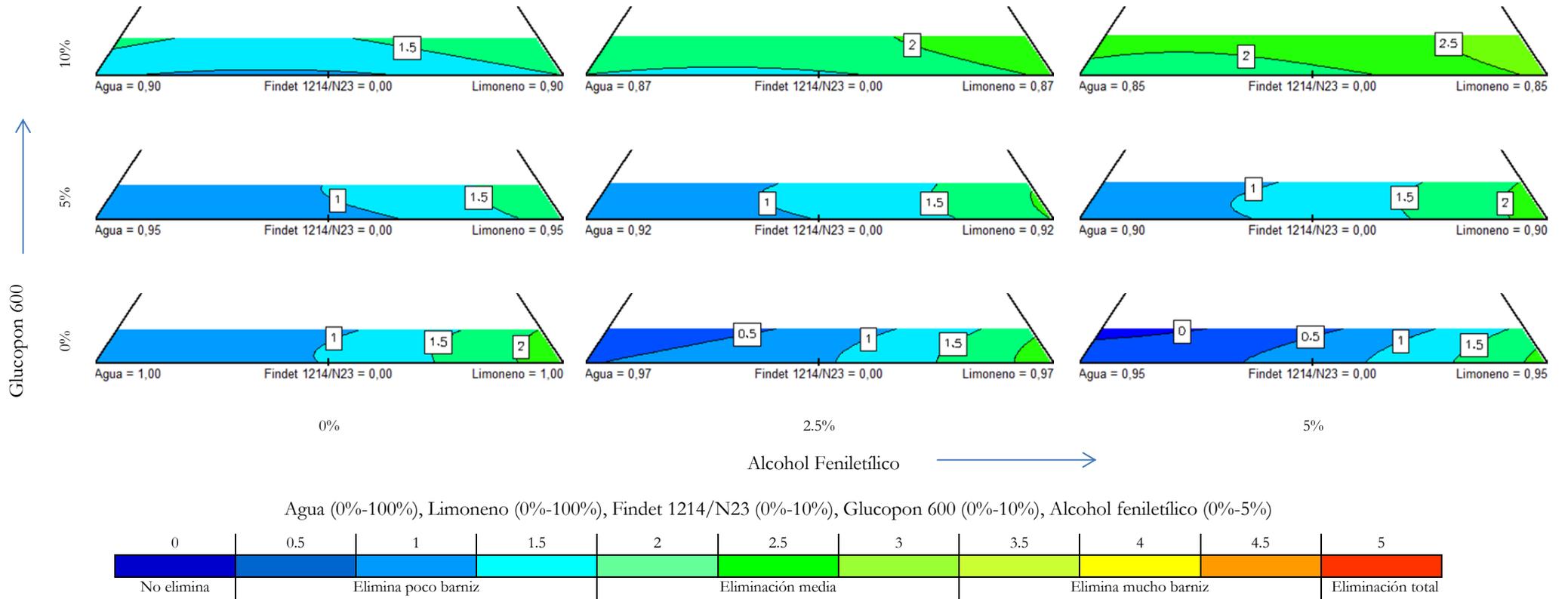


Figura 262.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: GC/MS

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

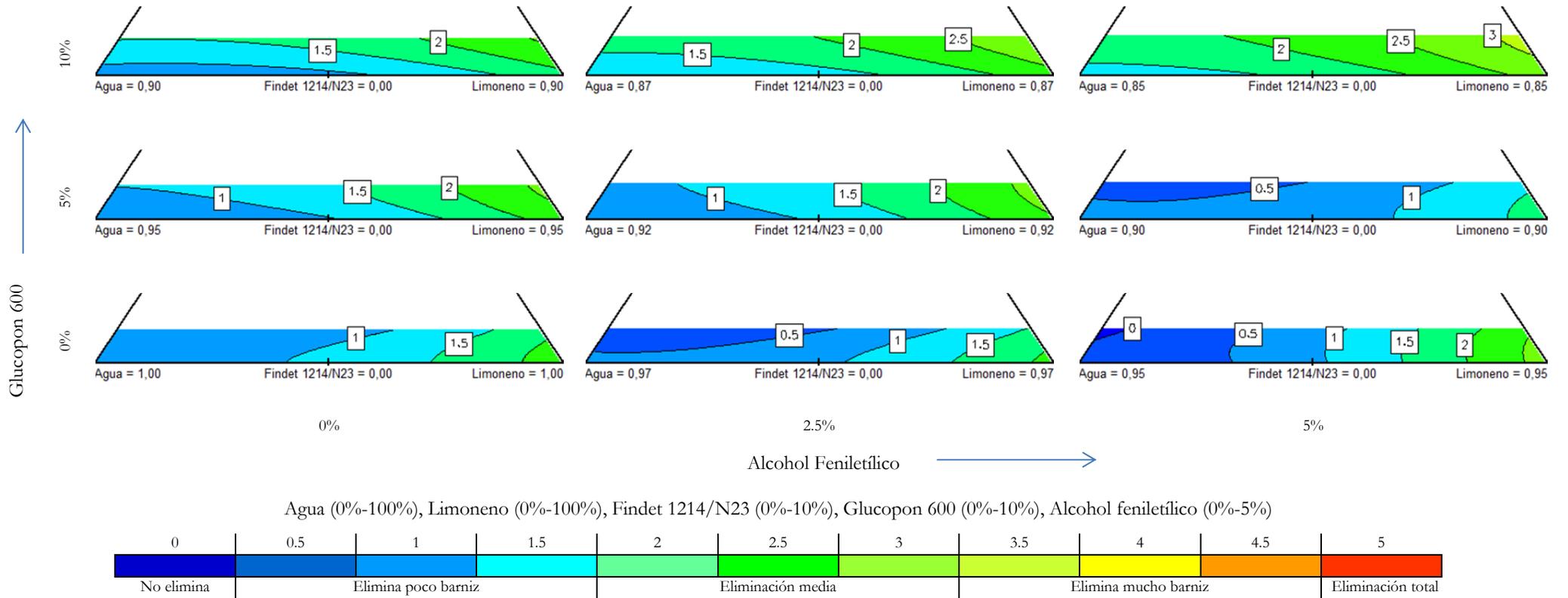


Figura 263.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: GC/MS

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

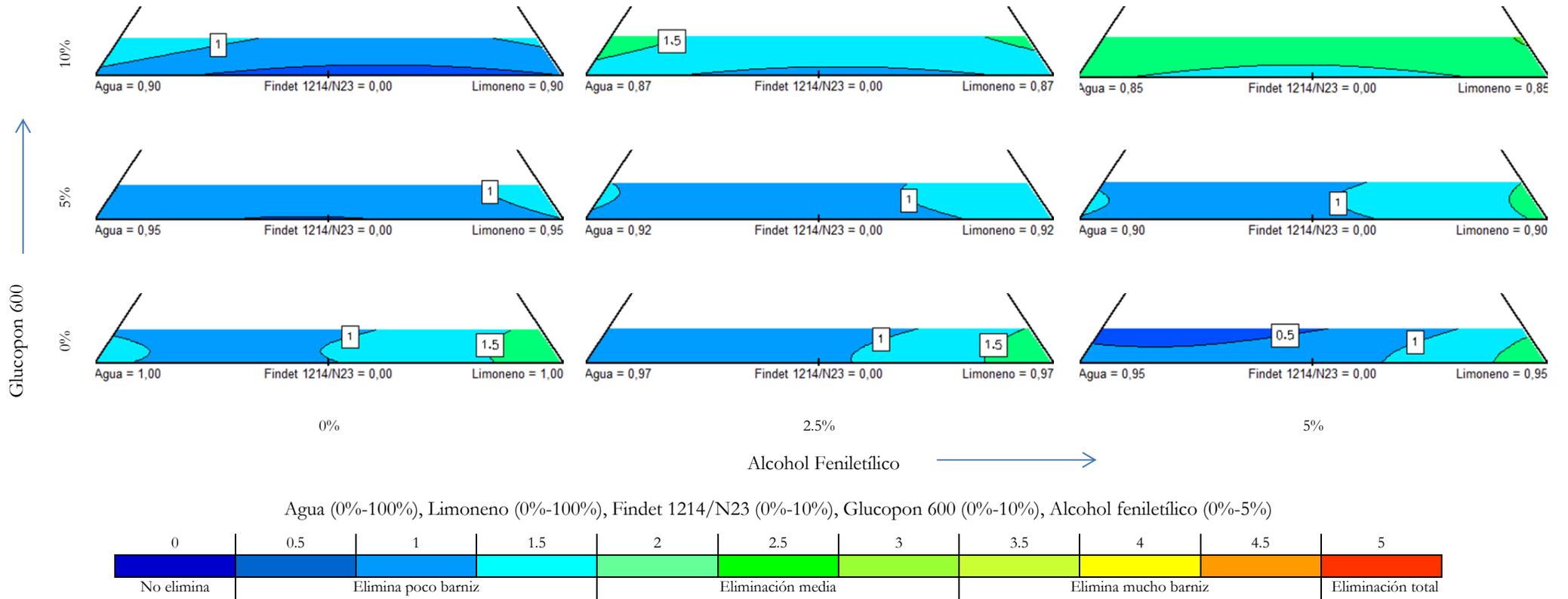


Figura 264.- Respuestas de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Color

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

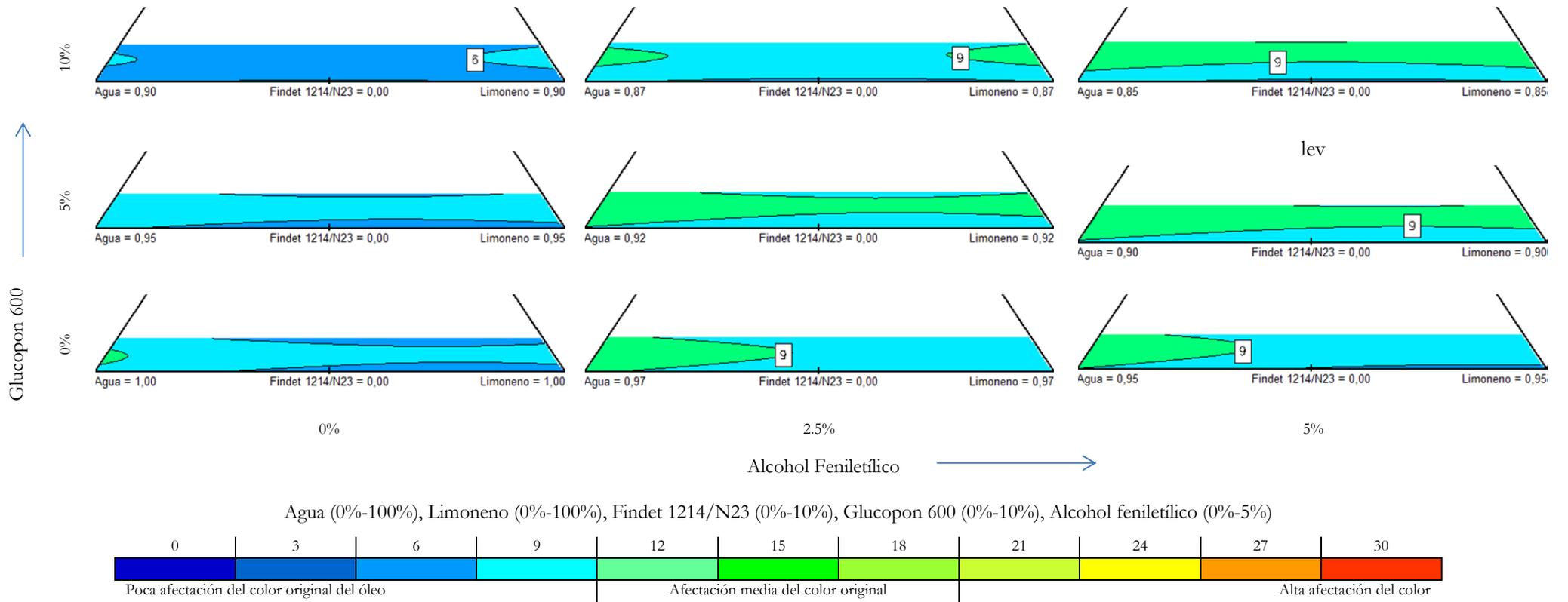


Figura 265.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Color

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

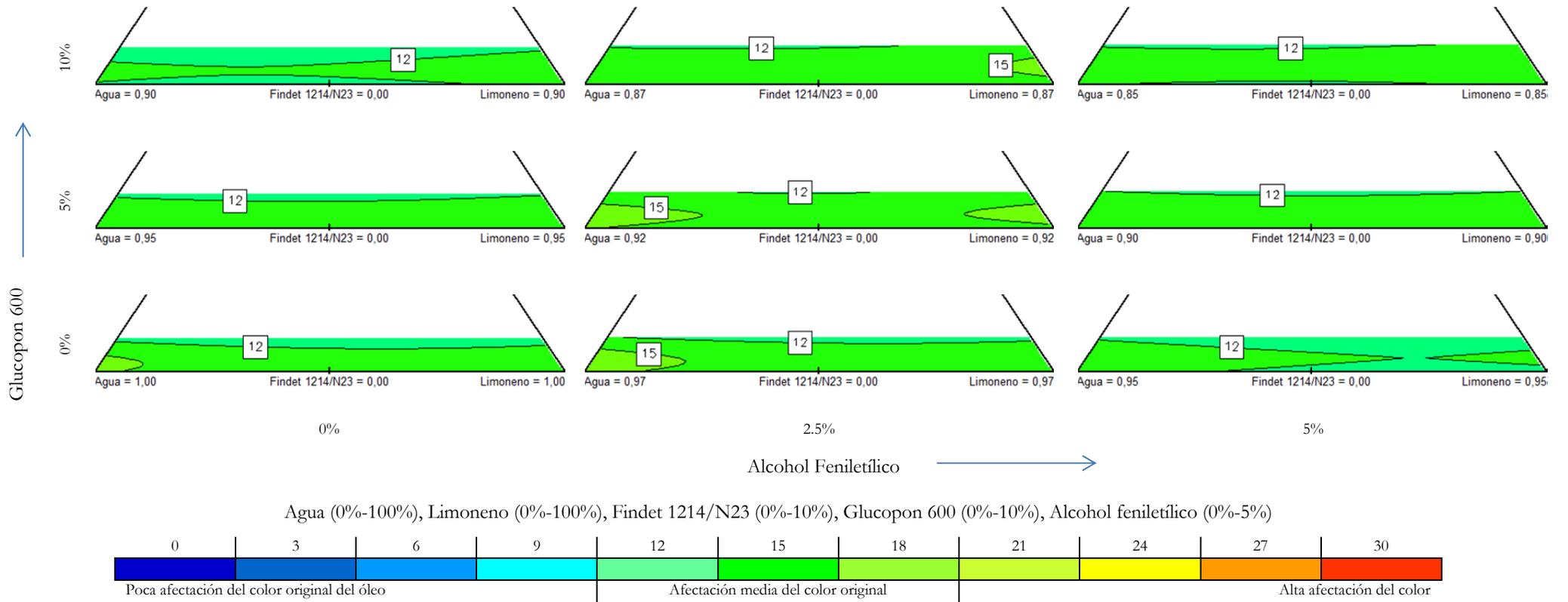


Figura 266.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Color

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

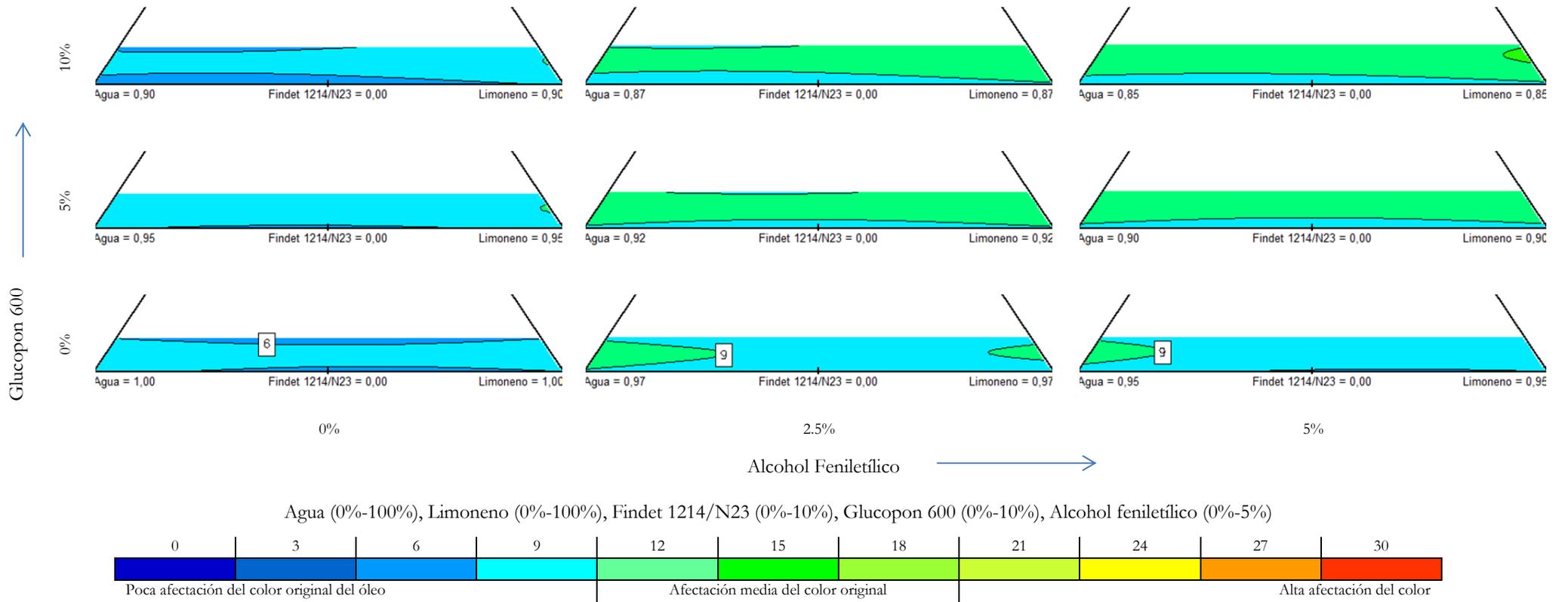


Figura 267.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Color

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

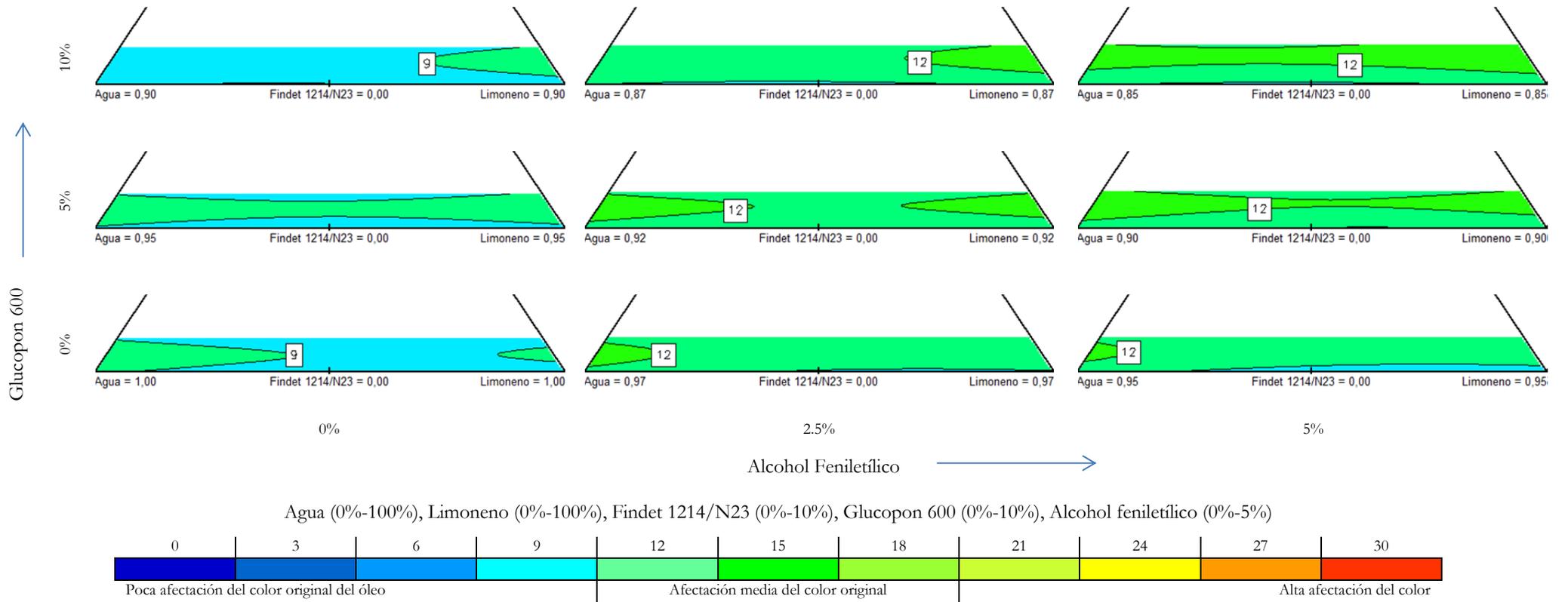


Figura 268.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Color

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

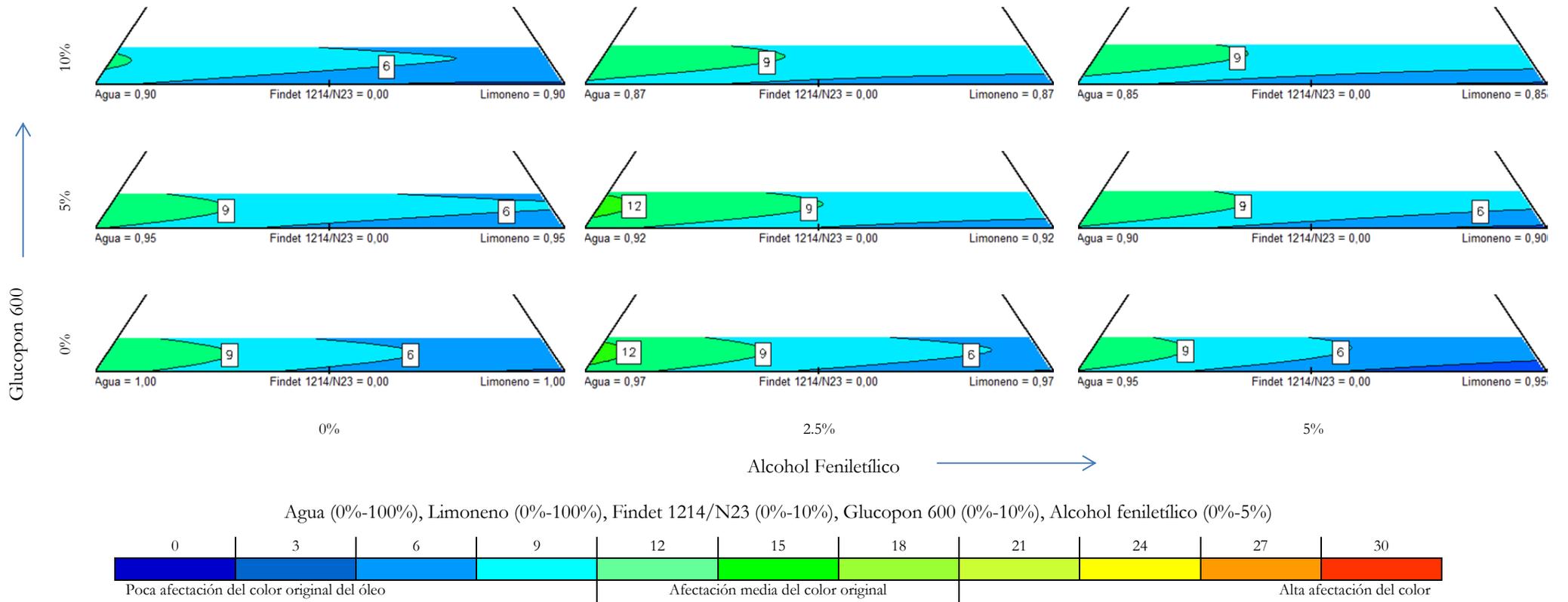


Figura 269.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Color

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga Envejecido**

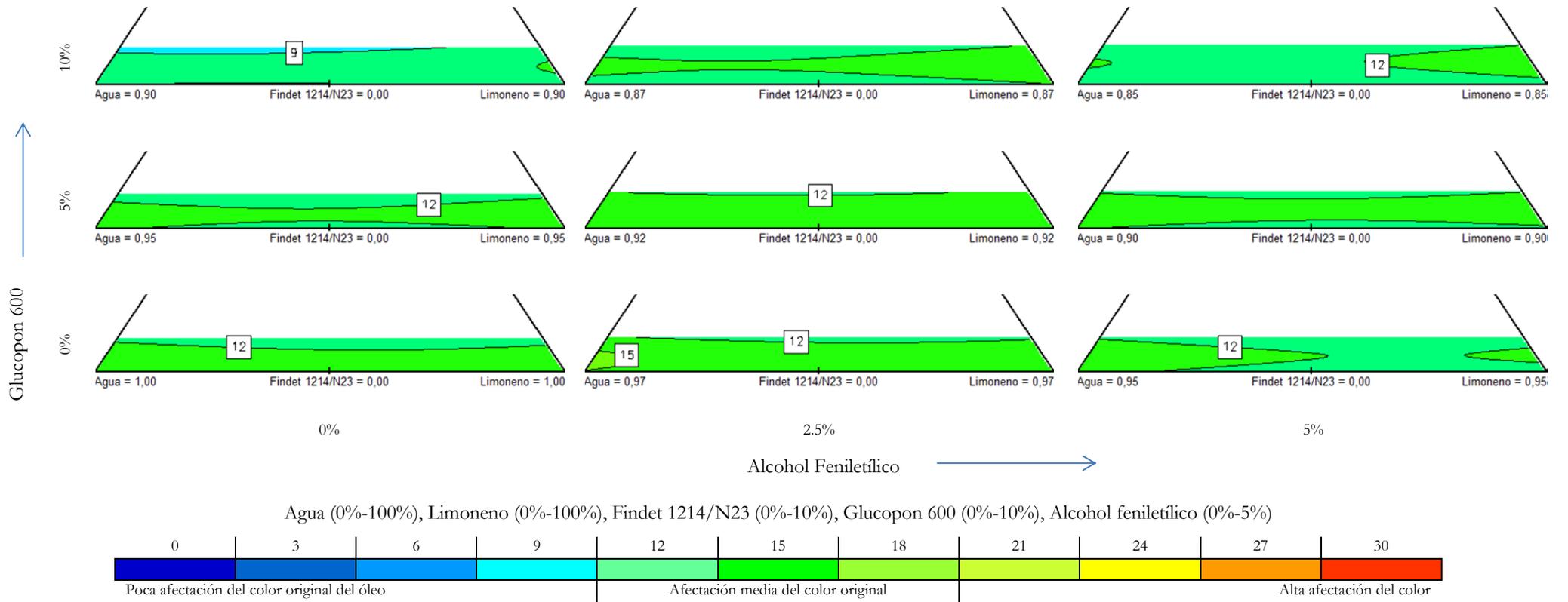


Figura 270.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Color

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga Envejecido**

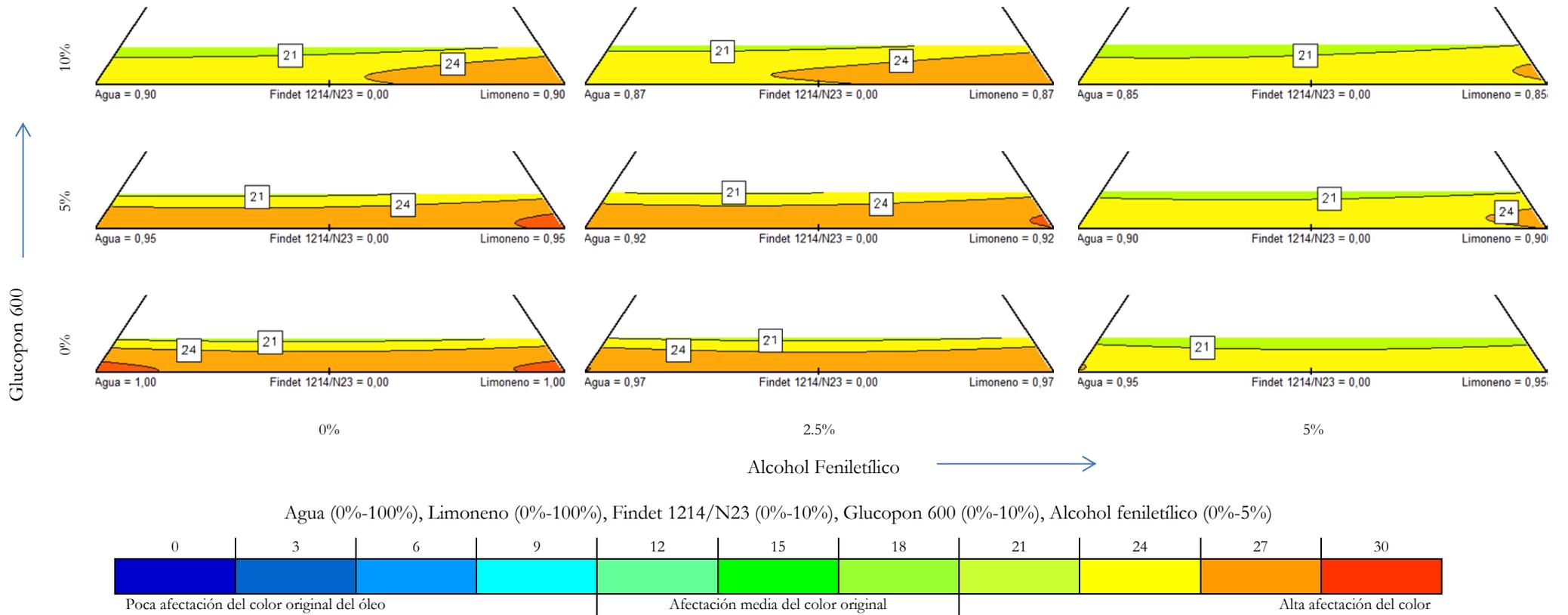


Figura 271.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Color

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

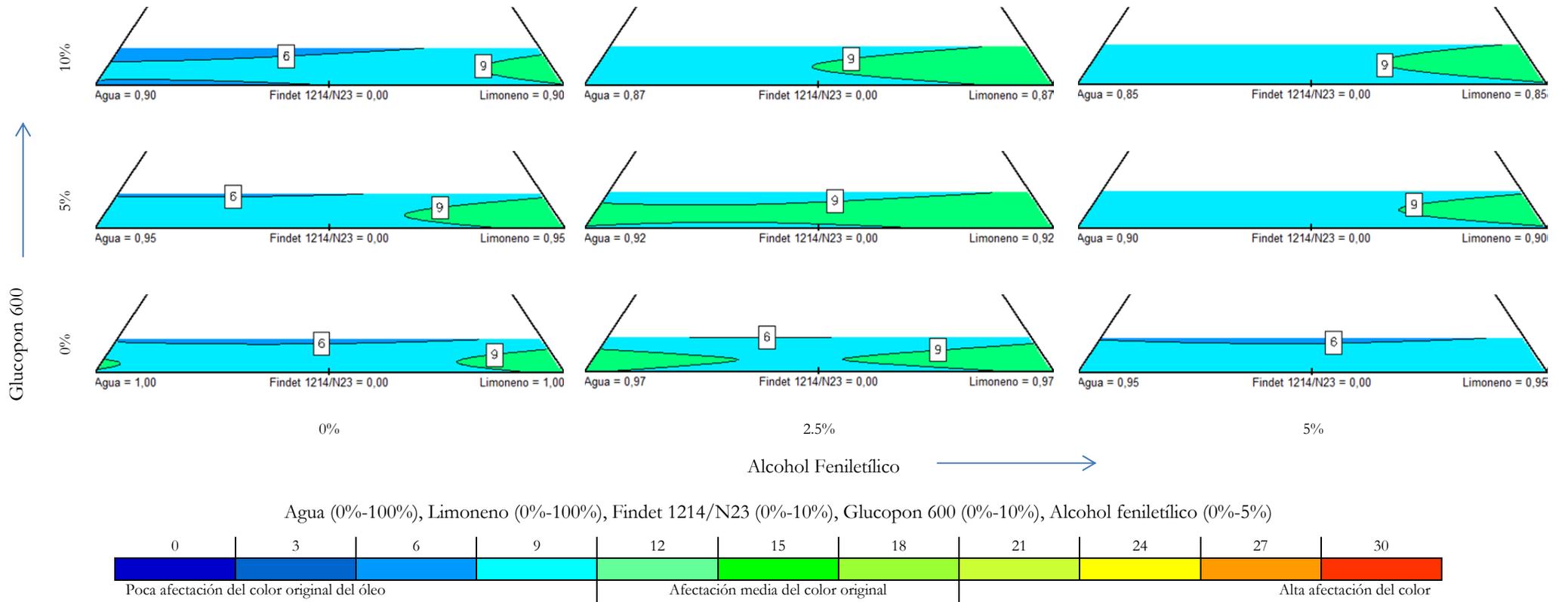


Figura 272.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Color

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

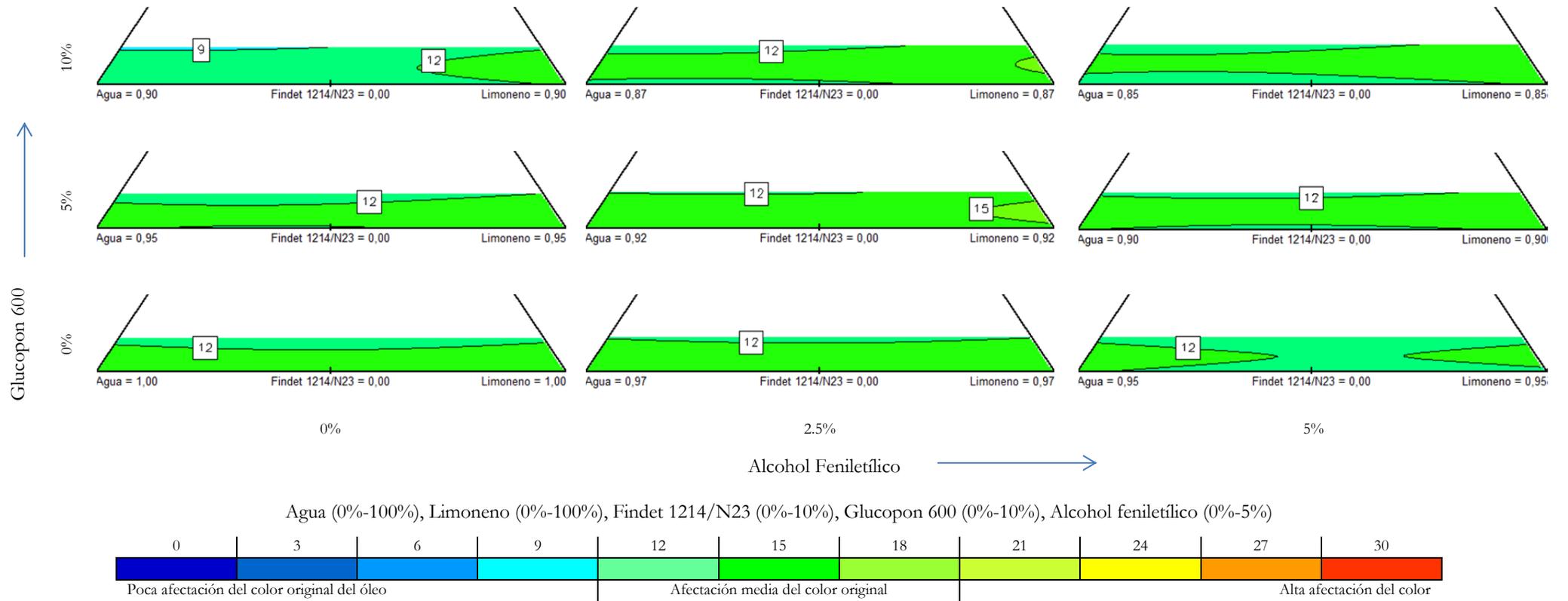


Figura 273.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Color

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Almáciga Envejecido**

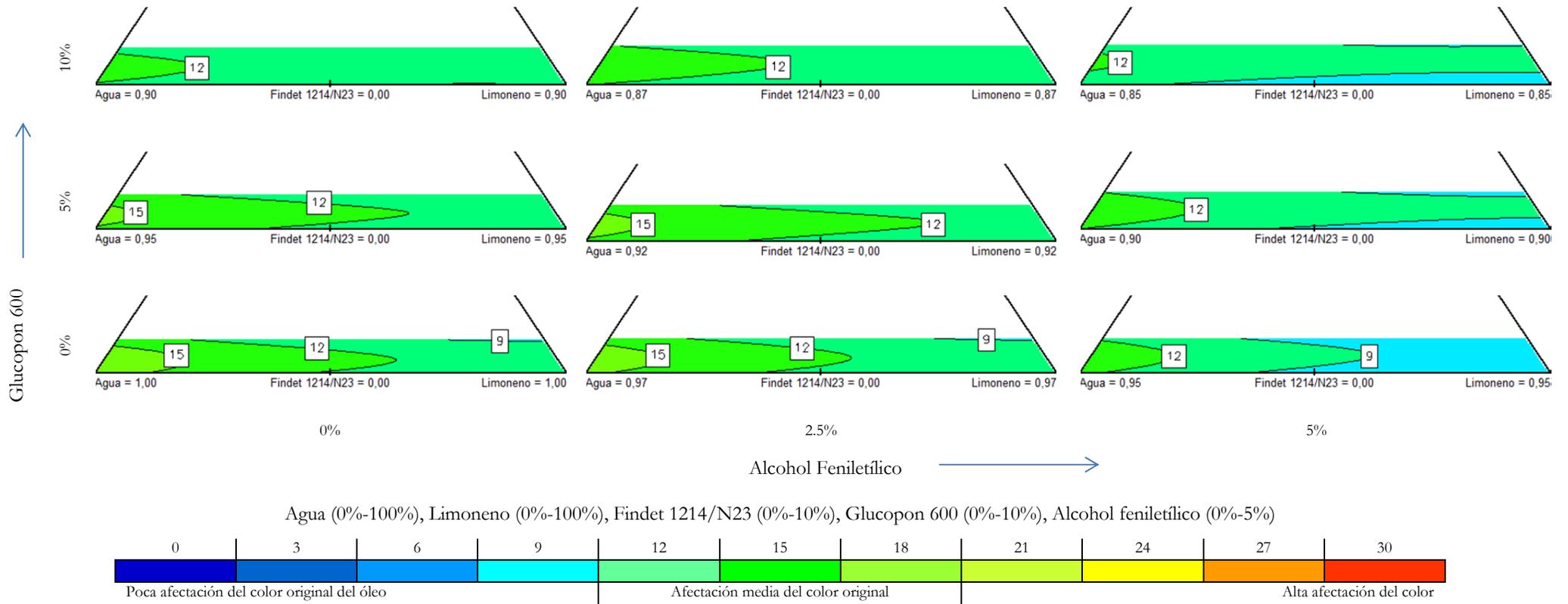


Figura 274.- Respuestas de color para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Color

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

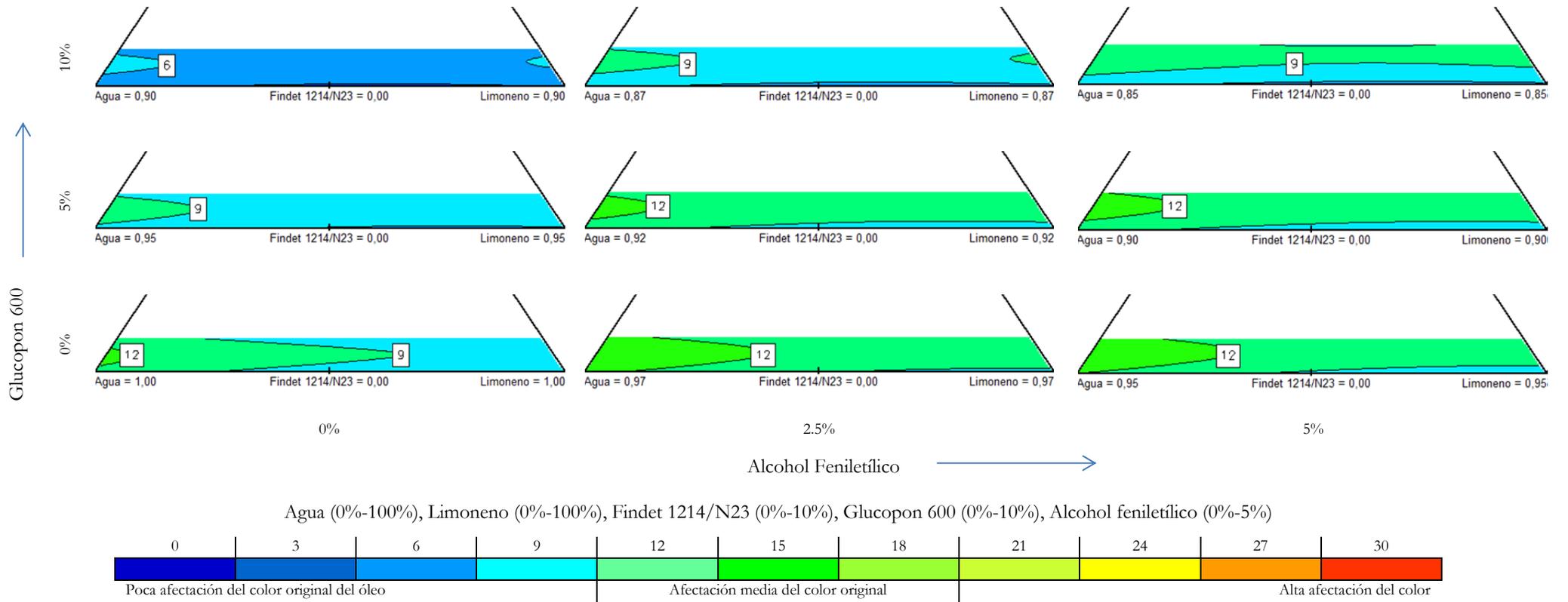


Figura 275.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Color

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

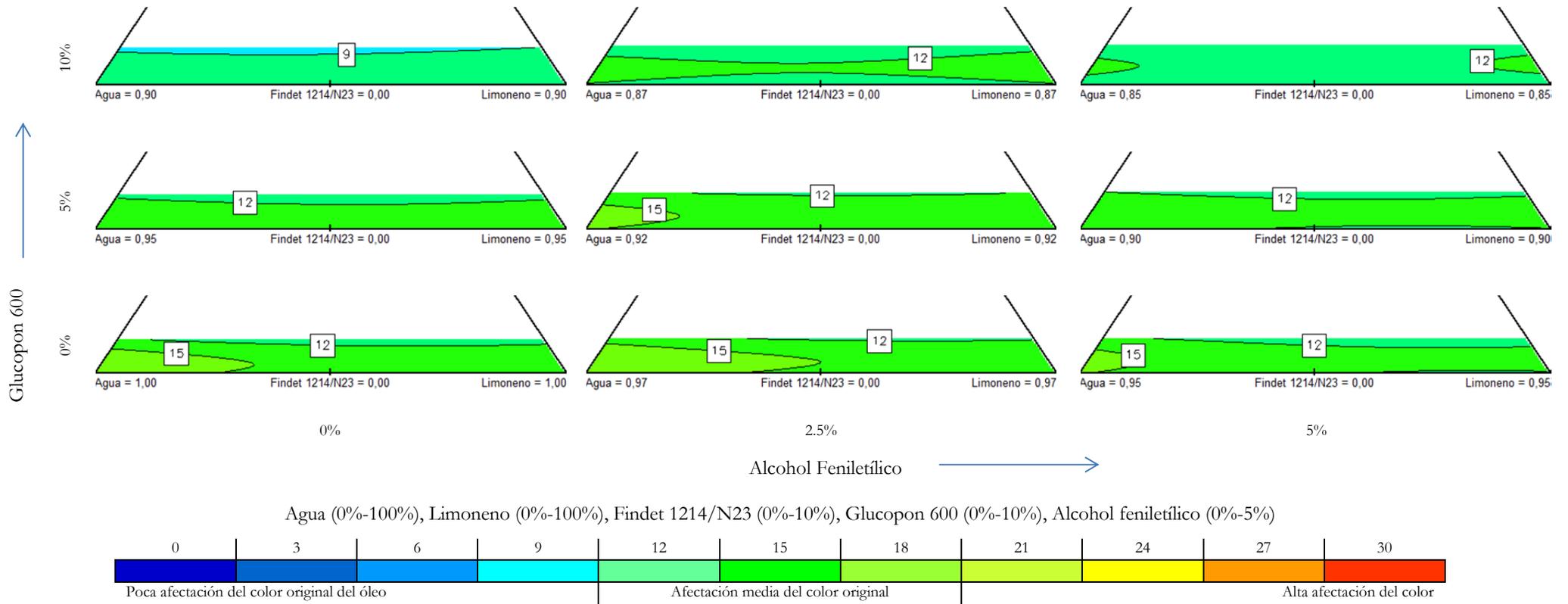


Figura 276.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Color

Pigmento: **Rojo cadmio**
Barniz: **Acrílico**
No envejecido

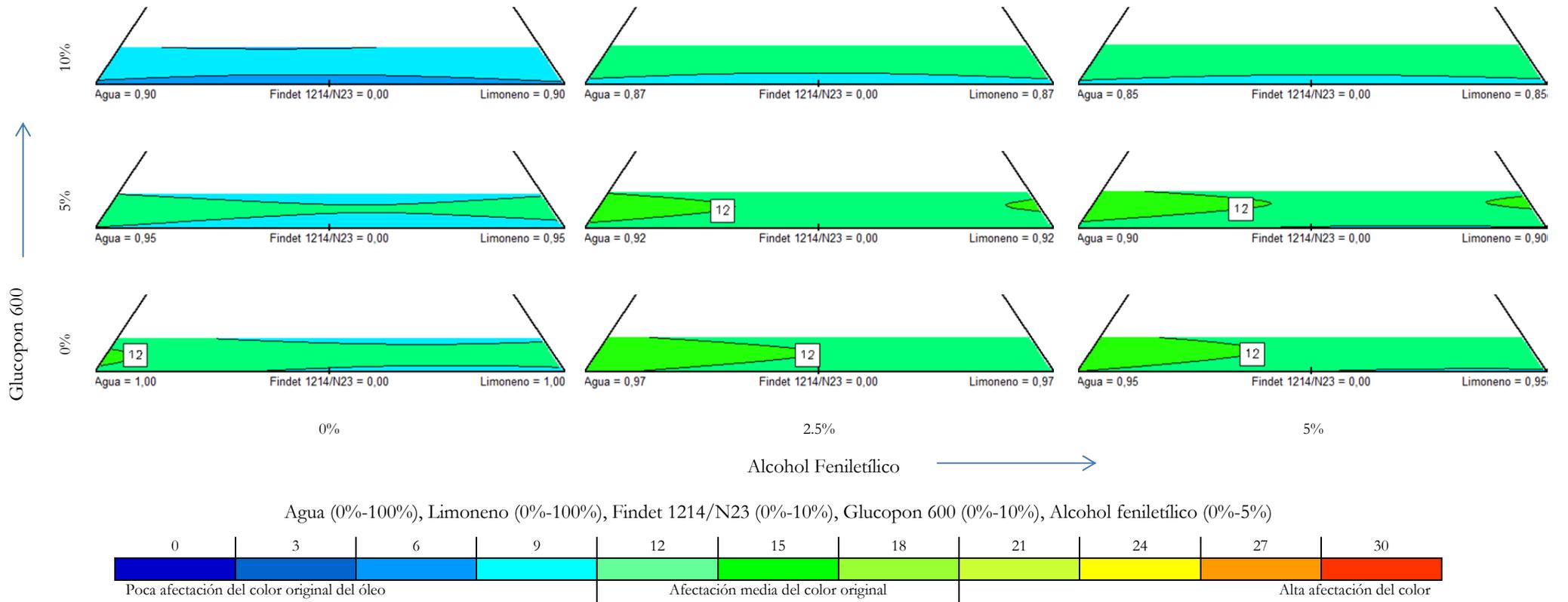


Figura 278.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Color

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

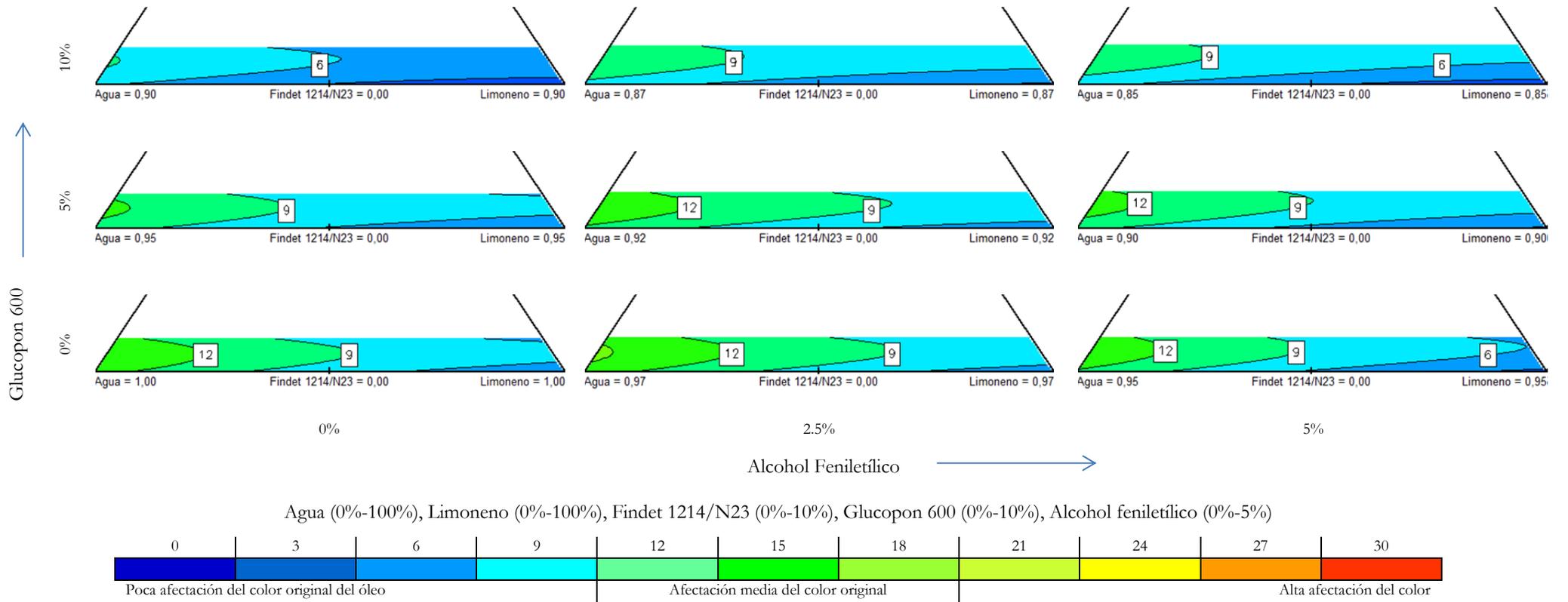


Figura 279.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Color

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

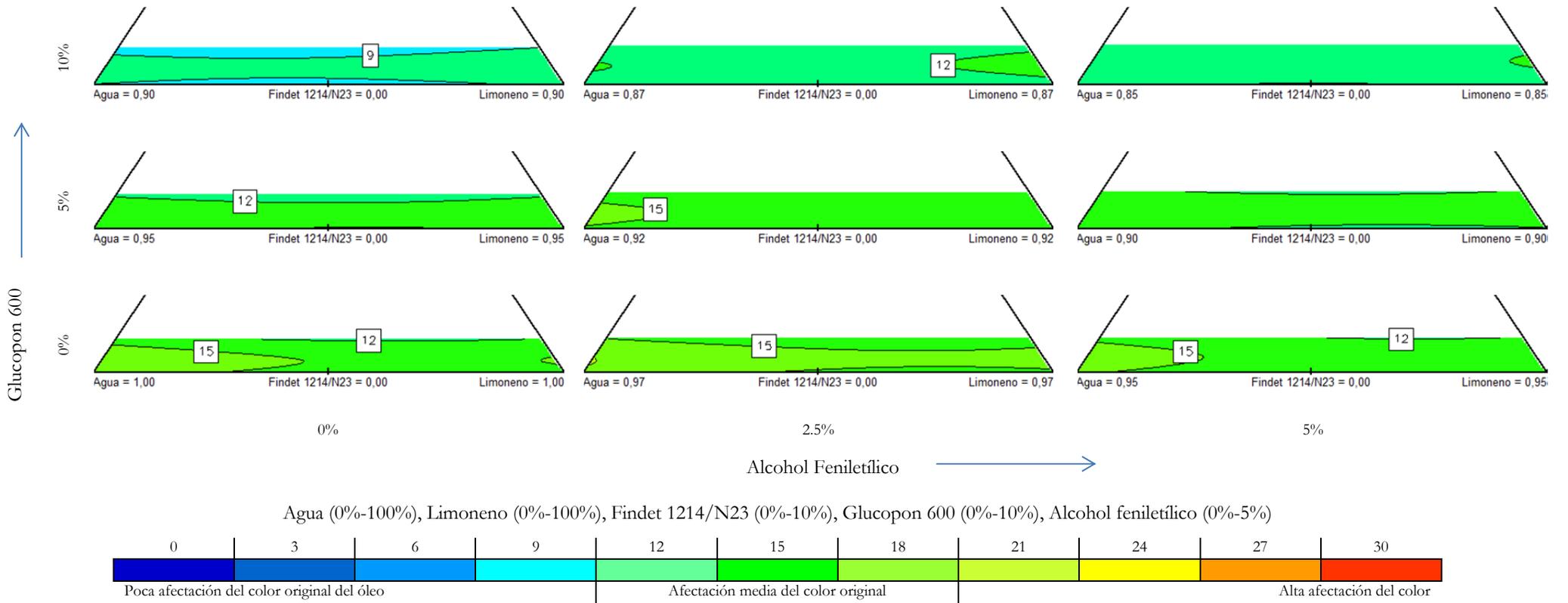


Figura 280.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Color

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

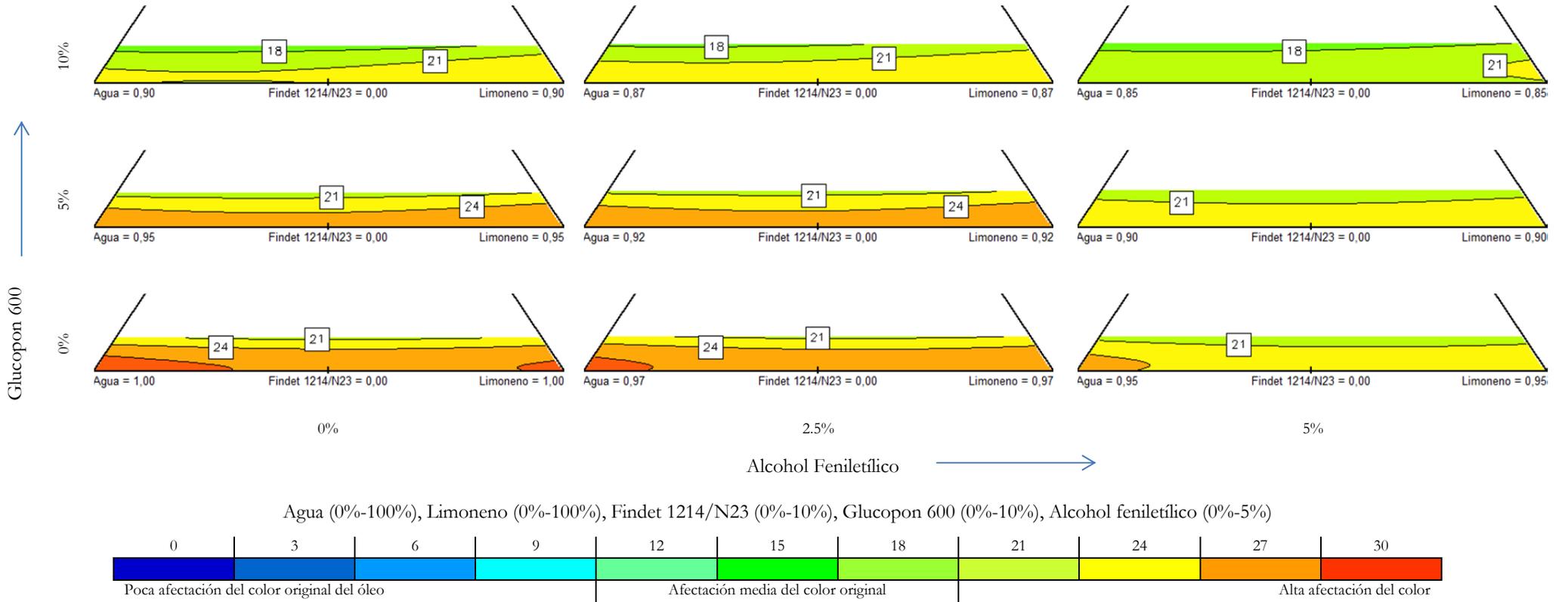


Figura 281.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Color

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

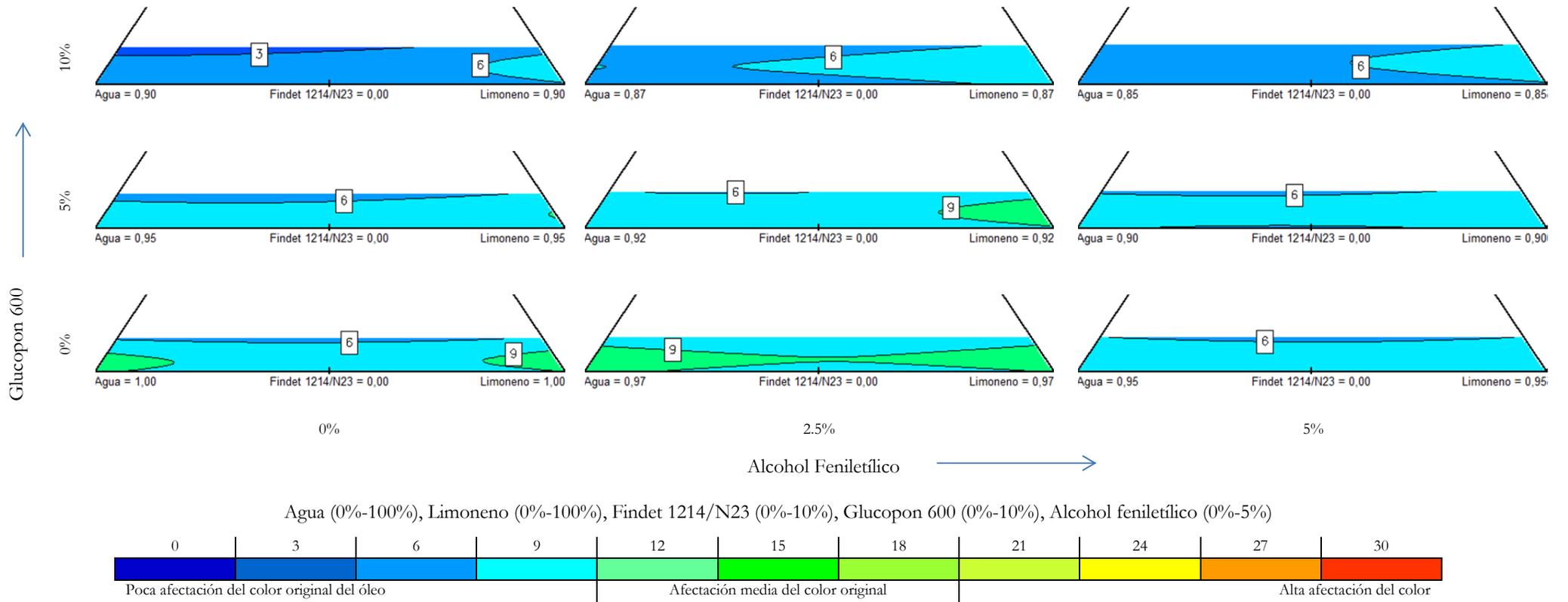


Figura 282.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Color

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

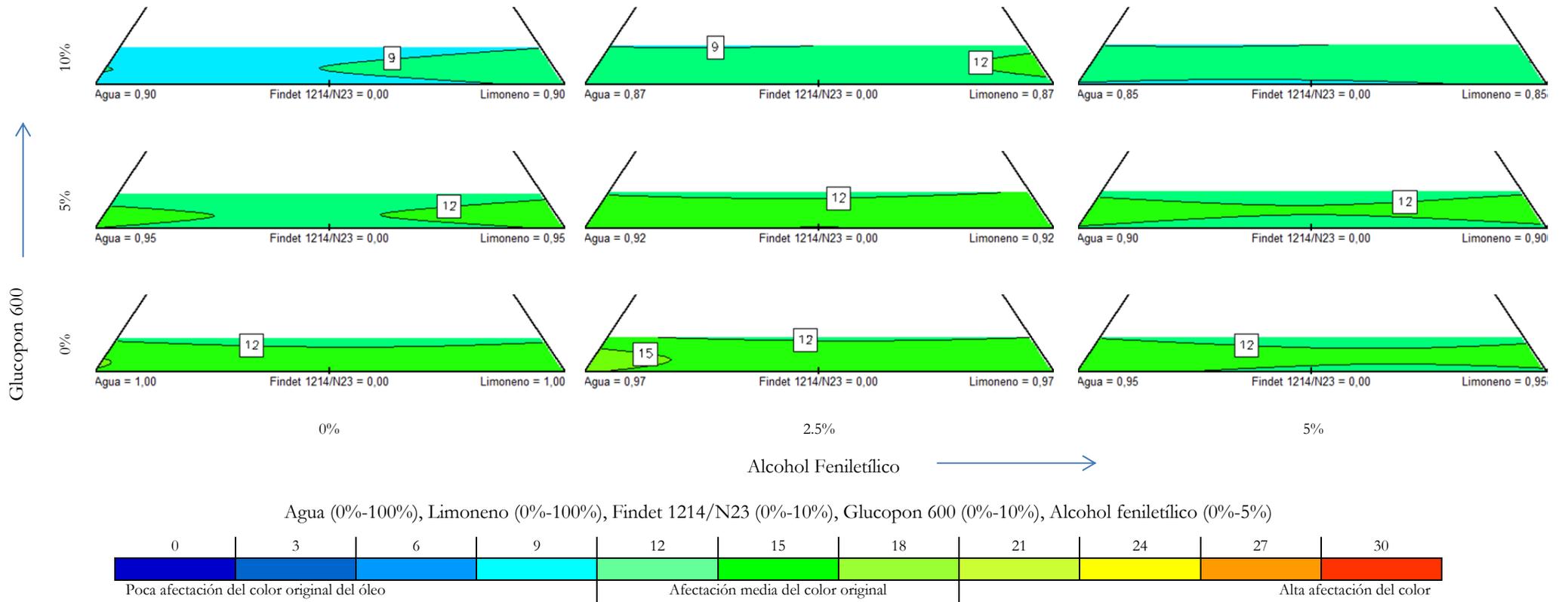


Figura 283.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Color

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

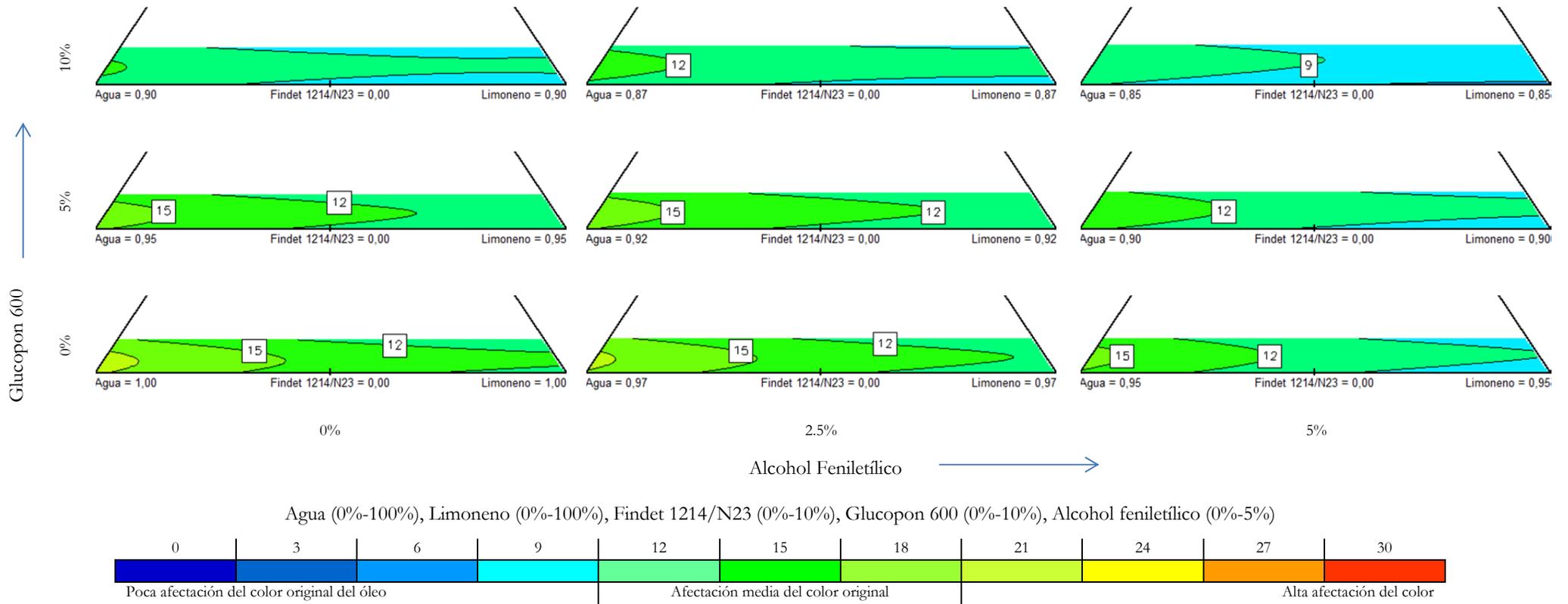


Figura 284.- Respuestas de color para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

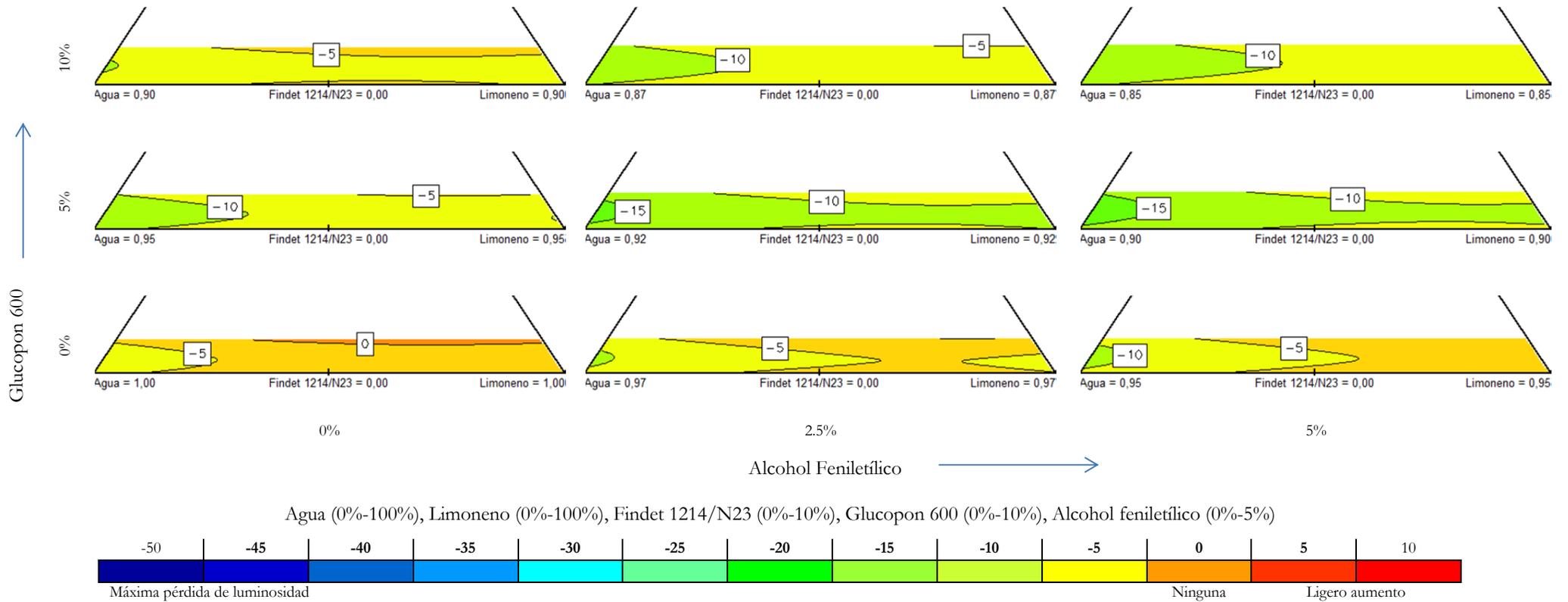


Figura 285.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

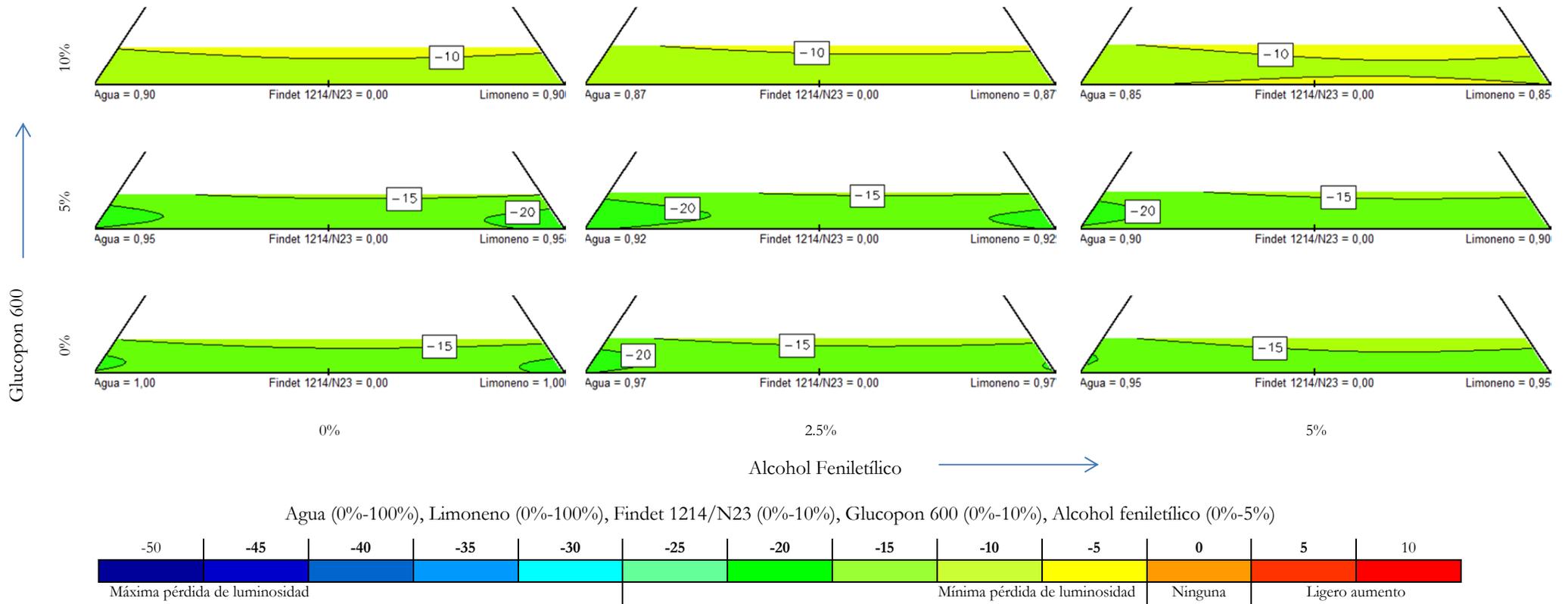


Figura 286.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

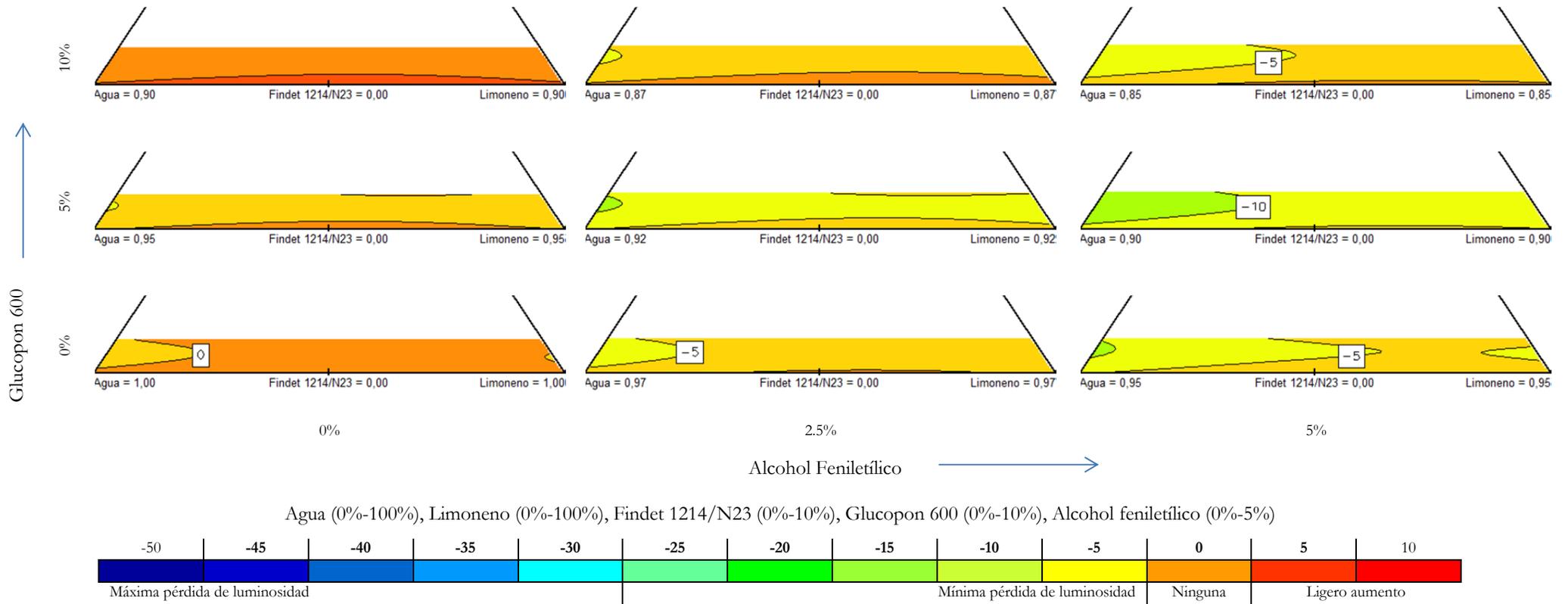


Figura 287.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

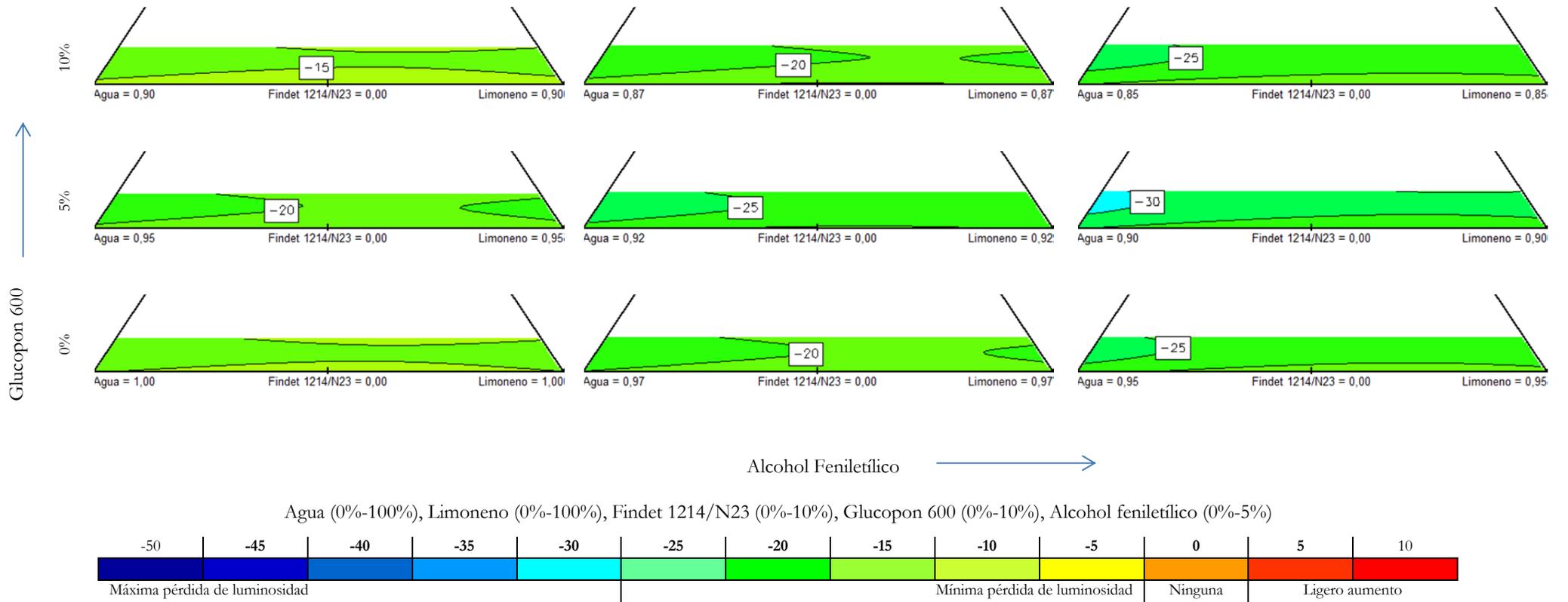


Figura 288.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

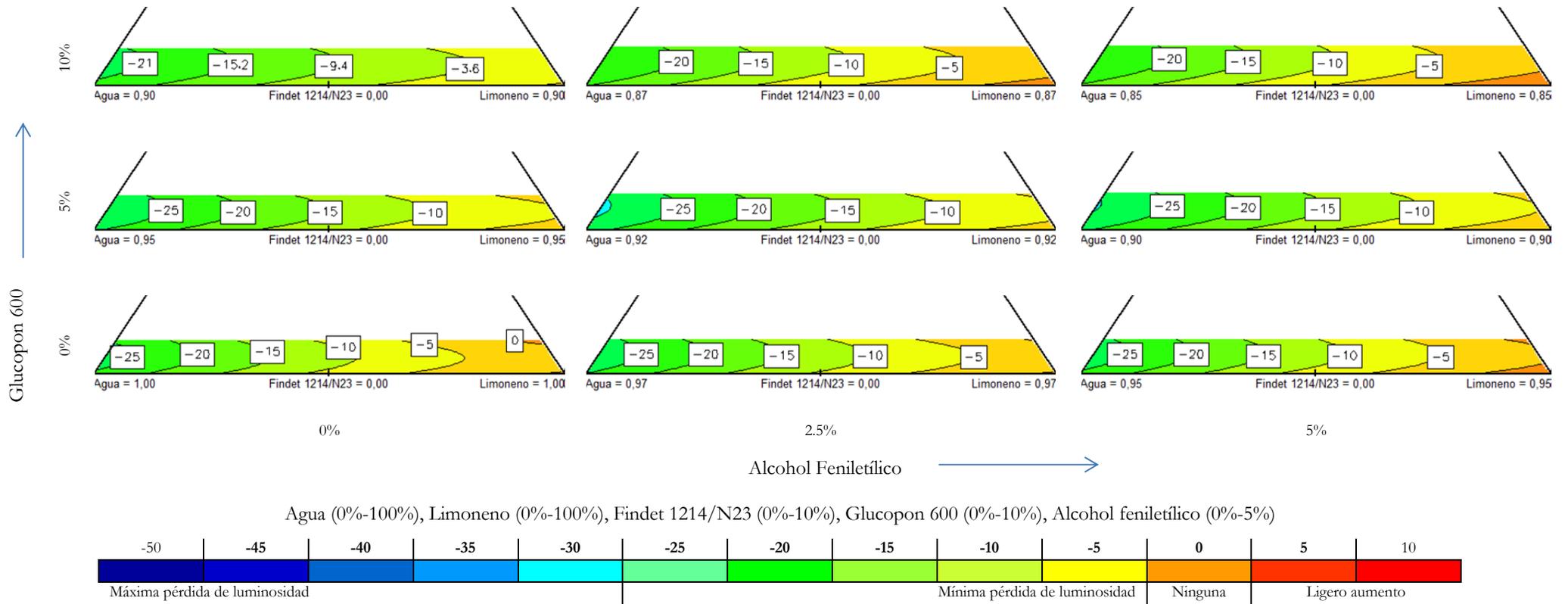


Figura 289.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga Envejecido**

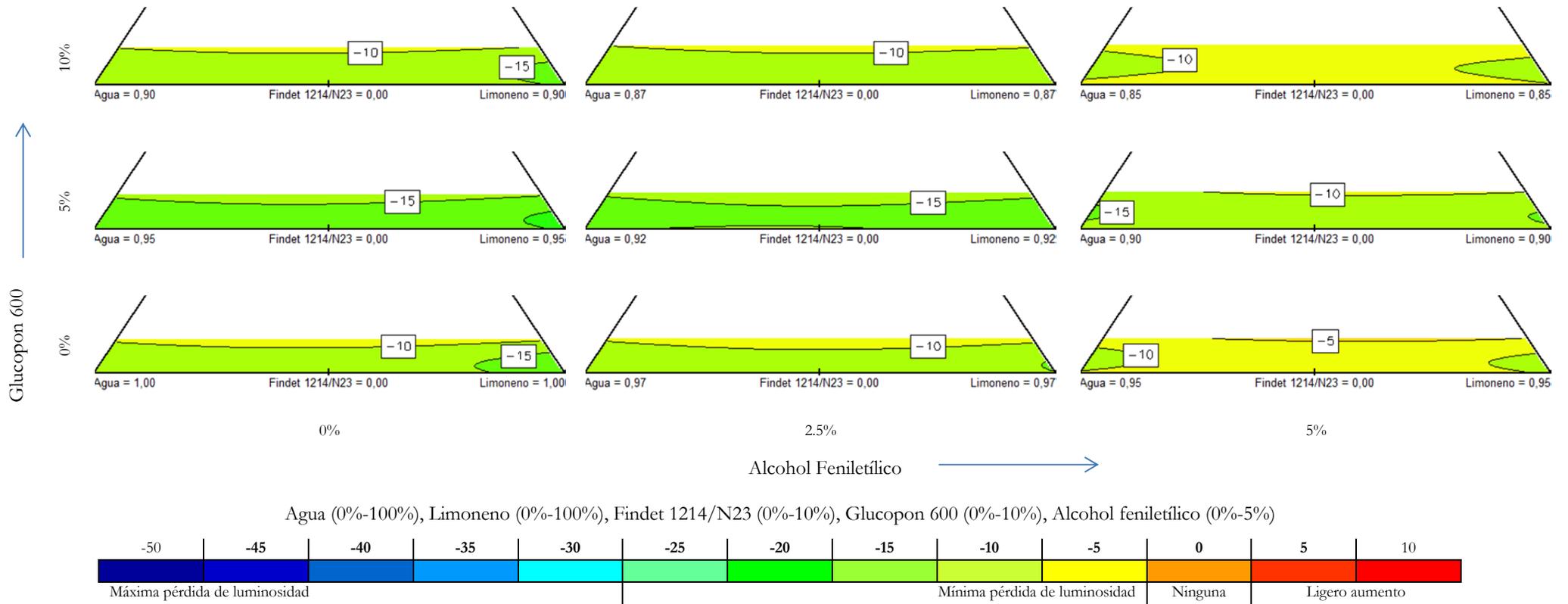


Figura 290.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga Envejecido**

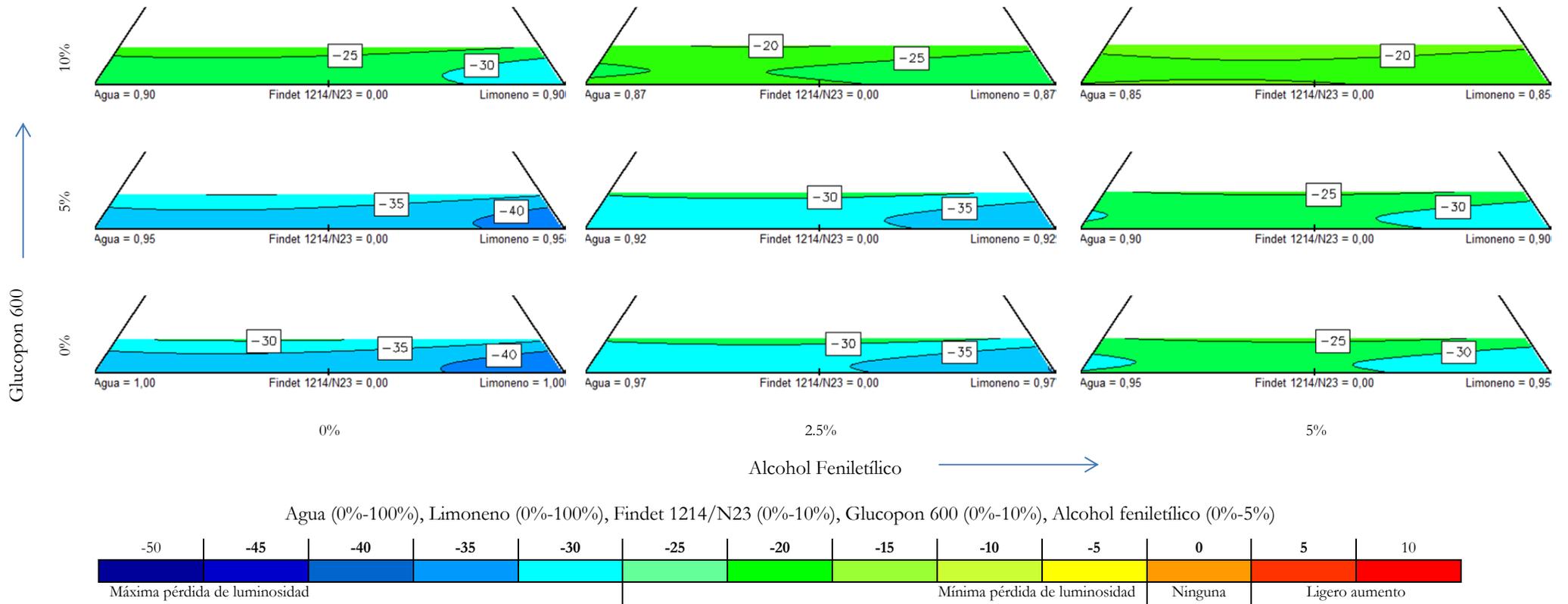


Figura 291.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

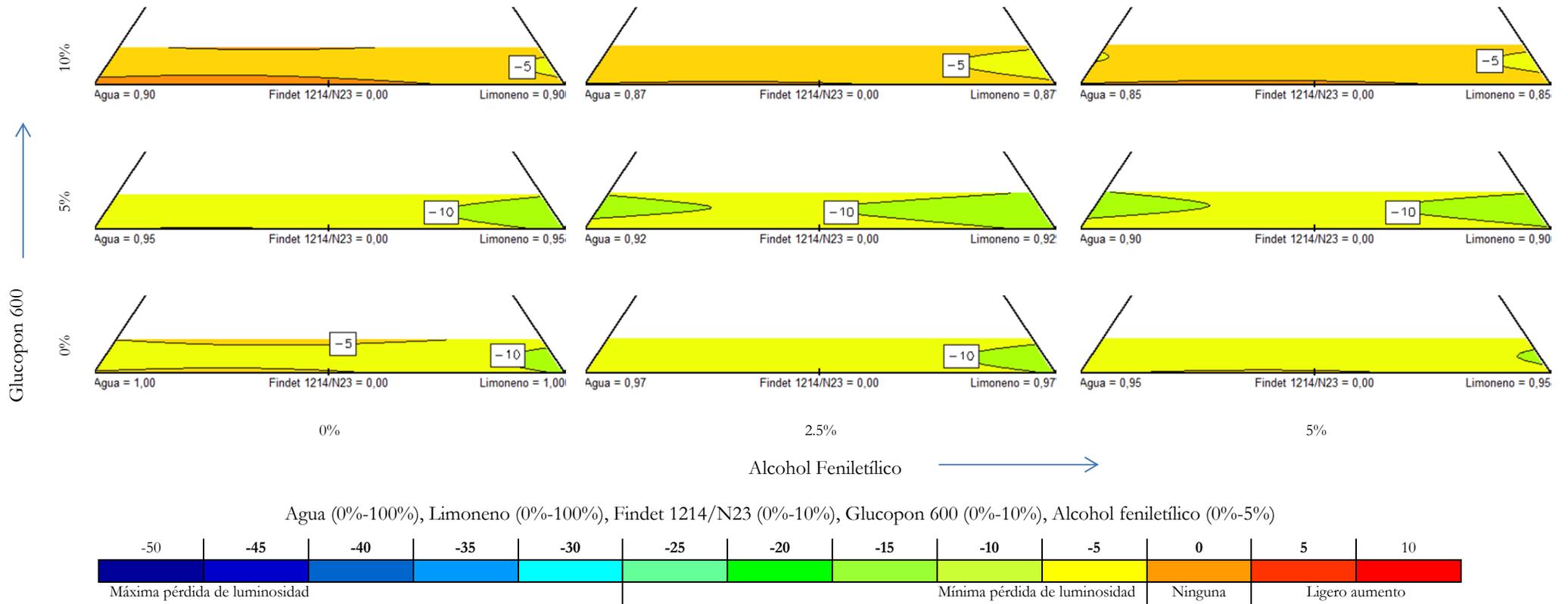


Figura 292.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

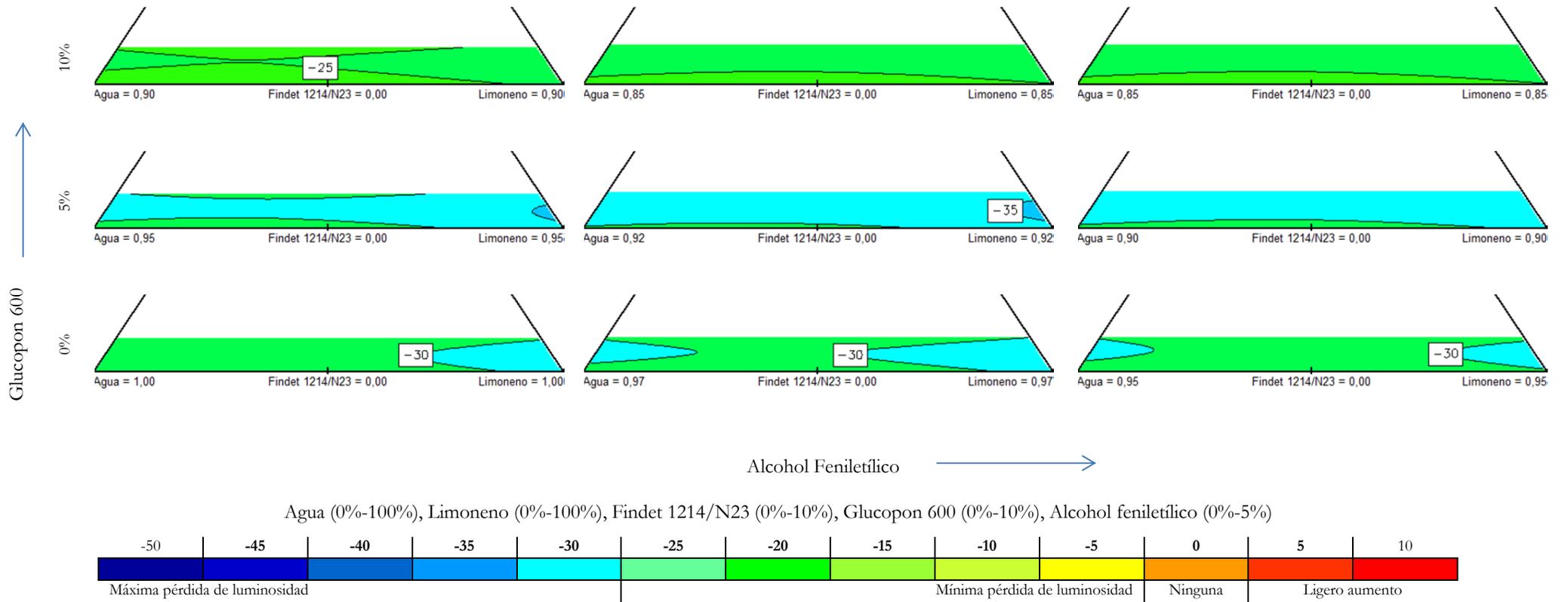


Figura 293.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Almáciga Envejecido**

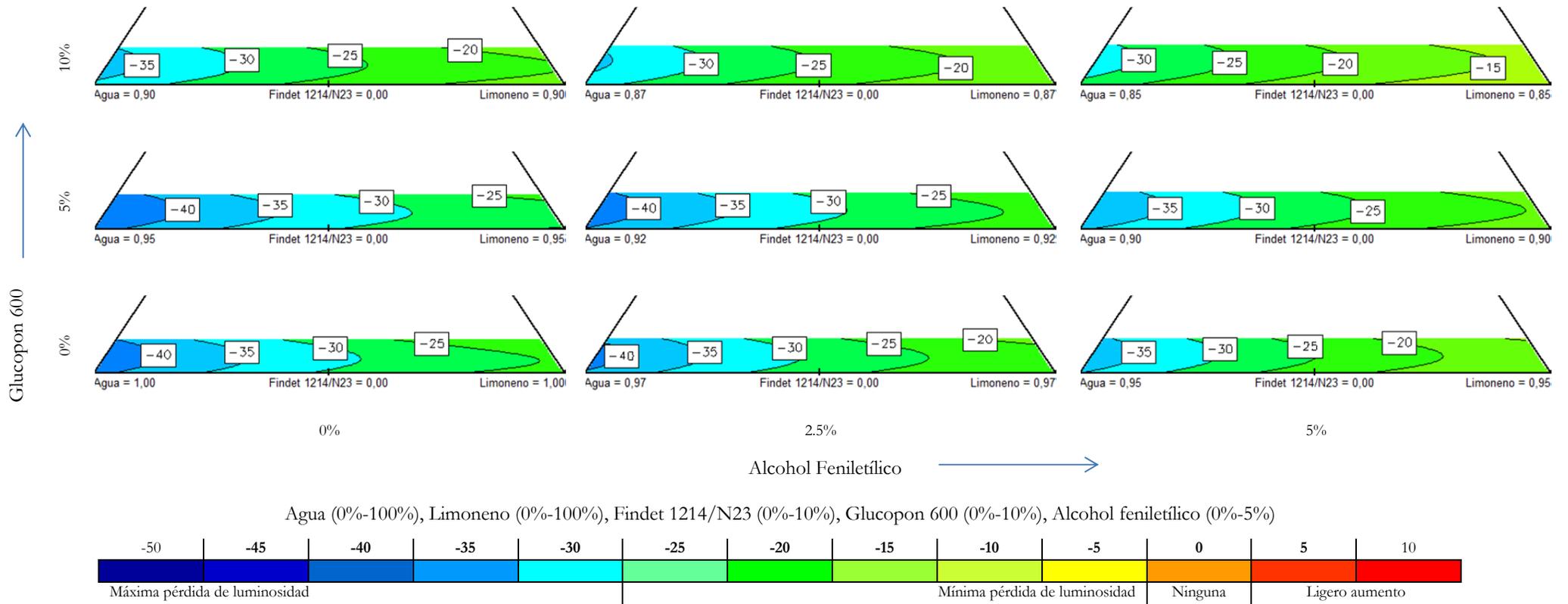


Figura 294.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

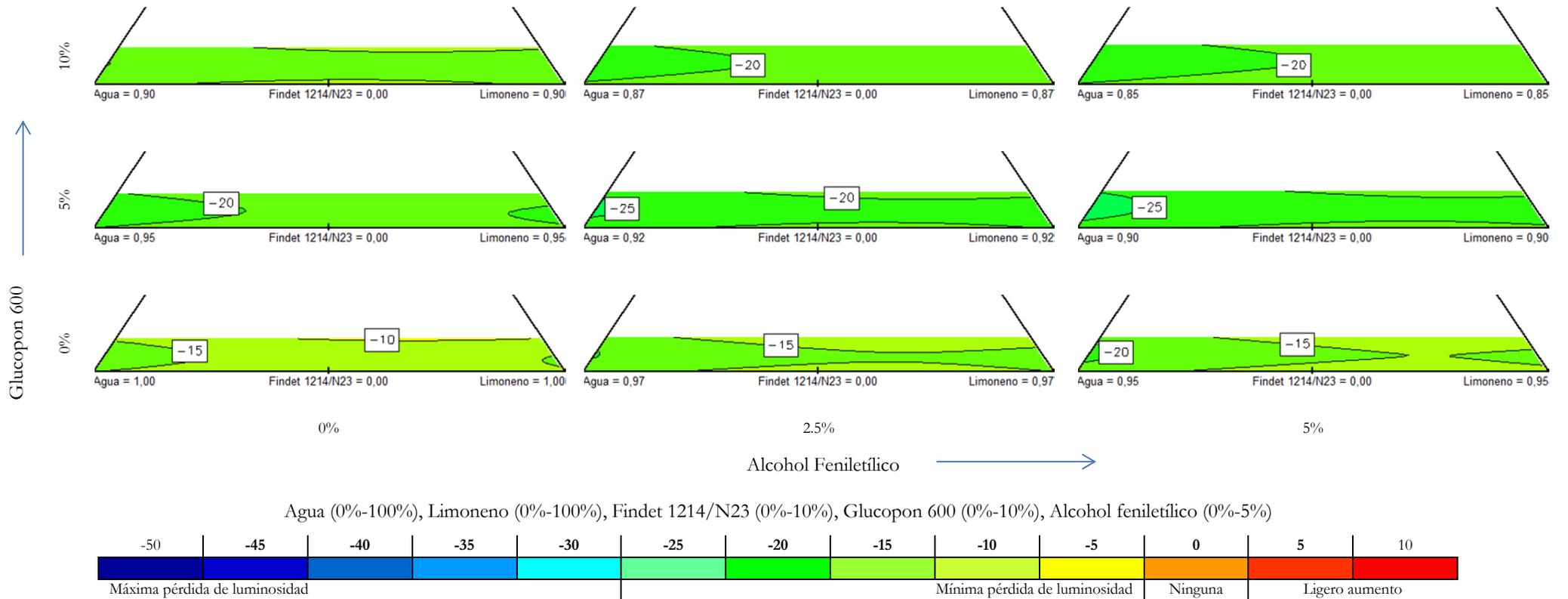


Figura 295.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

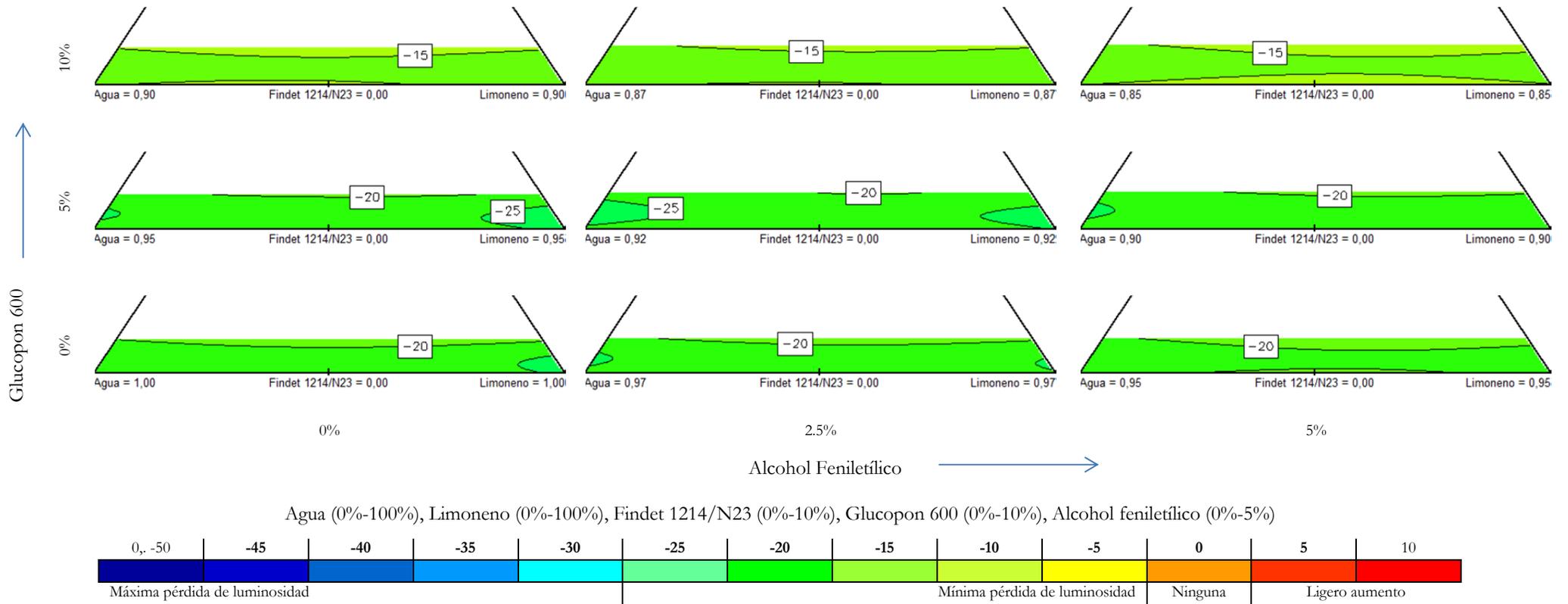


Figura 296.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

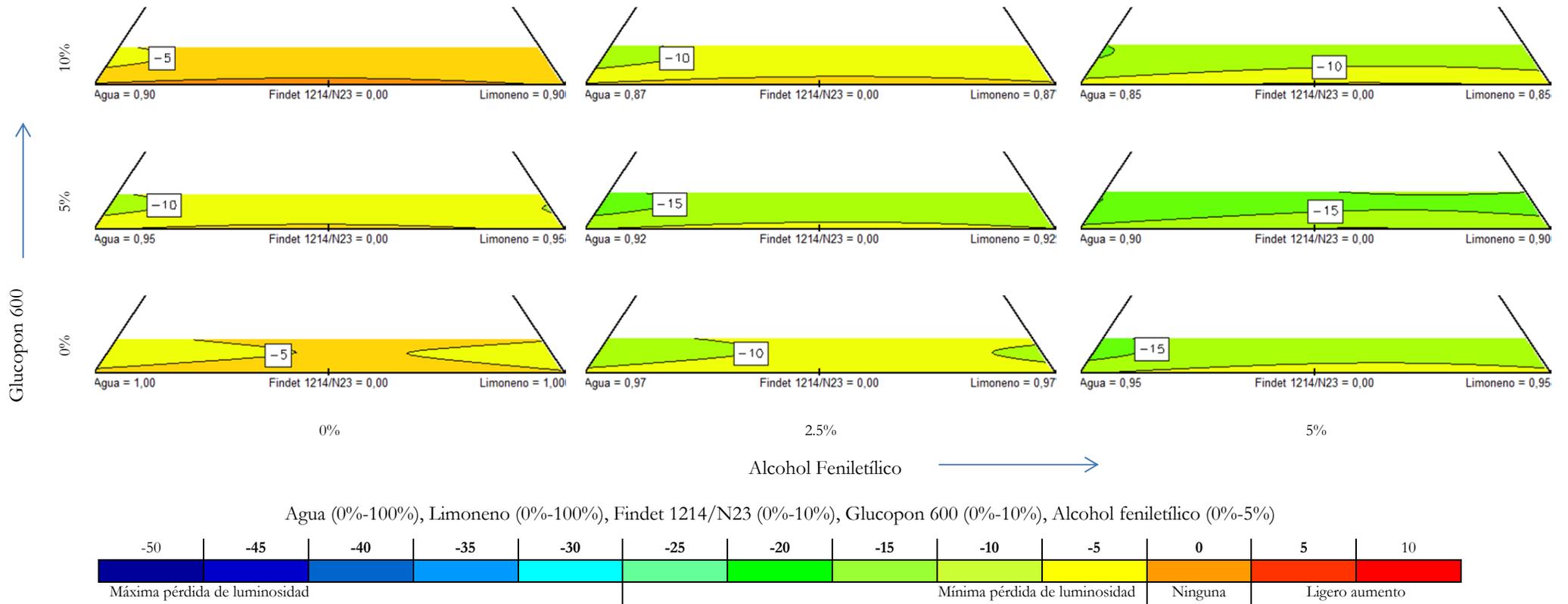


Figura 297.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

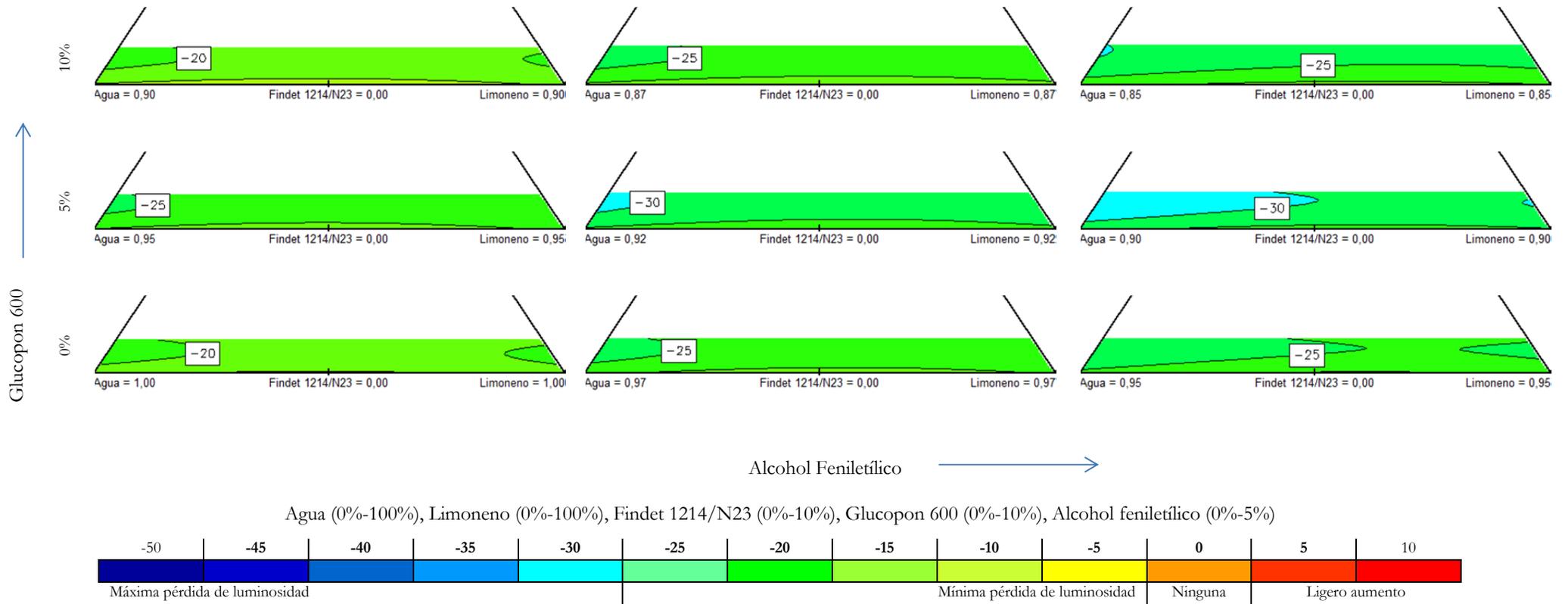


Figura 298.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

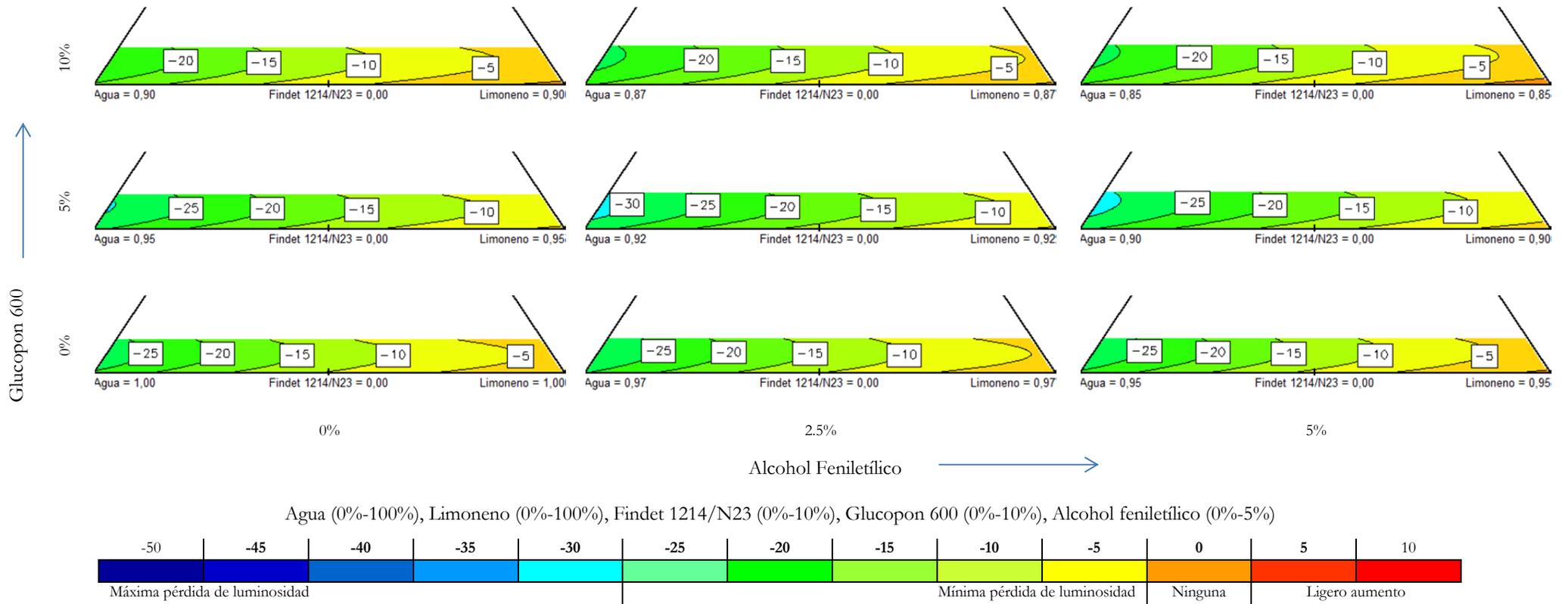


Figura 299.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

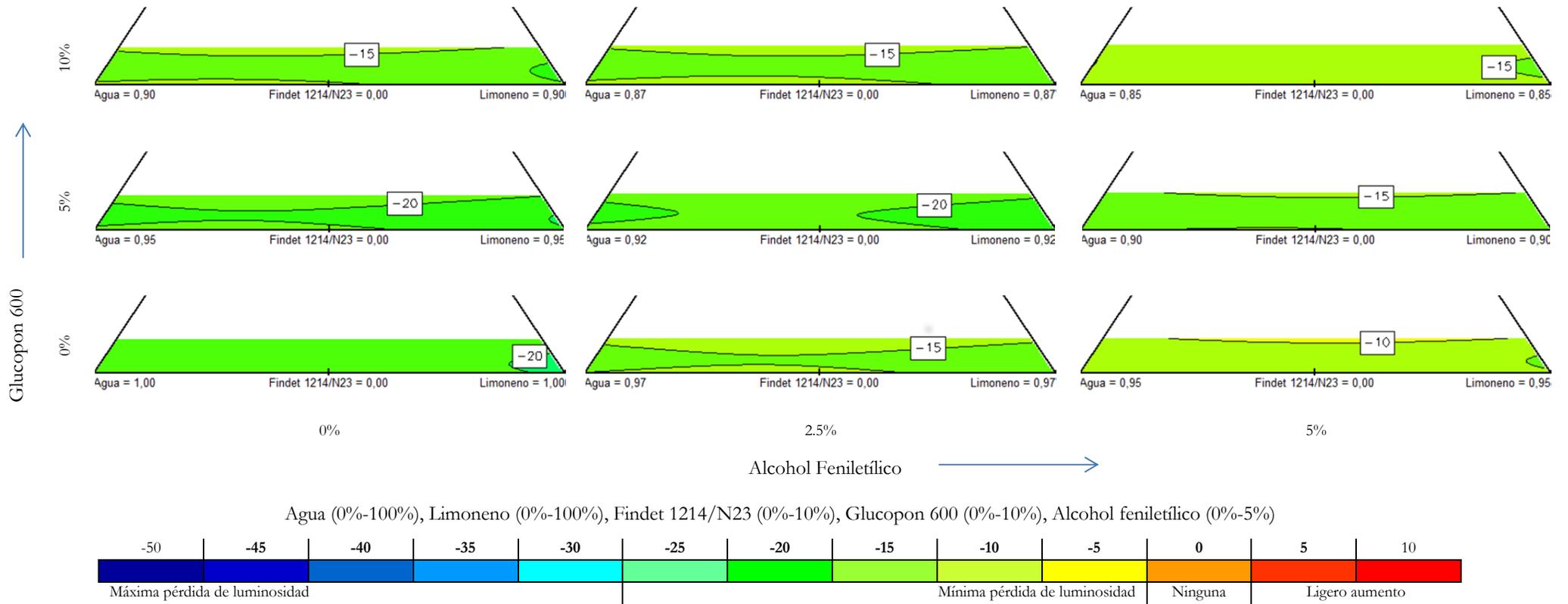


Figura 300.- Respuestas de luminosity para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

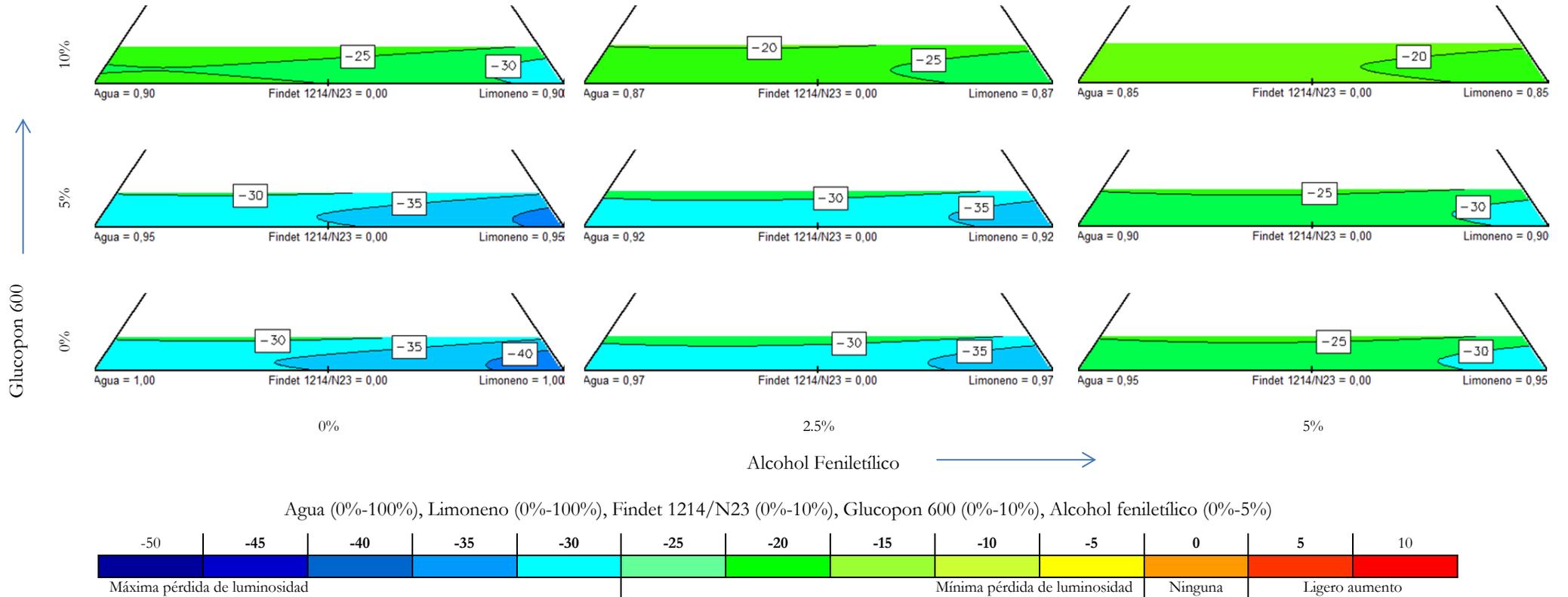


Figura 301.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

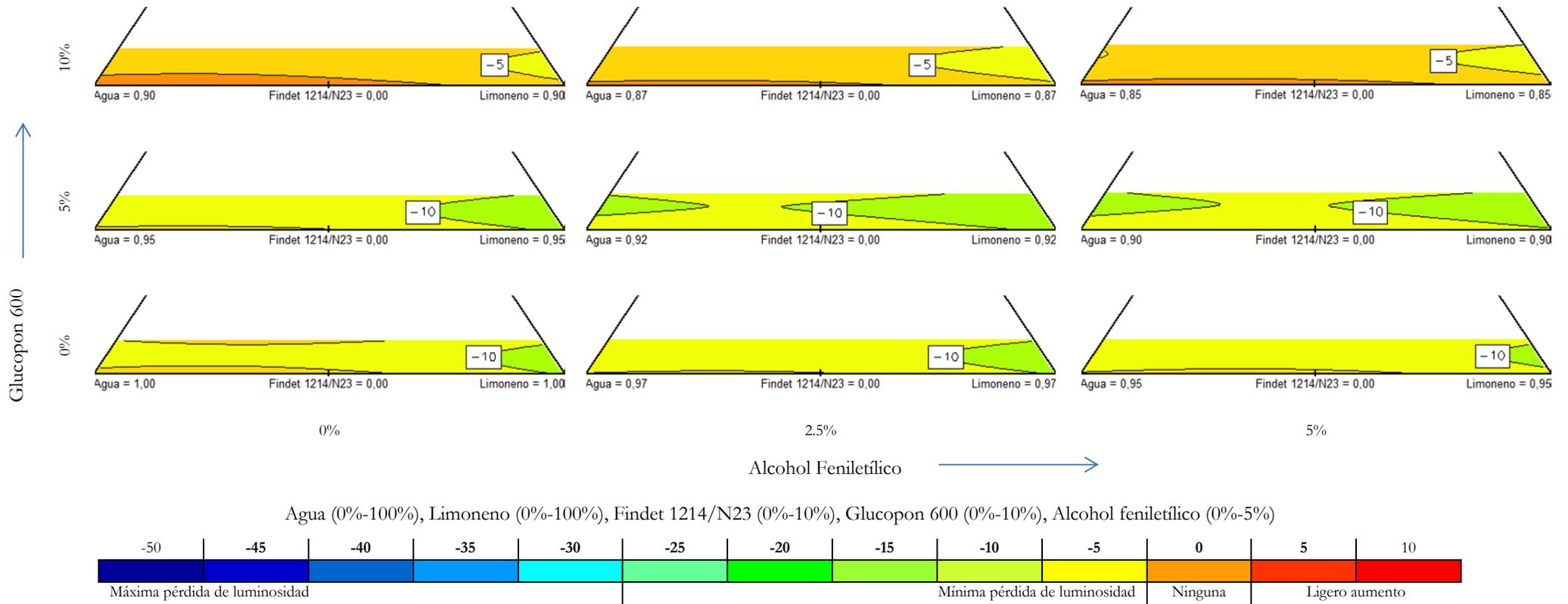


Figura 302.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

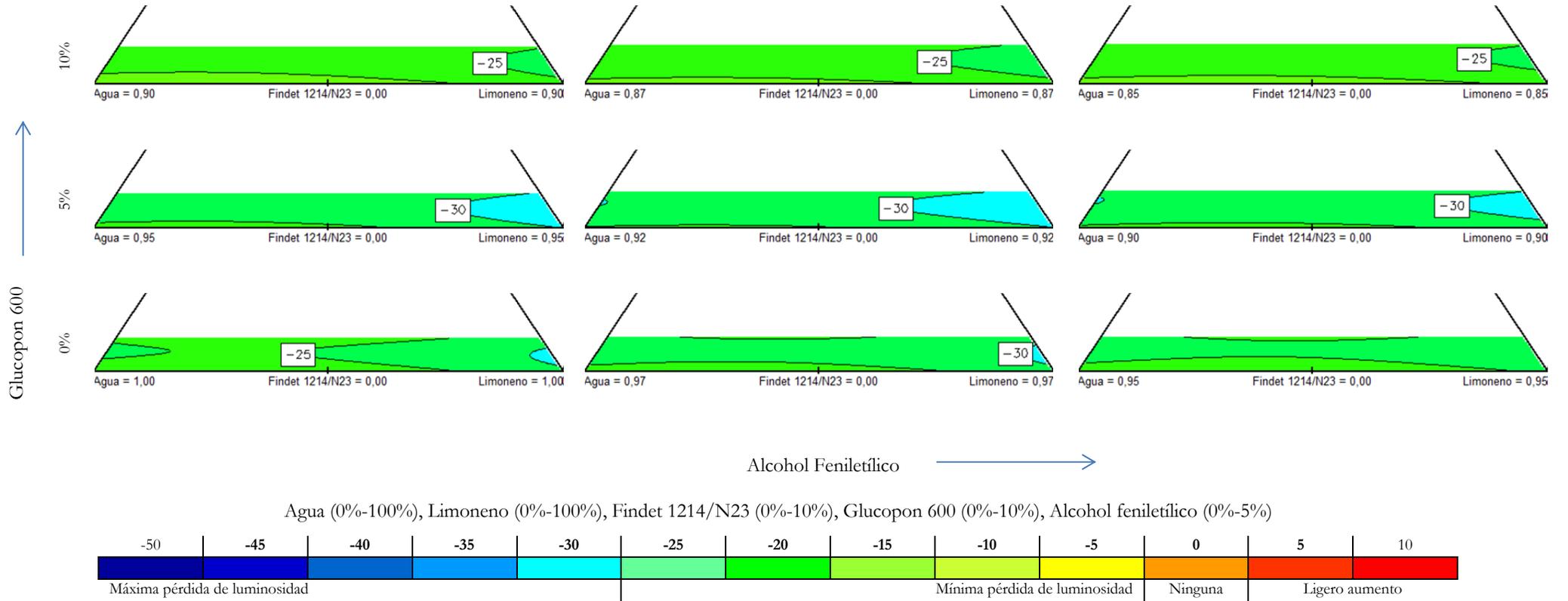


Figura 303.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Luminosidad

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

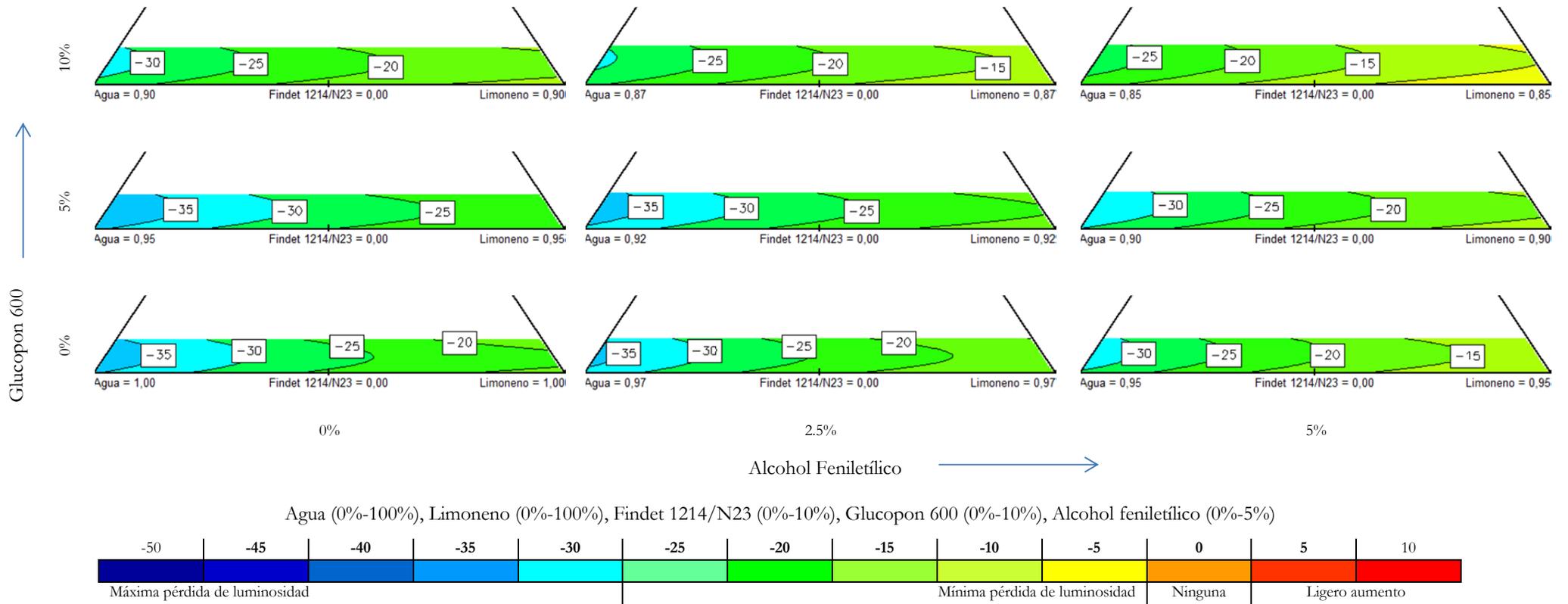


Figura 304.- Respuestas de luminosidad para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

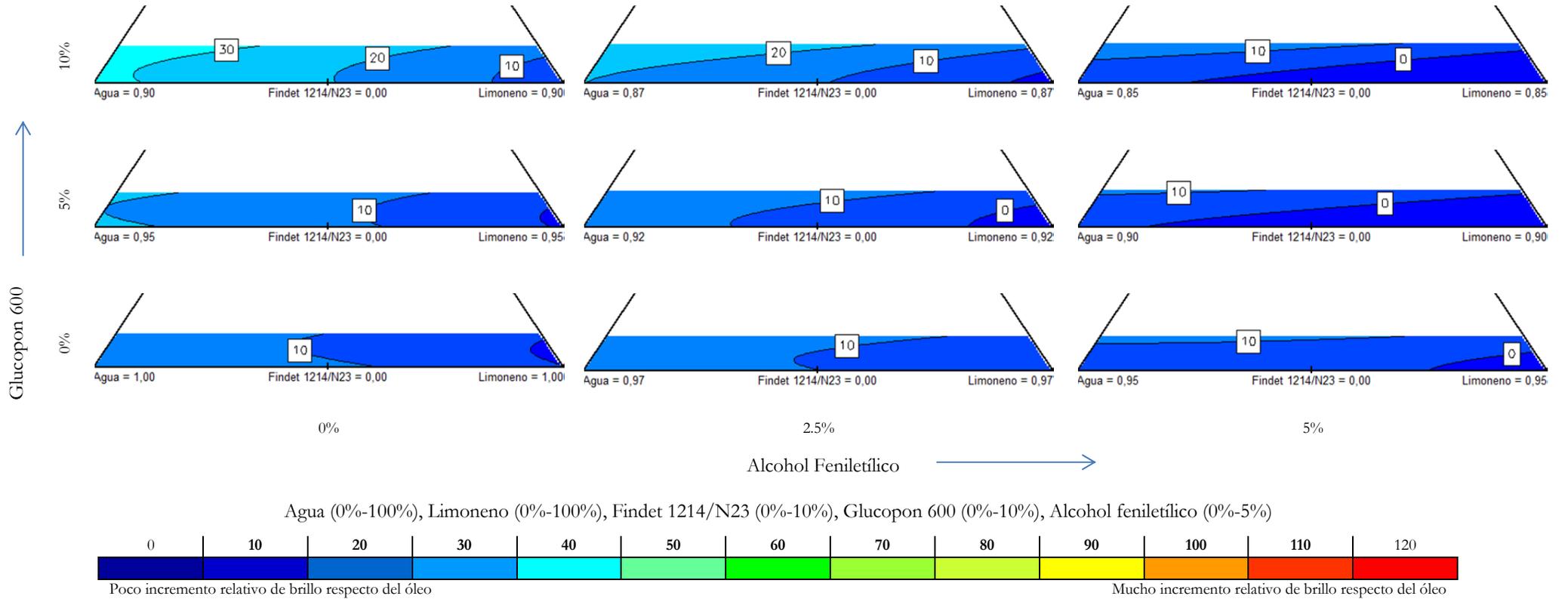


Figura 305.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

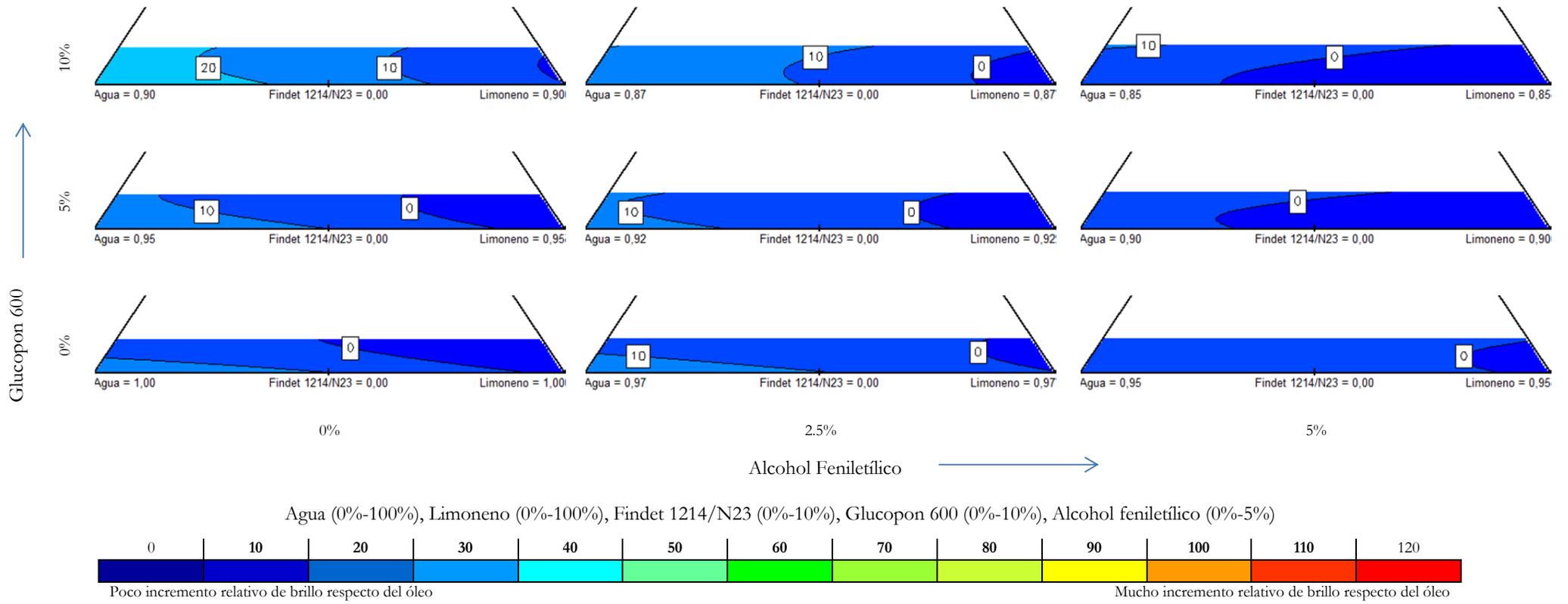


Figura 306.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
No envejecido

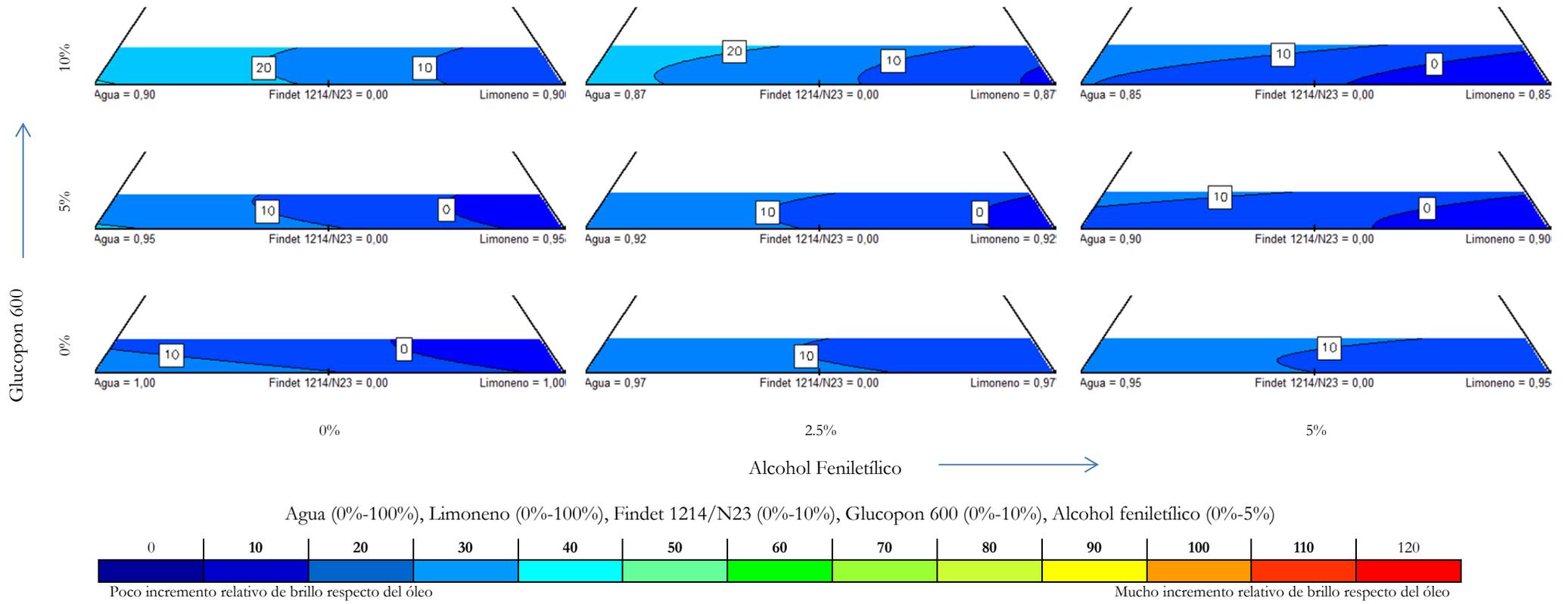


Figura 307.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

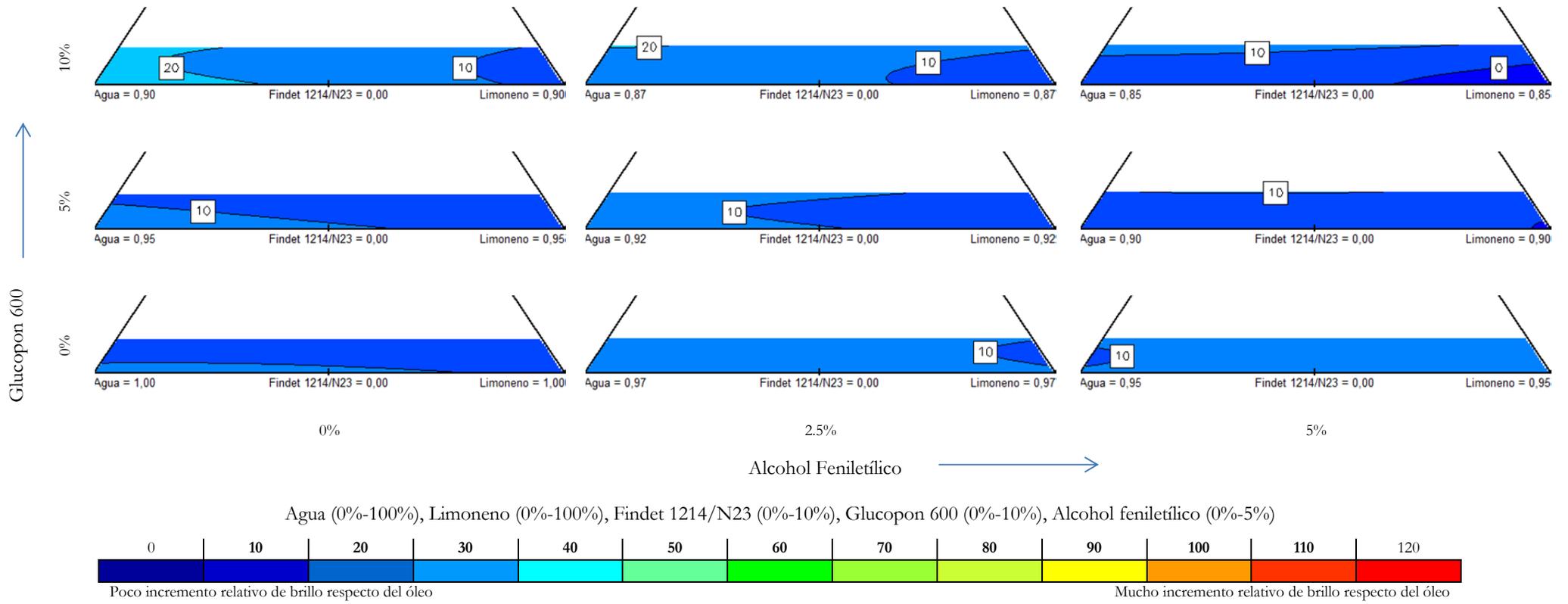


Figura 308.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Almáciga**
 No envejecido

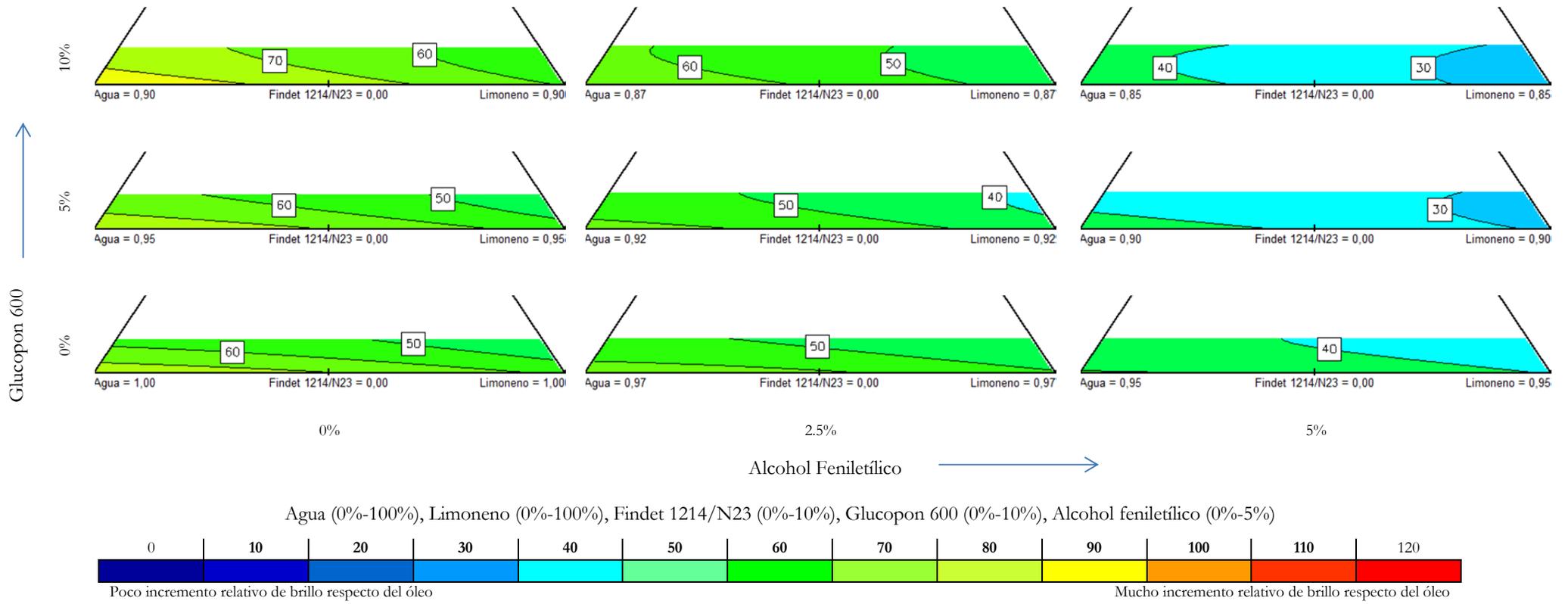


Figura 309 Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga no envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Almáciga Envejecido**

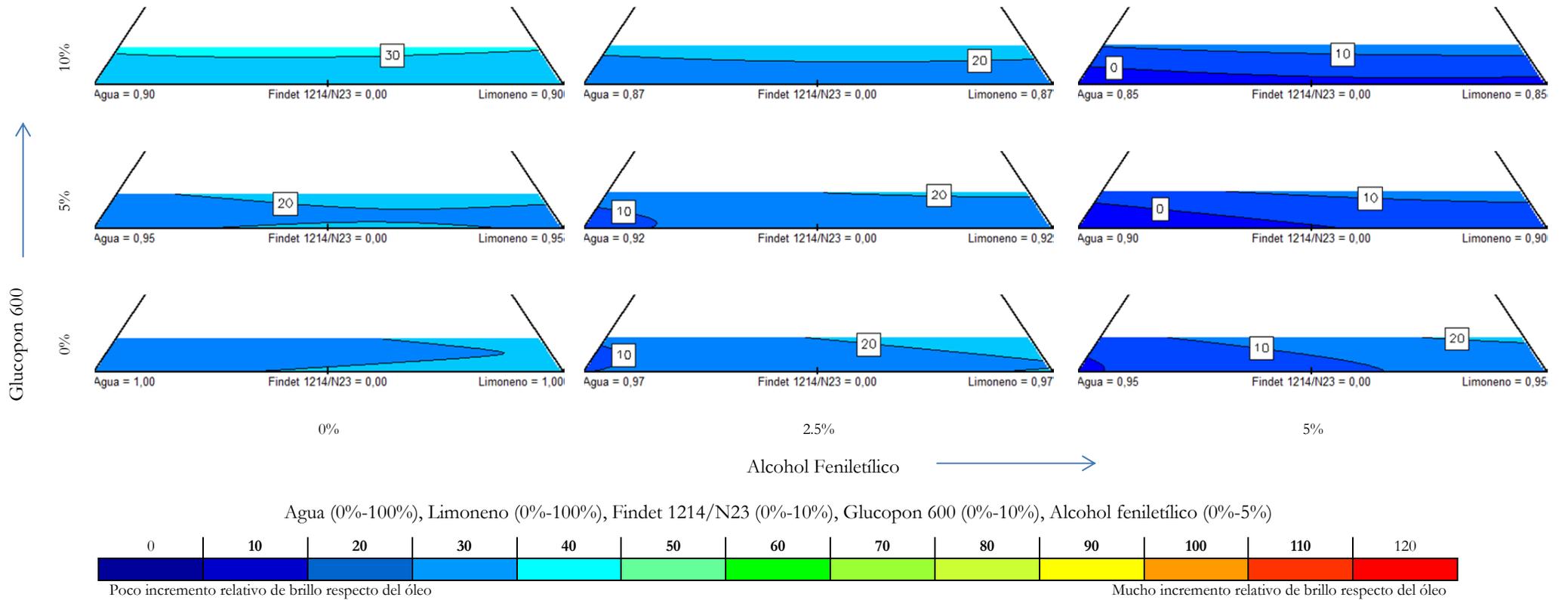


Figura 310.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Almáciga Envejecido**

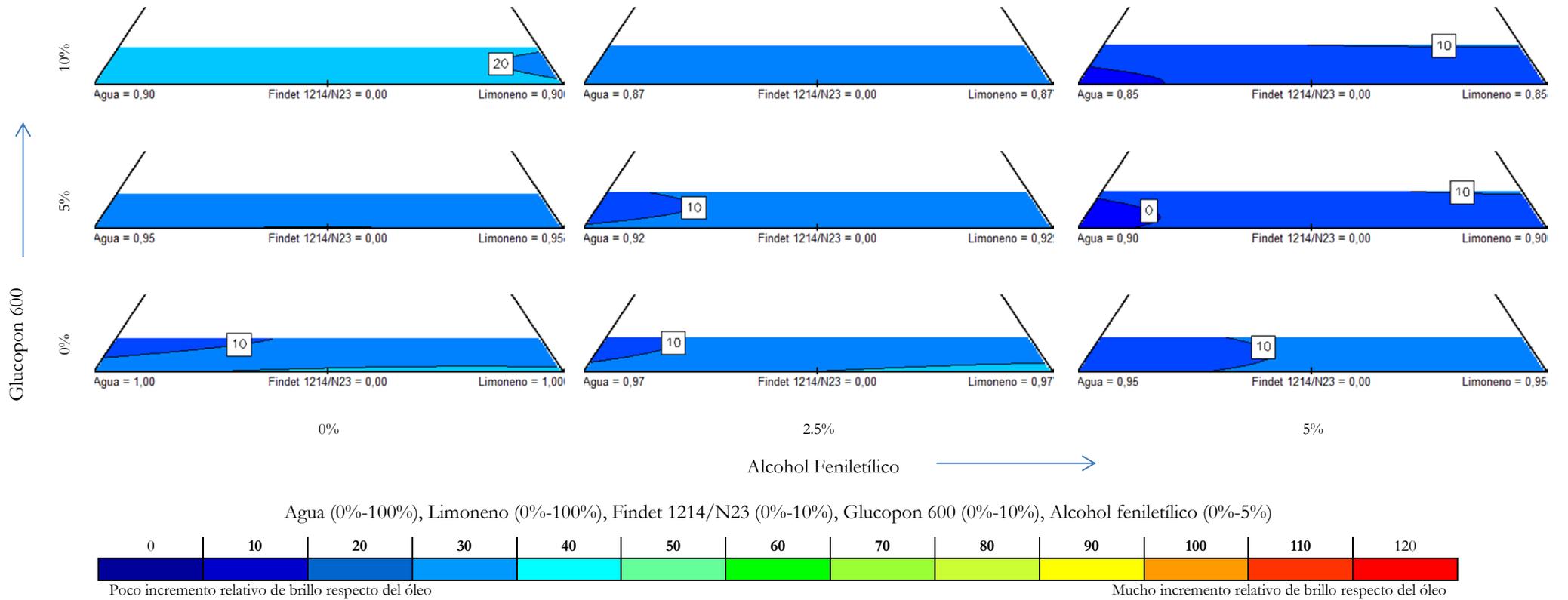


Figura 311.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

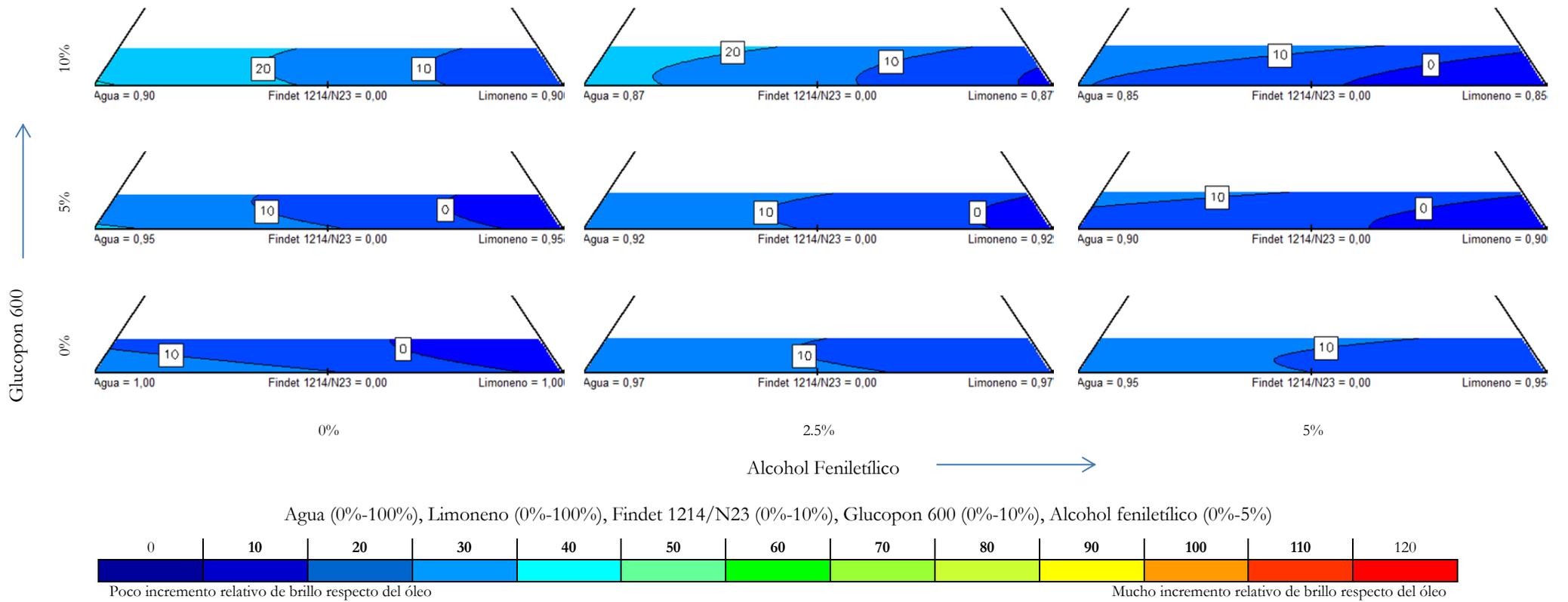


Figura 312.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Almáciga**
 Envejecido

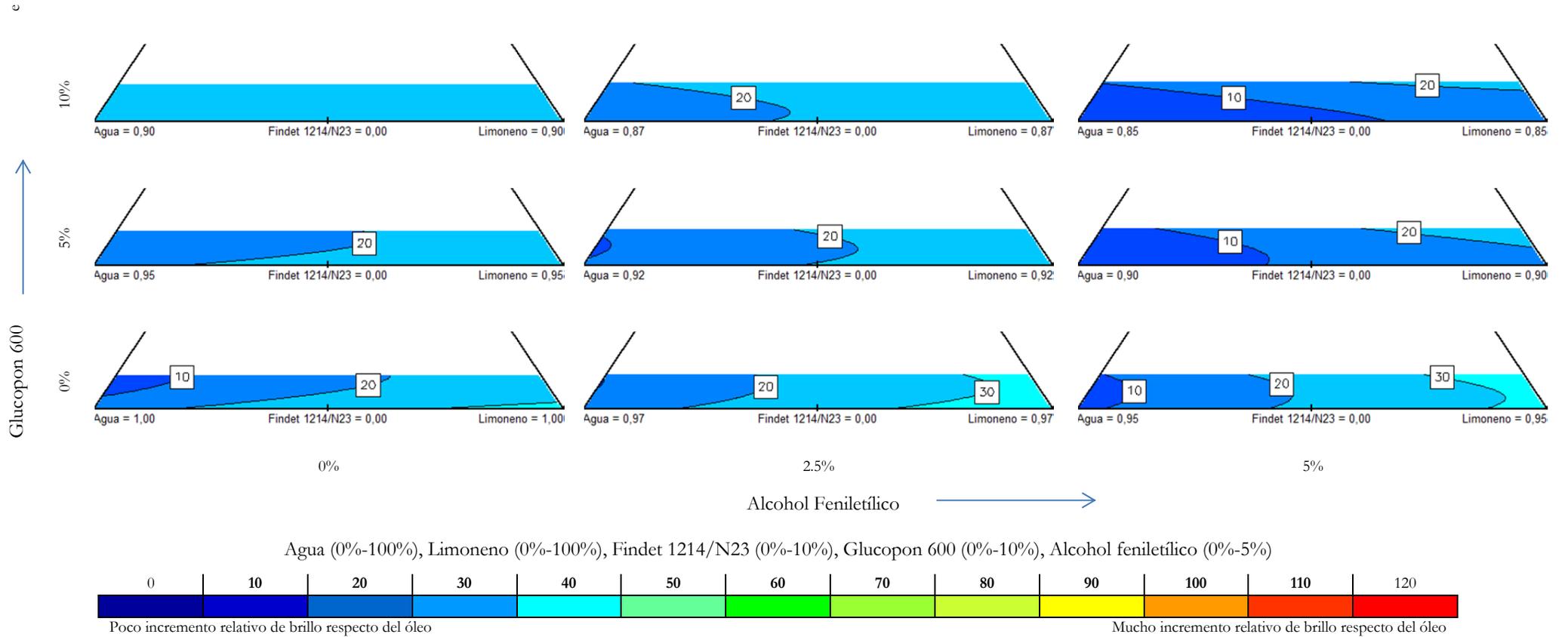


Figura 313.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Azul cobalto**
Barniz: **Almáciga**
Envejecido

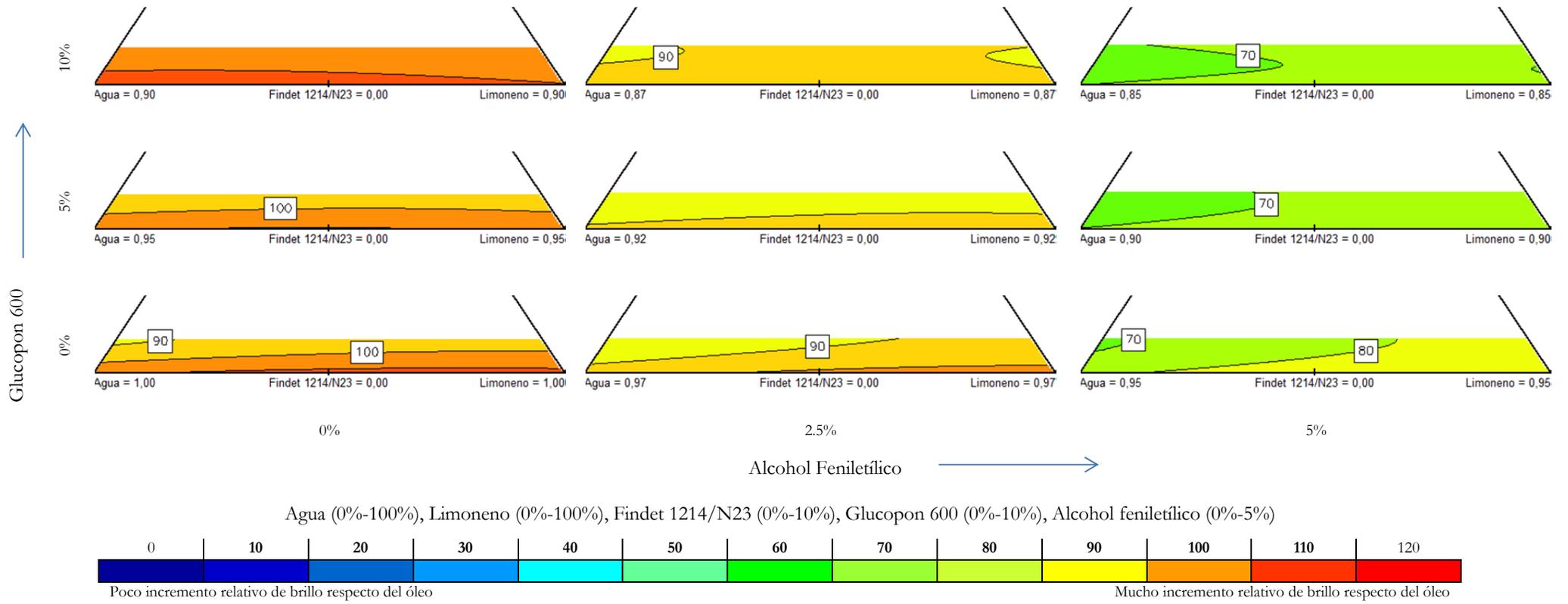


Figura 314 Respuestas de brillo para la limpieza de barniz de almáciga envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Blanco de zinc**
Barniz: **Acrílico**
No envejecido

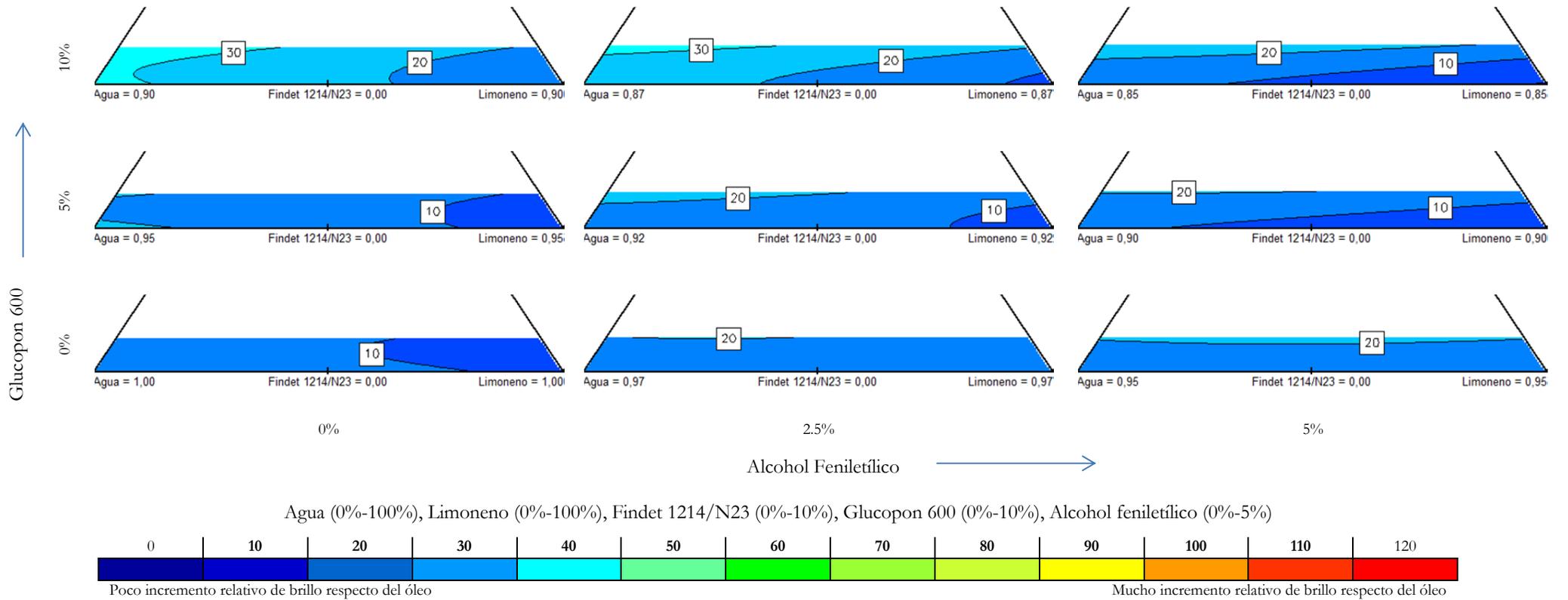


Figura 315.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

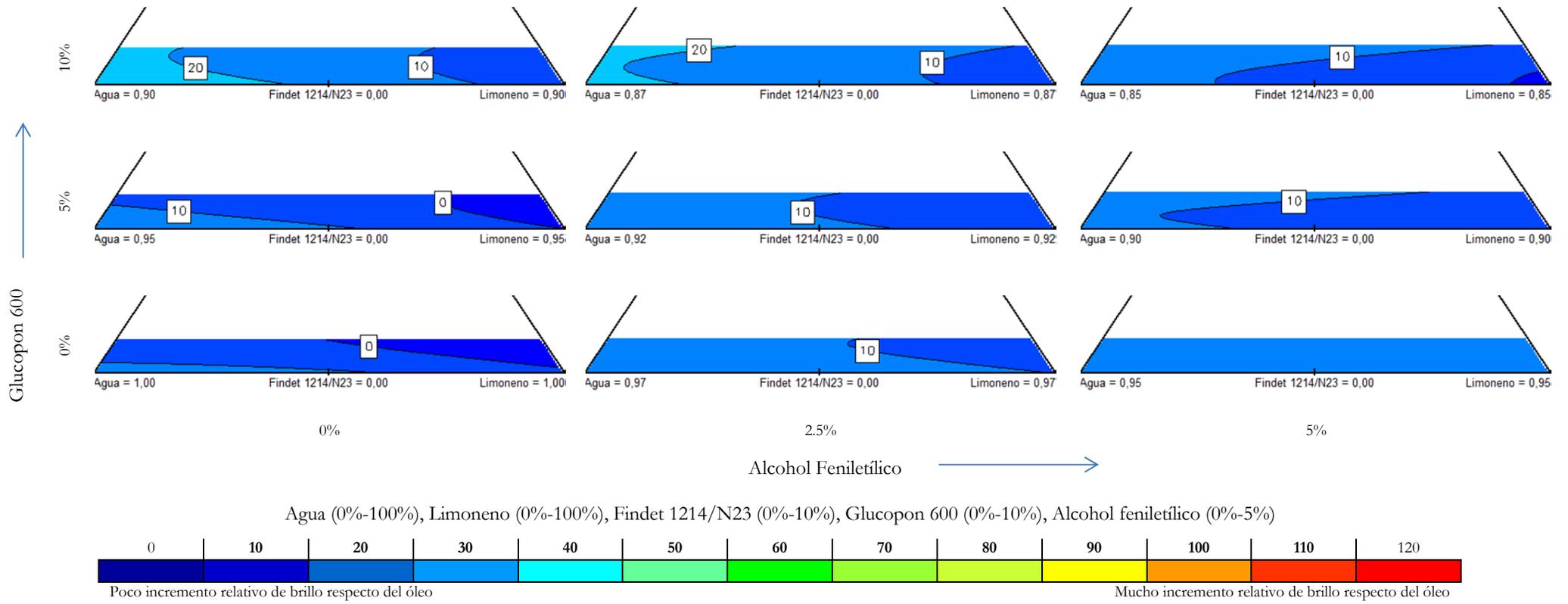


Figura 316.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

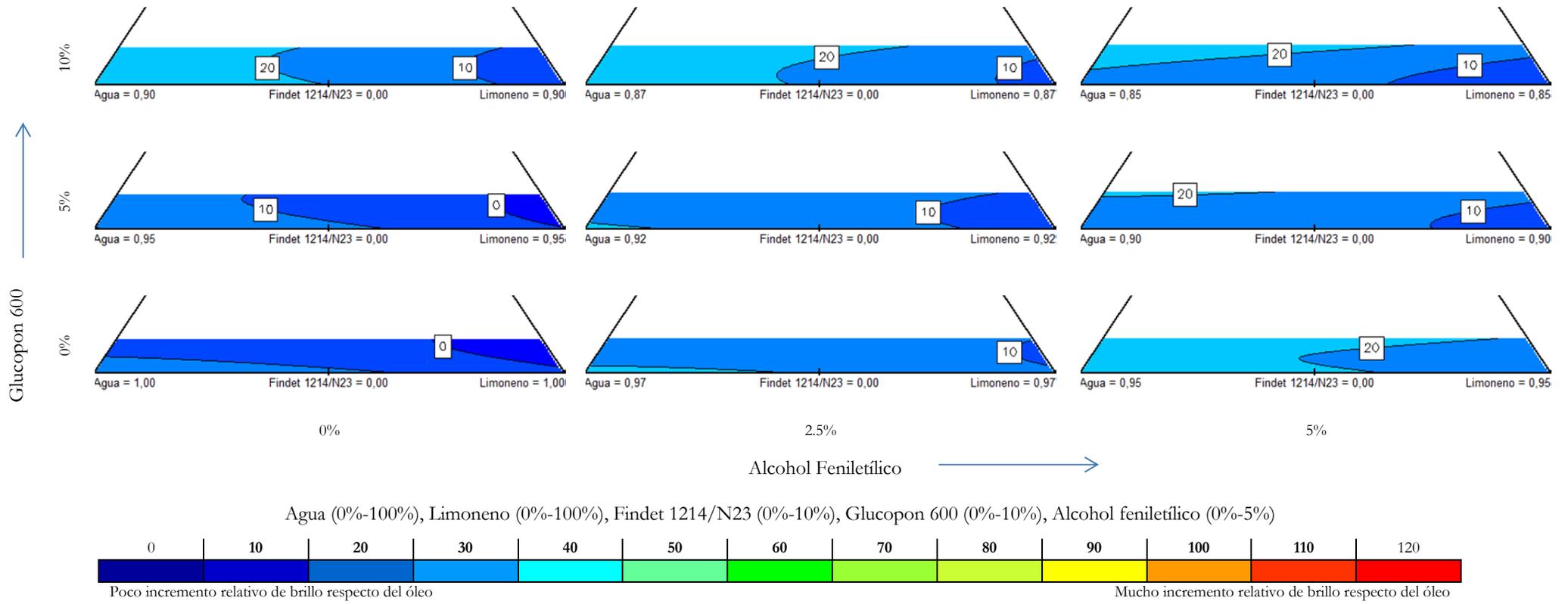


Figura 317.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Rojo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

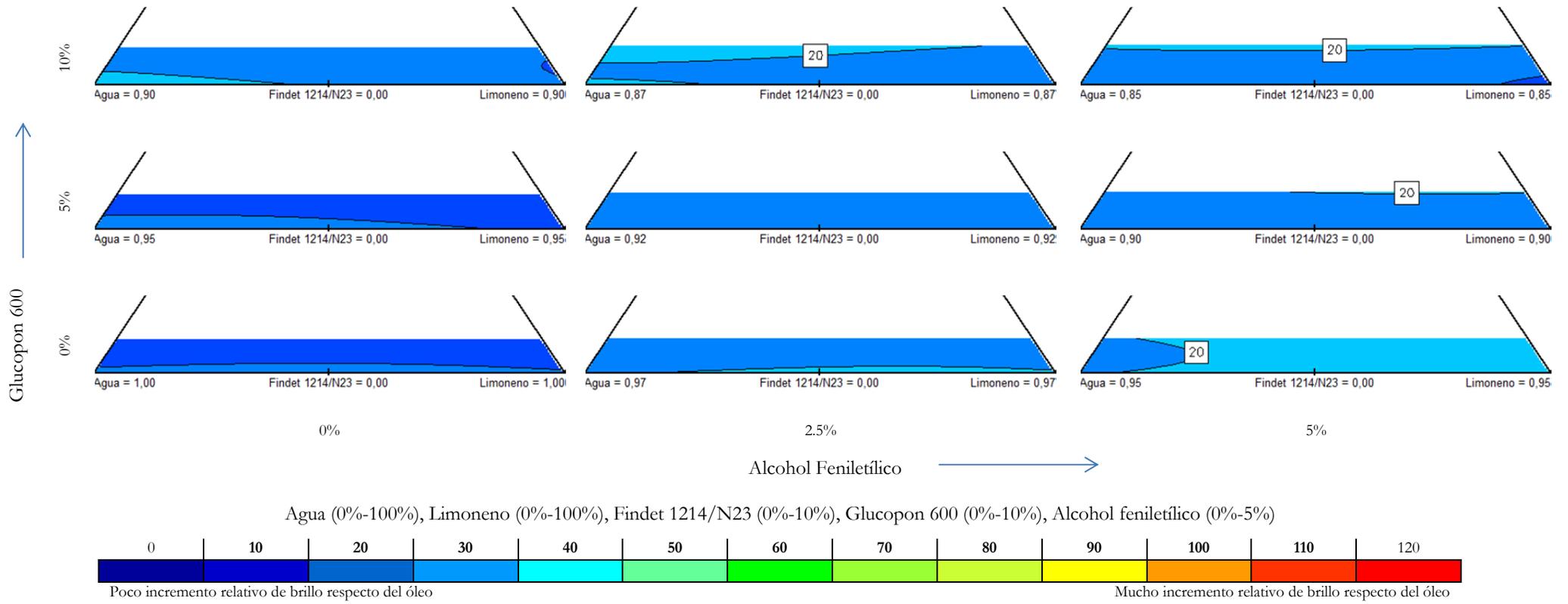


Figura 318.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico sobre rojo cadmio

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Acrílico**
 No envejecido

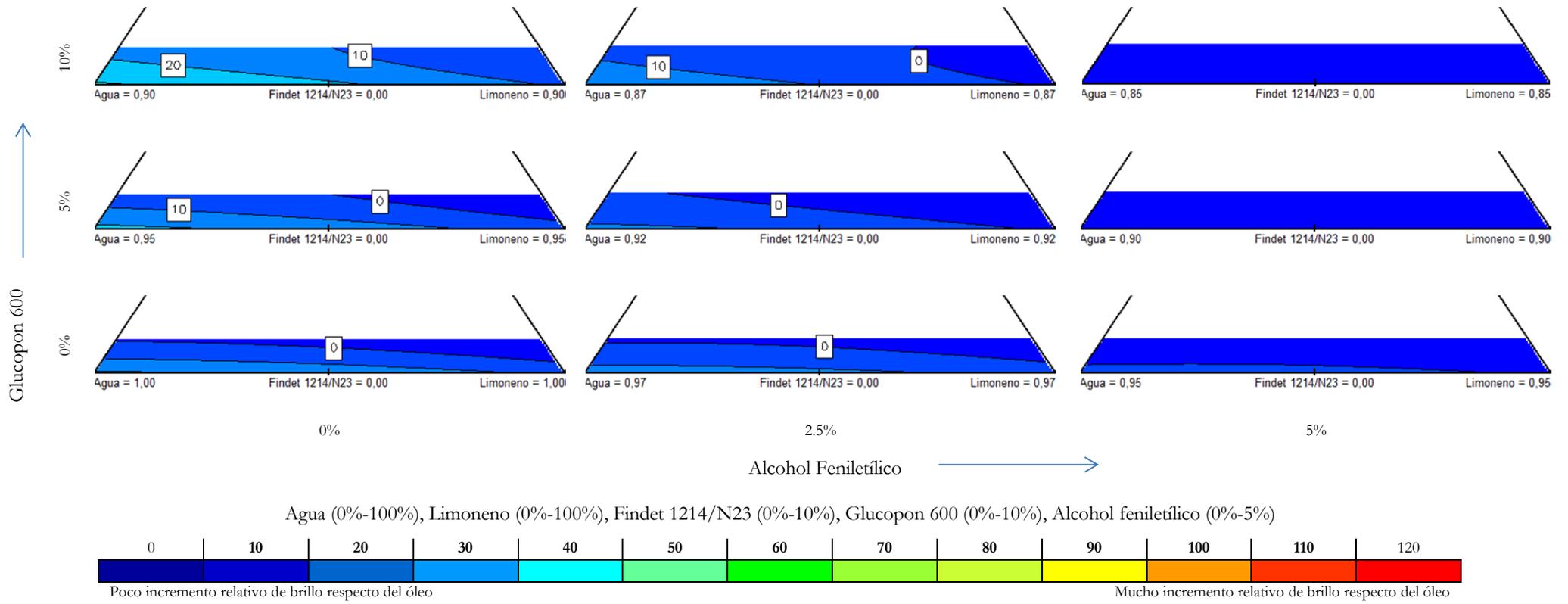


Figura 319 Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico no envejecido sobre azul cobalto

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Blanco de zinc**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

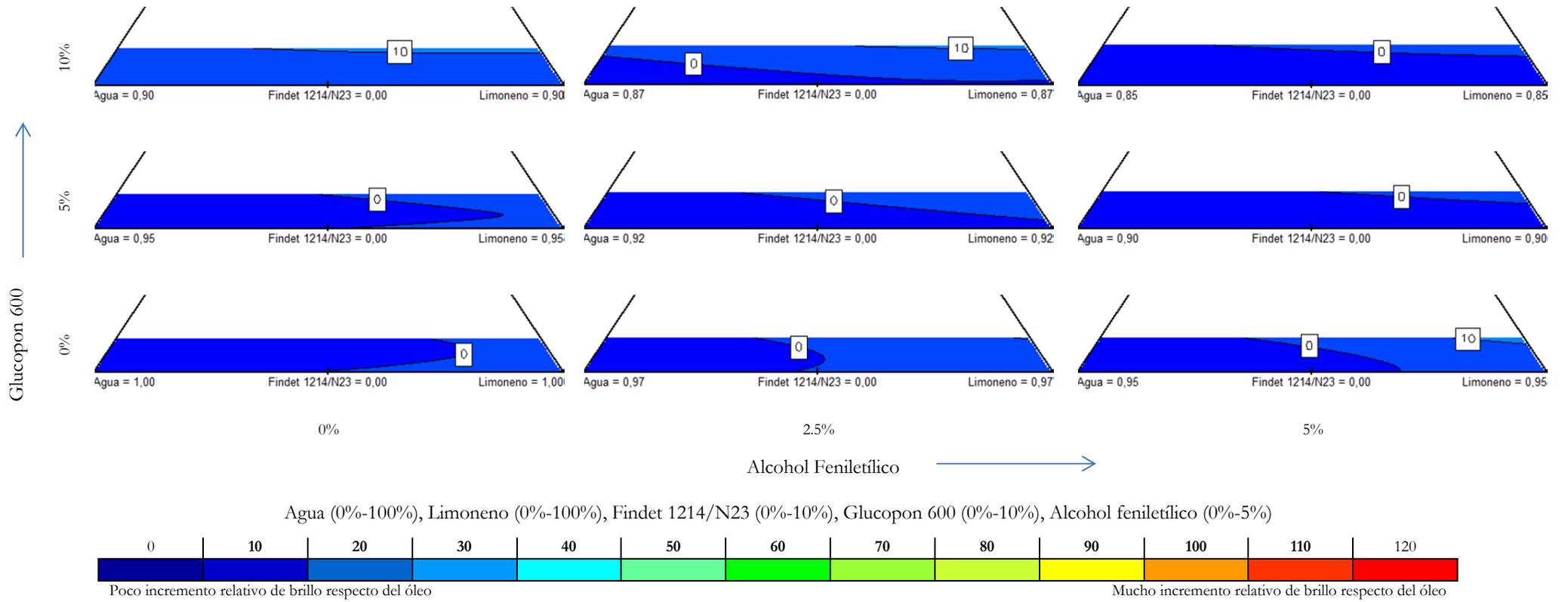


Figura 320.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de zinc

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Blanco de plomo**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

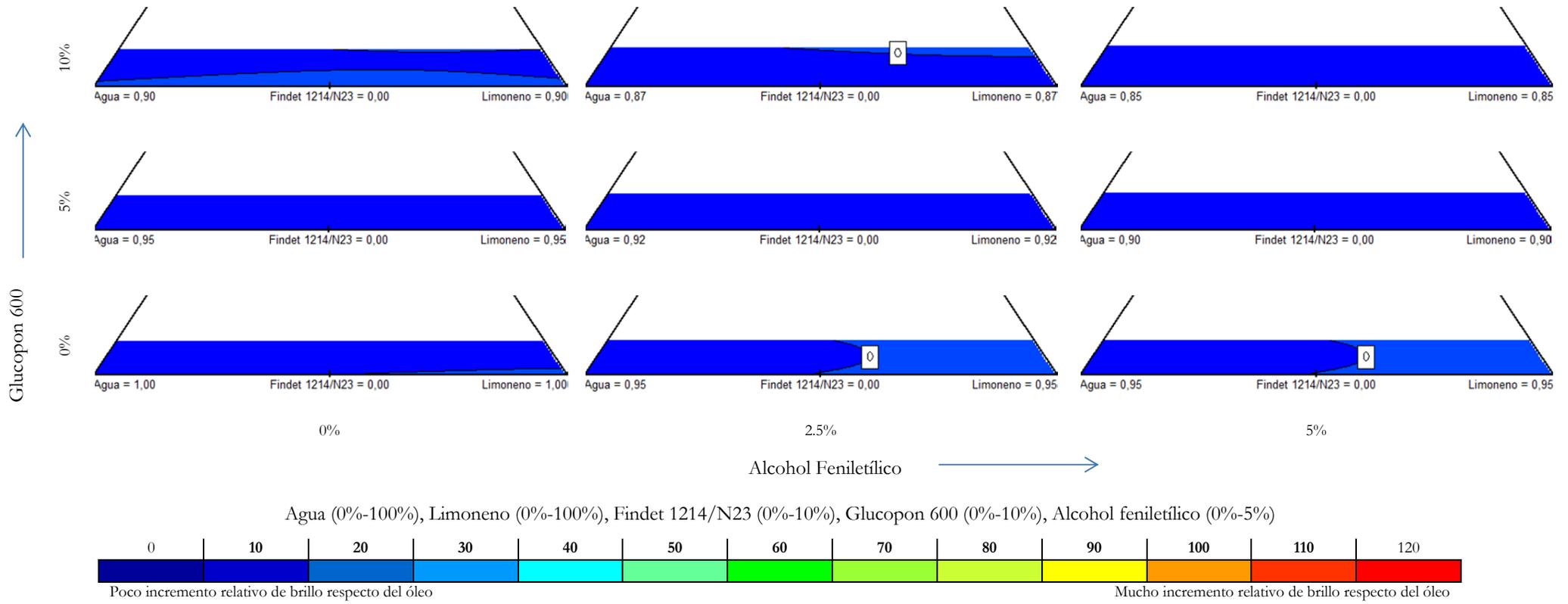


Figura 321.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre blanco de plomo

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Amarillo cadmio**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

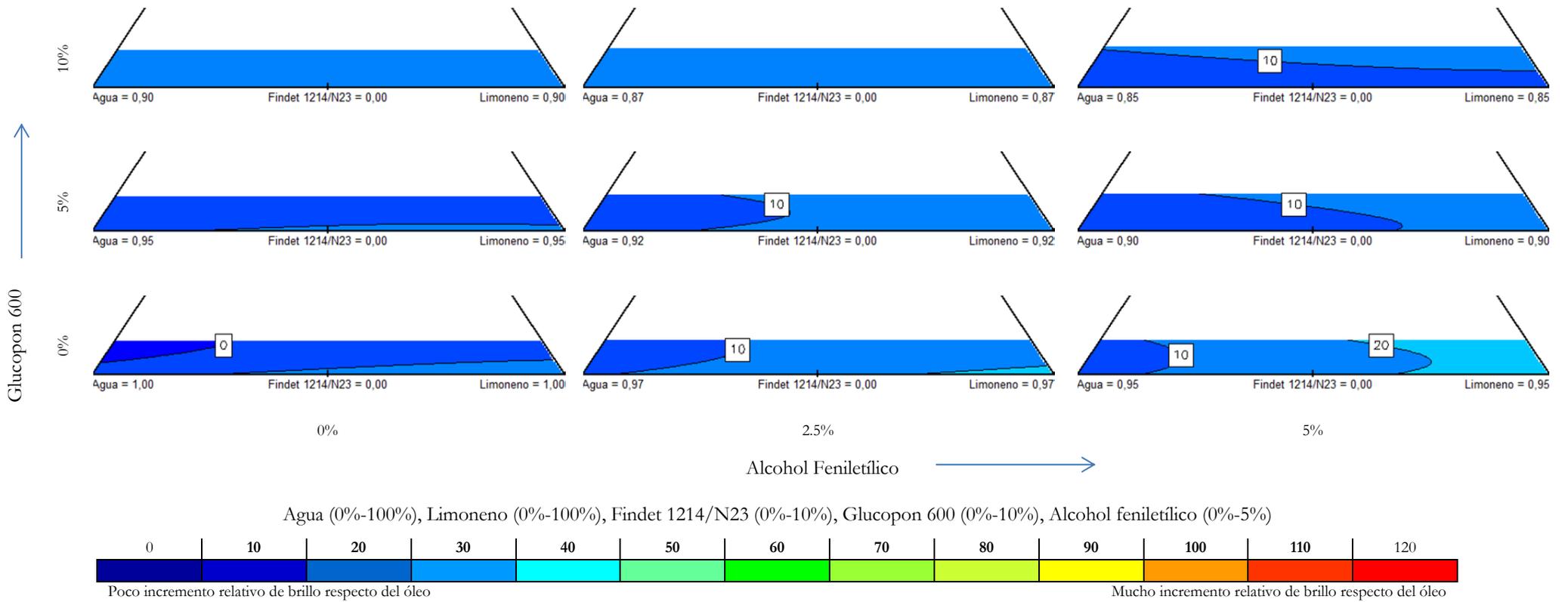


Figura 322.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre amarillo cadmio

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Rojo cadmio**
Barniz: **Acrílico**
Envejecido

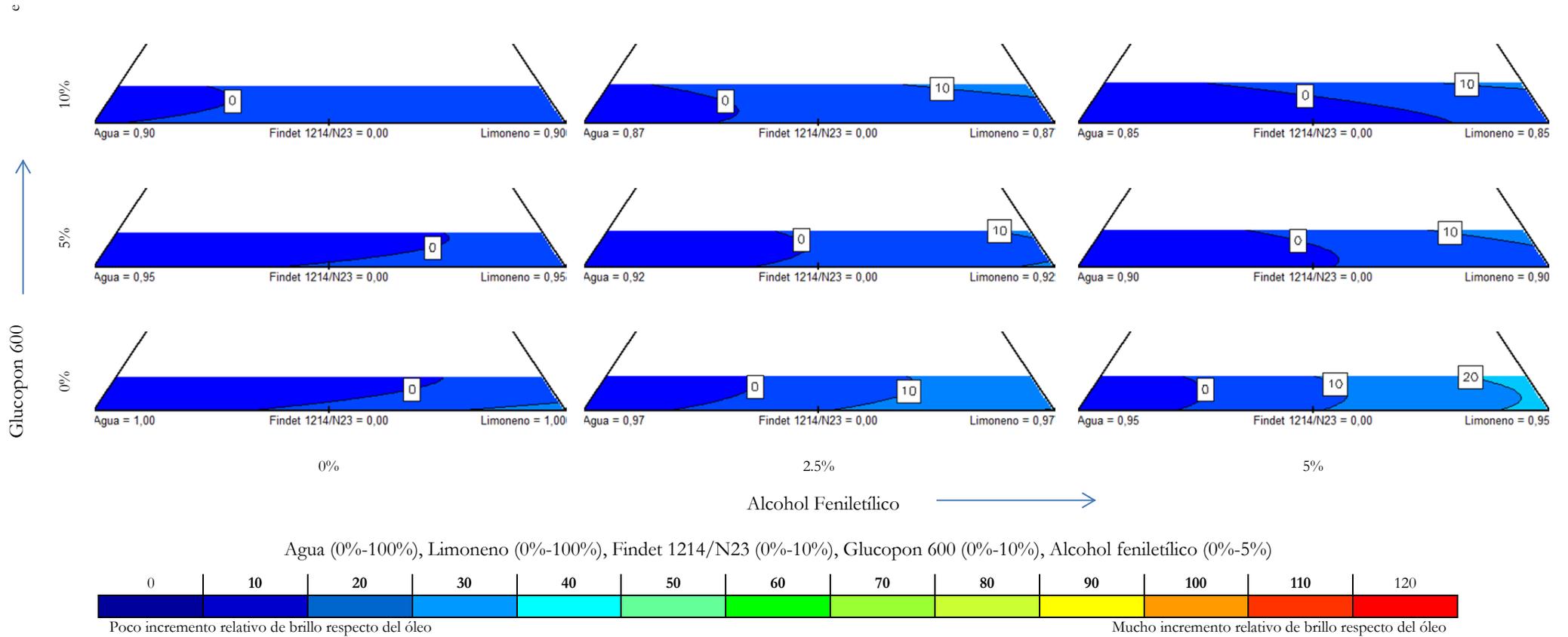


Figura 323.- Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre rojo cadmio

Respuesta: Brillo

Pigmento: **Azul cobalto**
 Barniz: **Acrílico**
 Envejecido

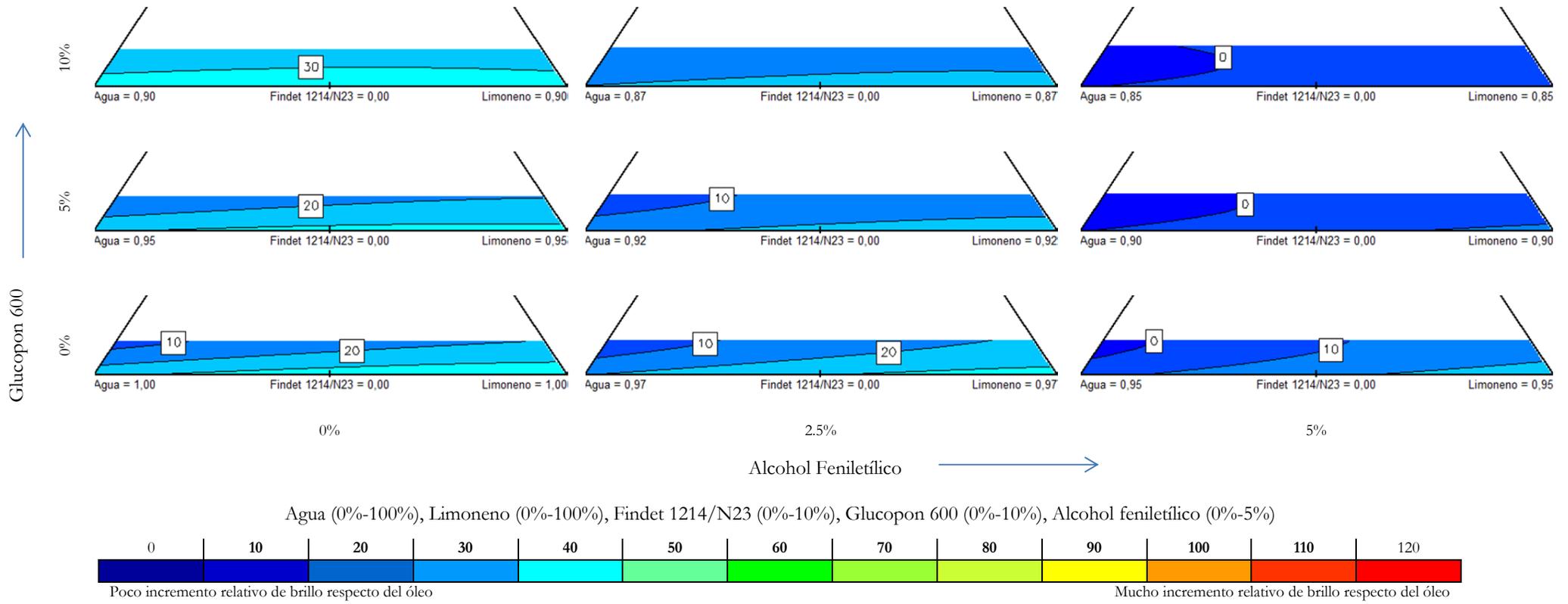


Figura 324 Respuestas de brillo para la limpieza de barniz acrílico envejecido sobre azul cobalto

