



Estudio y Conservación del Patrimonio Cultural

Actas

Málaga
16-19 Noviembre, 2015



Editores:

María Moreno Oliva
Miguel A. Rogerio-Candelera
Juan T. López Navarrete
Víctor Hernández Jolín

ESTUDIO Y CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL. ACTAS

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de este libro puede reproducirse o transcribirse por ningún procedimiento electrónico o mecánico, incluyendo fotocopia, grabación magnética o cualquier almacenamiento de información y sistema de recuperación, sin permiso escrito de la Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural y/o de la Universidad de Málaga.

Estudio y Conservación del Patrimonio Cultural. Actas

© de los textos, los autores

© de la edición, Universidad de Málaga y Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural, 2015

Editores: María Moreno Oliva, Miguel Ángel Rogerio Candelera,

Juan Teodomiro López Navarrete y Víctor Hernández Jolín

Edita: Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural y Universidad de Málaga.

Imprime: Cória Gráfica S.L.

I.S.B.N.: 978-84-608-2452-7

Impreso en España – Printed in Spain

ESTUDIO Y CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL

ACTAS

Volumen editado por

María Moreno Oliva

Universidad de Málaga

Miguel Ángel Rogerio Candelera

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC

Juan Teodomiro López Navarrete

Universidad de Málaga

y

Víctor Hernández Jolín

Universidad de Málaga



Málaga, 2015

Índice

	<i>página</i>
Estudio y Conservación del Patrimonio Cultural, M.A. Rogerio-Candelera, M. Moreno Oliva, J.T. López Navarrete y V. Hernández Jolín	ix
La Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural, C. Saiz-Jimenez	xi
La restauración de la Fuente de los Leones de La Alhambra como proceso de conocimiento, M ^a Mar Villafranca Jiménez	1
Monitorización multi-paramétrica de las medidas de conservación adoptadas para limitar la entrada y dispersión de microorganismos en la Cueva de Altamira, S. Cuezva, A. Fernández-Cortés, J.C. Cañaveras, V. Jurado, C. Saiz-Jiménez y S. Sánchez-Moral	5
Monitorización inalámbrica del yacimiento Complutum: evaluación de los elementos de protección para una conservación preventiva, M.I. Martínez-Garrido, D. Ergenç y R. Fort	9
Sistema de envejecimiento natural para la evaluación de tratamientos de restauración aplicados sobre materiales identificados en la decoración del Patio de las Doncellas, Real Alcázar de Sevilla, A.C. Coba, A.I. Calero, F.J. Collado-Montero, A. García Bueno y V.J. Medina	13
Iluminación espectralmente selectiva aplicada al Patrimonio Cultural: estudio realizado en el Claustro de Santa María de El Paular, S. Mayorga Pinilla, D. Vázquez Molini y A. Álvarez Fernández-Balbuena	17
Idoneidad de rocas como material constructivo y restauración mediante la evaluación de su comportamiento hídrico y físico-mecánico, G. Forestieri, M. Alvarez de Buergo y M. Ponte	23
La gestión de la documentación técnica aplicada al estudio de una pintura de Murillo: la tabla del Niño Jesús de la iglesia de la Santa Caridad de Sevilla, M. Arjonilla y J. González González	27
Patrimonio Cultural en riesgo, T. Grontoft y G. Andrade	31
Nuevos modelos de gestión del Patrimonio, M. Alejo Armijo, J.A. Alejo Sáez, L.M. Gutiérrez Soler y A.J. Ortiz Villarejo	35
La conservación del Patrimonio Textil. Entre la función y la exposición, A. Montero	39
Réplica de barco fenicio a la luz del Mazarrón II. Una investigación de arqueología experimental basada en la arquitectura naval y la carpintería de ribera, A. Sánchez-Guitard López-Valera	43
Aproximación a los recursos arqueológicos andaluces desde una perspectiva turística. Estado de la cuestión, F.J. Medianero Soto	46
La compleja estructura espacio-temporal del hogar prehistórico de Cueva del Ángel (Lucena, Córdoba), J. García Solano, A. Monclova Bohórquez y C. Barroso Ruiz	50
Aproximación a los fondeaderos fenicios de la bahía de Málaga. La contribución de la paleogeografía, E. García Alfonso	54
Estudio del material arqueológico recuperado tras el proceso de excavación en el <i>oppidum</i> de Giribaile, J.A. Alejo Sáez, M. Alejo Armijo, L.M. Gutiérrez Soler y A.J. Ortiz Villarejo	58

Estudios arqueométricos en los servicios centrales de apoyo a la investigación de la Universidad de Málaga, C. Capel Ferrón, L. León Reina, J.M. Compañía Prieto, J.T. López Navarrete y V. Hernández Jolín	62
Técnicas de alta precisión espacial aplicadas a la medida de la reflectancia espectral en el rango visible, D. Vázquez Molini, A. Álvarez Fernández-Balbuena y S. Mayorga Pinilla	66
Aplicación de la fotografía panorámica esférica de 360° en la documentación del patrimonio cultural: el caso de la capilla de las Reliquias en la excolegiata Santa María de las Nieves de Olivares (Sevilla), D. Triguero, M. Gómez, M.M. González e I. Dugo	70
Capacidades de los nuevos y antiguos métodos TEM para el análisis del Patrimonio Cultural, J.M. Rincón	74
Métodos basados en el análisis digital de imágenes para el estudio del arte rupestre, M.A. Rogerio-Candelera	78
El análisis digital de imágenes como herramienta arqueológica. Estudio de los restos de pintura de los ortostatos del dolmen 3 de El Pozuelo, M.A. Rogerio-Candelera y J.A. Linares Catela	82
Comparativa entre las variables más efectivas para la desalinización de hierros arqueológicos afectados por cloruros, M. Veneranda, I. Costantini, J. Aramendia, N. Prieto, L. Garcia, I. García, K. Castro, A. Azkarate y J.M. Madariaga	86
Fotografía multiespectral aplicada al análisis de la pintura del <i>Niño Jesús</i> de Murillo, de la iglesia de la Santa Caridad de Sevilla, F. de A. Espinosa, M. González y M. Arjonilla	90
Estudio del efecto de la limpieza láser en plata sulfurada, T. Palomar, M. Oujja, I. Llorente, B. Ramírez Barat, M.V. Cañamares, M. Castillejo y E. Cano	94
Análisis óptico de los cromóforos de las vidrieras y su evolución cronológica, F. Agua, J. Peña-Poza, J.F. Conde, C. Gil, M. García-Heras, M.A. Villegas	98
Análisis no destructivo del “Cristo crucificado” de Juan de Espinal, A. Kriznar, K. Laclavetine, A.I. Gamero González y M.A. Respaldiza	102
Caracterización de pinturas murales en la <i>Casa de los Grifos</i> de la ciudad romana Complutum, Alcalá de Henares (Madrid, España), D. Ergenç, A.L. Sánchez Montes y R. Fort	107
Conservación del ajuar de la infanta Doña Leonor de Castilla. Estudios y análisis, M. Barrera, I. Sánchez y N. Herrera	111
Protocolo de actuación para el análisis del Patrimonio Documental y Bibliográfico desde el Aula de Restauración de Obra Gráfica de la Facultad de Bellas Artes, Universidad de Sevilla, E. Vázquez y J. Bueno	115
Caracterización de muestras aplicada al estudio comparativo de dos obras de Murillo sobre soporte de tabla y lienzo, de la iglesia de la Santa Caridad de Sevilla: <i>Niño Jesús</i> y <i>La Anunciación</i> , Á. Justo, M. Arjonilla, A. Ruíz-Conde y B. Sigüenza	119
Raman imaging y análisis SCA (structural and chemical analyzer): herramientas analíticas aplicadas al estudio de hierros arqueológicos, M. Veneranda, I. Costantini, J. Aramendia, S. Fernández-Ortiz de Vallejuelo, L. García, I. García, K. Castro, A. Azkarate y J.M. Madariaga	123
Análisis científico e intervención sobre las pinturas murales de Cástulo (Linares, Jaen), E. Arcos von Haartman, M.T. Doménech Carbó, L. Osete Cortina y A. Doménech Carbó	127
Efectividad de los tratamientos protectores de mármoles basados en la formación de capas superficiales de oxalato, A. Burgos-Cara, E. Ruiz-Agudo	131

Ensayos de bioconsolidación en los revestimientos murales del Conjunto Arqueológico de Castvlo, Linares (Jaén), A.I. Calero Castillo, T. López Martínez, A. García Bueno, V.J. Medina Flórez, M.T. González Muñoz	135
Análisis de la vejiga de esturión como adhesivo en creaciones artísticas y su empleo en conservación y restauración de Bienes Culturales, J. Bueno y E. Vázquez	138
Durabilidad de adhesivos y consolidantes para la restauración y conservación de colecciones de vidrio en el Museo Arqueológico Regional de la Comunidad de Madrid, J. Peña-Poza, F. Agua, J. Casado, J.F. Conde, I. Baquedano, M.A. Villegas y M. García-Heras	142
Desarrollo de recubrimientos fotoactivos Au-TiO ₂ -SiO ₂ con aplicación como autolimpiantes en materiales de construcción, M.J. Luna, M.L. Almoraima Gil y M.J. Mosquera	146
El agar-agar en la restauración de mármol. Aplicación de un gel rígido para una limpieza controlada y sostenible, R. Senserrich Espuñes, G. Martí Beltrán, A. Rabbolini, M. Anzani y X. Armengol	150
Nuevos avances en el diseño de nanomateriales para la consolidación del patrimonio pétreo: evaluación de su efectividad en la dolomía de Laspra, A. Sierra-Fernandez, L.S Gomez-Villalba, L. Muñoz, M.E. Rabanal y R. Fort	154
Nuevo nanomaterial consolidante/hidrofugante: aplicación en la restauración de la catedral de Jerez de la Frontera, D.S. Facio, J.A. Ordóñez y M.J. Mosquera	158
Un procedimiento simple para producir recubrimientos superhidrófobos con aplicación en la protección del Patrimonio, L.A.M. Carrascosa y M.J. Mosquera	162
Estudio geomicrobiológico del patrimonio subterráneo portugués: depósitos de manganeso en la Mina das Aveleiras (Braga), A.M. García-Sánchez, A.Z. Miller, H.I. Chaminé y C. Saiz-Jiménez	166
<i>Cyanidium</i> sp. Colonizadora de cuevas turísticas, Y. del Rosal, V. Jurado, M. Roldán, M. Hernández-Mariné y C. Saiz-Jiménez	170
Procedimiento bio-óptico basado en los espectros de acción de la fotosíntesis y lámparas LEDs para el control del biodeterioro por biofilms de algas y cianobacterias, F.L. Figueroa, R. Guzmán, F. Álvarez-Gómez, G. González, S. Mohamed, P. Celis Plá, Y. del Rosal, M. Hernández- Mariné y S. Merino	174
Utilización de distintas combinaciones espectrales e intensidades lumínicas de lámparas LEDs para el estudio de la actividad fotosintética en algas que pueden producir biodeterioro del Patrimonio Cultural, F. Álvarez, G. González, R. Guzmán, S. Mohamed, S. Merino y F.L. Figueroa	179
Estimación de la biomasa fotosintética en el estudio de la eficiencia de tratamientos biocidas sobre sustratos pétreos, A.M. Tirado Hernández, M. Sameño Puerto y J.M. Velázquez	184
Origen y evolución de desplazados y descamados en el granito de la Plaza Mayor de Madrid, D.M. Freire-Lista y R. Fort	188
Altamira: conservar para..., José Antonio Lasheras Corruchaga	192
Índice de autores	199

ESTUDIO Y CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL

**Miguel A. Rogerio-Candelera, María Moreno Oliva, Juan T. López Navarrete y
Víctor Hernández Jolín**

Editores

Estudio y Conservación del Patrimonio Cultural es el nombre del cuarto congreso promovido por la Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural (TechnoHeritage). La Red, financiada entre 2011 y 2014 por la Acción Complementaria HAR2010-11432-E, del Ministerio de Economía y Competitividad, llega a 2015 como gran parte de la economía española: mermada en lo económico, pero fuerte en cuanto se relaciona con el motor que impulsó su creación: el interés por el estudio y la conservación del Patrimonio Cultural, una herencia que trasciende a las personas de un lugar y momento determinado para convertirse en propiedad de todos los seres humanos de todos los tiempos, presentes y venideros.

En junio de 2011, recién nacida la iniciativa TechnoHeritage, tuvo lugar en Madrid, en la sede del Instituto del Patrimonio Cultural de España, la primera Reunión de la Red bajo el título de “Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural”. Concebida como un congreso nacional en el que la prioridad fue dar un espacio a los diferentes grupos que comenzaron integrando la red para que se conocieran y pudieran exponer sus intereses, capacidades e instrumentación para poder cimentar colaboraciones y establecer una masa crítica que hiciera más fácil el acceso a diferentes proyectos y programas, nacionales y europeos. Fruto de esto fue la publicación de un primer libro de actasⁱ en el que se publicaban 36 contribuciones, cada una referida a la actividad de uno de los grupos integrantes de la Red.

La idea de que la Red debía ser una plataforma que sirviera a todos los grupos para el establecimiento de relaciones tanto formales como informales, a nivel nacional y europeo, se tradujo en la organización de dos congresos internacionales. El primero de ellos, organizado en 2012 en Santiago de Compostela bajo el título “Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage”, tuvo 160 asistentes de 10 países y dio origen a un libro de actas con su mismo nombre que recogía noventa y tres de las 145 comunicaciones presentadasⁱⁱ. El segundo, organizado en Sevilla en 2014, permitió asimismo la publicación de un volumen monográfico que recogía setenta y dos contribuciones que se erigían en algunas de las respuestas más novedosas al reto de la conservación de los bienes culturalesⁱⁱⁱ.

Si bien los grandes proyectos no pueden hacerse sin grandes medios, también es cierto que ninguno puede llevarse a cabo sin la implicación de las personas, y es en este ámbito en el que tiene cabida esta cuarta edición, huérfana de los apoyos económicos que hicieron posible las tres primeras pero con la tenaz implicación de organizadores y asistentes. Quizás este sea el más modesto de los cuatro congresos organizados hasta ahora, pero queremos pensar que es la semilla de lo que está por venir en los próximos años. El volumen que introducimos recoge cuarenta y nueve contribuciones que se han organizado en torno a cinco áreas temáticas: (i) Monitorización y evaluación ambiental del Patrimonio Cultural; (ii) Gestión del Patrimonio Cultural; (iii) Desarrollo de nuevos instrumentos, tecnologías no invasivas y protocolos para el análisis, protección y conservación del Patrimonio Cultural; (iv) Nuevos productos y materiales para la conservación del Patrimonio Cultural; y (v) Agentes y mecanismos de deterioro del Patrimonio Cultural. En estos tiempos de crisis económica y de destrucción intencional de bienes del Patrimonio Cultural, utilizada como herramienta ideológica por algunos de los grupos más peligrosos para la conservación de los derechos humanos y la paz mundial, iniciativas como la realización de este congreso nos aportan una bocanada de moderado optimismo con respecto al futuro del Patrimonio Cultural.

ⁱ M.A. Rogerio-Candelera, C. Saiz-Jimenez (Eds.), *Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural*. TechnoHeritage, Sevilla, **2011**.

ⁱⁱ M.A. Rogerio-Candelera, M. Lazzari, E. Cano (Eds.), *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*. CRC Press, Londres, **2013**.

ⁱⁱⁱ M.A. Rogerio-Candelera (Ed.), *Science, Technology and Cultural Heritage*. CRC Press, Londres, **2014**.

LA RED DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA PARA LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL

Cesáreo Sáiz Jiménez

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sevilla; coordinador de TechnoHeritage.

En la Recomendación de la Comisión Europea sobre la iniciativa de programación conjunta de investigación «Patrimonio cultural y cambio mundial: un nuevo desafío para Europa» (2010/238/UE), publicada en el Diario Oficial de la Unión Europea de 28/04/2010 se invitaba a los Estados Miembros a incorporar una serie de medidas, entre ellas:

La puesta en común, cuando proceda, de las infraestructuras de investigación existentes, creación de nuevos recursos, tales como bancos de datos coordinados, o desarrollo de modelos para el estudio de los procesos de deterioro;

El fomento de una mejor colaboración entre los sectores público y privado, así como de la innovación abierta entre diversas actividades de investigación y sectores empresariales relacionados con el patrimonio cultural; incluidos el turismo, el mantenimiento y la construcción o reconstrucción sostenibles de yacimientos, edificios o paisajes, y los servicios empresariales conexos;

La exportación y difusión de conocimientos, innovación y enfoques metodológicos interdisciplinarios;

La creación de redes entre los centros dedicados a la investigación del patrimonio cultural.

La Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural se creó en el año 2010 con el fin de dar respuesta a esa recomendación y con los objetivos de programar iniciativas conjuntas, fomentar la multidisciplinariedad en los proyectos de investigación y adecuar la investigación a las necesidades de la sociedad. Inicialmente agrupó a 63 nodos entre los que estaban representados las universidades, CSIC, Instituciones Culturales, Museos y Empresas.

A fecha de hoy, después de casi 5 años de actividad los grupos reconocidos en la Red alcanzan los 83. En estos años de actividad, dentro de las cuatro grandes áreas de la Red (CSIC, Universidades, Instituciones Culturales y Empresas) el grado de colaboración con otros nodos alcanzó el 93% en los grupos del CSIC, el 81% en los de la Universidad, el 100 % entre las Instituciones Culturales y el 92% de las Empresas, cifras que demuestran el elevado grado de participación y colaboración entre todos los nodos de la Red. En total, el 88% de los nodos han establecido colaboración con otros grupos de la Red durante estos años.

Para poder desarrollar sus actividades la Red solicitó en su día y fue concedida una Acción Complementaria, encaminada a financiar y garantizar el éxito de sus propuestas.

En la solicitud de la Acción Complementaria se indicaban que las actividades a desarrollar (objetivos) serían:

1. La organización de tres Reuniones Científicas, una nacional de coordinación y conocimiento de actividades de grupos, y dos internacionales para fomentar colaboraciones con Redes Europeas y formar consorcios para proyectos internacionales.
2. La edición de libros que se incluirían en el catálogo de una editorial europea, para incrementar visibilidad y difusión de las actividades de la Red.

3. La organización de Jornadas Técnicas para la difusión y transferencia de los últimos avances en instrumentación y el abordaje de los análisis que los miembros de la Red, y particularmente, las Instituciones culturales y museos necesitan.
4. La concesión de ayudas de movilidad a jóvenes investigadores de la Red para el aprendizaje de técnicas o análisis en equipos complejos, no existentes en sus centros.
5. La creación de página web en español e inglés y un Boletín electrónico en inglés para difusión de actividades y artículos divulgativos.

A la finalización del periodo de actividad de la Acción Complementaria (28 de febrero de 2015) se han cumplido sobradamente los objetivos propuestos con la organización de una reunión nacional en la sede del Instituto del Patrimonio Cultural de España, los días 28 y 29 de Junio de 2011. Los responsables de los grupos que integraban la Red hicieron una presentación de sus grupos y de las líneas de investigación que llevaban a cabo. El número de participantes fue de 111.

Del 2 al 5 de Octubre de 2012 se celebró en la Universidad de Santiago de Compostela el *International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*, con 160 participantes de 10 países, 57 comunicaciones orales y 63 en paneles. El segundo congreso internacional *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage* se celebró en Sevilla del 24 al 27 de Junio de 2014, asistiendo 104 participantes, de los cuales un 35% fueron extranjeros.

En el apartado de Jornadas Técnicas, el 18 de Octubre de 2011 se organizó en el Instituto Tecnológico de la Construcción, Paterna, Valencia, la Jornada del Grupo de Trabajo de Ensayos no Destructivos Aplicados a la Evaluación de los Bienes de Interés Cultural, en colaboración con AIDICO. Número de participantes: 72.

Los días 24 y 25 de Mayo de 2012 se organizaron, dentro de la VIII Bienal de la Restauración y Gestión del Patrimonio en Valladolid, las Jornadas Técnicas Arespa-Investigación y Empresa, con las sesiones: “Ciencia, Tecnología y Empresa”, “Proyectos de Innovación y Empresas” y “Presentación de Proyectos y Resultados”. Se contó con la colaboración de la Asociación Española de Empresas de Restauración del Patrimonio Histórico y la Delegación del CSIC en Castilla y León. Número de participantes: 20.

Se ha colaborado en la organización del Curso Patrimonio Cultural y Futuro, del programa Consolider Investigación en Tecnologías para la Conservación y Revalorización del Patrimonio Cultural. Miembros de cuatro grupos de la Red participaron como profesores.

Se organizó el workshop internacional: *The Conservation of Subterranean Cultural Heritage*, en Sevilla del 25 al 27 de Marzo de 2014. En este workshop se invitaron a los investigadores y gestores europeos más representativos de espacios subterráneos. Se presentaron 34 comunicaciones y el número de participantes fue de 58.

Fruto de todas estas actividades fueron la edición de ocho libros, tres de ellos de difusión internacional, e incluidos en el catálogo de la editorial CRC Press/Balkema, Londres, Reino Unido.

En el apartado de ayudas de movilidad a jóvenes investigadores y conservadores/restauradores de los distintos grupos de la Red para el aprendizaje de técnicas, análisis en equipos complejos o la asistencia a congresos y reuniones, se concedieron 31.

Respecto a la difusión de actividades, se creó la página web de la Red (www.technoheritage.es) en 2011 y se ha mantenido, actualizando sus contenidos. Asimismo, se han editado y difundidos los números 22 al 26 de COALITION, revista electrónica de la Red.

La actividad de la Red también se puede medir con otros parámetros. Durante los años de actividad se han producido un elevado número de publicaciones conjuntas entre diferentes nodos. Se han contabilizado solamente aquellos artículos incluidos en revistas y libros del *Science Citation Index*, donde figuran autores de al menos dos grupos distintos de la Red, ya que de otra forma el volumen de

información sería difícilmente manejable. En total, en los cuatro años de duración de la Acción Complementaria, los miembros de la Red han publicado conjuntamente 150 artículos de difusión internacional. El número de comunicaciones a congresos nacionales e internacionales fue también muy elevado, y aunque no contabilizado todos los años, a título de ejemplo, solo en el año 2012 superaron los 60. Igualmente lo fue el número de proyectos conjuntos, ya que en ese año se contabilizaron 20. Por otra parte, el total de comunicaciones presentadas al congreso internacional de Junio de 2014 fueron 83, de ellas 41 presentadas y publicadas por miembros de la Red, lo que indica el grado de participación de los nodos.

El interés de esta Acción ha residido en la efectiva agrupación de los principales actores en el área del Patrimonio Cultural, ya que se ha puesto en contacto a los grupos de investigación, líderes en su especialidad y utilizando la más novedosa y sofisticada instrumentación para el diagnóstico y estudio de los procesos de deterioro y las propuestas de conservación, con los responsables de los bienes culturales y su preservación (Ministerio y Consejerías de Cultura, museos, institutos de conservación del patrimonio, etc.) y las empresas del sector. Esta diversidad de entidades es imprescindible para afrontar de manera adecuada un campo claramente interdisciplinar como la conservación del Patrimonio Cultural.

En resumen, creemos sin lugar a dudas que la Red ha servido para dar a conocer los grupos nacionales que investigan en Patrimonio, consolidar colaboraciones entre distintos grupos, eliminar las barreras existentes entre investigación académica y empresas e instituciones culturales, aglutinar equipos para la realización de proyectos de investigación, fomentar la movilidad y aprendizaje de becarios y jóvenes doctores, difundir la investigación española en foros internacionales, y acercar la investigación a los problemas de la sociedad.

Una vez finalizada la actividad subvencionada por el Plan Nacional de I + D + i el reto al que nos enfrentamos es saber si la Red puede tener continuidad durante los próximos años, de forma autónoma, bien recabando financiación de otras fuentes o limitando sus actividades a aquellas resultantes del esfuerzo de cada grupo y su propia financiación. El futuro está abierto a las iniciativas de todos vosotros.

LA RESTAURACIÓN DE LA FUENTE DE LOS LEONES DE LA ALHAMBRA COMO PROCESO DE CONOCIMIENTO

M^a Mar Villafranca Jiménez

*Doctora en Historia del Arte. Directora General del Patronato de la Alhambra y Generalife
C/ Real de la Alhambra, s/n, 18009 Granada. mariamar.villafranca@juntadeandalucia.es*

*No tuvo jardines o alijares este patio como se supone, excepto desde los años 1808 hasta 1846, en
que se hicieron arrancar por haber perjudicado a los cimientos; y en tiempos de los árabes estaba
todo él embaldosado a grandes chapas (reconocimiento hecho por Juan de Minjares)*

Leopoldo Torres Balbás

En una de las reflexiones clásicas de la Teoría de la Restauración se proclama que “todo proceso de Restauración viene precedido de un proceso de conocimiento” (Cesare Brandi) a lo que cabe añadir que esta dimensión no es solo previa sino en sí misma un completo proceso de conocimiento. Las intervenciones recientes impulsadas por el Patronato de la Alhambra y Generalife en el Patio de los Leones de la Alhambra pueden considerarse representativas de una metodología sensible que trata de mantenerse en plena sintonía con el valor de contemporaneidad del monumento y con los criterios de autenticidad e integridad a los que está obligado por su adscripción como Bien del Patrimonio Mundial reconocido por la UNESCO desde 1984. Protocolos de prevención y mantenimiento han sido diseñados para su aplicación inmediata a la Fuente y al entorno en el que está ubicada y se basan en tratamientos adecuados y técnicas especializadas que cumplen todos los parámetros previstos en la doctrina de la moderna restauración científica del patrimonio, incluida la dotación de un equipo de instrumentación, ubicado en el propio Patio de los Leones, para la toma de registros y posterior análisis, una estación meteorológica que controla el microclima del Palacio y un sistema de protección y seguridad adecuado. Estos trabajos constituyen el reflejo de una forma de intervenir en el patrimonio, con enfoque innovador, que pasa por el reconocimiento de la tradición, en la que la Alhambra es ya referente, y su orientación hacia modelos integrados y soportados por una infraestructura profesional y científica cualificada a los que debe añadirse el fomento de actitudes de respeto por parte del público visitante. Solo así estaremos en condiciones de garantizar una conservación permanente “in situ” que permita disfrutar a las generaciones futuras de este excepcional legado.

En ese sentido conviene recordar que la restauración de la Fuente de los Leones ha contado con una Ponencia Técnica constituida en el año 2005. Presidida por la Dirección del Patronato de la Alhambra y Generalife, han formado parte de la misma técnicos del propio Patronato, del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico y del Instituto del Patrimonio Cultural de España. Dicha ponencia ha ido marcando los criterios, procedimientos y metodologías a aplicar tanto en la fase de estudios previos (microclima del patio, análisis microbiológicos, gammagrafías, sistemas de registro fotogramétrico y escaneado en 3D) como en los de conservación (limpieza mecánica y laser) y restauración (eliminación de morteros perjudiciales de cemento, grapas y pernos antiguos y sustitución por nuevos morteros de cal y marmolina y sellado de fisuras y grietas con piezas de acero y titanio) resultando de gran importancia el acuerdo de acometer los trabajos de las once figuras de leones de un modo conjunto en el taller de restauración del Patronato, una vez aprobada la metodología de intervención en el León nº 4 que fue el primero en ser retirado en el año 2002. Para la taza de la fuente se optó por restaurarla en el propio patio ya que sus dimensiones hacían arriesgado y prácticamente imposible su traslado al taller. Finalmente la rehabilitación del circuito hidráulico, por su complejidad, resultó determinante en el proceso, pues el reto era no sólo actuar en su materialidad física sino mantener la funcionalidad de la fuente-surtidor como núcleo central del sistema del que formaba parte, compuesto por otras diez fuentes mas y cuatro canales, que había llegado al siglo XXI con numerosas adiciones incorporadas a lo largo del tiempo tal y como ha quedado reflejado en los trabajos relativos al funcionamiento y circulación del agua en todo el sistema del Patio y de acabado del pavimento. Dicho circuito ha aportado un sistema de control del caudal de suministro a la fuente y otro de reciclado del mismo que incluso permite un ligero calentamiento para preveer efectos de heladas, dado el clima extremo de la ciudad.

Técnicos del Servicio de Conservación del Patronato de la Alhambra y Generalife, del Instituto del Patrimonio Cultural de España y del Instituto Andaluz del Patrimonio junto a profesionales y

especialistas de la Escuela Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla y del Departamento de lenguajes y sistemas informáticos de la Universidad de Granada junto a empresas de restauración del patrimonio han trabajado con espíritu interdisciplinar junto al equipo del arquitecto Pedro Salmerón Escobar, responsable de la rehabilitación del circuito hidráulico y de la pavimentación del patio, bajo la coordinación del Jefe del Servicio de Conservación y Protección del Patronato de la Alhambra y la Dirección General del Organismo. La intervención ha eliminado gruesas costras calcáreas que recubrían las esculturas y la taza, se ha detenido la invasión de elementos biológicos activos procedentes del agua de suministro a la fuente, de mala calidad, se han consolidado roturas de diverso origen y se han eliminado elementos metálicos y adherencias muy perjudiciales como el cemento.

La restauración de las doce esculturas de mármol blanco de Macael ha proporcionado una valiosa información de cara a la interpretación artística, histórica y simbólica de la Fuente. En sí misma es el símbolo del poder de la ciudad palatina de la Alhambra, el vértice sobre el que confluyen gran parte de los valores patrimoniales de la cultura nazarí. Representa el hito en el que culmina todo un complejo proceso evolutivo de ingeniería e ideas estéticas donde ciencia y arte hunden sus raíces en el tiempo con el hermoso deseo de retornos a su revelación. Así, se ha podido detectar el proceso minucioso y detallista que se siguió en la ejecución de estas esculturas, únicas en su especie. Aunque las figuras de los leones aparentan ser iguales, en realidad son diferentes entre sí y se encuentran dispuestas de espaldas a la fuente en una actitud simbólica intencionada. Todos están en actitud de alerta con las fauces apretadas, las colas plegadas y las orejas levantadas. Lejos de ser hieráticos, sus rostros reflejan un delicado sistema de ejecución y rasgos de modelado singularizadores que pudieron realizarse por, al menos, tres artistas distintos. Cada bloque de mármol fue cuidadosamente escogido en la cantera por el tallista con la intención de que las vetas naturales de la piedra se adecuaran y resaltaran las formas redondeadas de la musculatura de la pata trasera de cada león donde también contrastan los diferentes pelajes de las melenas (de rizo ancho o estrecho alternados en su disposición radial), fauces con dentaduras afiladas y pliegues muy marcados, hocicos prominentes y ojos almendrados.

El proceso ha dejado al descubierto detalles tan intencionados como la diferente fisonomía de sus rostros, con rasgos expresionistas, o la singularidad de las falanges de las patas con digitaciones y uñas bien marcadas, todo ello en armonía con la decoración naturalista de las yeserías del palacio. Esta nueva valoración nos ha permitido descubrir, entre otras cosas, tres tipologías de leones a tenor de algunos elementos formales similares o diferenciadores: cada una la conforma un grupo de cuatro leones con similitudes dos a dos en sus rasgos: nariz, pelaje de la melena, fauces y posición y relieve de la cola. Dichas similitudes han proporcionado el conocimiento necesario para abordar las reintegraciones que constituyen los morteros de sacrificio que eran necesarios aplicar en algunas de las esculturas, que presentaban parte de la superficie muy erosionada, y sobre los que se ha llevado a cabo una reproducción esquemática de los rasgos perdidos en los diferentes rostros de los leones. De igual manera se ha procedido con las reintegraciones de las orejas de nueve de las figuras, algunas manteniendo la forma que tenían en la última restauración, ante la imposibilidad de conocer su ergonomía originaria y otras, que sí conservaban el arranque de la talla primigenia, se han protegido con un acabado de superficie plano para que puedan distinguirse.

A partir de ahora, cada león cuenta con una nueva canalización hidráulica formada por un tubo de silicona armada que discurre por el canal original que existe en su interior y se conecta al surtidor de la boca, realizado en acero inoxidable sin abrillantar y con remate de perfil cóncavo para evitar el goteo por la pechera de las figuras. La conexión se realiza a través del orificio situado en la parte inferior de la pata delantera izquierda de cada escultura, junto a la que se emplaza una pequeña arqueta de registro.

La pila de la fuente es una pieza única de gran tamaño, tiene 2,56 m. de diámetro y un peso de 2,10 toneladas sin agua y de 3,30 toneladas llena. Originalmente debió transportarse desde la cantera al patio con el vaciado del recipiente, el sacado de puntos y rematarse su cincelado in situ. Unas dimensiones que, en el proceso actual, aconsejaron no trasladarla al taller para su intervención e instalar un espacio de trabajo acorde con las características y escala del Palacio de los Leones por lo que su restauración se llevo a cabo de cara al público, lo que sin duda contribuyó a comprender la complejidad de los trabajos que se desarrollaban por parte de los visitantes del Monumento. Una vez intervenida, debió moverse para encajar el nuevo sistema hidráulico y proceder a la investigación arqueológica de su base, por lo que se desmontó sobre su propio eje a través de un sistema de elevación hidráulica con vagoneta de precisión montada sobre railes.

Los versos de la casida de Ibn Zamrarak, que rodean la taza de la Fuente, ofrecen en su lenguaje metafórico pistas suficientes para imaginar cómo podría ser el suministro y efecto estético del agua en su diseño original, mucho más semejante a un manantial natural que a un surtidor artificial. El sistema se complementaba con un mecanismo de evacuación del agua de la taza antes de que se desbordase que ha podido ser analizado y reproducido virtualmente a través del estudio del surtidor medieval central conservado en los almacenes del Museo de la Alhambra. En los versos también se alude al sultán promotor como personificación del poder y del linaje sagrado de los Ansares como protectores, por lo que no es descartable el simbolismo de la Fuente como imagen del poder y de los leones como representantes de los linajes que lo protegen.

Algunas de las numerosas transformaciones de la Fuente acometidas en distintos momentos de la historia del Palacio de los Leones la han adaptado a gustos estéticos diversos añadiéndole una segunda taza cuya factura escultórica es, claramente, de menor calidad artística, pareciendo más una obra morisca que nazarí y sin duda realizada con posterioridad a la idea original de época de Muhammad V, lo mismo que el remate del surtidor colocado en el siglo XIX. Por el contrario no es del todo descartable, por razones físicas, que el soporte de balaustres que sostenía la taza y apoyaba directamente sobre los lomos de los Leones que la Fuente conservó hasta 1966, fuera reflejo del original, aunque difícilmente podremos llegar a saberlo al no haberse conservado ninguno de los balaustres originales que son reconocibles en los grabados y fotografías históricas.

Fundamental e imprescindible ha sido también la intervención arqueológica realizada y dirigida por el equipo del profesor Antonio Malpica en el Patio, habida cuenta que desde hacía más de cien años no se había llevado a cabo una excavación arqueológica con criterios científicos en este espacio. La radical intervención del arquitecto Modesto Cendoya, realizada entre 1911 y 1913, para solucionar los problemas de evacuación de aguas en este sector del Palacio de los Leones mediante la construcción de cuatro grandes artenasas de cemento, eliminó la posibilidad de conocer con mayor precisión el sustrato arqueológico originario. Con todo, las principales conclusiones de los trabajos actuales junto a la investigación histórica y documental permiten afirmar que el sultán Muhammad V erigió su palacio sobre construcciones anteriores, posiblemente pertenecientes a un palacio y jardín, datados en la época del quinto sultán nazarí, Ismail I (1313-1325) cuya disposición influyó en su orientación arquitectónica.

Otras conclusiones del estudio arqueológico vienen a corroborar que el sector noroeste del patio presenta un acusado desnivel, lo que determina el terreno irregular del conglomerado “Alhambra” en el que está asentada toda la construcción. En la mayor parte del patio aflora superficialmente este terreno natural por lo que sería descartable la existencia de un jardín en época del Muhammad V. Para nivelar el terreno se empleó abundante material de relleno que sólo se justificaría para una pavimentación de suelo. Así mismo se han documentado huellas derivadas del asiento de grandes losas en el templete oriental del patio y en un sector del mismo próximo a la galería norte. El estudio también viene a demostrar la renovación continua de las infraestructuras hidráulicas a lo largo del tiempo donde ha aparecido una importante galería abovedada procedente del sector del Partal con un nivel de cultivo asociado (siglo XIII), por tanto anterior a la construcción del Palacio de los Leones, también una arqueta cuadrangular y su correspondiente canalización (parcialmente destruida) con dirección sur-norte y datada en la misma fecha, aunque con modificaciones en los siglos XVI-XVII, otra galería para el desagüe de la alberca del Palacio de los Arrayanes (ya del siglo XIV), los atadores medievales que abastecían a la fuente del templete occidental, de época de Muhammad V, que refuerzan la idea de que las canalizaciones de mármol de la superficie del patio en este eje no estaban conectadas con la Fuente de los Leones en origen, de ahí que tampoco aparezcan restos de fábricas de apoyo a este elemento en el estrato medieval. También se ha conservado el aliviadero de plomo original de la Fuente de los Leones y numerosas conducciones de los siglos XVI al XX que evidencian el proceso de transformación continuo e intrínseco a la historia de este elemento del propio Patio de los Leones como también ha corroborado la riquísima y variada documentación gráfica que se ha recopilado.

La documentación recoge la presencia de dos materiales diferentes empleados en distintos momentos como solado del patio: el mármol citado tanto por Jerónimo Munzer (1494) como por Lalaing (1502) y la cerámica cuyo referente visual más explícito es el de Swinburne (1775). La solería cerámica del patio, dada su riqueza cromática, difícilmente debería haber pasado inadvertida en el lugar hasta la primera década del siglo XIX, momento en el que durante la ocupación francesa la retiran para plantar un jardín. Tampoco aparecen referencias de reparación de suelo cerámico en este sector en las cuentas elaboradas en época de los Reyes Católicos estudiadas por varios especialistas.

La utilización de tierra estabilizada y ya más recientemente en 1987 de grava fue justificada por entenderse que era una solución neutra y menos comprometida a falta de un análisis más completo. Dicha solución es más propia de áreas arqueológicas que de recintos monumentales y posee un menor carácter integrador y es, en gran parte, anacrónica con el entorno monumental de implantación.

La reintroducción de mármol blanco de Macael en los procesos de conservación-restauración del recinto alhambrense se debe a Rafael Contreras en el periodo 1847-1859 colocándolo en los intercolumnios del Patio de los Leones. Modesto Cendoya lo empleará al renovar en 1912 el suelo del Patio del Cuarto Dorado y en el de Arrayanes. También Leopoldo Torres Balbás lo elegirá en su magistral restauración del Palacio del Pórtico o del Partal. Respondiendo a otras necesidades derivadas de la función cultural del Monumento, las reposiciones de mármol en la segunda mitad del siglo XX han sido frecuentes en distintos espacios de la Alhambra, dirigidas por el arquitecto Francisco Prieto-Moreno, destacando el uso de grandes formatos y despieces irregulares. Es esta tradición y funcionalidad la que ha guiado nuestra intervención que sin duda aporta un carácter de autenticidad que le restaba la solución de grava heredada.

La opción elegida en la actual restauración permite contemplar una nueva funcionalidad del propio Palacio, contribuyendo a ofrecer una mejor percepción y replanteamiento de mayor calidad de la visita pública al espacio más conocido de la Alhambra. Solo hemos querido contribuir con la solución adoptada a reconocerlos tal y como las fuentes documentales nos sugieren que fueron concebidos y con el material que el moderno uso cultural del Monumento tiene plenamente incorporado en su historia reciente, sin duda una auténtica invitación a volver a visitarlo.

Agradecimientos: Quiero agradecer a todos los equipos de profesionales que han contribuido a que este gran proyecto sea una gran realidad.

MONITORIZACIÓN MULTI-PARAMÉTRICA DE LAS MEDIDAS DE CONSERVACIÓN ADOPTADAS PARA LIMITAR LA ENTRADA Y DISPERSIÓN DE MICROORGANISMOS EN LA CUEVA DE ALTAMIRA

S. Cuezva¹, A. Fernández-Cortés², J.C. Cañaveras³, V. Jurado⁴, C. Saiz-Jiménez⁴ y S. Sánchez-Moral⁵

¹*Geomnia Natural Resources SLNE, 28003 Madrid; scuezva@geomnia.es*

²*Department of Earth Sciences, Royal Holloway, University of London, Reino Unido; acortes@mncn.csic.es*

³*Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medioambiente, Universidad de Alicante, 03690 Alicante; jc.canaveras@ua.es*

⁴*Departamento de Agroquímica, Microbiología Ambiental y Conservación de Suelos, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNAS-CSIC), 41012 Sevilla; saiz@irnase.csic.es*

⁵*Departamento de Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN-CSIC), 28006 Madrid; ssmilk@mncn.csic.es*

Introducción

La conservación del arte rupestre es un reto para la sociedad moderna, ya que es una parte importante del patrimonio cultural de la humanidad. El arte rupestre es el evento cultural más antiguo y es único y no renovable, por lo que debe ser protegido adecuadamente para toda la sociedad¹. La cueva de Altamira (Santillana del Mar, Cantabria) contiene unas de las representaciones del arte paleolítico más importantes del mundo y está incluida en la lista de Patrimonio de la Humanidad de la UNESCO desde 1985². Su conservación fue determinada por encontrarse en un ambiente muy especial, probablemente oligotrófico, caracterizado por bajas tasas de infiltración y de precipitación mineral, y por condiciones microclimáticas muy estables debido a un intercambio de aire con la atmósfera externa muy limitado. El estado actual de la cueva es el resultado de la acumulación de múltiples impactos sufridos desde su descubrimiento en 1879: usos ganaderos de la capa superior del suelo, excavaciones arqueológicas en los sedimentos de la cueva, numerosas obras de acondicionamiento en el interior para facilitar las visitas, así como las visitas masivas han transformado este prístino ecosistema en uno con una gran cantidad de nutrientes disponibles³. Los cambios introducidos en el ambiente de la cueva llevaron a graves trastornos en el patrón de intercambio de energía-materia con el ambiente externo. Como resultado, destaca la intensa colonización microbiana de las zonas próximas a la entrada, que ha alcanzado peligrosamente el principal emplazamiento de la cueva con arte rupestre, la Sala de Polícromos^{3,4}. Ésta constituye actualmente la principal amenaza para la conservación del arte rupestre en Altamira.

La entrada y la dispersión de los microorganismos y nutrientes en el interior de la cueva depende de las tasas de cambio entre la atmósfera de la cueva y el exterior a través de la entrada⁴. Estas tasas de cambio son más intensas durante la temporada de verano (junio-septiembre)⁵. Asimismo, los visitantes produjeron un fuerte impacto ambiental en el ecosistema de la cueva por el transporte, la liberación, y re-suspensión de aerosoles dentro de la cueva⁶. Tras el cierre de la cueva a los visitantes en el año 2002, se implementaron progresivamente diversas medidas correctoras encaminadas a reducir las tasas de intercambio entre la atmósfera subterránea y el exterior a través de la entrada a la cavidad. El objetivo esencial era reforzar el aislamiento de la Sala de los Polícromos, lo que limita la dispersión de los microorganismos y el aporte de nutrientes por el flujo de aire³ con el fin de inhibir el crecimiento de bacterias y reducir el intercambio entre la atmósfera y el exterior de la cueva. La medida de preservación fundamental fue la instalación, entre 2007 y 2009, de una nueva puerta de acceso, equipada con un sistema de aislamiento térmico y de retención de condensación, y de una segunda puerta a 20 m para aislar la Sala de Polícromos de la zona de entrada a la cueva.

Material y métodos

Para comprobar la efectividad de las medidas adoptadas para limitar la entrada y dispersión de microorganismos en la cueva, se ha llevado a cabo una monitorización multi-paramétrica plurianual del

sistema atmósfera-suelo-cueva. En la cueva, un sistema de monitorización micro-ambiental registra datos microclimáticos en la Entrada, Cruce, Pasillo y Sala de Polícromos (Figura 1). Cada estación consiste en un registrador de datos (COMBILOG TF 1020, Theodor Fiedrich & Co), 8-canales 16 bit, y registra valores medios cada 15 minutos de medidas hechas cada diez segundos de temperatura y humedad relativa (HygroClip S3, que combina un sensor de temperatura Pt100 1/10 DIN y un sensor de humedad relativa, Rotronic), con sensores instalados a diferentes alturas (próximo al techo y próximo al suelo), presión atmosférica (Vaisala BAROCAP PTB 100, capacitivo de silicio), y concentración de CO₂ (ITR 498 ADOS). El monitor Radim 5WP (SSM&SISIE) se emplea para medir la concentración de ²²²Rn en aire cada media hora. En el exterior de la cueva, una estación meteorológica con un registrador de datos autónomo almacena medias de 15 minutos de temperatura del aire y humedad relativa (HOBO U23 Pro v2, Onset, Bourne, MA, USA) y otro registrador autónomo (HOBO U12, Onset, Bourne, MA, USA) almacena datos medios cada 15 minutos de temperatura del suelo, a tres profundidades (TMC20-HD, Onset, Bourne, MA, USA) y contenido volumétrico de agua (ECHO EC-10, Decagon Devices,).

Las nuevas puertas se instalaron en enero de 2007, sin embargo no incluían todos los requisitos del diseño. En octubre de 2008 se cierra la segunda puerta; en diciembre 2008-enero 2009 se inyecta aislante a la primera puerta, para cumplir con el efecto de aislamiento térmico necesario; en abril de 2009 se cierra un agujero del muro de la segunda puerta, que permitía circulación del aire entre la zona de entrada y el cruce; en junio de 2009 se instala la chapa interior de la segunda puerta, para retener la condensación entrante.

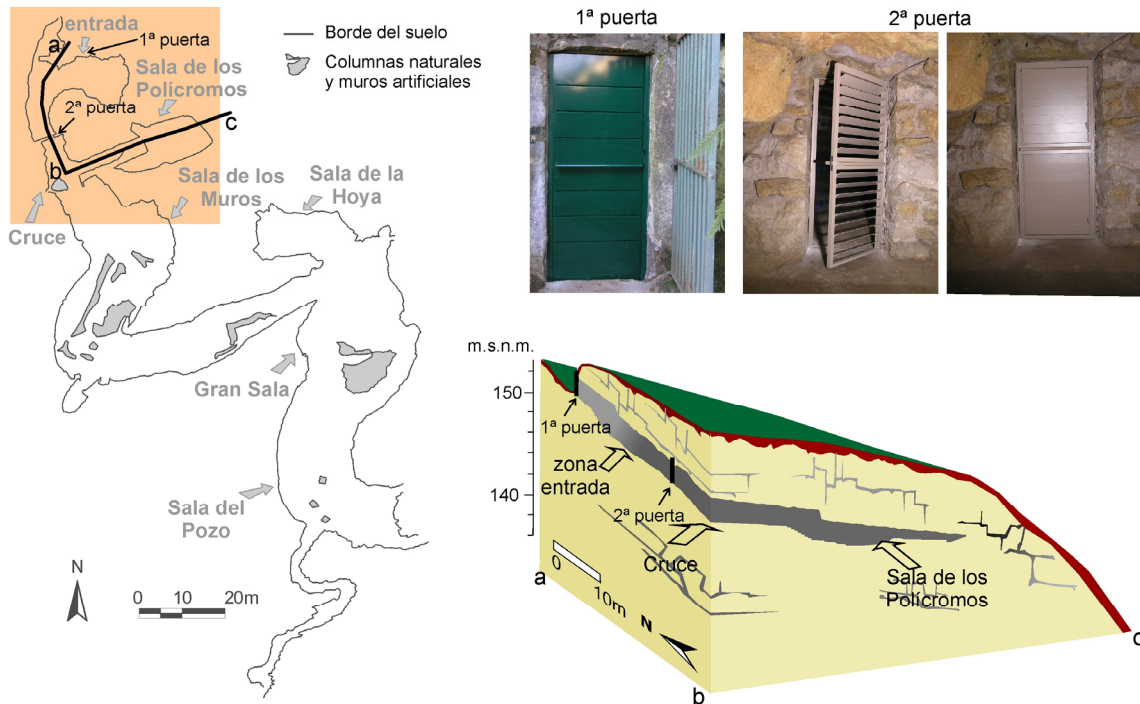


Figura 1. Planta de la cueva de Altamira y alzado de la zona de la cueva más próxima a la entrada. Localización y fotografía de las dos nuevas puertas instaladas en 2007. La zona sombreada en naranja, corresponde a la zona afectada por colonización microbiana.

Resultados y discusión

Desde la completa instalación de los cierres, se han registrado varios cambios en el ambiente de la cueva (Figura 2). Se ha producido una reducción cuasi-total del movimiento del aire en las zonas anexas a la entrada (aislamiento directo) y se ha incrementado el aislamiento térmico. Los valores absolutos anuales y los rangos de variación anual de la velocidad del aire en el Cruce se han reducido progresivamente. Esto supone la reducción del movimiento de las masas de aire que favorecían la entrada, formación y dispersión de hidro-aerosoles cargados de nutrientes y de microorganismos, desde el exterior y la entrada y hacia zonas más internas de la cueva.

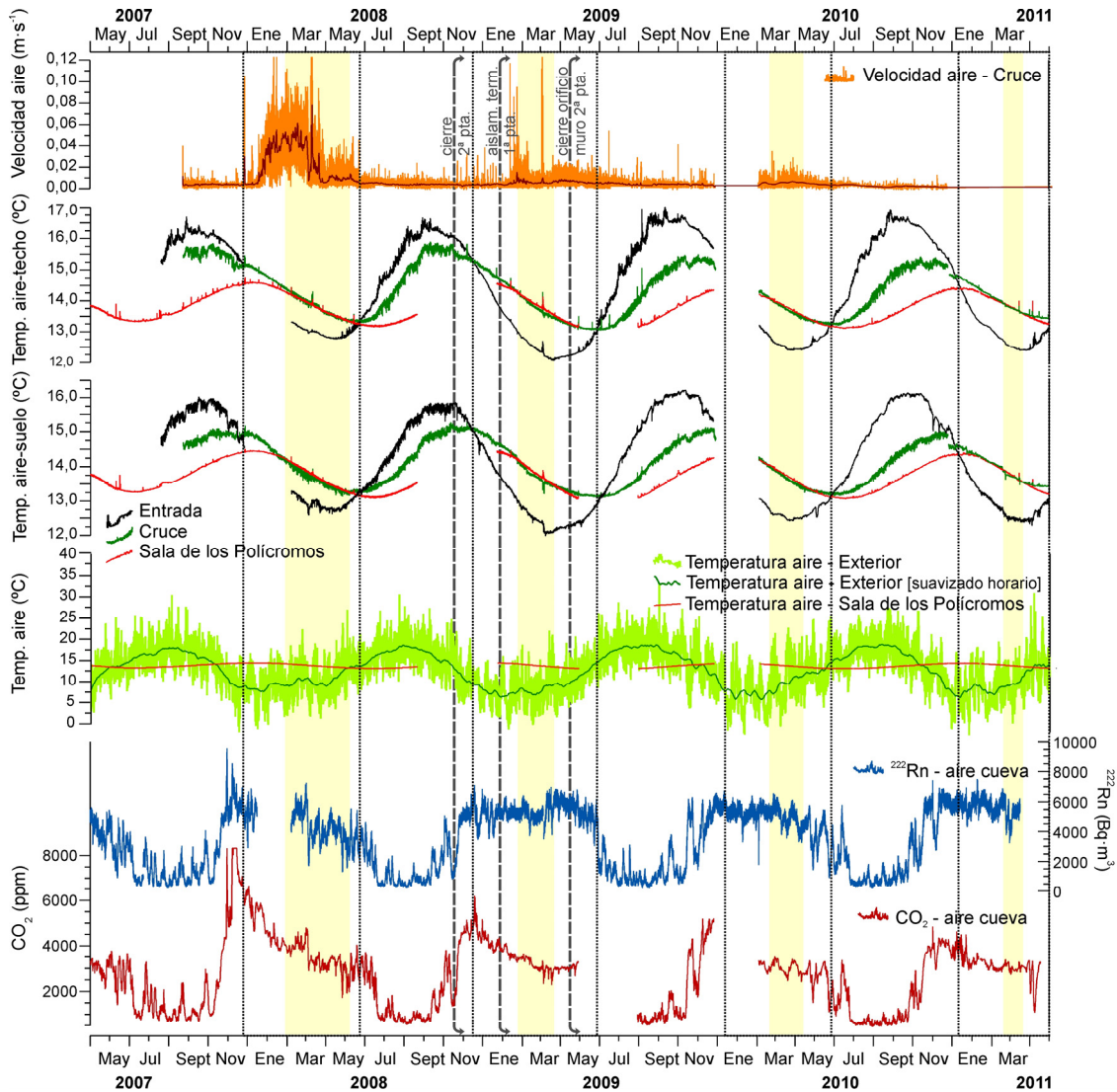


Figura 2. Registro de los principales parámetros microclimáticos monitorizados en la Cueva de Altamira durante el periodo 2007-2011.

Se ha inducido un aislamiento indirecto por incremento de las diferencias térmicas entre las salas que provoca un cambio sobre la dinámica de interconexión Entrada-Cruce-Polícromos. La Figura 2 muestra la evolución temporal de la temperatura del aire en tres zonas de la cavidad; Entrada, Cruce y Polícromos, en dos posiciones en la vertical de cada punto (cercano al suelo y cercano al techo). Esta relación espacial entre las temperaturas se compara con la delimitación de los periodos de máxima incidencia del proceso de ventilación por circulación termo-convectiva del aire entre salas (franja naranja). El máximo riesgo potencial de conexión aerodinámica entre la Sala de Polícromos y la zona de entrada a la cavidad (Cruce y Entrada) se produce cuando se establece un gradiente térmico positivo desde la entrada hasta Polícromos, de forma que la temperatura del aire aumenta progresivamente en esta dirección espacial ($T_{Pol} > T_{Cruce} > T_{Entrada}$). Estas condiciones térmicas se han registrado en los ciclos anuales previos, generalmente entre febrero y abril/principios de mayo. Se detecta tanto en el suelo como en el techo pero el gradiente se suaviza con la altura. La conexión aerodinámica durante este periodo implica un proceso de circulación termo-convectiva que posibilita la entrada de aire más denso y frío en la Sala de Polícromos, procedente de las zonas más externas. Una vez la situación vuelve a invertirse (densidad aire Polícromos > densidad aire Cruce), durante el verano, polícromos vuelve a funcionar como una sala relativamente aislada respecto a las zonas inmediatamente contiguas del interior de la cavidad. El efecto aislante de los cierres (entrada y Cruce) juega un papel clave en este proceso de ventilación en Polícromos. En este sentido, tras el cierre permanente de la segunda puerta se ha observado

una significativa disminución de la duración de este gradiente térmico positivo desde la entrada hasta Polícromos (Figura 2, franjas naranja).

Como consecuencia la efectividad de este segundo cierre se traduce en dos aspectos fundamentales: 1) Reduce el intercambio de aire durante el periodo de riesgo potencial de activación de una circulación termo-convectiva encadenada entre la entrada, el Cruce y la Sala de Polícromos, fenómeno que es crítico entre febrero y abril/principios de mayo. 2) Limita el flujo de aire entre la zona de la entrada y el resto de la cavidad que implicaba el descenso de aire más denso a las zonas de la cavidad topográficamente más bajas y con ello el transporte de partículas desde el exterior hacia las zonas más internas. La atenuación de ambos procesos se ha conseguido gracias a las mejoras efectuadas en la puerta de entrada y con el cierre permanente de la segunda puerta, limitando sustancialmente los procesos de intercambio de materia y energía de Polícromos con la zona de la entrada y, por ende, con el exterior. El riesgo de la potenciación de estos procesos era especialmente crítico en el segundo caso, ya que es coetáneo al proceso de condensación natural en el aire de la zona de la entrada, consistente en la formación de focos de condensación que forman micropartículas de agua (hidroaerosoles). El aislamiento de la primera puerta de acceso limita la comunicación directa exterior/interior mediante la entrada de aire caliente y húmedo, causante de este proceso de condensación. Mientras que el segundo cierre impide el movimiento de estas partículas en suspensión y, por tanto, la llegada de esporas y el aporte de nutrientes a zonas más profundas de la cavidad, incluida la Sala de Polícromos.

Conclusiones

La monitorización multi-paramétrica plurianual del sistema atmósfera-suelo-cueva (T, HR, CO₂, ²²²Rn, velocidad del aire, etc.) ha permitido constatar un alto grado de recuperación ambiental de la cueva. Tras la instalación y modificación del sistema de puertas de acceso, la tasa de intercambio entre el exterior y el interior se redujo, alcanzándose una situación más próxima a las condiciones naturales. Se minimizó la entrada de partículas en el aire así como la tasa de condensación en la zona de entrada. La Sala de Polícromos funciona como una atmósfera aislada e inmóvil que no toma parte en el intercambio aerodinámico con el ambiente externo. Los resultados obtenidos refuerzan la importancia del programa de vigilancia ambiental con el fin de garantizar la protección de la cueva, así como proporcionar orientación sobre estrategias de conservación.

Agradecimientos. Este trabajo ha contado con financiación procedente de los proyectos CGL2006-11561, CGL2010-17108, y CGL2013-43324-R y del programa Torres Quevedo (PTQ 13-06296) del Ministerio de Economía y Competitividad, así como del Programa People (becas intra-europeas Marie Curie) del Séptimo Programa Marco de la Unión Europea (FP7/2007-2013) en virtud de acuerdo de subvención REA n_624204. Agradecemos a los gestores y técnicos de la cueva su colaboración a lo largo de toda la investigación.

¹ J. Clottes, *World Rock art (Conservation & Cultural Heritage)*, J.P. Getty Trust Pub., Los Angeles, **2002**.

² <http://whc.unesco.org/en/list/310/>

³ C. Saiz-Jimenez, S. Cuezva, V. Jurado, A. Fernández-Cortés, E. Porca, D. Benavente, J.C. Cañaveras, S. Sánchez-Moral, *Science*, **2011**, *334*, 42-43.

⁴ S. Cuezva, S. Sánchez-Moral, C. Saiz-Jimenez, J.C. Cañaveras, *Int. J. Speleol.*, **2009**, *38*, 83-92.

⁵ S. Sánchez-Moral, S. Cuezva, A. Fernández-Cortés, D. Benavente, J.C. Cañaveras, in B. Andreo, F. Carrasco, J.J. Duran, J.W. LaMoreaux (Eds.), *Advances in research in karst media*, Springer, Berlin, **2010**, pp. 469-474.

⁶ J. Dredge, I.J. Fairchild, R.M. Harrison, A. Fernández-Cortés, S. Sánchez-Moral, V. Jurado, J. Gunn, A. Smith, C. Spotl, D. Matthey, P.M. Wynn, N. Grassineau, *Quat. Sci. Rev.*, **2013**, *63*, 23-41.

MONITORIZACIÓN INALÁMBRICA DEL YACIMIENTO COMPLUTUM: EVALUACIÓN DE LOS ELEMENTOS DE PROTECCIÓN PARA UNA CONSERVACIÓN PREVENTIVA

M. I. Martínez-Garrido^{1,2,3}, D. Ergenç^{1,4} y R. Fort^{1,2}

¹ Instituto de Geociencias IGEO (CSIC-UCM), C/José Antonio Nováis, 12, 28040 Madrid, Spain: mi.martinez.garrido@csic.es, duyguerg@yahoo.com, rafael.fort@csic.es

² CEI - Moncloa, (UCM-UPM, CSIC), Madrid, Spain.

³ Departamento de Ingeniería Telemática y Electrónica, Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Sistemas de Telecomunicación (UPM)

⁴ Conservación y Restauración del Patrimonio Arquitectónico, ETSAM, UPM, Av. Juan de Herrera 4, 28040 Madrid, Spain.

Introducción

El yacimiento arqueológico de Complutum es un conjunto de restos arqueológicos que da nombre a la antigua ciudad romana sobre la que hoy se asienta Alcalá de Henares (Madrid, España), Ciudad Patrimonio de la Humanidad desde 1998 y que fue construida en el siglo I y III d.C. Complutum es declarado en 1988 Bien de Interés Cultural (BIC) y forma parte desde 2008 de los museos al aire libre integrado en la Red de yacimientos visitables de la Comunidad de Madrid (España).

El emplazamiento principal de Complutum (Figura 1) se corresponde con una superficie superior a las 50 ha, a la que se añade un importante cinturón de suburbios. Se trata de una ciudad organizada en manzanas con un sistema racional de saneamiento y pórticos en casi todas las calles.



Figura 1. (Izquierda) Cubierta de la casa de los Grifos. (Derecha) Planta de la Casa de los Grifos y ubicaciones de los sensores.

El yacimiento presenta muros de mampostería de calizas y de tapias, cimentados con cantos de cuarcitas. Existen piezas de areniscas rojas, principalmente en zonas de basas de columnas y en elementos esquineros de bases de muros. En algunos muros existen sillares y sillarejos de caliza. Existen elementos cerámicos para canalizaciones, cubiertas de tejas así como para la realización de columnas. El mortero utilizado es de tipo *caementicium* y *signinum*¹.

Las continuas labores de intervención, excavación, investigación y restauración que se realizan sobre el yacimiento romano de Complutum han dado como resultado la localización, en 2003, de una *domus*, la Casa de los Grifos, cuya singularidad, valor histórico, estético y simbólico la han hecho merecedora de ser musealizada *in situ*. La *domus* se construye en la segunda mitad del siglo I, y está en uso hasta que se destruye víctima de un incendio entre finales del siglo III y principios del IV. Sus

dimensiones son 30 m (eje este-oeste) x 30 m (eje norte-sur), 900 m² de superficie, a la que hay que añadir una estancia adosada en su esquina noroeste de 7.50 m x 3.60 m. Lo más característico de esta *domus* es la cantidad, calidad y magnífico estado de conservación de los restos pictóricos².

Para llevar a cabo una conservación preventiva de la casa de los Grifos y permitir su musealización *in situ* se colocó en 2011 una cubierta diseñada por el arquitecto Leandro Cámara Muñoz que permitirá proteger el rico patrimonio pictórico que recubre los paramentos de las habitaciones y que será visitable una vez que termine su restauración. La cubierta es una bóveda pseudoesférica que se apoya en cuatro puntos de esquina en el suelo. La bóveda cubre una superficie de 33.60 x 39.20m, que se eleva 12 m, en su zona más alta. La cúpula está constituida con paneles sándwich de chapa de acero prelacada. Los cerramientos laterales de este espacio se han realizado con chapa de acero hasta una altura de unos cuatro metros que no se apoyan sobre el yacimiento al estar colgados de la estructura de la cubierta, dejando el resto libre para facilitar la circulación del aire por medio de una malla para evitar la entrada de aves.

La utilización de cubiertas para la protección de yacimientos arqueológicos puede alterar el sistema microclimático, lo que no siempre es beneficioso para la conservación de los elementos que se quieren proteger³. El objetivo del trabajo es comprobar el grado de protección de la cubierta que se colocó en una *domus* singular en el yacimiento romano de Complutum en Alcalá de Herares (Madrid).

Metodología

Las campañas de monitorización se iniciaron el 29 de enero de 2014 y continúan hasta la actualidad. El equipamiento desplegado se compone de una red de sensores inalámbrica Smartmote con 4 sensores SHT25 Sensirion de temperatura (T) y humedad relativa (HR) por mota junto a una estación base receptora (BS), y una estación meteorológica de transmisión inalámbrica modelo Vantage-View.

En una primera fase que abarcó desde la fecha de inicio al 11 de febrero de 2014, se procedió a la evaluación de las comunicaciones de la red inalámbrica en el yacimiento para cubrir la superficie completa del mismo, alcanzando distancias de hasta 345 m, donde se obtuvieron de recepción del 100% de los datos emitidos por las motas salvo en el caso de obstaculización total de la región prohibida de Fresnel en el camino directo entre la estación base y dicha mota, donde se registró el efecto adverso en la calidad de las comunicaciones de elementos metálicos obstruyendo dicha región prohibida^{4,5}.

Una vez evaluada la calidad de las comunicaciones y contempladas las necesidades de despliegue del escenario y las pautas de despliegue a considerar, se procedió a la segunda fase de monitorización que se inició el 10 de diciembre de 2014 y continúa hasta la actualidad. En este caso se particularizó el estudio para la Casa de Los Grifos, con un despliegue de 3 motas (Figura 1) unida a la estación meteorológica inalámbrica. La ubicación de los sensores por mota se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Ubicación de los sensores para cada mota de monitorización.

Mota 1 exterior	Mota 2 Interior	Mota 3 Interior
X5: Interior muro (25 cm altura)	X5: Interior de columna	X5: Ambiental interior
X6: Interior muro (35 cm altura)	X6: Interior del muro (Izq.)	X6: Interior suelo
X7: Ambiental exterior	X7: Interior del muro (Dch.)	X7: Entre muro y revestimiento (40 cm altura)
X8: T/HR y CO2 exterior	X8: T/HR y CO2	X8: Interior del muro a nivel del Suelo

Resultados

La Figura 2 muestra los resultados de humedad relativa obtenidos para la mota 2 en el período 28/01/15 al 17/02 /15, mostrando por su parte la Figura 3 los datos de temperatura de la mota 3 en el mismo período. En dicho período se registró mediante la estación meteorológica un valor de temperatura medio de 5.8 °C, con máximo de 16.4 °C y -3.1 °C. La humedad relativa exterior media al período fue del 71.2%, con un máximo al período del 95% y un mínimo del 39%. Los períodos de lluvia se registraron entre el 30/01/2015 y el 31/01/2015, el 02/02/2015 y el 04/02/2015, y lluvias más puntuales el 11/02/2015 y el 14/12/2015, estando el máximo registrado el día 31/01/2015 (2 mm de agua). La velocidad del viento máxima fue de 8 ms⁻¹, con un valor medio de 1.9 ms⁻¹ con una dirección predominante de dirección oeste.

Es posible observar el efecto de amortiguamiento en los valores máximos de humedad que se consigue gracias a la cubierta metálica protectora. En los valores registrados en la mota 2 (Figura 2), para

los períodos de lluvias los valores de humedad relativa del sensor ambiental (X8, Figura 2, Tabla 1) superaron levemente el 80% de humedad relativa, lo que supuso un amortiguamiento cercano al 15% con respecto a los valores en el exterior.

Las marcadas oscilaciones en humedad relativa ambiental para el interior de La Casa de los Grifos (mota 2 X8, Figura 2, Tabla 1) sin embargo estuvieron amortiguadas en el caso de los materiales. El mayor contenido de humedad se registró en el interior de la columna, con valores oscilando alrededor del 80%, debido a la cercanía del sensor a la superficie del suelo, afectado por origen de humedad por ascenso capilar más directamente. Por su parte los sensores en el interior del muro (X5, X6, Figura 2, Tabla 1) siguieron una distribución similar, manteniéndose los valores de X6 generalmente por debajo de los de X7 excepto para períodos de mayor humedad ambiental en el interior de la casa de los grifos, lo que indica una mayor afección de las condiciones ambientales de este sensor, debido a su ubicación en una zona cercana a una esquina de la domus que concentra una mayor cantidad de humedad y mayor cantidad de sombra. En lo que respecta a los valores de temperatura para la mota 2, los valores ambientales registraron una gran variabilidad, con máximos de temperaturas cercanas a los 20 °C. Sin embargo, estos marcados ascensos ambientales no se registraron en el interior de los materiales, que para los picos máximos ambientales registraron una amortiguamiento de hasta 12 °C en los valores máximos.

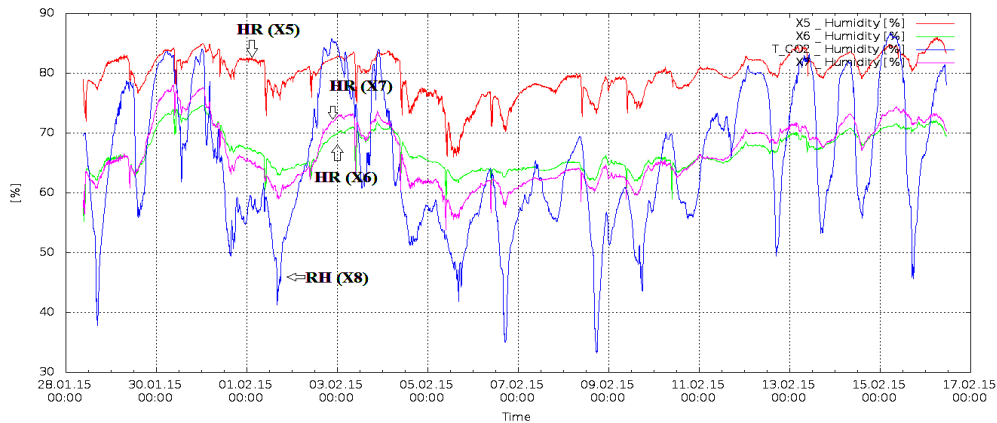


Figura 2. Condiciones de humedad relativa para la mota 2 en el período 28/01/15 al 17/02 /15.

En lo que respecta a la temperatura, las condiciones máximas en el interior de la *domus* (mota 3 X5, Figura 3) superaron a los máximos registrados en el exterior, debido a la acumulación del calor por efecto de la cubierta, que en períodos muy fríos puede jugar un papel favorecedor, al mitigar las caídas de las temperaturas bajo cero que puedan provocar efectos de hielo-deshielo en los materiales. En algunas zonas de las pinturas murales (mota 3X7, Figura 3, Tabla 1), la distribución de las temperaturas fue muy similar a las temperaturas en el ambiente interior de la *domus* (mota 3 X5, Figura 3, Tabla 1), siendo sin embargo en otras zonas más cercanas al suelo (X8, Figura 3, Tabla 1) esta distribución más similar a la propiamente registrada en el mismo (X6, Figura 3, Tabla 1). En este último caso además las diferencias entre los máximos y mínimos de temperaturas diurnos fueron menores, al no estar dichas zonas afectadas por el efecto de los rayos de sol que entran en la zona por la apertura de la cubierta, provocando un ascenso de las temperaturas desde el mediodía hasta las 15-16h.

En cuanto a las humedades registradas para la mota 3, se registraron máximos en los sensores X6 y X8 (Tabla 1), debido a la afección por las humedades del suelo, con valores oscilando alrededor del 90% y con un menor contenido para X8, donde se registraron mínimos por debajo del 80%, con patrones de variabilidad semejantes al sensor X6. Por su parte los valores del sensor entre muro y revestimiento mural (40 cm del suelo, X7, Tabla 1) registraron valores oscilando alrededor del 60%, con tendencias de ascenso ligeramente marcadas por las condiciones de ascenso de humedad relativa ambiental en la *domus* (mota 3 X5, Tabla 1), donde la cubierta protectora ejerce en tal caso un efecto de amortiguamiento con respecto a las condiciones exteriores de humedad favorecedor de la conservación de las pinturas.

En lo que refiere a las concentraciones de CO₂ la distribución fue muy similar entre el exterior (mota 1, Figura 4) y el interior de la *domus* (mota 2, Figura 4), quedando por lo general los valores en el interior por debajo, salvo en períodos de carácter más puntual coincidentes con una mayor afluencia de

visitantes. Los máximos de CO₂ en el interior sufren además ciertos retardados con respecto a las condiciones del exterior.

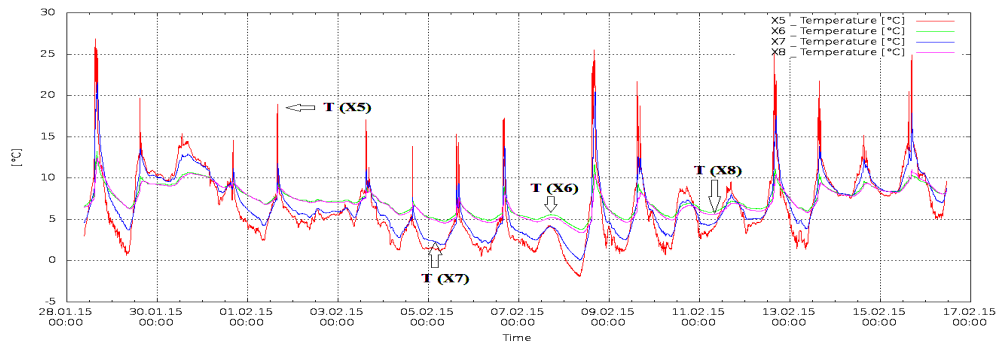


Figura 3. Condiciones de temperatura para la mota 3 en el período 28/01/15 al 17/02/15.

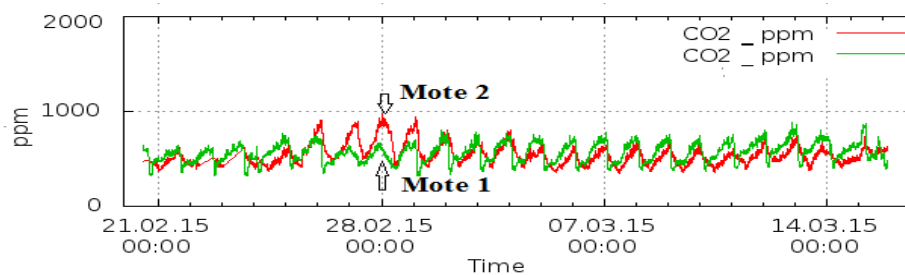


Figura 4. Condiciones de CO₂ para las motas 1 (exterior domus) y 2 (interior domus).

Conclusiones

El presente trabajo muestra la efectividad de las redes de sensores inalámbricas para el conocimiento y caracterización de las condiciones climáticas y en el interior del material en yacimientos arqueológicos, donde es necesario cubrir una gran superficie o número de puntos a monitorizar. Los resultados obtenidos han permitido evaluar la eficiencia de la protección metálica en términos de conservación, al amortiguar las condiciones de humedad para valores elevados de dicho parámetro en períodos de lluvia y de temperatura para registros bajo cero. Además ha sido posible evaluar la afección en algunos sensores de zonas soleadas o la afección por humedad existente en determinados materiales debido a zonas de sombra o ascenso de agua capilar del suelo. La conservación de las pinturas murales queda favorecida por la cubierta ya que la humedad de los muros tiende a disminuir y la temperatura, aunque aumenta ligeramente evita temperaturas extremas que favorecen procesos de heladicidad.

Agradecimientos: Al Programa Geomateriales 2 (S2013/MIT-2914) financiado por la Comunidad de Madrid, al proyecto BIA2014- 53911-R del Ministerio de Economía y Competitividad y al grupo de investigación de la UCM *Alteración y Conservación de Materiales Pétreos del Patrimonio*. La investigación desarrollada por M.I. Martínez-Garrido ha sido financiada por el programa PICATA del Campus de Excelencia Internacional Moncloa (UCM-UPM).

¹ D. Ergenç, A.L. Sánchez Montes, R. Fort, D. Sanz, S. Rascón Marqués, in *Congress on research in Construction and Architectural Technologies Universidad Politécnica de Madrid. ETSAM. Madrid, 11-13 Junio de 2014*, pp. 34-39.

² A.L. Sánchez Montes, S. Rascón Marqués, L. Cámara Muñoz, in *V Congreso Internacional Musealización de Yacimientos Arqueológicos, Cartagena 2008*, pp. 121-129.

³ M. Demas, in T. Roby, M. Demas (Eds.), *Mosaics in situ. An overview of literature on conservation of mosaics in situ*, Getty Institute, Los Angeles, 2013, pp. 59-69.

⁴ M.I. Martínez Garrido, R. Fort, in M.A. Rogerio-Candelera (Ed.), *Science, Technology and Cultural Heritage*. CRC Press, Londres, 2014, pp. 495-501.

⁵ M.I. Martínez Garrido, *Aportación de la monitorización mediante redes de sensores y técnicas no invasivas para la conservación preventiva del Patrimonio*. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 2015.

SISTEMA DE ENVEJECIMIENTO NATURAL PARA LA EVALUACIÓN DE TRATAMIENTOS DE RESTAURACIÓN APLICADOS SOBRE MATERIALES IDENTIFICADOS EN LA DECORACIÓN DEL PATIO DE LAS DONCELLAS, REAL ALCÁZAR DE SEVILLA

A.C. Coba, A.I. Calero, F.J. Collado-Montero, A. García Bueno y V.J. Medina

Departamento de Pintura, Universidad de Granada, 18015 Granada; anacoba@ugr.es

Introducción

El Real Alcázar de Sevilla constituye uno de los conjuntos arquitectónicos más significativos del Arte Múdejar. Su importancia queda constatada con su declaración como Patrimonio de la Humanidad en 1987. Debido al carácter emblemático que presenta, actualmente es objeto de numerosos estudios e investigaciones encaminados, tanto al conocimiento de sus aspectos constructivos y decorativos, como de su restauración y conservación.

Desde nuestro equipo, adscrito al Grupo del Plan Andaluz de Investigación, “Laboratorio de Arqueología y Arquitectura de la ciudad” (HUM-104) son varios los trabajos que se vienen desarrollando en uno de los espacios más representativos del conjunto palaciego: el Patio de las Doncellas, situado en el interior del palacio de Pedro I también conocido como Palacio Mudéjar. Entre ellos, destacan los actualmente en curso, centrados en el estudio del alfarje de las galerías bajas y la decoración de yesería de la zona Sur-Este de dicho patio¹ (Figura 1).

El estudio microclimático de los bienes culturales, con independencia de su ubicación, en la actualidad es la base de la Conservación Preventiva². Por las condiciones que presenta el revestimiento decorativo que aquí presentamos (situados en una galería de un patio) el material constituyente del mismo se ve expuesto a los agentes medioambientales sin que pueda regularse un control de exposición debido a su situación exterior. Por este motivo, hemos considerado oportuno la realización de una investigación previa que contemple la respuesta de los posibles tratamientos de restauración aplicables al revestimiento a los agentes atmosféricos externos.



Figura 1. Patio de las Doncellas. Izquierda: alfarje de la zona Sur-Este. Derecha: detalle de la zona de yeserías del muro Sur-Este.

Objetivo

El objetivo de esta comunicación es presentar un sistema de envejecimiento natural diseñado para evaluar el comportamiento de materiales y tratamientos de restauración frente a las condiciones meteorológicas externas mediante diferentes métodos de control.

Metodología

La metodología aplicada comenzó con la preparación de una serie de probetas de ensayo³. Estas probetas reproducen la policromía presente en el alfarje y las yeserías de la zona sur/este del Patio de las Doncellas. La técnica de ejecución y los pigmentos empleados fueron seleccionados en base al estudio de micromuestras extraídas del conjunto, que fueron analizadas mediante diferentes técnicas analíticas empleadas en el estudio del patrimonio (observación al microscopio estereoscópico; preparación de las muestras mediante probetas pulidas y láminas delgadas para la identificación de fases y aspectos texturales mediante microscopía óptica; análisis por microscopía electrónica de barrido [SEM] mediante la obtención de imágenes de electrones secundarios retrodispersados y de microanálisis puntuales por dispersión de energía de rayos X [EDX]; cromatografía en fase gaseosa, para la determinación de sustancias lipófilas, como aceites secantes, resinas y ceras, y de sustancias hidrófilas, como las proteínas y las gomas así como espectroscopía IR por transformada de Fourier; para el análisis de la composición del mortero, las muestras fueron analizadas por Difracción de Rayos X⁴. De este modo, pudimos conocer cuáles eran los materiales que constituían la policromía de ambas zonas y realizar dichas probetas. El número de probetas elaboradas fueron: 82, en el caso de las yeserías, y 29, en el caso del alfarje (Figura 2).

Sobre las probetas elaboradas, se aplicaron diferentes tratamientos de restauración elegidos en base a las alteraciones más significativas que presentan ambas zonas decorativas del patio, provocadas por los agentes de deterioro.

El tratamiento aplicado sobre las probetas que reproducen la policromía del alfarje, está basado en un tratamiento de protección de la policromía mediante un barniz satinado en spray con estabilizadores de radiación Ultravioleta de la casa ARCHIVAL GOLDEN®.

En el caso de las probetas de yeso, el problema de consolidación y el asociado a las policromías, determinó la selección de cinco consolidantes, con el objetivo de valorar su eficacia y su efecto sobre las policromías aplicadas en las probetas de ensayo. Los cinco tratamientos seleccionados fueron: silicato de etilo, resina acrílica, polivinilo butiral, hidróxido de bario y carbonatogénesis bacteriana.



Figura 2. Probetas que reproducen la policromía del alfarje a partir de los materiales identificados.

Concluida la elaboración de probetas, se procedió a un diseño de un sistema de envejecimiento natural para someter las probetas a un ciclo de un año. Dicho sistema cuenta con:

(a) Estación meteorológica (Figura 3):

- Piranómetro clase 1 de la firma DELTA-OHM modelo LP PYRA 2AV.
- Anemómetro 6410
- Pluviómetro 7852
- Sensor de temperatura y humedad con campana antirradiación
- Sensor UV 6490
- Sondas cableadas en probetas para medición de temperatura y humedad interior o superficial así como los tiempos de humedad acorde a la norma UNE.

- Sensor de temperatura y humedad relativa. En el caso de la temperatura presenta un rango de -30°C a 50°C y una precisión de $\pm 0,3^\circ\text{C}$ a 25°C. En lo referente a humedad el rango es de 0 a 100% y una precisión de $\pm 2\%$

(b) Estructura de soporte para probetas (Figura 4), realizada mediante perfiles metálicos inoxidables para la colocación de las probetas descritas. Estos perfiles están dispuestos al aire libre en posición vertical anclados a la pared y horizontal cubiertas por un voladizo, de modo que la posición de las probetas en estos perfiles sea lo más similar a la obra real.

(c) Equipo integrado en la estación para medición de señales que vuelca los datos obtenidos en un ordenador a través de un software específico, enrutado por IP al controlador (Figura 5).



Figura 3. Equipo de sensores que conforma la estación meteorológica.

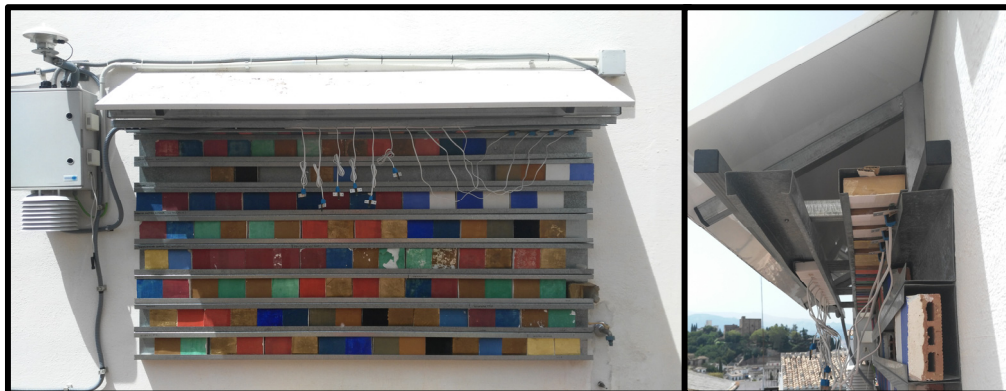


Figura 4. Estructura instalada como soporte para las probetas.

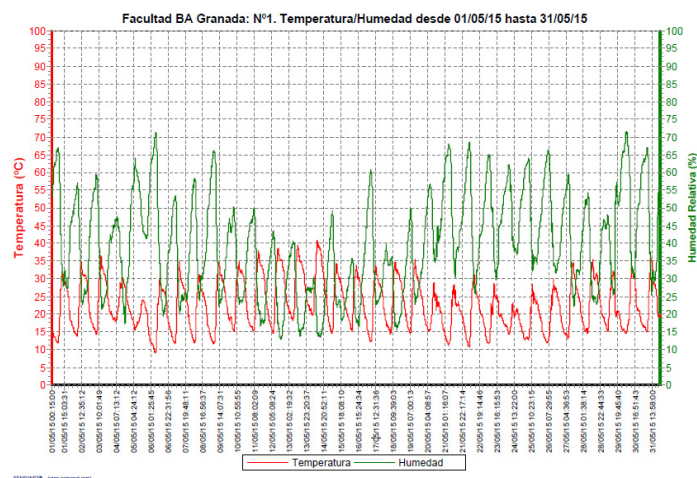


Figura 5. Humedad y temperatura correspondiente a Mayo, obtenida a través del software del sistema instalado.

Resultados

Este sistema, permite conocer por un lado, los datos y variaciones de los parámetros de humedad, temperatura y radiación ultravioleta, y por otro la incidencia de éstos agentes de deterioro sobre las probetas realizadas y tratamientos de restauración aplicados a partir de sondas de seguimiento.

Los resultados obtenidos, una vez concluya el ciclo de envejecimiento propuesto de un año, servirán de base para la elección de una propuesta de intervención óptima y nos permitirán conocer con mayor profundidad el comportamiento que los productos de restauración aplicados sobre los materiales. De esta forma, tendremos las herramientas adecuadas para elegir los tratamientos más adecuados en función del tipo de obra que se intervenga. El interés de este estudio reside en que los resultados no son solo aplicables a este paramento decorativo, sino también a otras zonas del palacio y obras de similar tipología y características.

Conclusiones

Los ensayos de envejecimiento natural permiten reproducir, aproximada pero eficazmente, las condiciones reales de exposición a los agentes de deterioro causantes de las alteraciones que presentan tanto el alfarje como las yeserías. A diferencia de las cámaras de envejecimiento artificial para el tratamiento de probetas, el envejecimiento natural posibilita realizar el ensayo con un número de probetas más elevado y de tamaño mayor, lo que supone una ventaja en cuanto a las cámaras anteriormente mencionadas. Además, la elaboración de probetas de ensayo con una superficie mayor, permite realizar más cantidad de ensayos de efectividad y control del tratamiento, así como una amplia superficie de observación.

A pesar de todas las ventajas señaladas, el inconveniente de este tipo de envejecimiento es que necesita un periodo de tiempo mucho más prolongado que las cámaras de envejecimiento artificiales, puesto que la exposición se realiza a condiciones naturales. Aun teniendo en cuenta esta limitación, se ha establecido un periodo de envejecimiento de 365 días (en curso), al término del cual se valorarán los cambios y alteraciones tanto en profundidad como en superficie. Estas alteraciones, podrán relacionarse directamente con los datos obtenidos de la estación de envejecimiento, lo que permitirá establecer conclusiones acerca de la efectividad de los tratamientos aplicados en cada uno de los casos propuestos.

Agradecimientos: Este trabajo ha podido realizarse gracias a los P.E. de la Junta de Andalucía *Estudio y Conservación de la Decoración Arquitectónica de Tradición islámica* (HUM -02829) (31/01/2008 a 31/12/2012) y *Tratamientos cromáticos en la arquitectura de tradición musulmana. Técnica y conservación* (HUM 1941), sumándole a éstos el proyecto del Ministerio de Innovación y Ciencia, denominado *Decoración arquitectónica de tradición islámica. Materiales y técnicas de ejecución* (HAR 2011-27598) (01/01/2012- 31/12/2014). Se cuenta también con el programa de Formación del Profesorado Universitario (FPU) del Ministerio de Ciencia, Cultura y Deporte bajo la dirección de Víctor J. Medina Flórez. Debemos destacar la dirección del estudio de materiales, por las doctoras Ana García Bueno y Olimpia López Cruz. Finalmente agradecer a la empresa SENSINET INGENIERÍA, el desarrollo y la puesta en marcha del sistema de envejecimiento diseñado para llevar a cabo la propuesta experimental.

¹ A.I. Calero Castillo, A. Hernández Pablos, O. López Cruz, A. García Bueno, V. Medina Flórez, in *XVIII Congreso Internacional. Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Granada, **2011**, pp. 38-42.

² R. Baglioni, C. Cacace, S. Valpuesta Trujillo, S., in *XVIII Congreso Internacional. Conservación y Restauración de Bienes Culturales*. Granada, **2011**, pp. 369-373.

³ UNESCO (2006) *Pinturas y barnices. Probetas normalizadas para ensayo*. UNE-EN ISO 1514. AENOR, Madrid.

⁴ A.C. Coba Peña, A. García Bueno, O. López Cruz, V.J. Medina Flórez, in *X Congreso Ibérico de Archeometría*, Castellón, **2013**, pp. 95-97.

ILUMINACIÓN ESPECTRALMENTE SELECTIVA APLICADA AL PATRIMONIO CULTURAL: ESTUDIO REALIZADO EN EL CLAUSTRO DE SANTA MARÍA DE EL PAULAR

**Santiago Mayorga Pinilla¹, Daniel Vázquez Molini¹, Antonio Álvarez Fernández-
Balbuena², Teresa Galán³ y Manuel Ibáñez³**

¹*Dpto. de Óptica, Facultad de Óptica y Optometría de la Universidad Complutense de Madrid,
España. c/ Arcos de Jalón, s/n, 28037 Madrid, España. e-mail: smayorga@ucm.es*

²*E.T.S.I. de Montes, Universidad Politécnica de Madrid.*

³*Departamento de I+D, LLEDO Iluminación*

Introducción

La iluminación es necesaria para apreciar los elementos artísticos, pero su radiación puede dañarlos.¹ El control de la iluminación artificial en museos sigue las recomendaciones de normas como la CIE 157:2004.² Sin embargo, hay exposiciones que, por la arquitectura del espacio donde se encuentran o por el interés artístico de la misma, la fuente de iluminación es la Luz Natural, lo que dificulta la aplicación de estas normas. El objetivo principal de este trabajo es obtener un método realista y preciso para evaluar el impacto de la Luz Natural en exposiciones de arte, en función de su ubicación espacial y temporal, mediante cálculos que implican aspectos geométricos, fotométricos y climáticos de los lugares donde se encuentran las mismas. Este método facilita el uso de la luz del día como fuente primaria o secundaria y reduce la necesidad de luz artificial, la dependencia energética y la contaminación.

Metodología de la evaluación espectral en exposiciones iluminadas con Luz Natural

Hasta la fecha, hay estudios relativos a espacios iluminados con Luz Natural, que proponen métodos para evaluarla, controlarla, o evitarla.^{3,4,5} La novedad de esta investigación es que presenta una metodología que cuantifica el factor de riesgo al que están expuestas las obras de arte con este tipo de iluminación.

Previos

El claustro del Monasterio fue rehabilitado entre los años 2007 y 2011. El objetivo era reubicar los óleos de la exposición de forma permanente. El Instituto del Patrimonio Cultural de España puso en marcha un proyecto para acondicionar el claustro y restaurar los óleos, esta labor fue realizada por los restauradores del Museo del Prado.

Posterior a la restauración, se solicitó a la UCM un estudio sobre la exposición de la Luz Natural en las paredes del claustro. Los datos obtenidos en el estudio, han servido para conocer el nivel de radiación solar acumulado en las paredes del claustro a lo largo del tiempo. Esta colaboración permitió a los responsables del Museo usar datos objetivos para encontrar las ubicaciones óptimas de los óleos y las fechas más idóneas de apertura para su exhibición, siguiendo las recomendaciones sobre iluminación en museos.^{6,7,8}

En este estudio se han desarrollado un conjunto de modelos donde se obtiene una medición del efecto de la Luz Natural sobre las obras de arte. El cálculo incluye una estimación completa y precisa de las variaciones espacio-temporales de la luz. En el estudio también se ha analizado la influencia de la responsividad descrita en el modelo de Berlín.⁹

En la restauración del claustro se eliminó la radiación UV según las recomendaciones,⁶ utilizando cristales con filtros especiales colocados en las ventanas. La radiación IR fue monitorizada y controlada con el acondicionamiento de la temperatura. Así, los cálculos realizados en este trabajo se han centrado en la radiación entre 400 y 780 nm, rango utilizado por la CIE para la radiación visible.

Descripción de los Modelos

Con el fin de obtener una evaluación precisa de la luz del día, es necesario definir los principales parámetros que tienen influencia en el objetivo final.

- Para ello, se han utilizado los siguientes modelos, cuya relación se muestra en la Figura 1:
- Modelo de Simulación Geométrica-Fotométrica.
 - Modelo espectral de Luz Natural.
 - Modelo espectral del Daño.
 - Modelo Meteorológico.

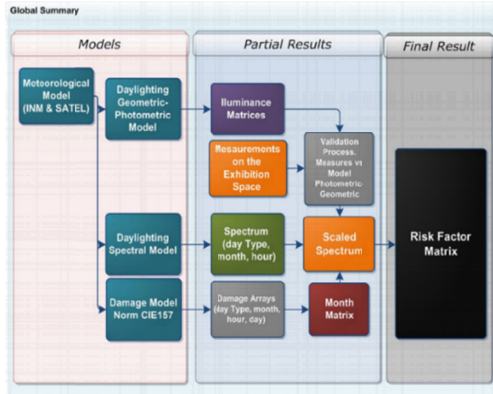


Figura 1. Diagrama de flujo de los modelos, los resultados parciales y el resultado final (Factor de Riesgo).

Modelo de Simulación Geométrica-Fotométrica.

Esta simulación ha permitido obtener los valores de iluminancia de cada punto del claustro en el tiempo. La parte geométrica ha sido desarrollada con un programa CAD recreando el claustro. Este modelo se aplica al software específico¹⁰ para procesar las características fotométricas, considerando los siguientes aspectos:

- Cantidad de radiación: Luz Natural que entra en el claustro, dependiendo de la orientación cardinal y los filtros de las ventanas.
- Tipos de día de acuerdo con el clima:
 - Tipos de día: (A) Claro, (B) Cubierto y (C) Nublado y tipo de radiación: directa y/o difusa.
 Los datos se toman del Instituto Nacional de Meteorología AEMET y del satélite SATEL, teniendo en cuenta los porcentajes medios de los diferentes tipos de días en Rascafría.
- El estudio se llevó a cabo de enero a junio, con los valores de iluminancia equivalentes en los días 7 y 21 de cada mes, para cada hora del día, desde el amanecer hasta el ocaso.
- Los coeficientes de reflexión (CR) medidos en las diferentes superficies del claustro. Se obtuvo un CR medio del; 20% para el suelo, 70 % para el techo y 50% para las paredes.

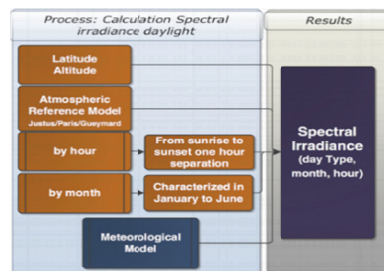


Figura 2. Diagrama del modelo espectral. Cálculo de la irradiancia espectral de la radiación de la luz del día.

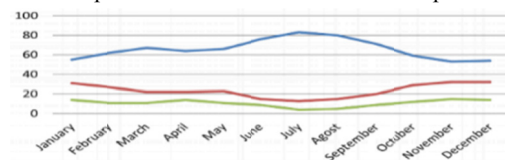


Figura 3. Porcentaje de cada tipo de día en Rascafría de acuerdo con la base de datos de SATEL. Azul día claro, Rojo nublado, Verde cubierto.

Este modelo calcula las matrices de las iluminancias de las paredes donde están colocados los óleos, cuyos tamaños aproximados son de 53 x 6.6 m. Para facilitar el cálculo de la simulación, se ha construido una matriz de 200 (horizontal) por 30 (vertical) valores (en lux) equidistantes entre sí. Esta muestra se ha comprobado suficientemente significativa para el objetivo de la investigación. Con el fin de verificar los valores del modelo Fotométrico, se hacen mediciones de iluminancia del claustro con luxómetros colocados en la cara vertical de la pared, desde el 2007 hasta el presente.

Modelo Espectral de la Luz Natural

En este modelo se ha obtenido la caracterización espectral y la cantidad de radiación de Luz Natural en Rascafría, (Figura 2). Se han calculado, de acuerdo a los modelos de referencia¹¹, los valores espectrales de irradiancia solar $E(\lambda)$, directa y difusa, desde el orto hasta el ocaso, para cada hora del día y considerando las características climáticas y horarias de cada mes del año, la latitud, la longitud, la altitud sobre el nivel del mar, la orientación cardinal y los factores que influyen en la radiación solar atmosférica.

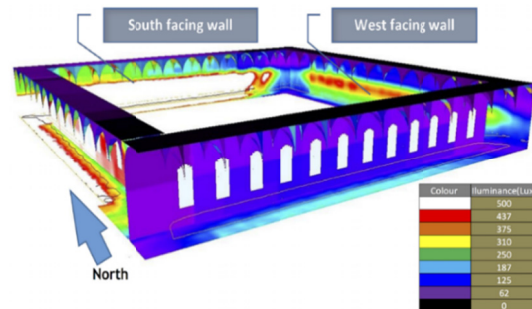


Figura 4. Iluminación del claustro con Dialux (falso color). En esta simulación se destaca las caras de las paredes Sur y Oeste donde se encuentran los óleos colocados. El valor en lux de cada color se muestra en la tabla de la figura.

Modelo de Daño Espectral

El desarrollo de este modelo se ha realizado con las referencias proporcionadas por la CIE 157:2004, que describe el daño del efecto fotoquímico que la luz visible produce en las pinturas al óleo. Están involucradas cuatro variables: la irradiancia, el tiempo de exposición, la distribución espectral de la fuente de luz y la naturaleza del objeto iluminado. Las tres primeras se obtienen en las matrices calculadas en los anteriores modelos; la cuarta considera la sensibilidad del material frente a la luz², en este caso, óleo, y su cálculo se muestra en la ecuación; $s(\lambda)_{DM,rel} = \exp[-b(\lambda-300)]$ (1), donde $s(\lambda)_{DM,rel}$ define la responsividad espectral relativa para el estándar de exposición radiante a 300 nm; b es un valor constante que depende de la sensibilidad del material utilizado; y $s(\lambda)$ y b son adimensionales. La función resultante $s(\lambda)_{DM,rel}$, se ha aplicado junto con el modelo espectral $E_{e,\lambda}$, para obtener la irradiancia efectiva E_{DM} . El resultado es una función del umbral de la exposición de irradiancia efectiva de la Luz Natural, obtenida con la expresión (2); $E_{DM} = \int E_{e,\lambda} s(\lambda)_{DM,rel} d\lambda$ (2) con E_{DM} en Wm^{-2}

Para tener en cuenta el daño efectivo, la irradiancia debe estar integrada en el tiempo, así; $H_{DM} = \int E_{DM} * dt$ (3); donde H_{DM} es la exposición radiante efectiva, en Whm^{-2} . El Factor de Daño (DM) es el valor que toma la irradiancia efectiva, cuando se mide un punto específico de la pared del claustro en un período de tiempo determinado, teniendo en cuenta las condiciones de iluminación Natural descritos anteriormente. Por lo tanto, en los estudios de iluminación aplicadas al patrimonio cultural, especialmente en aquellos que utilizan Luz Natural, es esencial tener en cuenta la distribución espectral de la radiación, ya que el factor de daño (DM) depende considerablemente de la longitud de onda de la radiación.²

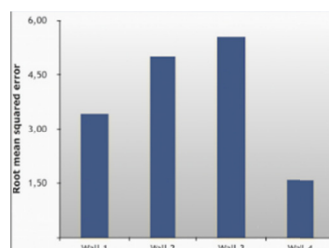


Figura 5. Comparación medidas luxómetros con valores obtenidos con la simulación en Lux horas/mes.

En este modelo se propone un valor estándar numérico, el Factor de Riesgo Global (GRF), que es el resultado de comparar el H_{DM} de la Luz Natural con el de una lámpara incandescente a 50 lux (iluminante A, de $H_{DMA}=0,2628 \text{ Whm}^{-2}$). El valor obtenido para el GRF_A indica cuántas veces la zona iluminada es superior o igual al iluminante A; su relación $GRF_A=H_{DM}/H_{DMA}$ (4)

El valor de GRF_A informa sobre el posible daño de una exposición a la Luz Natural en comparación con una fuente patrón de iluminación constante recomendada. La potencia de cálculo de GRF_A y su flexibilidad, hacen que sea una herramienta muy útil para los restauradores y diseñadores de exposiciones.

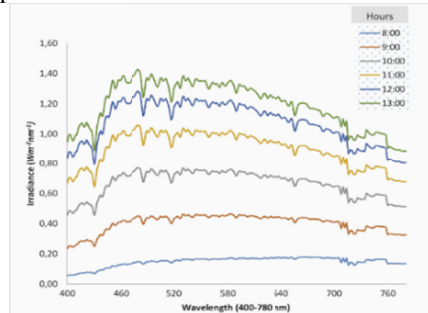


Figura 6. Curvas espectrales del 21 de mayo, desde el amanecer hasta el cenit, en un día claro, irradiancia en $\text{Wm}^{-2} \text{nm}^{-1}$.

Modelo Meteorológico

Para conocer la cantidad de radiación de la ubicación geográfica del Monasterio (Rascafría, Madrid), es necesario estimar la distribución de los diferentes tipos de días en cada mes del año. Se han analizado los valores estadísticos del Instituto Nacional de Meteorología (AEMET)¹² y del satélite Satel.¹³ De aquí se ha obtenido la frecuencia de los tres tipos de días, A, B, C; descritos anteriormente que se muestran en la Figura 3.

Resultados: Aplicación del Modelo al claustro de Santa María de El Paular

Resultados del Modelo Geométrico-Fotométrico

La Figura 4 muestra la simulación de la distribución de iluminancias de marzo a las 10 horas en un día despejado.

Correspondencia entre valores medidos y calculados en el Modelo Geométrico-Fotométrico.

Se han comparado los valores de iluminancia medidos durante el periodo 2007-2015 con los valores obtenidos en el modelo fotométrico. Con el fin de visualizar la correlación entre ambos, se han calculado los valores medios de los dos conjuntos de datos. Con los resultados, se comprueba que el modelo teórico es lo suficientemente bueno, el error medio es menor del 5% con respecto a los valores medidos y un máximo del 6% (Figura 5).

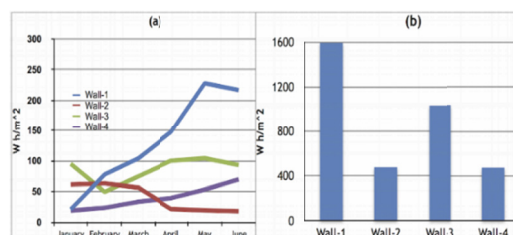


Figura 7. (a) Valores máximos de H_{DM} de cada pared. El eje vertical representa los valores medios de H_{DM} (Wh/m^2). (b) valor anual máximo de H_{DM} para los puntos de las paredes que reciben más radiación.

Resultados del Modelo Espectral

Se ha calculado la distribución espectral de la radiación para cada tipo de día (claro, cubierto y nublado) y la posición solar. La Figura 6 muestra un ejemplo para mayo en un día claro desde el amanecer hasta el cenit.

Daño efectivo en las paredes estudiadas

Los resultados proporcionan el valor de H_{DM} de las paredes del claustro, para diferentes áreas y épocas del año. Aunque en general los valores no superan los recomendados por la CIE 157:2004, si se analiza cada punto de las matrices, se encuentran áreas donde se supera este valor. La Figura 7a muestra la evolución en el tiempo, de enero a junio, de los valores máximos de H_{DM} . La Figura 7b presenta el valor acumulado máximo de H_{DM} para los mismos puntos de cada pared.

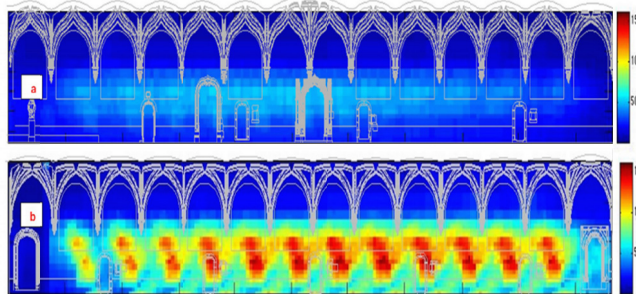


Figura 8. Valores de los GRF_A en la pared Sur (a) y Oeste (b) del claustro de enero a junio en comparación con la lámpara incandescente de 50 Lux.

Factor de Riesgo Global (GRF_A)

La Figura 8 representa el GRF_A acumulado durante seis meses en las paredes 1 (Oeste) y 4 (Sur) del claustro, zonas de la pared Oeste, muestran un valor GRF_A acumulado en seis meses de 150 (Figura 8b). Esta información permite a los responsables del claustro apreciar cómo actúa la radiación en cada área, y aplicado de forma individual a cada obra de arte, para cada espacio, cada hora y cada mes. Los óleos de la pared Oeste tienen un GRF_A mayor respecto a las otras paredes. Las regiones que reciben más radiación en la pared 3 (Este) tienen un GRF_A menor de 80, y el promedio mensual de los valores máximos acumulados en las paredes 2 (Norte) y 4 (Sur) son 40 y 60 respectivamente. Actualmente las obras de áreas con mayor GRF_A , están siendo monitorizadas de forma preventiva.

Discusión y Conclusiones

Una metodología razonable y no compleja, permite el análisis detallado y preciso obteniendo valores fiables sobre el riesgo del uso y aplicación de la luz del día como una fuente de iluminación óptima. El sistema de cálculo aplicado evalúa el impacto de la distribución espectral de la Luz Natural (daño relativo) en los óleos, teniendo en cuenta el nivel de la radiación estimada en cada área y en cada momento. Es necesario evaluar si este valor es lo suficientemente relevante para, en su caso, estudiar la conveniencia de reubicar los óleos, o utilizar filtros con mayor protección. Cuando se usa este tipo de iluminación, es necesario conocer su información espectral, para determinar el valor del daño relativo. La posibilidad de disponer de mapas espacio-temporales del daño, proporciona una herramienta indispensable a los responsables de exposiciones, que permite definir la política de la exhibición de obras de arte. Por último, el GRF_A permite la toma de decisiones sobre la oportunidad de exhibir ciertos tipos de obras de arte. Las que tengan baja sensibilidad se puede considerar mostrarlas en las zonas con un GRF_A elevado, en épocas del año o zonas donde el GRF_A es menor se puede exhibir obras con materiales más sensibles.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido apoyado por HAR 2012-31929.

¹ C. Cuttle, *Lighting Research & Technology*, **1996**, 28(1), 1-19.

² International Commission on Illumination. *Control of damage to museum objects by optical radiation*. CIE Publication 157, CIE, Viena, **2004**.

³ J. Del Hoyo-Melendez, M.F. Mecklenburg, M.T. Doménech-Carbó, *Journal of Cultural Heritage*, **2011**, 12, 54-64.

⁴ C. Balocco, E. Frangioni, *Journal of Cultural Heritage*, **2010**, 11, 113-118.

⁵ T. De Graaf, M. Dessouky, H.F.O. Müller, *Renewable Energy*, **2014**, 67, 30-34.

⁶ S. Michalski, in *The fabric of an exhibition. Preprints of Textile Symposium 97*. Canadian Conservation Institute, Ottawa, **1997**, pp. 97-104.

⁷ D. Saunders, J. Kirby, *Studies in Conservation*, **1994**, S2, 190-194.

⁸ P. Iacomussi, G. Rossi, *Surface Engineering*, **2008**, 24(2), 90-97.

⁹ G.S. Hilbert, S. Aydinli, J. Krochmann, *Restauro*, **1991**, 5, 313-321.

¹⁰ DIALux. **2014**. [en línea] <<http://www.dial.de/DIAL/es/dialux.html>>

¹¹ C.G. Justus, M.V. Paris, *Journal of Climate and Applied Meteorology*, **1984**, 24, 193-205.

¹² <http://www.aemet.es>, acceso 10 mayo **2013**.

¹³ <http://www.satel-light.com/indexeS.htm>, acceso 10 mayo **2013**.

IDONEIDAD DE ROCAS COMO MATERIAL CONSTRUCTIVO Y RESTAURACIÓN MEDIANTE LA EVALUACIÓN DE SU COMPORTAMIENTO HÍDRICO Y FÍSICO-MECÁNICO

G. Forestieri¹, M. Alvarez de Buergo² y M. Ponte¹

¹*Dipartimento DiBEST di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra, Università della Calabria, Italia. 87036 Arcavacata di Rende (CS); giulia.forestieri@unical.it; maurizio.ponte@unical.it*

²*Instituto de Geociencias IGEO (CSIC, UCM), España 28040 Madrid; monica.alvarez@csic.es*

Introducción

En épocas pasadas, en la provincia de Cosenza (Calabria, Italia), se fundaron diferentes escuelas de cantería que trabajaron tanto en arquitectura patrimonial como vernácula. Algunas de estas escuelas alcanzaron un nivel de trabajabilidad de las rocas que se exportó también fuera de la región¹.

Los materiales que se han elegido para este estudio son los mismos utilizados por los canteros de Calabria y empleados en la arquitectura calabresa: el granito de la *Sila*, empleado en el territorio de la *Sila Calabrese* por los canteros de la escuela de San Giovanni in Fiore, conocida por su estilo austero debido, por una parte, a los fundamentos de la regla de Gioacchino da Fiore, y por el otro, a la dureza del material granítico²; la calcarenita de *San Lucido*, denominada como “biancolella”³, utilizada para la construcción del casco histórico de San Lucido y de Cosenza, sobre todo en los arcos portantes de los palacios; la arenisca de *Fuscaldo* utilizada por la escuela de cantería de Fuscaldo del siglo XIV, famosa sobre todo por la realización de las portadas de los palacios de los nobles, en una versión local del estilo español plateresco; y la dolomía de *Grisolia*, material de construcción de los centros históricos de la costa norte tirrénica.

El objetivo principal de la presente publicación es estudiar el comportamiento hídrico y físico-mecánico de los materiales pétreos elegidos, para aportar recomendaciones de uso tanto para posibles intervenciones de restauración en los edificios del patrimonio construido como para su empleo en obras futuras.

Materiales y canteras

La dolomía pertenece a la Unidad de Verbicaro, constituida por dolomías grises y negras, a veces estromatolíticas, con intercalación de arcillas del Trias superior, que presentan un espesor de 500-600 m⁴. Macroscópicamente se presenta como una roca compacta, de color gris oscuro con inclusiones de calcita. Las muestras se han tomado de la cantera de Via Anania en Grisolia.

El granito pertenece a la unidad de granodioritas del Batolito de la Sila. Petrográficamente se trata de una granodiorita biotítica de grano medio, compuesta por fenocristales de feldespato potásico de hasta 2 cm, junto con plagioclasa, biotita y cuarzo⁵. Las muestras se han tomado de bolos graníticos de la localidad “Colle dei Fiori” en San Giovanni in Fiore.

La calcarenita de San Lucido y la arenisca de Fuscaldo pertenecen a la Cadena Costera Tirrenica que incluyen, además de calcarenitas y areniscas (arcosas), conglomerados, arcillas, margas, yesos y calizas evaporíticas, con un espesor de 200 a 1500 m, del Plioceno Medio⁶. Ambas rocas son macroscópicamente compactas, la arenisca presenta un color amarillo-crema y la calcarenita un tono blanquecino, esta última con fósiles de tamaño desde 1 mm hasta 6,50 mm. La calcarenita se ha extraído de la cantera de “Motta Lupo” en San Lucido. Las rocas estudiadas en el presente trabajo han sido extraídas de canteras activas, excepto la arenisca, que procede de canteras históricas de “Scarcelli”, en Fuscaldo¹.

Métodos

En este estudio se han ensayado 8 muestras cúbicas de 5 cm de lado por cada una de las 4 variedades pétreas: granito (G1-G8), dolomía (D1-D8), calcarenita (C1-C8), y arenisca (A1-A8). Todas las muestras se secaron previamente a cualquier ensayo a 70°C hasta alcanzar masa constante.

Caracterización del comportamiento hídrico

Se ha determinado la densidad real y aparente, y la porosidad abierta y total según la norma UNE-EN 1936:2001, y el coeficiente de absorción de agua por capilaridad de acuerdo a la norma UNE-EN 1925:2000.

El coeficiente de absorción capilar C , se ha calculado orientando las probetas, durante el ensayo, paralela y perpendicularmente a los planos de anisotropía (X y Z, respectivamente, obteniendo los coeficientes C_2 y C_1 , también respectivamente) habiendo determinado la anisotropía de las muestras previamente mediante la medida de la velocidad de propagación de ultrasonidos en las 3 direcciones.

Caracterización del comportamiento físico-mecánico

Se ha llevado a cabo la medida de la velocidad de propagación de ultrasonidos, de las ondas longitudinales P y transversales S. El tiempo de transmisión de las ondas P se ha medido con un equipo portátil PUNDIT C.N.S. Electronics (precisión $\pm 0.1 \mu s$), con transductores de frecuencia de 1 MHz y un diámetro de 11.82 mm. Para asegurar un buen contacto entre los transductores y la superficie de los materiales, como sustancia acoplante se ha empleado un gel (Ultrasound Couplant de CnsFarnell). El ensayo se ha realizado según la norma UNE-EN 14579:2004, realizando 5 medidas en cada una de las tres direcciones espaciales de cada probeta. Se han realizado medidas directas, en caras paralelas y opuestas de las probetas cúbicas.

El equipo utilizado para la medida de las ondas S ha sido un Panametrics-5058PR, conectado a un osciloscopio digital TDS 3012B (Tektronix), utilizando transductores polarizados de 1 MHz. Se han realizado 3 medidas a lo largo de los 3 ejes de cada muestra.

La anisotropía se ha calculado según los índices propuestos por Gydader y Denis⁷. Se obtienen así dos índices: de anisotropía total o tridimensional ($dm\%$), considerando los tres ejes del espacio, y de anisotropía relativa o bidimensional ($dm\%$), considerando sólo dos de ellos.

$$dM\% = [1 - (2V_{Pmin}/(V_{Pmean} + V_{Pmax}))] * 100$$

$$dm\% = [(2 * (V_{Pmax} - V_{Pmean}))/ (V_{Pmean} + V_{Pmax})] * 100$$

Resultados y discusión

Los valores obtenidos de densidad, saturación y porosidad abierta de las muestras se han reflejado en la Tabla 1, donde se expresan los valores medios y desviaciones estándar para las 8 probetas de cada uno de los 4 grupos de materiales pétreos.

Tabla 1. Densidad real ρ_{sk} , densidad aparente ρ_b , porosidad abierta p_o y agua absorbida W_{vac}

Material	ρ_{sk} (kg/m ³)	ρ_b (kg/m ³)	p_o (%)	W_{vac} (%)
Granito	2.719 \pm 6	2.683 \pm 6	1,3 \pm 0,1	0,5 \pm 0,0
Dolomía	2.716 \pm 1	2.701 \pm 2	0,5 \pm 0,1	0,2 \pm 0,0
Calcarenita	2.739 \pm 7	2.296 \pm 19	16,2 \pm 0,8	7,0 \pm 0,4
Arenisca	2.705 \pm 2	2.160 \pm 61	20,1 \pm 2,3	9,4 \pm 1,3

Como se puede ver, a diferencia del granito y la dolomía, en donde los valores de densidad aparente y real son similares, debido a la baja porosidad abierta, para la calcarenita y la arenisca la diferencia entre los dos valores promedios obtenidos de densidades real y aparente es mayor, como consecuencia de la mayor porosidad. También la cantidad de agua absorbida, dependiente de la porosidad abierta o accesible al agua, es proporcional a la misma: al aumentar la porosidad aumenta la cantidad de agua absorbida. Los valores más altos de porosidad son los de la arenisca (20,1%), seguidos de la calcarenita (16,2 %). Por el contrario el valor más bajo es el de la dolomía (0,5%), que se presenta como el material más compacto, seguido por el granito con un 1,3% de porosidad. Gracias a los valores medidos y según la clasificación de las rocas de von Moos y Quervain de 1948⁸ es posible decir que la dolomía ($p_o < 1\%$) es compacta, el granito ($1 < p_o < 2,5\%$) presenta pocos poros, la caliza ($16 < p_o < 20\%$) tiene muchos poros y la arenisca ($p_o > 1\%$) tiene una gran cantidad de poros.

Coherentemente con los valores de porosidad obtenidos, los valores del agua absorbida por capilaridad, siguen el mismo orden: la arenisca presenta los valores más altos y la dolomía los más bajos (Figura 1). Las curvas del ensayo de absorción capilar se han elaborado según las dos direcciones,

paralela y perpendicular a la anisotropía. Según los valores de los coeficientes de absorción capilar, la caliza tiene la velocidad de absorción más alta (Tabla 2). En función de los valores promedios obtenidos y según la clasificación de Sneathlage de 2005⁹, es posible identificar dos grupos de rocas: el grupo con baja absorción, que comprende granito y dolomía, por un lado, y por el otro, el grupo con absorción intermedia, calcarenita y arenisca.

La absorción capilar está íntimamente ligada a la anisotropía^{10,11}. Según la Figura 1 y los valores de anisotropía calculados a partir de las velocidades de las ondas P, se observa como el material más anisótropo, que es la arenisca, con un valor de anisotropía total de 14,6% (Tabla 3), se comporta de forma diferente en las dos direcciones ensayadas. Por el contrario, la dolomía, que resulta ser el material más compacto, por su baja porosidad, y más isótropo, por los valores de anisotropía total y relativa, presenta el mismo comportamiento de capilaridad en las dos direcciones.

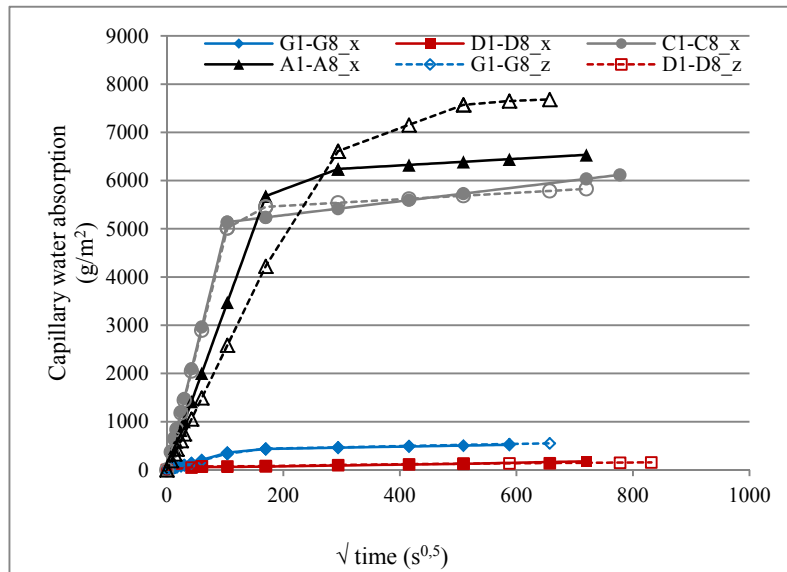


Figura 1. Absorción capilar de agua, según las dos direcciones ensayadas, x=paralela y z=perpendicular a los planos de anisotropía

Tabla 2. Coeficiente de absorción capilar paralelo C_2 , perpendicular C_1 y valor medio C_C

Material	C_2 ($\text{g/m}^2\text{h}^{0,5}$)	C_1 ($\text{g/m}^2\text{h}^{0,5}$)	C_C ($\text{g/m}^2\text{h}^{0,5}$)	w-value - Sneathlage
Granito (G1-G8)	$3,4 \pm 0,9$	$3,2 \pm 0,4$	$3,3 \pm 0,1$	slightly absorbing
Dolomía (D1-D8)	$1,3 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,0$	slightly absorbing
Calcarenita (C1-C8)	$49,4 \pm 10,1$	$48,3 \pm 3,4$	$48,9 \pm 0,8$	medium absorbing
Arenisca (A1-A8)	$33,5 \pm 9,4$	$24,9 \pm 5,8$	$29,1 \pm 6,1$	medium absorbing

Tabla 3. Valores de las ondas de ultrasonidos: V_p velocidad de las ondas P, V_s velocidad de las ondas S y valores correspondientes de anisotropía total y parcial dM_{V_p} , dm_{V_p} , dM_{V_s} , dm_{V_s}

Material	V_p (km/s)	dM_{V_p} (%)	dm_{V_p} (%)	V_s (km/s)	dM_{V_s} (%)	dm_{V_s} (%)	Class
Granito	$3,76 \pm 0,16$	10,7	9,0	$2,22 \pm 0,14$	6,9	8,1	3 Middle velocity
Dolomía	$6,97 \pm 0,08$	1,3	0,9	$3,40 \pm 0,02$	0,7	0,3	5 Very high velocity
Calcarenita	$4,34 \pm 0,41$	2,1	1,3	$2,37 \pm 0,08$	0,9	0,4	4 High velocity
Arenisca	$3,36 \pm 0,41$	18,3	1,8	$2,04 \pm 0,19$	9,4	0,7	2 Low velocity

Con respecto a los valores de anisotropía obtenidos, para las ondas P y S, o sea dM_{V_p} , dm_{V_p} y dM_{V_s} , dm_{V_s} (Tabla 3), se pueden apreciar valores bastante distintos para los cuatro tipos de materiales ensayados y por eso se puede decir que las muestras no tienen isotropía ultrasonica¹². Además, según los valores de velocidad de las ondas P y según la clasificación de Anon^{13,14}, es posible distinguir cuatro tipos

de clases de las muestras ensayadas: la arenisca, clase 2, baja velocidad; el granito clase 3, velocidad media; la calcarenita clase 4, alta velocidad, y la dolomía clase 5, velocidad muy alta.

Conclusiones

La roca que ha resultado de mejor calidad, de las 4 analizadas, es la dolomía de Grisolia, muy poco porosa y con una baja absorción de agua, alta velocidad de ultrasonidos, compacta y poco anisótropa. Por el contrario, la arenisca de Fuscaldo es la que mayor cantidad de agua absorbe; y la calcarenita es la que tiene el coeficiente de capilaridad más alto, aunque su velocidad de ultrasonidos sea alta. La arenisca resulta ser el material de peor calidad, por presentar la menor velocidad ultrasónica, con la mayor anisotropía total que se manifiesta en un muy diferente comportamiento hídrico en las dos direcciones ensayadas. El granito se puede definir como el material de media calidad por sus bajos valores de porosidad y por su media velocidad ultrasónica.

Frente al deterioro la dolomía es probablemente la que se comportaría mejor, y, previsiblemente, la arenisca, la peor. Frente al comportamiento hídrico de los materiales ensayados es posible distinguir dos grupos principales de materiales: granito y dolomía, los que tienen los valores más bajos de porosidad y por eso resultan los mejores, frente a la calcarenita y la arenisca, que tienen los más altos. El comportamiento físico-mecánico de los materiales, mediante la medida de la velocidad de ultrasonidos, refleja tres grupos: la dolomía y la calcarenita han obtenido los mejores resultados; el granito, un resultado intermedio, y la arenisca ha mostrado los valores más bajos. Estos resultados demuestran que cada material petreo analizado tiene un comportamiento muy distinto en función de la propiedad medida. Este hecho nos indica que en casos de posible restauración, en los que haya que realizar intervenciones de sustitución, o en casos de obra nueva, habría que tener en cuenta que no se mezclen distintos tipos de materiales pétreos, en especial, los estudiados, ya que, como se ha determinado en este trabajo, no se recomienda la combinación de materiales con distintos comportamientos, por el deterioro diferencial que se pudiera generar. Igualmente, se aconseja tanto para restauración como para obra nueva tener muy en cuenta la anisotropía del material a la hora de su colocación, ya que los materiales más anisótropos experimentan comportamientos muy diferentes según estén orientados^{15,16}.

Agradecimientos. A la Universidad de Calabria, por la ayuda concedida Fondi 5 per mille D.P.C.M. 23/04/2010, al programa de Geomateriales 2 (S2013/MIT-2914), y al Laboratorio de Petrofísica del Instituto de Geociencias, donde se han realizado los ensayos de este trabajo y la coordinación de esta investigación.

¹ E. Bruno, *Scalpellini di Calabria – I cantieri e le scuole*, La petite Académie, Fuscaldo Marina (CS), **1995**.

² E. Bruno (Ed.), *Scalpellini a San Giovanni in Fiore*, Centro Servizi Culturali, San Giovanni in Fiore (CS), **1993**.

³ F. Rodolico, *Le pietre delle città d'Italia*, Le Monnier, Firenze, **1953**, cap. IX.

⁴ L. Amodio Morelli, G. Bonardi, V. Colonna, D. Dietrich, G. Giunta, F. Ippolito, V. Liguori, S. Lorenzoni, A. Paglionico, V. Perrone, G. Picarreta, M. Russo, P. Scandone, E. Zanetti-Lorenzoni, A. Zuppeta, *Mem. Soc. Geol. It.*, **1976**, 17, 1-60.

⁵ A. Messina, R. Compagnoni, B. De Vivo, V. Perrone, S. Russo, M. Barbieri, B. A. Scott, *Bollettino della Società Geologica Italiana*, **1991**, 110, 165-206.

⁶ S. Critelli, E. Le Pera, in S. Gabriele (Ed.), *Valutazione delle Piene in Calabria. Caratteristiche morfometriche dei bacini della Calabria*, Rubbettino, Soveria Mannelli (CZ), **2000**.

⁷ J. Gydader, A. Denis, *Bull. Eng. Geo.*, **1986**, 33, 49-55.

⁸ A. von Moos, F. De Quervin, *Technische Gesteinskunde*, Birkhäuser, Basilea, **1948**.

⁹ S. Siegesmund, H. Dürrast, in S. Siegesmund, R. Snethlage (Eds.), *Stone in Architecture. Properties, Durability*. 5th Edition, Springer, Berlin, **2014**, pp. 98-208.

¹⁰ K. Poschod, *Das Wasser im Porenraum kristalliner Naturwerksteine*, Verlag Dr. Friedrich Pfeil, Munich, **1990**.

¹¹ J. Ruedrich, T. Bartelsen, R. Dohrmann, S. Siegesmund, *Environ. Earth Sci.*, **2010**, 63(7-8), 1545-1564.

¹² D. Benavente, F.J. Medina-Lapeña, J. Martínez-Martínez, N. Cueto, M.A. García-del-Cura, *Geogaceta*, **2009**, 46, 147-250.

¹³ Anonimo, *Bull. Int. Assoc. Eng. Geol.* **1979**, 19, 364-371.

¹⁴ E. Vasanelli, D. Colangiuli, A. Calia, M. Sileo, M.A. Aiello, *Ultrasonics* **60**, **2015**, 33-40.

¹⁵ R. Fort, B. Fernández-Revuelta, M.J. Varas, M. Álvarez de Buergo, M. Taborda-Duarte, *Mater. Construc.*, **2008**, 58, 289-290.

¹⁶ R. Fort, M.J. Varas, M. Álvarez de Buergo, D. Martín-Freire, *J. Geophys. Eng.*, **2011**, 8, 132-144.

LA GESTIÓN DE LA DOCUMENTACIÓN TÉCNICA APLICADA AL ESTUDIO DE UNA PINTURA DE MURILLO: LA TABLA DEL NIÑO JESÚS DE LA IGLESIA DE LA SANTA CARIDAD DE SEVILLA

M. Arjonilla y J. González González

*Departamento de Pintura, Universidad de Sevilla, Laraña 3, 41003 Sevilla; Grupo de
Investigación Patrimonio Cultural: Intervención, investigación, innovación.maar@us.es,
jgg@us.es*

La introducción de los métodos de gestión en el patrimonio es una respuesta al creciente protagonismo de este sector en las políticas culturales por su capacidad para generar ocio y formación. La gestión la entendemos como una necesidad organizativa, en la que se integran aspectos administrativos y económicos para adaptarse a una sociedad cambiante que demanda mecanismos que faciliten su accesibilidad. La difusión del patrimonio sólo es posible a través del reconocimiento de los bienes, y la documentación de las colecciones es uno de los propósitos fundamentales de la moderna museología. La documentación generada a partir de una obra permite su proyección externa, crecer, viajar a través de portales, redundando de forma eficiente en el conocimiento.

Estamos inmersos en una nueva sociedad de la información, en la que la capacidad para obtener o para compartir cualquier dato, incluso de forma instantánea, ha generado una transformación en las formas de transmisión del conocimiento. El espectador busca los medios para seleccionar la oferta cultural de museos y colecciones, y los profesionales del sector demandan ante todo agilizar las búsquedas. Las tecnologías de la información aplicadas al estudio de los bienes patrimoniales han alcanzado cotas inimaginables en la última década, normalizando el método de estudio a partir de tres perspectivas plenamente interrelacionadas, que se suceden de forma concatenada y cuya dependencia es absoluta para la correcta lectura de la obra. El examen organoléptico y la consulta de archivo se complementan con el análisis derivado de la caracterización de muestras y la interpretación de los registros fotográficos especializados. La aplicación de las técnicas de laboratorio al estudio del patrimonio no ha cesado de perfeccionarse para aportarnos nuevas formas de ver, que enriquecen la mirada del especialista. Obtenemos así una ingente cantidad de datos que habría que analizar no desde la cantidad o la cualidad sino a través de la calidad o interés de su aportación. Si los datos no redundan en la construcción del discurso de la obra, si no persigue el aumento del conocimiento del bien, realmente estamos creando ruido. Las pruebas analíticas no son en sí mismo un fin, sino un medio. La correcta gestión de la documentación técnica ha de conformarse con fundamento crítico y desde lo interdisciplinar, sus resultados se tomarán como parciales y sólo cobrarán sentido en el contexto de la investigación de la propia obra, estrato a estrato y cotejando, poniéndolos en relación.

El cúmulo informativo necesita de una correcta gestión para su operatividad. Desde los archivos de las grandes colecciones de arte, se busca la forma de estar al tanto de las publicaciones que generan sus bienes, y la investigación, la búsqueda de nuevos datos es una premisa fundamental, entendiendo que la difusión y la conservación llevan parejo las actualizaciones en el conocimiento, el descubrimiento de nuevos aspectos. Los catálogos críticos requieren de una continua revisión, sus conclusiones no siempre están llamadas a perdurar.

Planteamos en este punto la necesidad de revisar el concepto de obsolescencia, para aplicarlo a la sobreexplotación de las tecnologías en el estudio de los bienes culturales. Los recortes presupuestarios nos han hecho más restrictivos y selectivos a la hora de presupuestar los medios analíticos. Las memorias de intervención pueden presumir del uso de medios sofisticados para la obtención de datos, que pueden ser inservibles o con nula trascendencia. En ocasiones la naturaleza de ciertos materiales o su disposición y comportamiento son plenamente discernibles o deducibles y un especialista bien entrenado puede llegar a determinarlos *de visu*. No se trataría tanto de despreciar los resultados de la analítica ni de los registros especializados, sino de reclamar una mayor presencia de las ciencias humanas.

Brandi defendió la necesidad de preservar el carácter formal e histórico de los objetos, y las cartas y acuerdos internacionales fueron unánimes en defender ante todo su valor documental. La propia definición de *bien cultural* lleva implícito el valor de testimonio y memoria del pasado. Cada bien constituye un documento que hay que descifrar, haciendo una lectura razonada y buscando las claves interpretativas

Esta comunicación persigue la reflexión sobre los protocolos de estudio llevados a cabo para la redacción del informe técnico, entendiéndolo como una herramienta indispensable en el que se ordenan los conocimientos relevantes de la obra antes de proceder a su intervención. Tomando como precedente el contexto del proyecto de conservación restauración que se está llevando a cabo sobre los retablos de la Iglesia del Hospital de la Santa Caridad de Sevilla, bajo financiación de la Fundación Focus Abengoa, está siendo intervenida la primera de tres pinturas de Bartolomé Esteban Murillo, que se integran en el proyecto: una tabla pintada al óleo que representa la figura del *Niño Jesús* (h. 1670). El proyecto se enmarca en la III Fase del “*Plan estratégico interdisciplinar para la actuación preventiva y conservadora en el Hospital de la Santa Caridad de Sevilla*” liderado por un equipo de investigación de la Universidad de Sevilla, perteneciente al grupo pCultural+3i del SICA. El plan de actuación lo integran los investigadores especialistas en conservación restauración M^a del Mar González que coordina la propuesta de intervención, Mercedes González y David Triguero. El objetivo de esta fase es la recuperación del conjunto del *Retablo de la Virgen de la Caridad*. La tabla del *Niño Jesús* se encuentra en el ático.

Las investigaciones sobre los tratados antiguos y las más recientes publicaciones¹, nos brindan la posibilidad de acometer la lectura de la obra desde el conocimiento general del pintor y su producción. Para la documentación de la pintura, seguimos los protocolos mencionados: la consulta del archivo de la Hermandad atestigua la autoría del pintor, la caracterización de materiales y los registros fotográficos especializados² nos permiten conocer aspectos sobre la materialidad. La obra, en sí misma constituye un documento vivo cuya lectura hacemos desde el examen organoléptico a través de los procedimientos y técnicas pictóricas, la naturaleza de los medios empleados y su comportamiento, distinguiendo en su análisis el efecto de la historia material y el envejecimiento.

Al contrario de lo que ocurre generalmente con las obras contemporáneas, las antiguas (aún con la excepcionalidad y peculiaridad que toda obra artística conlleva en relación con su autor) responden a ciertos patrones que se relacionan con el lugar, la época o la escuela en la que se encuadra. Los procesos técnicos y materiales empleados han sido profusamente estudiados a partir de los tratados, y su naturaleza y comportamiento son predecibles con la perspectiva del conocimiento que tenemos hoy. Las numerosas pinturas analizadas dan testimonio de la repetición de las secuencias estratigráficas y de los materiales. Así, Illán et al.³ presentan los resultados de los análisis efectuados a más de treinta obras, entre ellos Murillo, para constatar la presencia de preparaciones similares, cuyas variaciones residen en el tono de la coloración de las tierras empleadas para conseguir el fondo (ocres, rojas o pardas) compuestas por la variedad de hematites que se encuentran en las arcillas de la cuenca del Guadalquivir. Un hecho que evidencian Pacheco o Palomino en sus tratados.

Los tratados nos ofrecen una visión del taller barroco y conocemos la limitada variedad disponible antes de la Era Industrial. La mayoría eran productos reconvertidos o reciclados de otros usos, en muchas ocasiones, culinarios, y casi nunca eran útiles y sustancias específicamente destinados al artista. En consecuencia, solían requerir de una adaptación que precisaban de largas horas de trabajo en los talleres. Algunos provenían de lugares muy remotos, difíciles de conseguir, y por lo tanto, en ocasiones alcanzaban altos precios. Así pues, dependiendo de la capacidad adquisitiva del artista, éste se veía obligado a ser pragmático, sacando de cada material el máximo partido. Todo pintor, que tenía en la pintura su sustento, reunía materiales y de utensilios que le acompañaban a lo largo de su vida, y cuyas ventajas e inconvenientes conocía como a sí mismo. La buena práctica se transmitía de maestro a discípulo y el oficio se basaba en el conocimiento empírico. El tiempo se ha encargado de poner a prueba esta sabiduría y hoy, los grandes maestros de la pintura lo son no sólo por su genialidad sino gracias a la excelencia de la factura en sus obras, a una correcta selección y uso de los materiales y procesos técnicos. Lo demás son dictados de la historia material, que de forma caprichosa ha velado por la buena conservación de los bienes heredados, igual que los azares, los accidentes o una buena intencionalidad no bien enfocada pudieron ocasionar la pérdida de otras igualmente relevantes.

El interés por conocer la génesis de la obra, el orden operativo que plantea y los recursos plásticos para crear la sensación de atmósfera y sensación de realidad en nuestra percepción, son del interés de los especialistas. Sin embargo las cualidades aportadas por el comportamiento de los materiales también poseen un protagonismo que escasamente ha sido estudiado. La translucidez del óleo al paso del tiempo, las modificaciones cromáticas de los pigmentos, los distintos tipos de cuarteado dentro de una misma obra, los movimientos del soporte o el amarilleo de los barnices...son efectos del envejecimiento natural que hay que poner también en valor porque forman parte intrínseca de la misma. Si la obra ha sido intervenida, su historia material será objeto también de un detenido estudio para marcar los límites entre el original concebido por el artista y las modificaciones sufridas, sean o no medidas desde la ortodoxia de nuestro moderno código deontológico. Cualquier pintura antigua necesita ser valorada desde todas estas consideraciones para transmitir con mayor certeza el conocimiento que encierra.

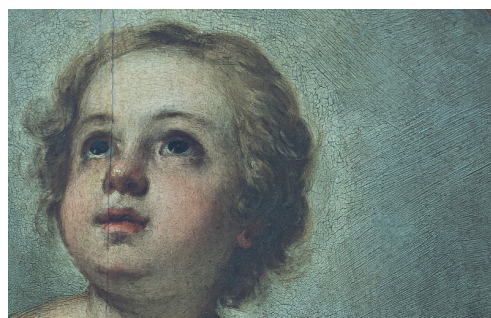
En base a las limitaciones de espacio, seleccionamos unas imágenes obtenidas por Francisco de A. Espinosa para refrendar el potencial informativo que puede obtenerse a través de la contemplación de la obra aplicando medios ya cotidianos para su registro.

Aprovechando la existencia de lagunas que muestren el soporte, es fácil establecer la secuencia estratigráfica, mediante una correspondencia de policromías, marcando los estratos con ayuda de una lupa digital o macrofotografía. En la imagen observamos el predominio de la preparación blanca, una fina imprimación rojiza que sirve de fondo óptico o infrapintura y los estratos pictóricos.



Figura 1. Imagen captada con lupa digital en el borde de una laguna, con el corte estratigráfico completo.

El tratamiento de imágenes fotográficas nos permite analizar texturas, forma y localización de empastes, dirección de pinceladas para la construcción de formas y fondo, tipos de cuarteados o zonas veladas sobre la imprimación para construir las sombras.



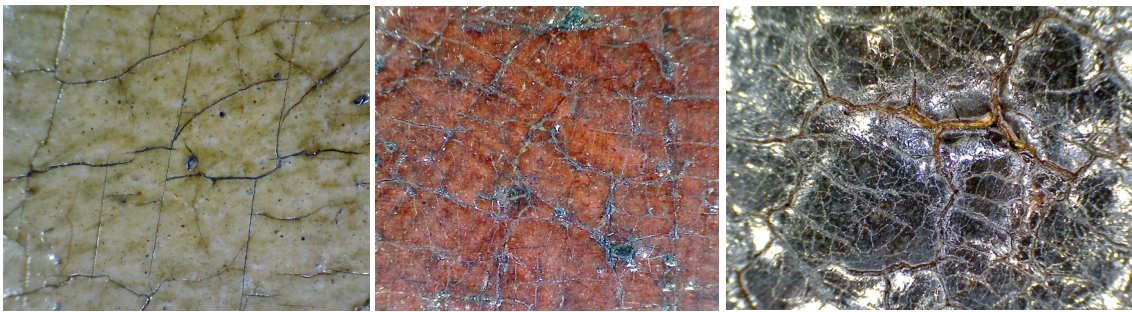
Figuras 2 y 3. Detalles de la cabeza y fondo (a la izquierda imagen texturizada).

Los recursos plásticos del artista parten del protagonismo del fondo rojizo, cuya presencia domina la composición para crear los claroscuros. En las imágenes observamos las reservas de éste para delimitar la figura.



Figuras 4 y 5. Detalles en los que se aprecia una insinuación de silueteado por medio de la reserva de la infrapintura, como recurso para destacar la figura.

El estudio del comportamiento de la película pictórica a través de las modificaciones en el color, las retracciones, los abultamientos, las formas del cuarteado o los repintes, son fácilmente discernibles en el examen organoléptico. Relacionar el color y comportamiento con la naturaleza de los materiales, el envejecimiento prematuro, el movimiento del soporte, con los procesos técnicos usados por el artista... es tarea del conservador restaurador, que evalúa patologías y establece diagnóstico.



Figuras 6, 7 y 8. Detalles macrofotográficos de la capa pictórica: blanco de plomo, bermellón y espalto.

A modo de conclusión, queremos añadir una reflexión sobre la peritación científica, la analítica arroja luz sobre la atribución de obras que permanecen sin clasificar. Pero en la mayoría de las ocasiones las ciencias solo son auxilios para acotar época y escuela o taller. Murillo guarda lógicas similitudes con los pintores de su época en relación al aspecto material y procesual, al envejecimiento de la pintura e incluso a los recursos pictóricos. La clave para establecer autoría siempre estará en la propia obra y en el estudio interdisciplinar.

La genialidad de un pintor es un concepto no mensurable que sólo podemos apreciar a través de cualidades que derivan de la percepción, sensibilidad y suma de conocimientos del especialista que evalúa.

¹ V. Muñoz, F. de la Paz, in *El joven Murillo*, Consejería de Cultura, Sevilla, **2009**, pp. 157-185; M.D. Gayo, M. Jover de Celis, *Boletín del Museo del Prado*, **2010**, XXVIII, 46, 39-59.

² A. Justo, M. Arjonilla, A. Ruíz-Conde, B. Sigüenza, **2015**, este volumen; F. de A. Espinosa, M. González, M. Arjonilla, **2015**, este volumen.

³ A. Illán, R. Romero, A. Sáenz, in *Actas del II Congreso de Conservación del GE del IIC*, Madrid, **2005**, [en línea] <http://ge-iic.com/files/2congresoGE/Caracteristicas_preparaciones_sevillanas.pdf>

PATRIMONIO CULTURAL EN RIESGO

T. Grontoft¹ y G. Andrade²

¹ *Norwegian Institute for Air Research. NO-2027Kjeller, Norway. terje.grontoft@nilu.no*

² *SIT Grupo Empresarial SL, Av. Fuentemar 13, 28823 Madrid, España.
guillermo.andrade@sitspain.com*

Los contaminantes ambientales son reconocidos agentes del deterioro que afectan el patrimonio cultural en el mundo entero. Incluso los bienes muebles que se resguardan en interiores, en exhibición o en áreas de almacenaje, están expuestos a los invisibles, inodoros y destructivos gases contaminantes en el aire. La tecnología MEMORI ofrece una solución.

Científicos, conservadores e instituciones culturales procedentes de 10 países europeos han reunido su experiencia para proporcionar al campo práctico de la conservación una novedosa tecnología para la detección, medición y mitigación de contaminantes ambientales. Mejorando el conocimiento, que hasta ahora se tenía, de los efectos de la contaminación sobre los bienes culturales y desarrollando nuevas metodologías de evaluación para reducir el impacto de los gases sobre los bienes culturales, así como las acciones para neutralizar este tipo de daños.

¿En qué consiste la tecnología MEMORI?

MEMORI ofrece pruebas de calidad de aire diseñadas y perfeccionadas por profesionales en la conservación del patrimonio cultural.

La Conservación Preventiva es una de las más relevantes tareas para los museos e instituciones de cultura, para conseguir las condiciones idóneas han evolucionado técnicas como la microclimatización que protegen frente a factores ambientales incluida la contaminación. Para comprender el riesgo procedente de la contaminación ambiental sobre los bienes culturales resulta esencial realizar mediciones de la calidad del aire.

La novedosa tecnología de MEMORI fue el objetivo del proyecto Europeo con el mismo nombre que se desarrolló de 2010 a 2013 y que tuvo sus antecedentes en los proyectos Europeos PROPAIN y MASTER. A través de esta tecnología es posible establecer de forma práctica y confiable la calidad del aire y promediar, a largo plazo, como repercutirá sobre la conservación de del patrimonio cultural.

Los dosímetros MEMORI (Figura 1) incluyen dos cristales sensibilizados que reaccionan en contacto con los vapores contaminantes más comunes y potencialmente peligrosos. El primero de los cristales reacciona con los llamados “contaminantes de tráfico” que migran desde el exterior del edificio. El segundo cristal reacciona primordialmente frente a los vapores ácidos que normalmente son emitidos por materiales en el interior del edificio en el entorno de los bienes culturales, incluso en algunos casos, por los mismos objetos que procuramos conservar.



Figura 1. Dosímetro MEMORI.

La temperatura, humedad y radiaciones luminosas (principalmente UV) incrementan la respuesta de los dosímetros, por lo que es importante monitorear simultáneamente estos parámetros.

El efecto producido por el ambiente sobre los dosímetros ha sido analizado y comparado con el deterioro provocado, en la misma atmósfera, sobre bienes culturales de diversos materiales y técnicas. De esta manera se ha determinado el nivel de riesgo para la conservación en relación a la respuesta de los dosímetros.

Técnica

Antes de instalar el dosímetro en la ubicación exacta en que se quiere realizar la medición, se deberá registrar una medición inicial (start-point value) a través de una primera lectura en el instrumento de análisis (MEMORI Reader). La medición de resultado se establece de la misma manera después del periodo de exposición del dosímetro. Se recomiendan periodos de exposición de 3 meses para óptimos resultados

Las mediciones se graban y almacenan en el lector (Figura 2); que a su vez deberá estar conectado al sitio web a través de un ordenador con el programa MEMORI instalado, donde se descargan y guardan las lecturas de los dosímetros. La interpretación de las mediciones y los resultados se podrán visualizar en las páginas de la web.



Figura 2. Lector de dosímetros MEMORI.

En las páginas de resultados, en el sitio *web* MEMORI, se podrá seleccionar de un listado desplegable preestablecido los materiales constitutivos de los bienes culturales, y posteriormente al registro de las mediciones, los resultados se mostrarán sobre un indicador de riesgo de deterioro (verde – sin riesgo, ámbar –atención o rojo –riesgo) en relación a la medición de contaminantes que haya detectado el dosímetro.

El usuario también podrá seleccionar y desplegar los resultados de la medición en un diagrama de riesgo bidimensional con los valores registrados por los dos cristales de medición por separado en ejes independientes.

La tecnología MEMORI evalúa a mediano/largo plazo la calidad del aire en el entorno cercano al bien cultural, lo que resulta de particular interés a los Conservadores ya que puede considerarse como una potencial causa del deterioro de las obras.

Como ya se mencionó, las mediciones ofrecen diagnósticos de la calidad del aire distinguiendo entre la foto-oxidación proveniente (normalmente) de los contaminantes de la combustión del exterior del edificio y los vapores ácidos que suelen emitirse en el interior. Estas mediciones deben considerarse como un primer acercamiento al estudio ambiental cuando se ha observado o se sospecha alguna alteración o deterioro. De confirmarse, es recomendable actuar y programar mediciones de diagnóstico más detalladas.

Las mediciones MEMORI ayudan a determinar si la calidad del aire en el interior del recinto es perjudicial o no, para la conservación de las colecciones. Por otro lado, si se detecta un problema de

contaminación de aire, el sitio web MEMORI proporciona al usuario la información necesaria para establecer soluciones correctivas viables.

¿Por qué usar la tecnología MEMORI?

- Las mediciones MEMORI ofrecen una visión general de la calidad del aire interior y el riesgo al que se exponen los bienes culturales en esa atmósfera.
- Los usuarios pueden disponer de un lector de dosímetros para realizar mediciones in situ sin tener que recurrir a laboratorios externos.
- Las mediciones ofrecen una sencilla y ágil evaluación del riesgo de deterioro sin estimaciones o cálculos complejos.
- Es posible conseguir, con las mismas mediciones, diagramas más detallados.
- Proporciona la ventaja de un diagnóstico básico de los contaminantes del aire más comunes presentes en el interior de edificios históricos.
- El sitio web de MEMORI ofrece información detallada sobre los dosímetros, el riesgo de la calidad del aire sobre materiales históricos y sobre técnicas de mitigación que se pueden adoptar.

Relevancia

Aunque el enfoque de MEMORI es la contaminación en el aire, es importante situarlo en el panorama completo de la conservación del patrimonio cultural.

Por este motivo, la información se ha organizado para llevar al usuario hacia una gestión de riesgos ambientales para la conservación de colecciones (Conservación Preventiva) desde una perspectiva general.

Ha quedado claramente establecido que los bienes culturales están en riesgo de deterioro dentro de un ambiente contaminado. Por lo que, controlar el ambiente y la calidad del aire reduce la necesidad de intervenciones y tratamientos extendiendo la presencia y utilidad de los objetos.

Como conclusión del proyecto, se han definido parámetros ambientales que deterioran a los bienes culturales:

- Temperatura
- Humedad Relativa
- Luz, radiaciones UV e IR
- Contaminantes
 - Partículas
 - Dióxido de Nitrógeno
 - Dióxido de Sulfuro
 - Ozono
 - Ácidos orgánicos
 - Sulfuros (principalmente de hidrógeno, de carbonilo o ácido sulfhídrico)

Cada parámetro ambiental puede ser significativo en determinado escenario, y cada material suele ser más sensible en un parámetro u otro.

Con el fin de controlar el ambiente y reducir el riesgo de deterioro, el primer paso sería monitorear y conocer los parámetros. Los parámetros de temperatura y humedad relativa normalmente son monitoreados en muchos museos e instituciones de cultura. Así mismo la intensidad luminosa se monitorea y regula, sin embargo, el monitoreo de contaminantes solo en raras ocasiones se realiza.

Para comenzar es importante considerar la sensibilidad del objeto o colección frente a las condiciones ambientales en general, ya que podría haber parámetros de mayor impacto que la contaminación.

Si la contaminación es el enfoque, habría que considerar que normalmente en el entorno de los bienes culturales coexisten materiales que emiten gases y las obras, en sí mismas, suelen desprender contaminantes como parte de su degradación. Además de la contaminación que pueda ingresar del exterior.

Midiendo la contaminación

Una vez que se toma la decisión de monitorear la calidad del aire habrá que considerar varios factores antes de adquirir y utilizar instrumentos de medición como los dosímetros de MEMORI.

Básicamente, la medición de la contaminación, tendría dos categorías.

La que mide directamente los contaminantes existentes en el aire y la que mide los efectos del contaminante con los diversos factores que los propician, éste último sería el enfoque del dosímetro MEMORI.

El dosímetro de evaluación (MEMORI) ha sido diseñado para establecer la degradación y el deterioro sobre diversos materiales considerando la contaminación y factores ambientales. Esto es relevante al establecer los márgenes tolerables y/o previsión temprana de riesgos para la conservación de colecciones.

Para conseguir el diagnóstico detallado de una atmósfera contaminada (detección específica de un contaminante) será necesario un protocolo completo y el apoyo de un laboratorio.

NUEVOS MODELOS DE GESTIÓN DEL PATRIMONIO

M. Alejo Armijo, J.A. Alejo Sáez, L.M. Gutiérrez Soler y A.J. Ortiz Villarejo

*Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica. Universidad de Jaén. Paraje
Las Lagunillas s/n, 23071 – Jaén, España; e-mail: lmsoler@ujaen.es*

Cuando escuchamos la palabra “gestión”, surge la predisposición a pensar en los conceptos básicos que van ligados a ella: conservación, protección y difusión, entre los más nombrados. La gestión del patrimonio, ya sea histórico-artístico, etnográfico, cultural o arqueológico, es una herramienta clave para la salvaguarda a generaciones futuras. Muchas de las actividades, iniciativas, proyecciones turísticas que se han llevado a cabo, proporcionan una buena gestión del patrimonio y garantizan su continuidad en el tiempo.

A la hora de tratar la expresión “gestión del patrimonio”, una de las imágenes que lo caracterizan es la de convertir el objeto/sitio en un producto turístico apto para la visita y para su puesta en valor a través de la difusión, la interpretación y la explicación de las características que lo hacen diferente a otro lugar. La difusión del patrimonio debemos concebirla “como una gestión cultural mediadora entre el Patrimonio y la sociedad”¹, por lo que la difusión en sí misma no es la información. Su objetivo es dar a conocer la historia, llevar una realidad lo más cercana, sencilla y objetiva posible a un público, independientemente de la edad o nivel cultural que presente.

Así pues, la difusión se convierte en uno de los instrumentos más fuertes de protección del patrimonio, puesto que genera un conocimiento que crea un sentimiento de pertenencia para un colectivo social. Este sentimiento de pertenencia otorga un valor al patrimonio: una cualidad añadida por las personas, con relación a su percepción y comportamiento, por lo que siempre está ligado al carácter intelectual, histórico, cultural y psicológico de un grupo de personas u otro.

Así pues, tal y como propone Josep Ballart² (1997: 62): “supongamos aquí un objeto fijo que ha permanecido sobre el terreno unos cuantos siglos: un castillo medieval. En sus tiempos el castillo era vivienda y refugio. Abandonado un día entró en decadencia y pasó con el tiempo a convertirse, medio en ruinas, en refugio de pastores y vagabundos. Aquellas estructuras se habían convertido en una referencia útil en medio de la desolación para los pocos seres humanos que por allí pasaban. Luego pasó a ser fuente de inspiración de historias y leyendas de la gente del país; alguien lo incluyó en un poema romántico y al cabo de un tiempo todas aquellas leyendas y poesías ya formaban parte del folclore local. Con los siglos, los muros desnudos del viejo castillo, que seguían desafiando los elementos, se aferraron al imaginario colectivo (...). Hasta que un día, tras ser declarado monumento (...) las puertas del castillo fueron reabiertas para la curiosidad y disfrute de los visitantes. Ahora todo el mundo lo considera un elemento fundamental del patrimonio del país y es objeto de atracción de masas de turistas que llegan motorizadas con el tiempo justo para hacerse frente al mismo la esperada fotografía”.

Esta reflexión se materializa en el objeto de estudio que desde el Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica de la Universidad de Jaén estamos llevando a cabo: la meseta de Giribaile y el valor que los propios vilcheños le otorgan. Una imagen dominada por tres elementos fundamentales: las Cuevas de Espeluca, el Castillo del Señor Giribaile y el *oppidum* ibérico. Tres elementos que definen el imaginario colectivo del municipio de Vilches. Por una parte, las Cuevas de Espeluca presentan una historia que comparten los mismos vilcheños debido a que muchos de ellos vivieron en ellas y forman parte de su devenir histórico; el castillo que es el elemento más conocido en la meseta de Giribaile, tal vez por su inclusión en la *Ruta de los Castillos y las Batallas*, por ser uno de los pocos elementos que se puede reconocer a simple vista o por la leyenda del Señor de Gil y Baile que protagonizan sus muros; y, por otra, el gran poblado ibero de más de 14 ha que, flanqueado por un gran lienzo de muralla, se extiende por toda la meseta, recordando el devenir histórico de este pueblo y la

destrucción de la ciudad en un episodio que se relaciona con la Segunda Guerra Púnica y que aparece incluido en la *Ruta de Viaje al Tiempo de los Íberos*.

Nuestro objetivo, desde el Proyecto General de Investigación Arqueológica en Giribaile, es intentar dar a conocer la historia que actualmente, gracias a un proyecto de excelencia, estamos desentrañando a través de las excavaciones arqueológicas, comenzadas en 2014. Realmente, antes de que empezaran las labores arqueológicas propiamente dichas, se llevaron a cabo toda una serie de prospecciones en el entorno de Giribaile y en la propia meseta, descubriendo la riqueza que tiene este *oppidum*, perteneciente al término municipal de Vilches (Jaén).

La zona arqueológica de Giribaile³ se sitúa en un cerro amesetado en la confluencia de dos ríos: Guadalimar y Guadalén. El punto de control que presenta la ciudad le proporciona no sólo protección, debido al gran farallón de roca sobre el que se alza, sino también un dominio absoluto del territorio, un control total sobre los dos valles. La ocupación más antigua que presenta Giribaile se retrotrae a la Prehistoria Reciente, localizada en la que venimos denominando plataforma norte; mientras que el poblado íbero lo situamos en su mayor parte en la plataforma principal a partir del IV a.C. Hacia el principio del siglo I a.C. se advierte la presencia de un nuevo núcleo habitado junto al cauce del Guadalimar, el poblado de La Monaria, y en el extremo del espolón norte de la propia meseta de Giribaile, en el que aparecen los primeros signos de una romanización temprana. La siguiente ocupación que nos encontramos, entre la tardo-antigüedad y la alta Edad Media, es en las Cuevas de Espeluca, que dieron cobijo a una comunidad troglodítica, transformándolas en espacios de hábitat y de culto cristiano. Durante la Edad Media, Giribaile, gracias a su situación, continúa siendo un lugar estratégico, donde se instaura el castillo almohade reaprovechando una fortificación anterior.

Así pues, al conocer la secuencia cronológica que reinaba en la meseta de Giribaile, comenzó a darse difusión al patrimonio vilcheño a través de la creación del Centro de Interpretación Arqueológica de Giribaile (CIAG), con lo cual el primer contacto con la población estaba garantizado, dado que han sido los primeros en obtener la información al respecto de lo que sucede en su territorio. Sin embargo, hemos de decir que, aunque se ha logrado crear una conciencia patrimonialista de la zona arqueológica de Giribaile a través de los diferentes trabajos llevados a cabo, el interés que presenta va menguando lentamente. No es lo mismo explicar un determinado hecho o una secuencia histórica, la cual puedes olvidar con el paso del tiempo, a un determinado público en una visita turística, en un museo o en un centro de interpretación, que revivir la propia escena a través de diversas actividades en la que sea el propio visitante el que tenga la oportunidad de volver a vivir su propia historia.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el Proyecto General de Investigación Arqueológica en Giribaile, en el que actualmente se inserta nuestro objeto de estudio, pretende lograr un acercamiento mayor a los ciudadanos, que sientan que el patrimonio es suyo y que forman parte de él. De ahí que este proyecto se denomine *Contigo, un pasito* +... Teniendo en cuenta que es la propia sociedad el motor dinamizador de estas actividades. Los campos de voluntariado, las conferencias, las charlas... son muchas las actividades que podemos llevar a cabo para difundir la historia de Giribaile y crear una conciencia patrimonial de la zona que estamos estudiando, pero es la propia ciudadanía la que aporta ese gran paso a la protección y a la gestión del patrimonio cultural.

Así pues, sabiendo lo que le ha costado al pueblo de Vilches el tener que luchar para conseguir el proyecto de excavación del *oppidum* y el interés y la pasión que mostraban, incluso la impotencia al ver tal riqueza patrimonial que quedaba relegada a un segundo nivel, viendo como otras propuestas tenían más auge o eran más llamativas que su propio pasado, desde el año pasado queremos que ellos fueran los protagonistas de su historia, que vivieran la experiencia. Grandiosamente, la campaña de excavación terminó en Junio de 2014, dejando un corte abierto en el que se descubrieron más de 30 ánforas *in situ*, mostrando todos los factores soñados necesarios para dar la imagen de la arqueología que ellos esperaban. El hecho de excavar toda una serie de recipientes, sentir que el momento en el que están corresponde con la violenta destrucción de aquel almacén (dados los altos niveles de ceniza documentados durante la campaña de excavación), el propio hecho de revivir ese acontecimiento e intentar desentrañar qué es lo que sucedió en ese momento congelado de la historia, tal y como hemos venido describiéndolo, hizo del campo de voluntariado una experiencia inolvidable, así lo constatan las encuestas realizadas al final del mismo.

De igual forma, otras de las actividades llevadas a cabo durante este campo de trabajo con voluntariado de Vilches, fue el lavado de la cerámica correspondiente a este mismo corte, con lo que trataban la misma documentación, pero de manera muy distinta. Lograban reconocer diferentes tipos de recipientes porque los habían estado excavando días anteriores. Por último, la tercera actividad que se llevó a cabo fue la limpieza de uno de los compartimentos de la fortificación tipo barrera. Un trabajo también bastante duro, pero que conllevó el sentimiento de formar parte de la historia de Giribaile.

Tras realizar un análisis estadístico de los formularios ofrecidos a los voluntarios, hemos de destacar dos de sus preguntas. Concretamente le pedíamos su opinión acerca de cuál ha sido el mejor trabajo durante el campo de trabajo (Figura 1), pudiendo observar la preferencia por las tareas de excavación, con un 57% del total, mientras que el 38% está destinado al trabajo de limpieza de la muralla y del lavado de cerámica. La segunda pregunta que queremos destacar en este estudio va en la línea del discurso que llevamos en este momento. Les preguntamos cuál había sido la verdadera motivación por la que se habían apuntado a este campo de trabajo. Les ofrecimos varias opciones a elegir. Así pues, como se observa en la Figura 2 es interesante observar que el interés por la arqueología (23%) predomina sobre los demás, pero no sobresale demasiado con respecto al total de los ítems seleccionados. De esta forma, con un 61% nos encontramos con los elementos que están relacionados con este hecho que estamos planteando: dar a conocer el patrimonio de Vilches (18%), la oportunidad para trabajar por el yacimiento (18%), la historia del lugar (15%) y la difusión para Vilches a través de la arqueología (10%).

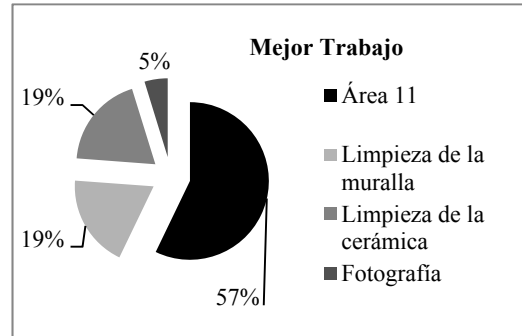


Figura 1. Distribución de la frecuencia porcentual correspondiente al mejor trabajo durante el campo de trabajo en Giribaile 2014.

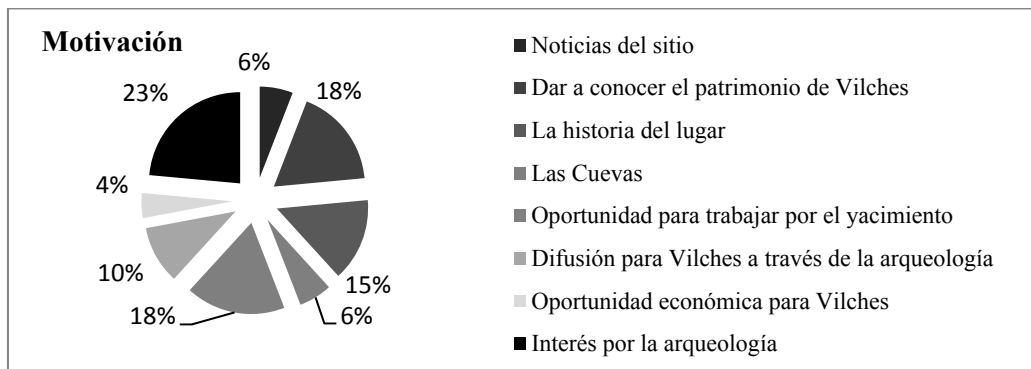


Figura 2. Distribución de la frecuencia porcentual correspondiente a la motivación en este campo de trabajo.

En esta línea, las estadísticas demostraron que la totalidad de los voluntarios repetirían sin dudar en la participación de otro campo de trabajo en Giribaile, para el próximo año. Durante este año, en el que el trabajo de campo se ha visto en un segundo plano para dejar paso a la investigación en el laboratorio y al proceso de los datos, se han llevado a cabo varias actividades culturales en el pueblo de Vilches, consistentes en una serie de charlas-conferencias en las que se exponían los resultados obtenidos durante la campaña de excavación. En la mayoría de estas conferencias, estaban presentes los mismos voluntarios, observando y preguntando qué era lo que habían excavado el pasado verano. Varios de ellos hicieron hincapié en si se iba a repetir el campo de voluntariado, dado que aquella experiencia fue inolvidable.

Sin embargo, el campo de trabajo planteado ha sido completamente diferente al anterior. Durante este verano de 2015, se ha procedido a cubrir los cortes abiertos durante la campaña de excavación 2014, los cortes que ellos han visto abiertos. Unos cortes que se les ha explicado con información de primera mano, a medida que se iba excavando. El mismo almacén, en el que ellos han intervenido y lo han hecho suyo.

No obstante, la captación de voluntarios ha sido tan sorprendente como la campaña anterior y, cerca de una veintena de voluntarios, los mismos que el pasado año, han repetido, experimentando una forma de ver la arqueología de manera diferente. El campo de trabajo de este año ha consistido, básicamente, en cubrir con geotextil las áreas de excavación y en cubrirlas con la misma tierra que se sacó de ellos.



Figura 3. Campo de trabajo en Giribaile 2015.

Verdaderamente, el campo de trabajo de este año ha sido bastante duro, tanto en lo físico, como moralmente. Por una parte, por el hecho de desmontar las terreras de tierra con palas y legones a pleno sol, y, por otra, el ver que esa tierra tenía como finalidad cubrir lo que, en principio, no debería cubrirse. La mayoría de ellos manifestaban que no sabían el porqué de aquella injusticia, habiéndolo excavado y pudiéndolo poner al servicio de los demás para que aquello pudiera renacer de sus cenizas. Otros, se resignaban admitiendo que ese paso era inevitable si se quería excavar el próximo año, pero no esta solución no les bastaba.

Al igual que el campo de trabajo del verano anterior, les pasamos un cuestionario, planteándoles una serie de preguntas en las que se manifestaba nuestro interés en conocer si la difusión que estábamos realizando de Giribaile era la adecuada, si habían participado de las actividades que habíamos llevado a cabo durante este año..., así como una opinión personal del campo de trabajo Giribaile 2015.

La totalidad de los encuestados han mostrado un sentimiento de pesadumbre sobre la cubrición de los cortes, comentando que deberían conservarse visibles para optimizar las visitas y la comprensión del público visitante al yacimiento, que ha sido duro volver a tapar lo excavado, que se ha contribuido a su conservación para un estudio posterior... Pero, en general, todos coinciden en que ha sido un trabajo poco gratificante y duro, pero no por el propio trabajo físico de echar tierra, sino por el objetivo que se ha marcado en este campo de trabajo.

En conjunto y en línea con este discurso, se ha demostrado lo importante que es que la población interactúe con el propio yacimiento, que se empape de su historia y la haga suya, logrando crear un sentimiento patrimonialista favorable a la conservación y protección del patrimonio en general.

Agradecimientos. “Proyecto General de Investigación Arqueológica en Giribaile”. Dirección General de Bienes Culturales e Instituciones Museísticas de la Consejería de Cultura y Deporte de la Junta de Andalucía. “Intervención Giribaile 2014. Su proyección turística a través de la restauración y la conservación” Subvenciones a proyectos de investigación del instituto de Estudios Giennenses año 2014. “Innovaciones técnicas aplicadas al conocimiento y puesta en valor de Giribaile” (P11-HUM-8113). Incentivos a proyectos de investigación de excelencia en equipos de investigación. Modalidad Proyectos Motrices y de Innovación. Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo de la Junta de Andalucía. “Ayudas para la formación de profesorado universitario de los subprogramas de Formación y de Movilidad dentro del Programa Estatal de Promoción del Talento y su Empleabilidad, en el marco del Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación 2013-2016 en I+D+i”. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.

¹ M. Martín Guglielmino, in M. Martín, F.J. Rodríguez Barberán (Eds.), *Difusión del Patrimonio Histórico*, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Sevilla, **1996**, pp. 14-27.

² J. Ballart, *El patrimonio histórico y arqueológico: valor y uso*. Ariel, Barcelona, **1997**.

³ L.M. Gutiérrez Soler, *El oppidum de Giribaile*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Jaén, Jaén, **2002**; L.M. Gutiérrez Soler, *Guía arqueológica de Giribaile*. Asociación para el Desarrollo Rural de la Comarca de El Condado-Jaén. Torredonjimeno (Jaén), **2011**.

LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO TEXTIL. ENTRE LA FUNCIÓN Y LA EXPOSICIÓN

A. Montero

*Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico. Consejería de Cultura. Junta de Andalucía.
41092 Sevilla; www.iaph.es araceli.montero.moreno@juntadeandalucia.es*

El patrimonio textil en Andalucía es muy rico y abundante, con grandes diferencias entre sí en cuanto técnica y tipología. Son obras que generalmente han sido concebidas para cumplir con una función de uso, que ha potenciado su deterioro, provocando una situación compleja y delicada a nivel conservativo, que a veces es preocupante pues compromete su seguridad y salvaguarda. La gravedad de esta situación ha ocasionado que muchos consideren necesario romper el principio de dualidad inherente de estas obras, es decir, sacrificar su función para fortalecer el valor de su conservación y aumentar por tanto su esperanza de vida.

En la actualidad, el patrimonio textil está adquiriendo cada vez más consideración como parte importante de nuestra cultura y por tanto se le están reconociendo los mismos valores que otras tipologías de obras. Su conservación y restauración se debe abordar desde la perspectiva global de estos valores, sociales y conservativos, sin olvidar los funcionales y devocionales. Para muchos sacrificar el uso y función de las obras, supone privarlas de un valor fundamental, pero por el contrario fortalece el valor de la conservación, aumentando su esperanza de vida y su transmisión a la sociedad y a las generaciones futuras (Figura 1). Esta realidad puede provocar situaciones delicadas y complejas que requieren encontrar un equilibrio entre la conservación de las obras textiles y su constante y reiterado valor de uso original.



Figura 1. Valor de uso y función

La situación se agrava debido a condicionantes específicos de este patrimonio, tales como el número elevado de piezas, la falta de conocimiento específico del tema, la escasez de personal especializado o dificultades económicas.

Las connotaciones funcionales de los textiles, ha dado lugar a numerosas intervenciones asociadas frecuentemente a personal del ámbito artesanal, que actúa según su experiencia, sin el apoyo científico-técnico disponible en la actualidad, provocando en mayor o menor medida deterioros en las obras, que a veces resultan muy agresivas e irreparables. La delicadeza del material, como sedas, hilos metálicos, complementos decorativos como lentejuelas, etc., requieren de un conocimiento íntegro de la

materia y técnica de ejecución con objeto de emplear procedimientos adecuados de conservación y restauración que eviten daños futuros en las obras. Además, por su funcionalidad, las obras están sometidas a constantes manipulaciones que deben ser realizadas por personal cualificado con experiencia en estas operaciones.

La conservación y restauración científica (Figura 2), que se lleva a cabo en instituciones como el Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, concretamente en el patrimonio textil, actúa desde la investigación encaminada al conocimiento completo de los bienes culturales sobre los que actúa, a su vez imprescindible para abordar con garantías cualquier tipo de actuación.



Figura 2. Técnica de examen por imagen en una obra textil. Archivo IAPH. Eugenio Fernández Ruiz

El IAPH entiende este conocimiento en un sentido amplio, incluyendo todas las perspectivas de estudio que ofrece un bien cultural, del cual se va a derivar posteriormente tanto el contenido como el alcance de la intervención propiamente dicha. Esta metodología permite establecer los criterios deontológicos y plantear los tratamientos y materiales adecuados a emplear en cada una de las intervenciones, según las directrices de las cartas, textos y recomendaciones en materia de conservación reconocidas a nivel de conservación.

Así mismo, aporta datos indispensables para definir el proyecto de mantenimiento y las acciones complementarias que es necesario llevar a cabo en el entorno, con objeto de garantizar la permanencia y transmisión al futuro de los objetos intervenidos, (intervención curativa o conservativa, según los casos) y su presentación y disfrute por el público en función de las características y tipologías de los bienes (conservación preventiva)ⁱ.

En la institución se apuesta por políticas de conservación, donde prevalece la prevención sobre la restauración, donde el conservador-restaurador debe tener en cuenta todos los aspectos de la conservación preventiva antes de llevar a cabo una intervención directa sobre el patrimonio cultural y limitar el tratamiento solamente a lo que sea necesarioⁱⁱ.

Los valores que promulgan los textos nacionales e internacionales relacionados con la conservación, han fortalecido la conciencia social y han aumentado la importancia de este patrimonio. Los criterios marcados para la conservación en general, que son de aplicación al patrimonio textil, parten del principio fundamental de respeto a la totalidad de la obra, hecho que contrasta con las directrices de algunas intervenciones artesanales, en muchos casos cuestionadas. La aplicación de una metodología científica, basada en el conocimiento, favorece el estudio de estos bienes y por tanto su intervención.

Esta fase de conocimiento de la obra culmina con la realización de un proyecto de conservación, según queda recogido en la Ley 14/2007, donde se establece en su artículo 22.1 los contenidos mínimos del proyecto de conservación:

“Los proyectos de conservación, que responderán a criterios multidisciplinarios, se ajustarán al contenido que reglamentariamente se determina, incluyendo, como mínimo, el estudio del bien y sus valores culturales, la diagnosis de su estado, la descripción de la metodología a utilizar, la propuesta de actuación desde el punto de vista teórico, técnico y económico y la incidencia sobre los valores protegidos, así como un programa de mantenimiento”.

Actuar bajo proyecto exige por tanto la configuración de un equipo de trabajo interdisciplinar de tal forma que cada especialista aporte desde su óptica profesional aquellas informaciones de interés para garantizar su conocimiento y poder definir la índole de la intervención, garantizando las acciones que requieren estos bienes en la fase operativa, ya sean directas o indirectas, a la vez que aseguran su transmisión futura.

En sintonía con lo dispuesto en la legislación sectorial y las normas y recomendaciones de los organismos internacionales especializados, se formulan una serie de criterios específicos para el patrimonio textil:

- Valorar en cada caso las intervenciones anteriores. Deberá evitarse, siempre que sea posible, la eliminación o alteración de cualquier material de naturaleza histórica, imperfecciones y alteraciones que se hayan convertido en parte de la historia del bien, siempre que no implique un problema de conservación de la misma y dificulten su lectura estética.
- Seleccionar y estudiar los materiales y productos que requiere la intervención, justificando la elección entre técnicas tradicionales e innovadoras en cada caso.
- Realizar todo tipo de pruebas para ejecutar los tratamientos, especialmente los de limpieza, comprobando sus resultados.
- Emplear tratamientos reversibles, que se puedan eliminar y sustituir por otros más adecuados y acordes a los conocimientos que se vayan adquiriendo. Se opta por la consolidación y fijación mediante método de costura.
- Reintegrar estructural o cromáticamente, de forma mínima para la estabilización constructiva y favorecer una correcta lectura cromática de las obras. Las lagunas se reintegrarán con tejidos teñidos de color similar al original, sin reconstruir, bordar o realizar técnicas miméticas y similares a la zona de pérdida.
- Proteger los tejidos, en caso de necesidad, con otros tejidos adaptados y específicos para esta función, nunca con productos o tratamientos irreversibles que no puedan ser eliminados en su totalidad.

Todo proyecto culmina con las actividades de comunicación y difusión, no obstante uno de los avances de la metodología del IAPH consiste en que la transferencia se realiza con éxito de forma paralela a la ejecución de los proyectos, fomentando y ampliando el diálogo abierto y la participación.

Se destacan la creación de comisiones mixtas entre la institución y los propietarios, para mantener en todo el proceso (cognoscitivo y operativo) la comunicación directa entre todos los agentes implicados, informando de los avances y resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto, y garantizando el entendimiento mediante el compromiso y la participación de los grupos.

Pese a todos estos avances en materia de conservación y restauración textil, la realidad a la que se enfrenta este patrimonio, es que un gran número del mismo se intervienen en talleres de bordados, con el objetivo fundamental de devolver a las obras su carácter funcional y de uso, para el que fueron creadas en su mayoría, lo cual supone a veces sacrificar alguna parte constitutiva de la obra. Es entonces cuando se hace necesario buscar puntos de equilibrio que permitan su coexistencia.

En estos casos la institución contempla el servicio de asesoramiento técnico a los propietarios que así lo requieran. Consiste en una asistencia continuada en la actividad que realizan los profesionales de estos talleres artesanales, de forma que se logre la mayor adecuación posible al criterio básico de

respeto al original y a los principios de conservación y restauración científica. Este servicio de asesoramiento supone uno de puntos claves entre la conservación del bien cultural y su función.

- Entre las contribuciones de la institución en este asesoramiento técnico, destaca la aportación que realiza para un mayor conocimiento del bien, mediante estudios técnicos de ligamento, investigación histórico y analítica, planimetrías o la aplicación de las distintas técnicas de examen por imagen.
- También se ayuda a la recuperación de la morfología original de obras que han sido modificadas, gracias a los trabajos de investigación y de la documentación existente, donde se pueden encontrar los diseños originales, que permitan recuperar el diseño y forma original, mediante la reposición exacta de la decoración.
- Desde la institución se puede aconsejar en la elección de materiales y soportes, gracias a los estudios técnicos y analíticos, de modo que se garantice la compatibilidad con los originales, así como la mayor adecuación a sus características técnicas y morfológicas.
- Mediante este asesoramiento continuo, se velará por la adecuación de los tratamientos realizados en los talleres, de forma que se eviten intervenciones drásticas, efectuadas con productos agresivos o no probados, que ocasionen daños que con el tiempo puedan convertirse en irreversibles.
- En el transcurso de realización de este servicio y como premisa básica de conservación, se proporciona apoyo en la elaboración de programas de exposición y almacenamiento adecuados, tanto en aspectos básicos o específicos, según el grado de demanda de los propietarios.
- Por último, se puede decir que este proceso contribuye a una formación básica a los propietarios del patrimonio textil, sobre mantenimiento, manipulación y almacenamiento de sus colecciones.

Como conclusión se destacan las siguientes reflexiones claves:

La conservación del patrimonio implica tener en cuenta todos sus valores culturales y sociales, así como una mejora continua del conocimiento a través de la investigación, de forma que se realicen intervenciones en consonancia con la dualidad de estas obras, buscando el equilibrio entre la función y la exposición.

Hoy en día uno de los aspectos destacados de la metodología de trabajo en la conservación del patrimonio en general y del textil en particular, es la transferencia y difusión de los conocimientos adquiridos. En esta línea, potenciar el debate con los propietarios de los bienes, es tarea fundamental como medida de conservación y uno de los logros importantes de la institución para fortalecer y reforzar los valores de los bienes. El trabajo en equipo mediante comisiones mixtas, desarrolla un mejor control y seguimiento de la intervención, desde la base del diálogo y debate abierto entre las partes y por tanto ayudan a la mejor conservación de las obras.

ⁱ Según definiciones adoptadas por el Comité para la Conservación del ICOM. XV Conferencia Trienal del ICOM-CC Nueva Delhi 2008

ⁱⁱ Código Ético de la Confederación Europea de Organizaciones de Conservadores-Restauradores (ECCO), aprobado por su Asamblea General en Bruselas el 7 de marzo de 2003.

RÉPLICA DE BARCO FENICIO A LA LUZ DEL MAZARRÓN II. UNA INVESTIGACIÓN DE ARQUEOLOGÍA EXPERIMENTAL BASADA EN LA ARQUITECTURA NAVAL Y LA CARPINTERÍA DE RIBERA

Alfonso Sánchez-Guitard López-Valera

Astilleros Nereo, Málaga; asguitard@astillerosnereo.com

Se presentan los estudios y los resultados de la primera fase de un proyecto cuyo objetivo final es la reproducción fiel del barco fenicio de Mazarrón-II. En lugar de un modelo a escala, como es lo habitual en otros proyectos similares, en los Astilleros Nereo de Málaga se ha construido un barco con el mismo tamaño del pecio. Esta construcción se ha revelado como una base imprescindible para investigar la arquitectura naval y las técnicas constructivas que están presentes en el barco original y ha sido fundamental para resolver numerosos problemas e incógnitas que planteaba la construcción de este barco, utilizando técnicas y herramientas de la carpintería de ribera tradicional de Astilleros Nereo (Málaga), inscrita como Patrimonio Cultural Inmaterial de Andalucía.

Los resultados de esta investigación afectan a las formas del casco, a los materiales, a su elaboración y sus ensambles, así como a la estabilidad, la propulsión y el gobierno del barco, y permiten plantear, con la seguridad y el rigor deseados, la consiguiente construcción de una réplica fidedigna y navegable del barco del pecio Mazarrón-II, que es el objetivo final del proyecto; así como interpretar el modo de construcción que ha llegado hasta nuestros días por la tradición oral y que posibilita la construcción de las Barcas de Jábega, cuya coincidencia con las proporciones del Pecio Mazarrón II, han sido decisivas en la línea de la investigación de la construcción.

Introducción

Como introducción de dicha técnica artesana contamos con el trabajo de descripción de la actividad de la carpintería de Ribera de Astilleros Nereo realizado por astilleros Nereo para la Consejería de Cultura de la Junta de Andalucía durante los años 2005 y 2006; en los que se realizó una amplia documentación de catalogación y descripción de la carpintería de ribera de los Astilleros para justificar su inscripción como Patrimonio inmaterial. En febrero de 2008, la Consejería de Cultura de la Junta de Andalucía inscribía dicha actividad en el Catálogo General del Patrimonio Histórico de Andalucía. Dicho estudio se centró precisamente en describir la actividad de construcción de una barca de Jábega en base a los singulares conocimientos conservados por los artesanos de Astilleros Nereo de manera tradicional. Por esta razón y a modo de introducción se hace necesario plasmar la descripción de la Barca de Jábega como arqueología viva de muchos de los elementos tecnológicos y de las proporciones presentes en el Pecio Fenicio, ya que esta documentación antes señalada fue realizada en el año 2006 recogiendo la tradición oral de Astilleros Nereo; y el pecio fenicio Mazarrón II viene a constatar como evidencia científica muchos de estos elementos: técnica de ensamblaje de los bancos en la Barca de Jábega tradicional y en el pecio Fenicio; brea, pino Carrasco, cáñamo, esparto, y proporciones eslora – manga y puntal; así como los triángulos de la cuaderna maestra en base a dicha proporción.

Descripción de la Embarcación.

La Barca de Jabega de astilleros Nereo diseñadas en base a la proporción de la regla antigua, miden 8,16 m de eslora y 2,10 m. de manga y 76,5 de puntal en medianía; y de 102 en los extremos de las rodas (Figura 1).

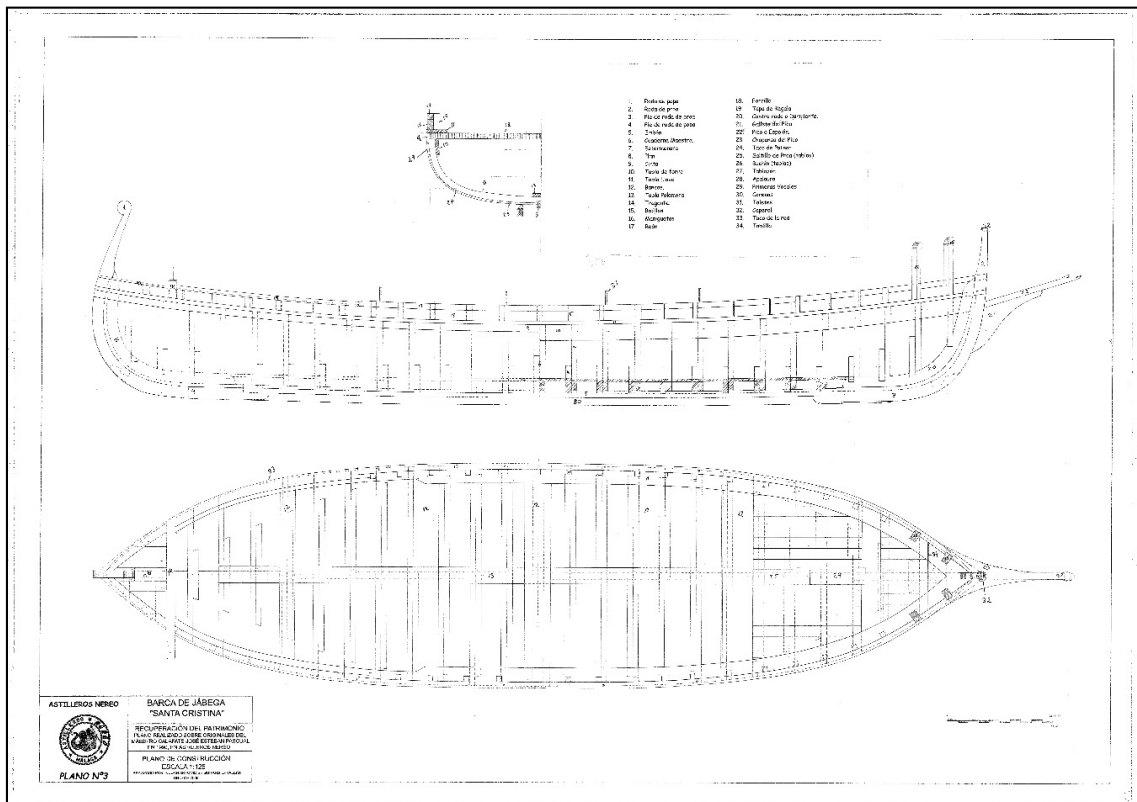


Figura 1. Plano de la Barca de Jábega Santa Cristina construida en Astilleros Nereo en el año 1990. Plano realizado por Juan Antonio Sánchez Guitard López Valera en 2006.

Su propulsión es mediante ocho remos contándose el que se conoce como “espa(d)illa” que hace las veces de timón. Las proporciones de sus remos también están vinculadas con el mismo patrón cosmogónico basado en la combinación de sus medidas en tres partes iguales.

Descripción del trazado de la cuaderna maestra en base a la triangulación de Orión-Canis Maior

En la Documentación que sirvió para la Catalogación de la Carpintería de Ribera de Astilleros Nereo como Patrimonio Inmaterial de Andalucía en 2008, se describe el trazado de la Cuaderna maestra de la siguiente manera: “...Cuando la barca se construye sin plano, con la vara de proporciones y su triángulo de planos por sus formas geométricas: hexágono, triángulo cuadrado, no se sacan plantillas previas, sino que se unen las cuadermas maestras que se sitúan en donde se forman dichas formas geométricas, de manera que una vez se alistona en sentido longitudinal, se procede a la división de sus claras hasta sumar las 27 cuadermas, obteniéndose cada una directamente al trazar sobre los listones o riostras (Figura 2).

Partimos, por tanto, de la Regla Tradicional de construcción de la Barca de Jábega de Astilleros Nereo, con la que deseamos el metro y el sistema métrico decimal en todo el proceso de construcción, para sustituirlo por unas determinadas proporciones geométricas y sus correspondientes ángulos.

Se trata de un palo de madera rectangular con sus lados canteados a 90°. Su longitud es de 102 cm y su anchura 1,7 x 1,6 cm; lo cual plantea una diagonal de 2,125 cm.



Figura 2. Regla maestra de trazado de líneas de agua y proporciones de formas y elementos constructivos. Descrita anteriormente.

En la construcción se ha cortado la madera en los montes de Málaga en su tiempo correspondiente dejando el tiempo de curado de la madera. También se ha documentado el uso de herramientas artesanales como la Azuela, formones, combinando su construcción con herramientas eléctricas. Se han experimentado pruebas de torsiones de las maderas, de curvado, etc. para explicar desde la arqueología experimental la manera de como se pudo construir el pecio original, y siempre desde el enfoque como hilo conductor de la tradición oral, ya que muchas de las técnicas empleadas, han seguido usándose, como en el caso del trazado, en la carpintería de ribera más tradicional.

Conclusión

La barca de Jábega es de origen fenicio, y las proporciones de medidas con las que se traza y construyen las embarcaciones tradicionales, ya estaban presentes en época fenicia y guardan una relación con la observación del Universo, tanto para respetar los tiempos de prospección de los materiales, como para el propio trazado y construcción de dichas embarcaciones. Esta realidad late en el corazón del barrio de Pedregalejo, donde incluso se ha pescado, hasta no hace mucho, esperando que “el lucero” se coloque a una “Palanca” del horizonte para calar la red.

APROXIMACIÓN A LOS RECURSOS ARQUEOLÓGICOS ANDALUCES DESDE UNA PERSPECTIVA TURÍSTICA. ESTADO DE LA CUESTIÓN

F. J. Medianero Soto

javiermedianero@icloud.com

La arqueología es una disciplina científica que en las últimas décadas ha sido muy prolífica en el incremento de replanteamientos teóricos. Pensamos que paralelo a este hecho está el papel desempeñado en los últimos años en procesos liderados por la administración y acciones puntuales privadas de revalorización social, de integración en la construcción y reconstrucción identitaria, sobre todo en los programas de desarrollo rural. En Andalucía el patrimonio histórico-artístico, pero, sobre todo, el arqueológico, va a servir, desde lo rural, no sólo como un pilar en la vertebración del territorio, sino como auténtico motor de desarrollo en propuestas innovadoras que en los próximos años deberán refrendarse en su estructura, compromiso corporativo y puesta en escena.

Nuestro marco teórico incide en las diversas capacidades que tienen los yacimientos arqueológicos en cuanto a su concepto de comunicador de historia, y en su intento de servir de sinapsis entre el pasado y presente.

Su proyección futura vendrá siempre determinada por las circunstancias y paradigmas existentes en cada momento. En la consecución de esta visión debe estar la clave para superar el paradigma de “contenedores del pasado”, una visión que, si está exenta de ancladas perspectivas decimonónicas, debe impulsar la de su disfrute y conocimiento y democratización social y abrir nuevos conceptos sobre las posibilidades que los restos arqueológicos aportan al desarrollo turístico desde parámetros de sostenibilidad y comunicación del pasado.

Una vez superado componentes en la visión de la arqueología como ruinas¹ o elementos muertos² estos Bienes patrimoniales adquieren un nuevo sentido como valor a la calidad del producto y/o servicio turístico³ en sus múltiples manifestaciones⁴ y dinámicas territoriales⁵.

Esta perspectiva, por tanto, no se limita a cómo y de qué manera aporta conocimiento, sensaciones, emociones e historia, sino que la misma existencia de los restos ha adquirido una nueva entidad, una nueva dimensión que le posibilita formar parte de los recursos de la sociedad actual y de todas las sociedades venideras. ¿Este cambio es un proceso acumulativo dentro del paradigma o supone una nueva estructura? El pasado, o parte del mismo, se configura en su proceso de socialización y fuera, en parte, del ámbito académico, en un nuevo cuerpo que, más que hablar del pasado, se dimensiona en su integración en todos los “presentes eternos” futuros: los usos sociales del pasado se imponen como una realidad inevitable.

Para ello su participación bajo distintas formulaciones debe posibilitar nuevas formas de mirar, pero también nuevas formas de mostrar.

Advertimos que los yacimientos arqueológicos que aquí examinamos son aquellos que han tenido alguna intervención y que se han puesto en valor o sean visitables.

Entre los seleccionados evidentemente están también aquellos Conjuntos Arqueológicos y enclaves culturales que sean Zonas Arqueológicas.

Se han estudiado según el siguiente esquema:

- Estadísticas existentes (si las hubiera)
- Estructura de las visitas (frecuencia, horario, precio, guía, etc.).
- Si está dentro de una oferta turística más amplia.

- Si dispone de un plan de mejora y desarrollo y si está en presupuesto.
- Si cubre los aspectos diferenciados en el proyecto (seguridad, conservación, recuperación, información, interpretación, comercialización, gestión interna, impacto de las nuevas tecnologías)
- Evaluación del grado de interés y de su potencial turístico.

De entrada es suficientemente significativo que en Andalucía sólo el 27,5% estén abiertos al público, lo que supone una fuerte limitación para su actual uso turístico y sus posibilidades de creación de empleo (Tabla 1).

Tabla 1. Yacimientos y zonas arqueológicas abiertas al público en Andalucía.

	<i>Si</i>	<i>No</i>	<i>Total</i>	<i>% Total</i>
Al (57)	10	47	57	17,5
Ca (43)	12	31	43	27,9
Co (18)	11	7	18	61,1
Gr (39)	11	28	39	28,2
H (27)	7	20	27	25,9
J (18)	10	8	18	55,5
Ma (68)	13	55	68	19,1
Se (25)	7	18	25	28
Total (295)	81	214	295	27,5

De los 81 enclaves arqueológicos visitables, el 16,0% corresponden a Málaga, un 14,8% a Cádiz y el 13,6% a Córdoba y Granada. Es de interés anotar que la provincia de mayor número de yacimientos tiene abiertos, 13, es la de mayor turista recibe, cerca de los 10 millones, por lo que se podrían crear sinergias entre ambas circunstancias.

Si nos fijamos en los yacimientos abiertos sobre el total de los existentes en cada provincia, la que mayor aprovechamiento presenta es Córdoba, con un 61,1%, seguido de Jaén con un 55,5%, siendo los que menos Almería y Málaga, con un 17,5% y 19,1% respectivamente.

Una aproximación sobre la realidad de los conjuntos arqueológicos andaluces nos lo proporciona el análisis específico de las funciones que en los mismos se desempeñan y que nos pueden orientar a los perfiles profesionales que se demandan. Dentro de estas se han distinguido diez: seguridad, conservación, restauración, gestión interna, información, interpretación, comercialización, planificación, investigación y usos de nuevas tecnologías.

Una visión de conjunto a la comunidad autónoma nos muestra que en el 60,4% de los casos examinados se tiene la actividad de referencia, en el 12,0% no se tiene y en el 27,6% se desconoce. La diferencia entre provincias en el primero de los casos no es muy significativa, estando entre los 64,6% de Málaga y el 48,3% de Huelva.

Llama la atención, no obstante, que se desconozca la existencia de los servicios preguntados en el 27,6% de los casos.

Efectuadas las gestiones pertinentes hemos llegado a la conclusión de que muchos de estos casos en realidad es que no existen los servicios por los que se preguntan, pero que ante la menor duda los cuestionados responden que no sabe.

La primera, referida a la seguridad, en la que cerca del 90% afirma no saber si tienen, pero en realidad y muy probablemente es que carecen de la misma. Esta circunstancia en una actividad como la arqueológica es bastante seria, ya que puede dar lugar al expolio de los yacimientos.

Otra función bastante ignorada, el 74,4%, es la “planificación” hecho coherente si tenemos en cuenta las respuestas sobre la existencia o no de un Plan de Desarrollo y puesta en valor, con un 72%.

Respecto al análisis de las repuestas negativas, es decir los servicios que carecen los enclaves arqueológicos, llama la atención el elevado porcentaje de los que no tienen “Interpretación”, con un 49%, lo cual deriva directamente en detrimento de sus usos turísticos y los aleja del mundo de las nuevas tecnologías, con un 61% sin datos, al renunciar a temas como realidad virtual o aumentada de efectos emocionales sobre los posibilidades turísticas y, por tanto, creadores de vivencias tan solicitadas por el viajero actual.

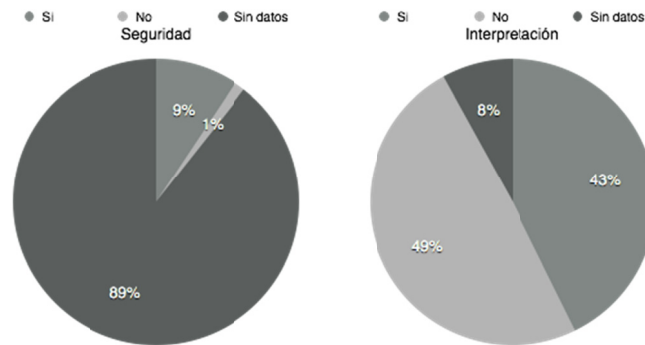


Figura 1. Existencia de funciones específicas en yacimientos y zonas arqueológicas de Andalucía. Izquierda, seguridad; derecha, interpretación.

A otros niveles, también se echa en falta la “comercialización”, aspecto éste considerado en los últimos años pero con el 17,3% de respuestas negativas y un 21,4% de desconocimiento en su aplicación. A destacar el uso y/o aplicación de “tecnologías” con el 12% sin ser utilizadas y 61,3% de desconocimiento.

Es de gran interés los porcentajes referidos a la existencia en estos yacimientos arqueológicos de un Plan de Desarrollo o puesta en valor (Tabla 2), que nos indicaría la posibilidad de demanda de nuevos empleos. En este sentido, hemos de significar que solamente el 13,3% de los enclaves tiene Plan. Por provincias esto supone un máximo del 64,7 % para Córdoba y el 55,5% para Jaén, y en el otro extremo un 5,6% para Granada y un 10% para Málaga.

Tabla 2. Existencia de un Plan de Desarrollo o Puesta en Valor en los yacimientos y zonas arqueológicas de Andalucía. Datos por provincia (%)

Al	Ca	Co	Gr	H	J	Ma	Se
17,5	14	64,7	5,6	29,6	55,5	10,5	28

En cambio no debe sorprendernos que la aplicación de medidas de restauración y conservación, en muchos de los casos en el marco preventivo, hayan sido ejecutadas en la última década y con porcentajes que alcanzan el 98% y 92% respectivamente. De la misma forma que los Proyectos de Investigación estén suscritos en marcos históricos ajenos, en un elevado porcentaje, a estrategias de desarrollo turístico.

Respecto al interés turístico-cultural y de potencialidad turística de los enclaves arqueológicos, las repuestas en la valoración en ambos casos de 1 a 5, de menor a mayor, proporciona una puntuación ponderada de todos ellos similar en ambos casos y que coincide con la propia media de la puntuación (2,5). Sin embargo, por provincias aparecen ciertas diferencias. Así, la que mayor puntuación presenta es Córdoba, con 3,4, seguida de Jaén con 3,2 Sevilla con 2,85.

En los porcentaje totales de los enclaves existentes, que no los abiertos, los datos proporcionan valores similares en una valoración de 2, mientras que la suma de la 4 y 5 significarían con un 24% el interés turístico y un 30% de potencialidad turística a los enclaves arqueológicos andaluces.

Un componente a destacar es el binomio Historia Tangible - Yacimiento Visible. La monumentalización como componente clave de los yacimientos arqueológicos tiene una marcada representatividad con elevados porcentajes, del 43% a la cultura romana en provincias como Córdoba y

Cádiz, a la de los conjuntos megalíticos-Edad de los Metales en provincias orientales andaluzas. Se destaca en este aspecto el 8% de la Prehistoria con la provincia de Málaga como casi único referente.



Figura 2. Teatro romano y Alcazaba de Málaga.

En resumen puede decirse que en este campo de la cultura de tanto interés para su aplicación turística, más aún en una zona como Andalucía con importantes vestigios de las diferentes civilizaciones y culturas presentes en su territorio, la capacidad de puesta en valor y de creación de empleo es muy elevada, ya que de los yacimientos existentes sólo el 27,5% son visibles y el 20,8 tiene un plan de desarrollo o puesta en valor.

Se nos muestra indispensable la interacción interdisciplinar al objeto de alcanzar nuevos escenarios de comunicación, investigación y desarrollo. Tal enfoque no excluye en absoluto la exigencia del referente del Conocimiento en el marco de la investigación turística. Y tampoco excluye en absoluto enfoques de refuerzo en la valoración y disfrute de un patrimonio desde lo social.

Esto ha de suponer en un futuro, cuando puedan signarse fondos, públicos o privados a proyectos (más otros posibles que puedan detectarse, hecho muy probable con el avance de las nuevas tecnologías) una fuerte demanda de los perfiles profesionales correspondientes.

Agradecimientos. Agradezco a Fernando Wulff Alonso (Departamento de Ciencias y Técnicas Historiográficas, Historia Antigua y Prehistoria), Enrique Torres Bernier (Economía Aplicada y Política Económica) y Víctor Hernández (Departamento de Química-Física) por su constante apoyo a mi investigación.

¹ M. Miró i Alaix, *Boletín informativo del I.A.P.H.*, **1997**, 18, 26-32; G. Ruiz Zapatero, *Treballs d'Arqueologia*, **1998**, II(5), 7-34.

² J. Ballart, *El patrimonio histórico y arqueológico: uso y valor*. Ariel, Barcelona, **1997**; D. Lowenthal, *El pasado es un país extraño*, Akal, Madrid, **1998**.

³ J.F. Castro León, *PASOS, Revista de Turismo y Patrimonio Cultural*, **2005**, 3(1), 155-160; B. Martín de la Rosa, *PASOS, Revista de Turismo y Patrimonio Cultural*, **2003**, 1(2), 155-160; J.C. Bermejo Barrera, *Ciencia, Ideología y Mercado*. Akal, Madrid, **2006**; J.C. Bermejo Barrera, *PH Boletín del I.A.P.H.*, **2006**, 58, 55-59.

⁴ L. Prats, *PH Boletín del I.A.P.H.*, **2006**, 58, 72-80.

⁵ F.J. Medianero Soto, *Turismo y Patrimonio Arqueológico: la comarca del Guadalteba*, **2009**, tesis doctoral inédita.

LA COMPLEJA ESTRUCTURA ESPACIO-TEMPORAL DEL HOGAR PREHISTÓRICO DE CUEVA DEL ÁNGEL (LUCENA, CÓRDOBA)

José García Solano, Antonio Monclova Bohórquez y Cecilio Barroso Ruiz

*Fundación Instituto de Investigación de Prehistoria y Evolución Humana, C/ Coso del Coso,
21. 14900 Lucena. Córdoba, fundacion.ipeh@gmail.com*

Introducción

La Cueva del Ángel forma parte del sistema cárstico de la Sierra de Ara, en el municipio andaluz de Lucena, en la provincia de Córdoba. Desde su constitución, la Fundación Instituto de Investigación de Prehistoria y Evolución Humana (FIPEH) patrocina el proyecto de investigación que se viene desarrollando en la mencionada cueva desde hace casi dos décadas. Estas actividades están autorizadas por la Junta de Andalucía y se desarrollan con la participación de un extenso y prestigioso equipo internacional especialistas en diferentes campos de la investigación. La Cueva del Ángel se sitúa en la ladera de un monte, y geológicamente es un depósito constituido por los materiales resultantes del derrumbe de una cavidad cárstica (cueva/abrigo rocoso) (Figura 1).

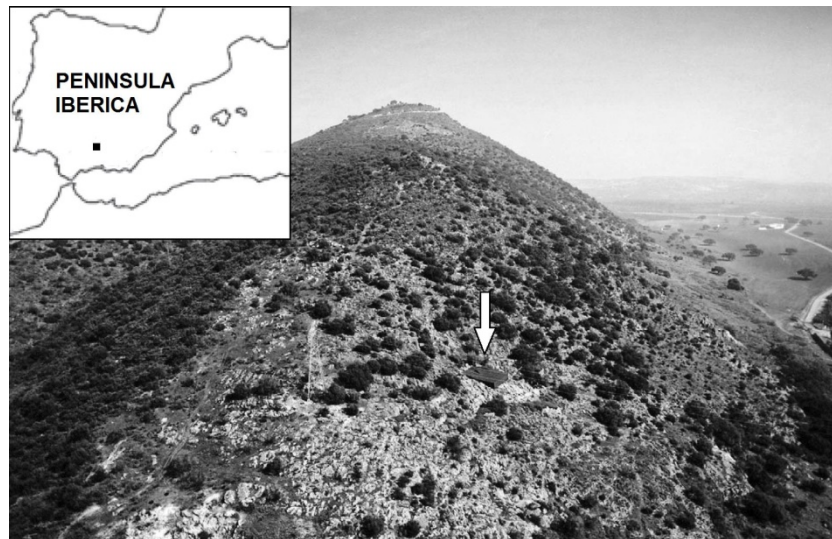


Figura 1. Situación geográfica de Cueva del Ángel.

El área objeto de excavación y estudio está formada por un relleno sedimentario que en gran parte es de origen antrópico, y que está afectado por la estructura de un antiguo pozo minero que deja al descubierto una significativa secuencia estratigráfica de más de dos metros de potencia y otros tantos de diámetro. Los niveles de esta secuencia están compuestos en gran proporción por la superposición de los materiales residuales de numerosos episodios de combustión (Unidades Estratigráficas IV a XII), aparentemente resultantes de los sucesivos hogares mantenidos por los homínidos que habitaron la cavidad cárstica antes de su colapso.

Por su amplia secuencia espacio-temporal de hogares localizada en la Cueva del Ángel destaca tanto por su antigüedad (algunos niveles han sido datados en fechas muy anteriores a los 100.000 años BP), como por contener decenas de miles de restos fósiles de huesos de mamíferos (la mayoría de ellos calcinados y con indicios de acción antrópica), y una industria lítica relativamente abundante, cuyas características atribuibles a la cultura Achelense, forman un conjunto que podría corresponder a homínidos anteriores a los Neandertales clásicos.

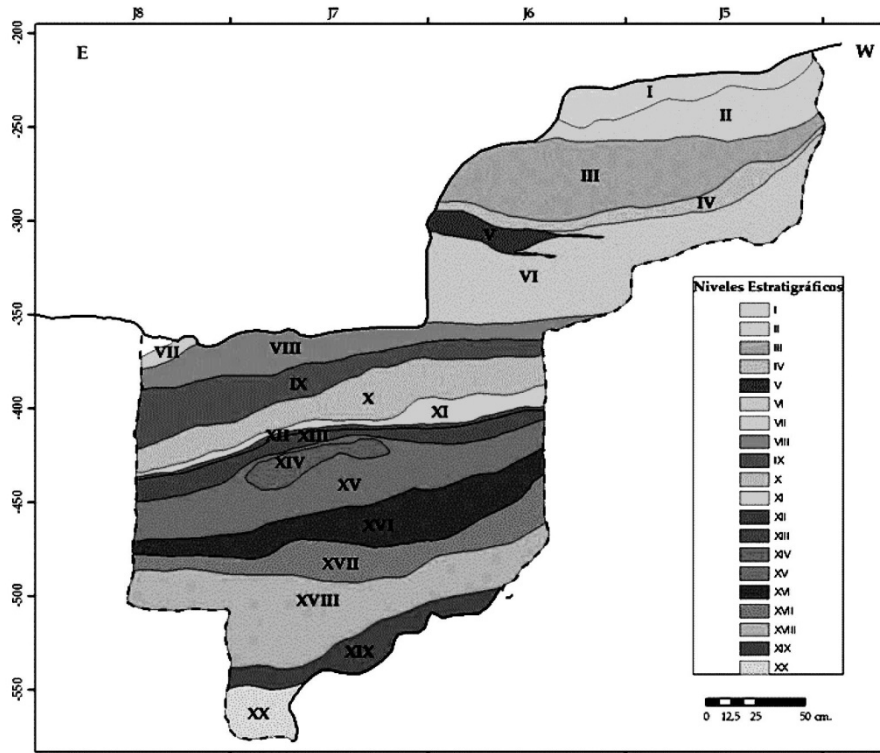


Figura 2. Estratigrafía del perfil J/K con todas las unidades estratigráficas excavadas.

La importancia de todos estos hallazgos se acrecienta notablemente con la existencia de otros importantes depósitos de origen también antrópico, localizados tanto en la superficie del terreno del entorno de la cueva, como en el interior de otras cavidades situadas a pocos metros del lugar, entre los cuales destaca la presencia de una Sima de considerables dimensiones, que contiene un depósito sedimentario de varias decenas de metros de potencia con muchos restos humanos entre los cuales se han identificado algunos cuyas características los incluyen entre los pre-Neandertales.

Objetivos

Se pretende establecer la forma en como los homínidos gestionaron la secuencia de hogares representada en el estratigrafía de Cueva del Ángel, contextualizándola espacio-temporalmente, y realizando los análisis físico-químico necesarios para determinar las características de los minerales, restos óseos e industrias líticas, que forman parte del depósito sedimentario. Comparando, además, sus características con las de otros hogares descritos en diferentes puntos de Europa y Oriente Medio.

Los objetivos establecidos en el presente proyecto son determinar: i) el tamaño del área de combustión y su ubicación con respecto a otras áreas de actividad; ii) la composición y variabilidad del sustrato de materiales antropogénicos alterados por el calor; iii) el perfil, distribución y naturaleza del contacto entre los subproductos de combustión y el sustrato rocoso; iv) las actividades de mantenimiento del tamaño y forma del hogar, así como la intensidad de la quema; v) la elección del combustible, así como la morfología y composición de tales materiales carbonizados y calcinados (plantas, huesos, carbón), la presencia/ausencia de fitolitos, la composición de inclusiones no combustibles y la producción de carbón vegetal frente a las cenizas; vi) el volumen y distribución del material combustible añadido y quemado, y la intensidad del proceso; vii) la presencia y distribución del material no combustible, materiales líticos y restos de alimentación en el área de combustión; viii) las áreas de luz y calor; ix) determinar la estructura derivada de la superposición de diferentes episodios de combustión (cronologías, disposición de los materiales depositados, limpieza, compactación, hiatos, rotura in situ de hueso y carbón vegetal); x) la proporción de carbón vegetal en las cenizas; xi) el efecto derivado de las actividades humanas y la bioturbación en la morfología del fuego y en la reelaboración de los materiales derivados de la combustión; xii) estructuras derivadas del crecimiento de plantas; xiii) el posible efecto del agua y el viento sobre la combustión y sobre los materiales derivados de la combustión; xiv) los procesos sedimentarios desarrollados sobre los materiales derivados de la combustión.

Características del depósito

En los depósitos sedimentarios de la Cueva del Ángel, el 88% de los restos fósiles de macrofauna y un tercio de los artefactos líticos presentan coloraciones indicativas del efecto del fuego a diferentes temperaturas. La distribución y características de estos elementos indica que en la cueva se produjo una intensa actividad de procesado y cocinado de recursos cárnicos, lo cual indica que lo más probable es que el lugar albergase un asentamiento humano duradero, no estacional (Figura 2).

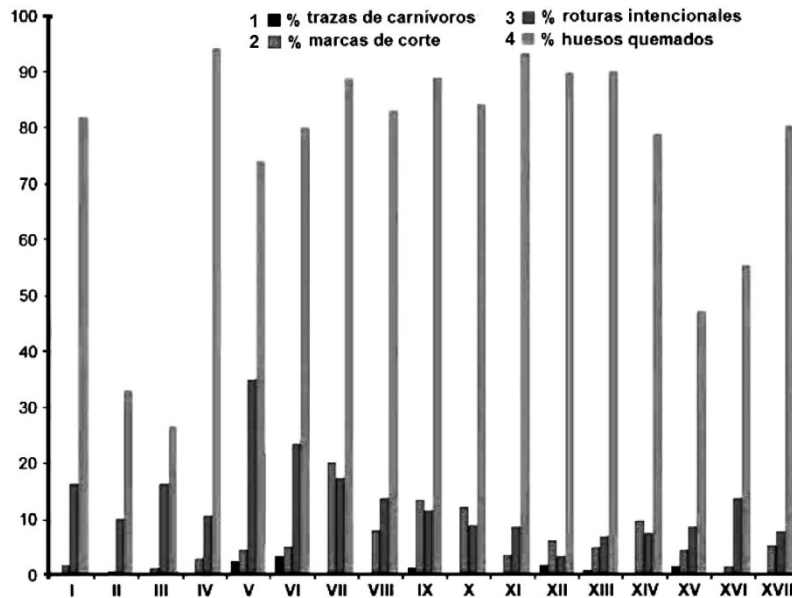


Figura 3. Proporción indicios de los diferentes acción sobre los restos óseos de Cueva del Ángel.

La secuencia del depósito se dividió de techo a muro en tres grandes macrounidades sedimentarias: MU I (con material arqueológico escaso); MU II (con material arqueológico abundante); y MU III (con material arqueológico limitado), y más de cincuenta muestras de las secciones estratigráficas fueron analizadas mediante tamizado en seco y foto-sedimentación (distribución del tamaño de grano), difracción de rayos X y microscopio óptico (contenido mineralógico), analizador elemental (abundancia de carbono orgánico total), y microscopio petrográfico (alojamiento de espeleotemas, rocas y cantos en secciones finas de los sedimentos). Estos análisis indican que en todas las macro unidades predominan limos y arenas, con intrusión esporádica de grava (especialmente en las MU I y II), y bajo contenido de arcilla (más alto en la MU III). Esta discontinuidad sedimentológica en la distribución vertical del tamaño del grano (especialmente en las MU I y II) sugiere la modificación de los materiales, apreciándose en la muestra total una mezcla de minerales de tipo detrítico (silicatos, carbonatos, restos óseos e hidroxiapatito) y de precipitación (calcita y fosfatos autigénicos como withlockita). La variación de los conjuntos mineralógicos de arcilla entre la MU III y II (degradación de illita y esmectica, y pérdida de caolinita) podría relacionarse con eventos térmicos a temperaturas superiores a 500° C. Por otro lado, la materia orgánica no está distribuida uniformemente en el depósito, siendo más bajos los porcentajes en la MU III y más altos en las MU I y II, implicando una mayor disponibilidad de materia orgánica en las capas superiores. Los estudios que se están realizando apuntan hacia que presencia de withlockita (especialmente en la MU II) se debería a la alteración química y/o térmica del hidroxiapatito procedente del hueso, junto a su reacción con el Mg²⁺ (la serie es rica en dolomita). La ausencia de poros y bioturbación indicaría que la acumulación sedimentaria no ha sido sometida a muchas alteraciones químicas o biológicas post-deposicionales, solo carbonatación¹. En varias unidades estratigráficas la disolución de calizas de la cueva ocasiona incrustación difusa o generalizada de carbonatos, precipitados probablemente por el calentamiento climático. Las arcillas originadas en los alrededores de la cueva se infiltraron al gotear el agua por fisuras del karst, aunque la morfología de algunos granos indica que parte del sedimento podría ser de origen alóctono, por transporte eólico.

Discusión metodológica

Dada la complejidad del depósito objeto de estudio, para alcanzar los objetivos establecidos se están aplicando numerosos métodos y técnicas: i) identificación de los constituyentes minerales y

biogénicos, mediante análisis micromorfológico de secciones delgadas de los sedimentos, microscopía de luz polarizada y microscopía electrónica de barrido (PPL, XPL y OIL); ii) medida de la abundancia relativa de isótopos de oxígeno y carbono en los sedimentos, tanto sueltos como impregnados de resina, mediante espectrómetro de masas; iii) medida del grado relativo de diferentes tipos de magnetización del sedimento en combinación con el análisis mineralógico para identificar las fases magnéticas; iv) medida de la composición lipídica de las muestras de sedimentos mediante cromatografía de gases por espectrómetro de masas; v) detección e identificación de los pólenes y restos vegetales, mediante análisis macrobotánico, microbotánico y antracológico de los sedimentos; vi) detección de los materiales vegetales quemados por los cambios en los índices de refracción de fitolitos silíceos, mediante microscopía infrarroja; v) establecimiento de la cronología de huesos calcinados y los sedimentos mediante diferentes técnicas de radio-isotópicas; vi) descripción de las características químicas, estructura y color de los huesos, mediante e, análisis químicos y técnicas petrográficas histomorfométricas a cortes de sección latitudinal de los mismos; vii) análisis de la modificación superficial de los huesos para evaluar los cambios esqueléticos por exposición al fuego post-mortem, aplicando RTI (*Reflectance Transformation Imaging*); viii) establecimiento de la temperatura de combustión de huesos quemados y de carbones (determinando el posible uso de huesos como combustible), estableciéndose los contextos y secuencias de acumulación, contenidos orgánico y mineral, alteraciones tafonómicas, estados de conservación y procesos diagenéticos, analizando la fracciones minerales mediante microscopía de escaneado electrónico de transmisión (SEM/TEM), espectroscopias de difracción de rayos X (XRD), de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS), infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), y Raman.

La magnitud del sistema de hogares hallado en Cueva del Ángel no tiene parangón con los descritos hasta ahora en Europa y Oriente Medio, tanto por la extensión vertical de su secuencia, como por sus demás características. Los recientes estudios publicados sobre los hogares prehistóricos antiguos de la región levantina Ibérica y de Israel, nos permiten aventurar que el detallado estudio de la compleja estructura espacio-temporal existente en Cueva del Ángel, permitirá mejorar el conocimiento de la forma en cómo los antiguos homínidos gestionaron la utilización del fuego en los hogares del Paleolítico.

Aun no podemos establecer una hipótesis definitiva sobre la estructura del conjunto de hogares de Cueva del Ángel, ni sobre cómo gestionaron el fuego los homínidos que la ocuparon, aunque los datos disponibles parecen apuntar hacia el hecho de que a lo largo de la secuencia estratigráfica aparecen superpuestas de forma continuada una serie de grandes estructuras de combustión, que en cada momento habrían posicionado un hogar de gran diámetro, y no varios pequeños hogares delimitados. Los estudios tafonómicos y las analíticas de laboratorio que se están realizando en los huesos, la lítica y los sedimentos², permitirán que pronto podamos proponer una hipótesis confiable.

Agradecimientos. Agradecemos el apoyo al Ayuntamiento de Lucena y a la Fundación Instituto de Investigación de Prehistoria y Evolución Humana. Igualmente agradecemos el valioso trabajo técnico y científico que están realizando varios investigadores SCAI de la Universidad de Málaga, y especialmente a Víctor Hernández Jolín por su implicación personal en el proyecto, más allá de los aspectos científicos.

¹ A.M. Huet, *Étude stratigraphique et sédimentologique de la Cueva del Angel, province de Cordoue, Espagne*. Memoria para la obtención del D.E.A., Muséum National d'Histoire Naturelle, París, **2003**.

² C. Barroso Ruiz, D. Botella Ortega, M. Caparrós, A. M. Moigne, V. Celiberti, et. al., *Quat. Int.* **2011**, *243*, 105-126; M.G. Monge Gómez, *Caracterización geológica, geoquímica y textural del relleno Pleistoceno de la Cueva del Ángel en Lucena (Córdoba): Evidencias del uso del fuego y cambios postdeposicionales*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, **2012**; M.G. Monge Gómez, M. Pozo Rodríguez, M.I. Carretero León, C. Barroso Ruiz, D. Botella Ortega, *Macla*, **2013**, *17*, 77-78; M.G. Monge Gómez, M.A. Carretero León, M. Pozo Rodríguez, C. Barroso Ruiz, *J. Archaeological Sci.*, **2014**, *46*, 6-15; C. Barroso Ruiz, D. Botella Ortega, M. Caparrós, A.M. Moigne, V. Celiberti, et. al., *Menga. Rev. Prehist. Andalucía. Serie Monográfica*, **2012**, *3*, 27-58; J.A. García Solano, *La persistencia de las estrategias de subsistencia de los grupos humanos del Pleistoceno medio, a partir del registro fósil de la Cueva del Angel (Lucena, Córdoba)*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, **2014**.

APROXIMACIÓN A LOS FONDEADEROS FENICIOS DE LA BAHÍA DE MÁLAGA. LA CONTRIBUCIÓN DE LA PALEOGEOGRAFÍA

Eduardo García Alfonso

*Junta de Andalucía. Delegación Territorial de Educación, Cultura y Deporte. C/. Mauricio
Moro, 4, 5ª planta, 29006 Málaga; eduardom.garcia@juntadeandalucia.es*

Los cambios en la antigua línea de costa ha sido siempre un tema esencial en los estudios sobre el mundo fenicio. El entorno actual de la mayoría de los enclaves fenicios hace prácticamente imposible su antigua su función portuaria, debido a que el mar se encuentra ahora alejado de los mismos o bien los cauces de los ríos que los conectaban con las aguas libres se han hecho tan exigüos, que resulta impracticables para la navegación. Es un error pensar que la capacidad humana de alterar el medio natural es un rasgo característico sólo de la era industrial, pues en la Antigüedad se disponía de mecanismos capaces para producir grandes cambios en dinámicas naturales, que acaban produciendo efectos en un cierto plazo de tiempo. El más poderoso era, evidentemente, la deforestación, ya fuera para roturar o para emplear la madera en múltiples usos. A ello hay que añadir los cambios naturales, que estamos empezando a conocer con cierto detalle en los últimos 20 años en lo referido al periodo holocénico, que se nos muestra con un enorme dinamismo y no como una fase de estabilidad. Estas informaciones, fundamentales para entender la historia marítima de la ciudad y su evolución, constituyen un patrimonio muy difícil de conservar. Solo aquellos testigos relictos de la existencia de formaciones geológicas hoy fosilizadas son susceptibles de preservación, tales como ocurre en el Paraje Natural de la Desembocadura del Guadalhorce, que goza de protección legal, o el cercano espacio dunar de Arraijnal, este último degradado por constantes agresiones y pendiente de operaciones de desarrollo urbanístico que lo harían desaparecer definitivamente.

Consideraciones generales: estuarios del Guadalhorce y Guadalmedina

El estudio de la paleogeografía de las antiguas desembocaduras de los ríos mediterráneos andaluces fue iniciado por el Instituto Arqueológico Alemán, cuyos resultados revelaron para el Guadalhorce la existencia de un amplio estuario, abierto a la bahía de Málaga¹. Posteriormente, se comprobó que la formación de un cordón de dunas entre Málaga y Torremolinos fue determinante para la evolución del referido estuario, al separar las aguas interiores del mar libre. En el interior de este espacio se generaron diferentes barras fluviales formadas por arenas y limos².

El Guadalmedina ha sido objeto de menor atención por la investigación investigadores, debido a que el crecimiento de la ciudad de Málaga enmascara completamente la geomorfología natural. Igualmente, el gran impacto que ha tenido la acción antrópica sobre el último tramo del río desde el siglo XVII ha hecho desaparecer progresivamente el cauce natural, formando actualmente un canal artificial rectilíneo.

Una de las consecuencias del “boom” inmobiliario de los pasados años ha sido el aumento exponencial de las actividades arqueológicas en el casco urbano y área metropolitana de Málaga. Las actividades arqueológicas en las que se ha llegado al nivel geológico tienen un extraordinario valor para reconstruir tanto la progradación de la costa como el uso de las nuevas zonas que se van ocupando. La construcción de grandes infraestructuras ha sido ocasión también de importantes intervenciones que han modificado sustancialmente la visión que teníamos en los inicios de la década de 1990, que han aportado una serie de geotecnias de gran interés, que hemos estudiado en este trabajo, concretamente las derivadas de la construcción de la segunda pista del Aeropuerto y de la línea 2 del Metro. Estos trabajos sobre el subsuelo presentan algunos problemas de cara a su interpretación desde el punto de vista de la paleogeografía, pero han facilitado la comprensión de algunos problemas e, igualmente, han confirmado algunos aspectos ya intuidos por la cartografía histórica de la bahía de Málaga. La cuestión más importante en este sentido es el establecimiento de la cronología absoluta de los estratos que se muestran en los sondeos, especialmente a partir del Plioceno, cuando todo es relleno, ya sea natural o antrópico.

Resulta bastante difícil determinar el perfil exacto de la bahía de Málaga hacia 7000-6500 BP. En el bajo Guadalhorce el nivel del suelo pleistocénico resulta una importante ayuda a la hora de determinar cuál sería la línea de costa del antiguo estuario en el máximo flandriense, dado que el momento eustático más alto del Holoceno el nivel del agua no pudo superar la altura de estos terrenos, que varía entre 8 y 4 m sobre el mar actual. Este manto pleistocénico, caracterizado por su composición a base de arcillas rojas, nódulos de carbonato, cantos de grava y arena, ha sido bien identificado en la margen derecha del río, en los terrenos que hoy ocupan el aeropuerto de Málaga, la carretera N-340 y la población de San Julián. Hacia el interior del estuario es mucho más difícil establecer la línea de costa flandriense. Entra dentro de lo posible, aunque, por el momento, no tenemos datos para comprobarlo de manera fehaciente, que durante el máximo el Guadalhorce desembocase en un punto próximo a la actual confluencia con el río Campanillas.

Respecto a la línea de costa en el antiguo estuario del Guadalmedina estamos mucho peor informados. El cauce del río era originalmente meandriforme y su estuario flandriense dibujaría un perfil más o menos triangular, con una costa occidental baja y rectilínea y un litoral oriental más recortado. En este flanco oriental aparecería destacado el *promontorio de la Catedral*, a la sombra de la colina de la Alcazaba y la montaña de Gibralfaro, donde a partir de la segunda mitad del siglo VII a.C. se implantó la *Málaka* fenicia. Por su parte norte, esta “península” quedaba delimitada por la desembocadura del arroyo del Calvario, que discurre actualmente embovedado por calle Victoria, cuyo valle inferior fue inundado por la subida del nivel del mar holocénico. La desembocadura del arroyo del Calvario suponemos que debió configurarse como una escotadura litoral, que, pegada a la ciudad fenicia, pudo actuar como puerto natural de la misma, aunque no tenemos ninguna prueba material de esta afirmación, sino solamente una serie de inferencias indirectas.

Los fenicios y el paleoestuario del Guadalhorce

Cuando se produce la llegada de los fenicios a la bahía de Málaga en la segunda mitad del siglo IX cal. a.C., el estuario del Guadalhorce ya estaba sometido a un intenso proceso de colmatación, que lo había convertido en una albufera litoral o *lagoon*, debido al efecto combinado de vientos, corrientes marinas y aportes sedimentarios de los cursos fluviales (Figura 1). Para estos momentos es muy posible que el ápice del antiguo estuario se encontrara aguas abajo de la actual barriada de Zapata, tanto por el proceso de sedimentación como por la bajada del nivel eustático entre 7000 y el 2700 BP. Sin disponer de valores exactos, un descenso de solo 1 m pudo desplazar considerablemente la línea de costa. Inicialmente los fenicios van a desarrollar sus actividades en la zona interna de la albufera, en el paraje de La Rebanadilla, que se ubicó también en una barra fluvial, cuya altura sobre el nivel del mar actual se encontraría entre 4 y 4,5 m., trasladándose posteriormente la población al Cerro del Villar, más cercano a la gola que conectaba con el mar libre.

A lo largo del siglo VII y inicios del VI a.C., la colmatación progresiva de la albufera provocó la pérdida de navegabilidad de las aguas que rodeaban el Cerro del Villar, especialmente para las embarcaciones de mayor calado, que quizás tuvieron que fondear fuera del estuario, con lo que quedaban expuestas a cualquier eventualidad meteorológica. En este sentido nos parece significativo el poco tiempo que permaneció activo el Cerro del Villar en exclusiva como centro alfarero. Esta función duró más o menos un tercio de siglo, quedando el lugar abandonado entre 580 y 560 a.C., con una infraestructura en pleno funcionamiento y disponiendo de excelente materia prima en el entorno. A nivel de hipótesis queremos plantear que este abandono pudo estar relacionado con el proceso de colmatación de la antigua desembocadura. Dada la gran capacidad de los alfares aquí instalados, si la producción no podía salir del lugar en embarcaciones de cierto porte para su distribución, es lógico que el centro productor se trasladara a otro lugar con mejor acceso a aguas navegables conforme las condiciones de accesibilidad fueron mermando. Dado el carácter pantanoso que seguía teniendo la zona en estos momentos, y que conservó hasta mucho después, no parece plausible que se plantease un transporte alternativo por tierra.

antiguos, dada la potencia de los sedimentos acumulados en la zona. Esta circunstancia y la falta de intervenciones en el entorno de la plaza de la Constitución que hayan llegado a niveles profundos impiden, por el momento, comprobar la hipótesis relativa a la presencia del puerto en este entorno desde época fenicia arcaica hasta momentos altoimperiales. No obstante, existen algunos datos de momentos tardopúnicos y romano-republicanos que confirman la existencia aquí de estructuras que pudieran estar relacionadas con edificios de almacenaje, como vemos en el solar del palacio del Marqués de la Sonora, vinculados al menos en su nivel superior a una factoría de salazones, ya del siglo I a.C., que sería la más antigua instalación de este tipo documentada en Málaga por el momento.

La arqueología confirma que esta prosperidad en torno al salazón no dejó de aumentar en el Alto Imperio y, especialmente, en época tardorromana, cuando prácticamente toda la ciudad es una sucesión de factorías. La potencia de esta industria y su larga perduración en el tiempo tuvo que generar necesariamente una importante demanda de combustible para alimentar los hornos, que solo pudo ser satisfecha a bajo precio mediante la explotación de la masa forestal que pudiera existir en el entorno de la ciudad, especialmente en los Montes de Málaga. Aunque por el momento no conocemos de la existencia de datos antracológicos y polínicos que nos confirmen el probable retroceso del bosque durante la época romana, el sostenimiento esta industria durante al menos siete siglos sólo puede explicarse por tener asegurado el combustible. La tala del bosque tuvo efectos en la circulación hídrica del Guadalmedina, que se hacen visibles en el registro arqueológico desde el siglo III d.C., iniciándose la colmatación del antiguo estuario, que proseguirá en época medieval y moderna (Figura 2).

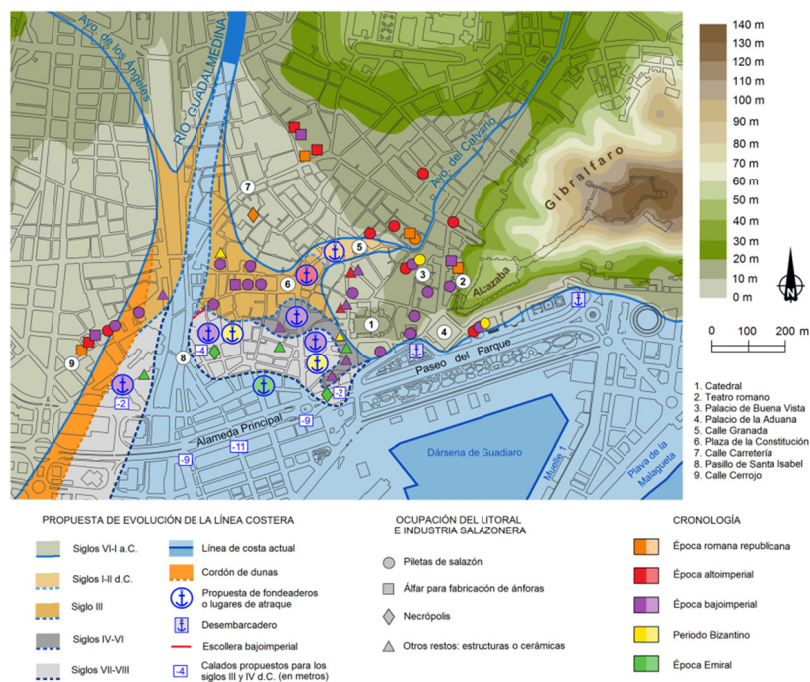


Figura 2. Evolución del estuario del Guadalmedina.

Agradecimientos. AENA (Dirección del Aeropuerto de Malaga) y MetroMálaga (Gerencia de Obra Pública de la Junta de Andalucía).

¹ G. Hoffmann, *Holozänstratigraphie und Küstenlinienverlagerung an der andalusischen Mittelmeerküste*, Universidad de Bremen, Bremen, 1988, pp. 81-90.

² P. Carmona, in M.E. Aubet, P. Carmona, E. Curià, A. Delgado, A. Fernández Cantos, M. Párraga (Eds.), *Cerro del Villar-I. El asentamiento fenicio en la desembocadura del río Guadalhorce y su interacción con el hinterland*, Junta de Andalucía - Consejería de Cultura, Sevilla, 1999, pp. 33-41.

ESTUDIO DEL MATERIAL ARQUEOLÓGICO RECUPERADO TRAS EL PROCESO DE EXCAVACIÓN EN EL *OPPIDUM* DE GIRIBAILE

J.A. Alejo Sáez, M. Alejo Armijo, L.M. Gutiérrez Soler y A.J. Ortiz Villarejo

*Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica. Universidad de Jaén. Paraje
Las Lagunillas s/n, 23071 – Jaén, España, lmsoler@ujaen.es*

Cuando nos referimos a conservación y restauración del patrimonio intentamos aportar a este un carácter de durabilidad y transmisión en el tiempo, para que generaciones futuras e incluso nuestra sociedad actual puedan nutrirse de ese patrimonio. Es por ello que las labores de conservación preventiva y restauración garantizan una óptima preservación y difusión del bien cultural, no solo en los museos si no en “monumentos, sitios históricos, yacimientos arqueológicos y parajes naturales manteniendo los mismos principios, aunque variando los procedimientos o medidas de control”¹.

Giribaile es una zona arqueológica perteneciente al término municipal de Vilches (Comarca de El Condado, Jaén)², se sitúa en un cerro amesetado en la confluencia de dos ríos: Guadalimar y Guadalén. La meseta de Giribaile ha sido ocupada a lo largo de la historia en periodos de poblamiento intensos pero de duración limitada, alternando momentos de abandono casi absolutos. La población encontraba en este lugar unas condiciones de vida favorable (dominio absoluto del territorio, agua abundante, la fertilidad del terreno, la seguridad que proporciona el farallón sobre el que se sitúa...). A la continuidad de asentamientos humanos en la zona debemos la gran dispersión de material arqueológico en el entorno, que se ha recogido en diversas campañas de prospección y extraído durante la campaña de excavación en Giribaile en el año 2014.

La ocupación más antigua documentada en la meseta de Giribaile se concentra en lo que denominamos plataforma norte, con una ocupación que se adscribe a la Edad del Bronce. Sin embargo, el poblado íbero se localiza, en su mayor parte, en la plataforma principal, a partir del siglo IV a.C., configurándose como un *oppidum* de 14,56 ha, siendo destruido de forma violenta en un episodio que se relaciona con la Segunda Guerra Púnica. Será en el I a.C. cuando se advierta la presencia de La Monaría, un nuevo núcleo habitado en el que aparecen los primeros signos de romanización.

El Medioevo también es un período que acoge la meseta de Giribaile a través de las Cuevas de Espeluca, que acogieron a una comunidad troglodítica entre la tardo-antigüedad y alta Edad Media, y el castillo almohade, localizado en la plataforma norte, situado en una posición estratégica que controla visualmente ambos valles.

Sin embargo, hoy, una vez abandonados los valores estratégicos que definían la ocupación de la meseta, uno de los criterios que determinan la localización de los cortijos instalados en la base de las cuevas es la protección contra los agentes meteorológicos adversos, que proporcionan el farallón de roca, la proximidad a los nacimientos de agua que se concentran en la base de la meseta o la presencia de los olivares cercanos. Estos cortijos, la mayor parte de ellos hoy en ruinas y abandonados, constituyen la versión más actual de la ocupación de las cuevas, relegando a un segundo plano la meseta de Giribaile.

Actualmente, la zona arqueológica de Giribaile está inmersa en un proyecto de excelencia, denominado “Innovaciones técnicas aplicadas al conocimiento y puesta en valor de Giribaile” (P11-HUM-8113), que presenta una programación de actuaciones con un horizonte temporal de seis años, comprendido en el periodo que va desde el 12 de agosto de 2013 hasta el 12 de agosto de 2019, en el que se alternarán periodos de prospección y excavación con otros dedicados al estudio y procesamiento de los materiales documentados en los trabajos de campo.

Con respecto al material recuperado en la campaña de excavación realizada en Giribaile durante el año 2014, podemos decir que existe gran variedad, atendiendo a su naturaleza. No obstante, como ocurre en casi todas las intervenciones en arqueología, el predominante es el material cerámico³; así por ejemplo en uno de los cortes –en concreto la área 11, identificado como una zona de almacenaje– salieron a la luz más de 30 ánforas y otros tantos objetos cerámicos, algunos fragmentados. Además, hemos recuperado material de distinta naturaleza como metal, material óseo, carbones y madera o malacofauna.



Figura 1. Detalle de los muros de la área 3.



Figura 2. Detalle de la plataforma de adobe de la área 6.



Figura 3. Detalle de tres ánforas del conjunto, en proceso de consolidación.

Dicho material fue extraído usando una metodología arqueológica y un protocolo en conservación y restauración confeccionado especialmente para el proyecto, adaptado a unas condiciones y situaciones específicas del sitio. Este protocolo recoge una serie de medidas para una correcta conservación del material, entre las que destacamos la extracción, la manipulación, el embalaje y transporte, la recepción en el laboratorio o el almacenamiento hasta su intervención o estabilización⁴.

En cuanto a las intervenciones en campo, se han realizado consolidaciones de algunas estructuras, como por ejemplo la realizada en una plataforma de adobe, ya que “su conservación al aire libre resulta problemática, al carecer de aglomerante están expuestos a todo tipo de alteración”⁵. Localizada en la área 6, que se relaciona con una zona de cueva santuario, o el reforzamiento de algunos muros de la área 3, relacionada con una zona de producción. Asimismo se ha realizado una labor de limpieza y control de la cobertura vegetal y una cubrición de los cortes tras su excavación para así garantizar su óptima conservación⁶.

Dentro de estas intervenciones en campo, ya centradas en materiales muebles, se realizó una intervención en materia de consolidación en el ya mencionado conjunto anfórico y demás materiales, los cuales pese a estar fragmentados presentaban su forma estructural. Esta intervención se realizó a base de engasados y *paraloid B-72*. También se realizaron algunas extracciones en bloque, como la del ánfora etiquetada R-03, que trasladamos en bloque hasta el laboratorio de restauración del Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica de la Universidad de Jaén.

Con la intención de obtener toda la información posible para la investigación arqueológica se llevó a cabo un proceso más cuidado y minucioso de micro-excavación que aportó datos importantes para la investigación.

Al margen de estas intervenciones en materia de conservación o restauración, el material llegado al Instituto ha sido preparado para realizar diversos análisis: por un lado, la cerámica fue bien documentada y se procedió a recoger muestras para análisis de contenidos, mientras que, las muestras de sedimento recogidas fueron flotadas para realizar los estudios antracológicos correspondientes. Y por último, el material óseo fue procesado para su posterior estudio. Todas estas acciones se han realizado tras la campaña de excavación con la colaboración de los participantes en las diferentes actividades realizadas a lo largo del proyecto, campos de trabajo, voluntariados y prácticas universitarias. Además, se han compaginado tareas de laboratorio tratando el material arqueológico recuperado durante la intervención.

El material cerámico después de un exhaustivo examen organoléptico fue diagnosticado por afección de sales tanto solubles como insolubles. Dichas afecciones hemos podido constatar, en gran medida, que dependen del sustrato de procedencia, así, el material procedente de la área 3 presenta gran cantidad de concreciones calcáreas (sales insolubles), que se corresponden con un sustrato pobre y en contacto con un nivel geológico de origen arenisco. Por el contrario, el material cerámico de la área 6, localizado en una de las laderas del *oppidum*, se corresponde con un sustrato arcilloso y presenta menos concreciones calcáreas.

Una vez identificados los tipos de sales a través de los diferentes ensayos se procede a su desalación. Las sales solubles serán extraídas mediante continuos baños de agua destilada y con mediciones diarias siguiendo un protocolo. O bien, con papetas de agua destilada si el material presenta un mal estado de conservación.

Para la desalación de sales insolubles hemos alternado entre dos procesos valorando efectividad y agresividad hacia el material:

1. Desconcreción con medios ácidos, utilizando ácido nítrico al 3 % en agua destilada, por inmersión o papetas dependiendo del estado de conservación del material. Siempre con tiempos de exposición muy controlados y el material cerámico saturado en agua para evitar la penetración de dicho ácido al núcleo cerámico. Y una posterior neutralización en agua destilada con mediciones de PH. Este método es bastante agresivo para el material puesto que los ácidos pueden atacar tanto desgrasantes como otros componentes cerámicos. Uno de los puntos a favor que presenta este proceso es su rápida actuación.
2. Desconcreción a partir de sal tetrasódica de E.D.T.A, constituyendo parte fundamental de la papeta AB-57, una vez preparada dicha papeta es aplicada sobre la cerámica concrecionada saturada en H₂O para evitar la penetración al núcleo cerámico. Cuando retiramos la papeta procedemos a remover las concreciones con un cepillo observando el grado de dureza y volveremos a aplicar el mismo proceso hasta que desaparezca la concreción. Este método es menos nocivo y más controlado. Se hace necesaria su neutralización con repetidos baños en H₂O destilada y mediciones de PH.

Tras la completa neutralización se procederá al secado del material, secado que hemos realizado mediante la técnica de oreo y mediante estufa, manteniendo una temperatura y tiempos controlados. Una vez comprobado que el material está seco valoraremos el estado de conservación y su consolidación más tarde procederemos a su reconstrucción formal.

En el proceso de la reconstrucción formal intentaremos rehacer su forma original a partir de los diversos fragmentos que tenemos de la pieza. Utilizando un adhesivo nitrocelulósico, antes de la adhesión aplicaremos una capa de protección en las juntas a base de *paraloid B-72* que es de fácil reversibilidad y evitaremos el contacto del adhesivo con las juntas cerámicas.

La reintegración volumétrica y reintegración cromática consiste en materializar las lagunas o faltas que presenta el objeto cerámico, para ello utilizaremos una masilla de reintegración que no aporte sales a las cerámicas, estas masillas que podemos encontrar comercializadas las podemos manipular y agregar una carga cromática a base de pigmentos y acercarlas cromáticamente al original, siempre

diferenciando el original del añadido, utilizando tintas planas un tono por debajo del original u otras técnicas como el puntillismo o rigatino.

Con respecto a otros materiales, como el material metálico recuperado de Giribaile, cabe mencionar que hasta ahora tan solo encontramos material de naturaleza cúprica, férrea y plúmbea, que han sido almacenados controlando la estabilidad de temperatura y la humedad relativa, bajo un sistema de climatización del almacén y la utilización de gel de sílice en las cajas de almacenamiento.



Figura 4. Material óseo procesado en el Instituto Universitario de Arqueología Ibérica en la Universidad de Jaén.

Tan solo se han intervenido un conjunto de tres monedas de bronce, relevantes para la investigación arqueológica, que se encuentran en proceso de restauración, se ha realizado una limpieza mecánica bajo binocular con bisturí y cepillado con fibra de vidrio, tras este proceso se realizará una descloruración y estabilización en sesquicarbonato y una vez terminado el proceso se procederá a aplicar la fase de protección con cera microcristalina. El almacenaje de dicho material está bastante controlado con mediciones de temperatura y humedad, manteniéndolo en un rango de seguridad y evitando cambios bruscos.

El material pétreo recuperado se corresponde con útiles percutores, fragmentos de molino etc. Que se procede a su limpieza química con H₂O destilada, un secado por oreo y si es necesario una consolidación con silicato de etilo.

Por otra parte el material óseo fue procesado y enviado a la Universidad de Granada para su estudio, tras su cuidadosa limpieza.

Agradecimientos. “Proyecto General de Investigación Arqueológica en Giribaile”. Dirección General de Bienes Culturales e Instituciones Museísticas de la Consejería de Cultura y Deporte de la Junta de Andalucía; “Intervención Giribaile 2014. Su proyección turística a través de la restauración y la conservación” Subvenciones a proyectos de investigación del instituto de Estudios Giennenses año 2014; “Innovaciones técnicas aplicadas al conocimiento y puesta en valor de Giribaile” (P11-HUM-8113). Incentivos a proyectos de investigación de excelencia en equipos de investigación. Modalidad Proyectos Motrices y de Innovación. Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo de la Junta de Andalucía.

¹ I. García Fernández, *La conservación preventiva de bienes culturales*, Alianza Editorial, Madrid, **2013**, p.27.

² L.M. Gutiérrez Soler, *El oppidum de Giribaile*. Universidad de Jaén, Jaén, **2002**; L.M. Gutiérrez Soler, *Guía arqueológica de Giribaile*. Asociación para el Desarrollo Rural de la Comarca de El Condado-Jaén. Torredonjimeno (Jaén), **2011**.

³ J. Ramón Torres, *Cuadernos de prehistoria y arqueología castellanenses*, **1987-1988**, *13*, 181-204; A. Martínez Valle, L. Hortelano Piqueras, Laura, *Oleana: Cuadernos de Cultura Comarcal*, **2011**, *26*, 71-88.

⁴ R. Seguel, D. Quiroz, *Estándares para la recepción del material arqueológico en los museos de la DIBAM*, Dirección de Bibliotecas, archivos y museos, Santiago de Chile, **2006**.

⁵ Y. Porto Tenreiro, *Medidas Urgentes de Conservación en Intervenciones Arqueológicas*, Universidade de Santiago de Compostela, **2000**, p. 30.

⁶ R.L. Lobón y Martín, *Cilniana*, **2007-2008**, *20-21*, 175-182; R. Pérez Jiménez, *Restauración arquitectónica y conservación en yacimientos arqueológicos*, Fundación Marq, Alicante, **2008**.

ESTUDIOS ARQUEOMÉTRICOS EN LOS SERVICIOS CENTRALES DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN DE LA UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

**Cristina Capel Ferrón¹, Laura León Reina², José Manuel Compañía Prieto³,
J. Teodomiro López Navarrete⁴ y Víctor Hernández Jolín⁴**

¹ *Unidad de Espectroscopía Vibracional del SCAI, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, capel@uma.es*

² *Unidad de Difracción de Rayos-X del SCAI, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, lauralr@uma.es*

³ *Servicio de Difracción de Rayos-X, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, jmcompana@usal.es*

⁴ *Departamento de Química Física, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, teodomiro@uma.es; hernandez@uma.es*

Tanto la Unidad de Espectroscopía Vibracional como la de Difracción de Rayos-X de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) han participado activamente en diferentes proyectos arqueológicos de entre los que se pueden destacar el Proyecto Guadalteba en el que se han analizado restos prehistóricos procedentes de la comarca homónima mediante el uso de modernas técnicas arqueométricas no destructivas, en particular mediante difracción de Rayos-X y espectroscopías vibracionales FT-IR y Raman (Figura 1)



Figura 1. a) y b) Los profesores Susana Jorge Villar y Víctor Hernández Jolín con la Dra. Cristina Capel analizando con un espectrómetro Raman portátil diferentes pinturas rupestres de la Cueva de Ardales. c) Lámparas móviles pertenecientes a la Cueva de Ardales. d) La Dra. Cristina Capel analizando mediante espectroscopía Raman una de las lámparas móviles objeto de estudio.

Las espectroscopías FT-IR y Raman, se han convertido en técnicas de identificación molecular de gran utilidad en el campo del patrimonio Histórico-Artístico gracias a los avances en los últimos 15 años con la introducción de técnicas de microscopía.

Concretamente, la espectroscopía Raman permite analizar la composición química de muestras de distinta naturaleza (compuestos orgánicos e inorgánicos, minerales, pigmentos pictóricos y obras de arte en general, microorganismos extremófilos, etc) mediante el empleo de una radiación láser monocromática, dando lugar a bandas Raman características de una determinada sustancia, o bien de los diversos componentes de una mezcla heterogénea de sustancias. Una de las grandes ventajas de esta técnica es que proporciona información molecular de los materiales a caracterizar, de manera no destructiva, más allá del análisis elemental que proporcionan otras técnicas espectroscópicas de más amplio uso en el campo del Patrimonio Histórico-Artístico, tales como la fluorescencia de rayos X o microscopía SEM-EDX.^{1,2,3}

La difracción de rayos-X (DRX) es otra técnica no destructiva que permite la identificación y cuantificación de las fases minerales presentes en una muestra arqueológica. Existen en la bibliografía numerosos trabajos de investigación arqueométrica que utilizan la difracción de rayos-X como técnica analítica. Hasta fecha muy reciente no se utilizaba más que como técnica cualitativa, por la dificultad técnica de llegar a buenos resultados cuantitativos; en el SCAI de la Universidad de Málaga disponemos de los difractómetros adecuados, software y conocimientos para llevar a cabo buenas cuantificaciones empleando el método de Rietveld.⁴ Se han hecho diversas colaboraciones con arqueólogos y excavaciones de entre las que destacan, además de las citadas, las llevadas a cabo con el Museo Arqueológico de Granada⁵ y con el Teatro Romano de Málaga.⁶ Se han estudiado restos de hueso, material lítico, cerámicas, porcelanas, etc., cualquier material sólido puede ser estudiado por difracción de rayos-X, bien en forma de polvo (si es molturable) o como una pieza tal cual.

En el SCAI se dispone además de una carta de instrumentación muy variada, de entre la que destacan equipos de fluorescencia de rayos-X (XRF) para el análisis elemental y técnicas para el estudio morfológico como pueden ser el estudio por lupa binocular y la microscopía electrónica de barrido (SEM). La espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS) es también una técnica muy útil para estudios arqueométricos ya que permite el análisis de abundancias isotópicas, las cuales podrían incluso dilucidar la procedencia de restos orgánicos (vinos, aceites).

Merece la pena destacar el estudio que se ha llevado a cabo empleando Raman y DRX sobre material lítico de Guadalteba.³ Mediante la espectroscopía Raman se pudo distinguir con claridad entre el cuarzo y la moganita en una serie de materiales líticos y la difracción de rayos-X sobre el material en bruto permitió cuantificar ambos minerales. La ratio entre ambos componentes puede proporcionar información valiosa para evaluar las posibles fuentes geológicas de las correspondientes materias primas. En resumen, el uso combinado de la espectroscopía FT- Raman y refinamiento de Rietveld de difracción de rayos x constituye una estrategia experimental útil y no destructiva para el estudio metodológico de material silíceo fabricado por los hombres en la prehistoria y puede ayudar en la determinación de las zonas de origen de las materias primas.

En cuanto al estudio de cerámicas más actuales, la combinación de las técnicas descritas ha permitido incluso estimar el taller de producción de sendas muestras de Terra Sigilata, para ello ha sido clave la cuantificación mineralógica y el análisis del contenido de material amorfo o no difractante mediante difracción de rayos-X.⁷

Actualmente se está llevando a cabo un estudio pormenorizado de restos óseos de la Cueva del Ángel (Lucena), los huesos se han estudiado por FTIR/ATR y DRX (Figura 2). Se trata de huesos calcinados y mediante las técnicas empleadas se ha podido estimar la temperatura a la que fueron tratados, a continuación se muestran los espectros y difractogramas referentes a este estudio.

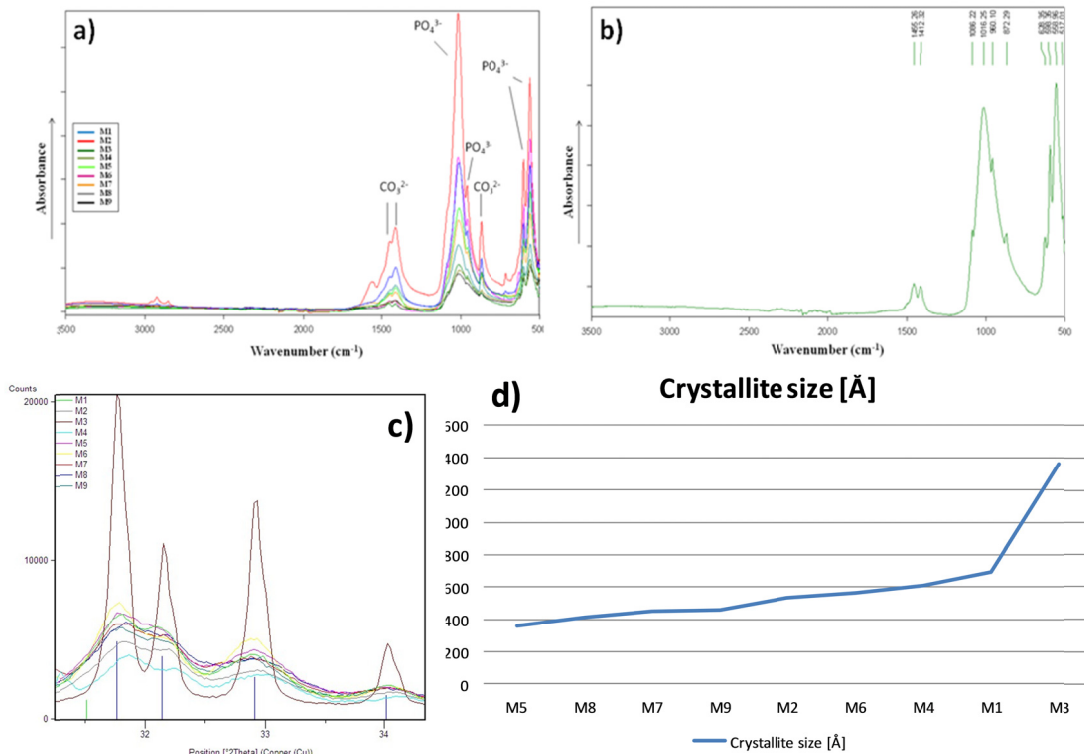


Figura 2. a) Espectros FTIR/ATR de muestras de huesos quemados donde aparecen las vibraciones más importantes de los grupos carbonatos y fosfatos. b) Espectro FTIR/ATR de la muestra M3, muestra expuesta a mayores temperaturas según indican los estudios realizados. c) Comparativa mediante DRX de las principales reflexiones del hidroxiapatito. d) Evolución del tamaño de cristalito del hidroxiapatito obtenido mediante DRX para las muestras estudiadas.

Con el fin de realizar un estudio exhaustivo y poder comparar los resultados obtenidos de huesos termoalterados con huesos que no lo han sido se analizaron, además de estas nueve muestras de restos óseos de la Cueva del Ángel, restos de huesos tanto de tejón como de vaca roja muertos en el campo, de forma natural, hace varios años (Figura 3) y un hueso de vaca fresco, quemado íntegramente en una hoguera en el campo, haciendo uso de abundante madera de acebuché (Figura 4).

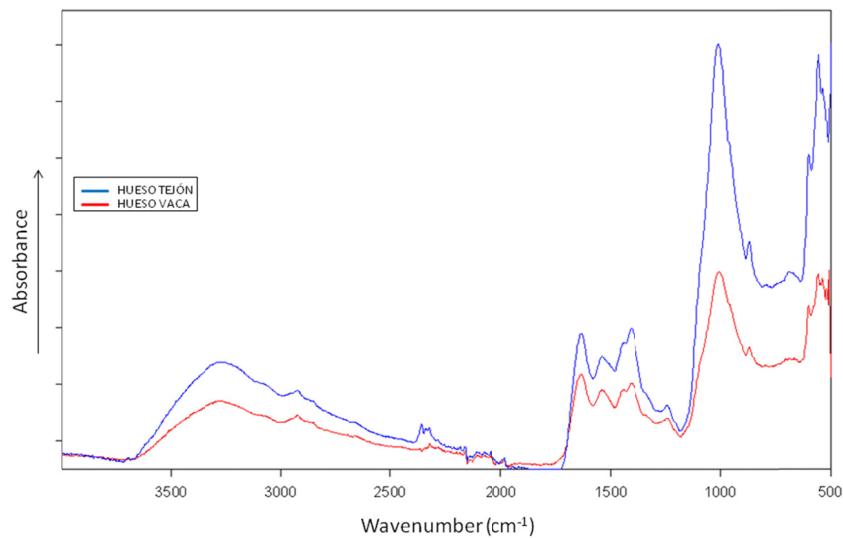


Figura 3. Espectros FTIR/ATR de huesos de tejón y vaca, muertos en el campo de forma natural hace algunos años, y donde pueden apreciarse perfectamente las características bandas de amida I, II y III, indicativas de la presencia de colágeno y materia orgánica en la estructura ósea.

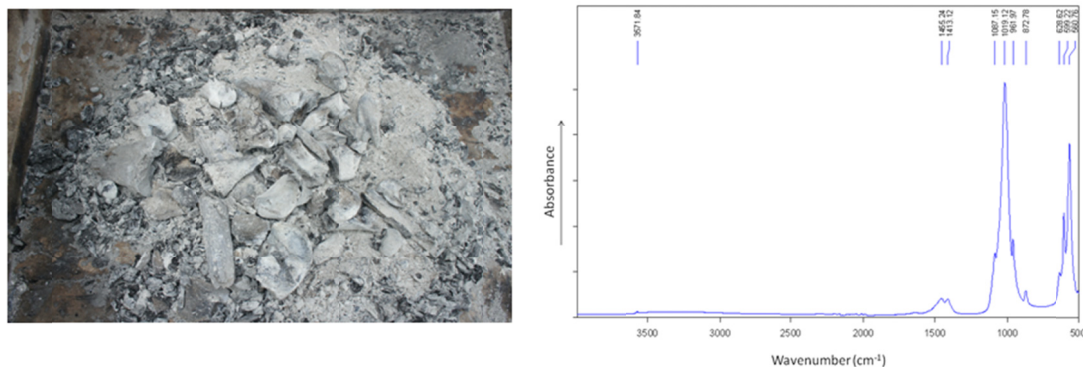


Figura 4. Espectro FTIR/ATR de un hueso de vaca fresco, quemado íntegramente en una hoguera en el campo, haciendo uso de abundante madera de acebuche. Y en el que ya no serían visibles las absorciones infrarrojas debidas a la materia orgánica. Al tiempo que el fosfato cálcico habría empezado a transformarse en hidroxiapatito.

En los espectros FTIR/ATR de restos de huesos tanto de tejón como de vaca roja se aprecian bandas en la región espectral entre los 1200 y 1600 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones características de la amida I, II y III (debidas a proteínas o colágeno). Además de las bandas asociadas a las vibraciones de grupos hidroxilos procedentes de proteínas presente en huesos (2000 - 3600 cm^{-1}). La ausencia de estas vibraciones en los espectros FTIR de los restos óseos de la Cueva del Ángel constituye la evidencia que estos han sido sometidos a temperaturas superiores a 350°C.⁸

Teniendo en consideración la presencia de hidroxiapatito (único componente cristalino identificable mediante DRX) y su tamaño promedio de cristalito así como su evolución natural con la temperatura (ver Figura 2c y d), podemos concluir que aquellas muestras con tamaños de cristalito mayores serán las que hayan sido calcinadas a mayores temperaturas.

En resumen, los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga disponen de la instrumentación y los conocimientos necesarios para llevar a cabo un estudio pormenorizado de material arqueológico de diversa procedencia permitiendo al investigador conocer vestigios de los yacimientos arqueológicos y caracterizar sus materiales para determinar sus propiedades físicas y químicas, las cuales pueden ayudar a conocer el tipo de tecnología utilizada y el origen de los mismos.

¹ V. Hernández, S. Jorge-Villar, C. Capel Ferrón, F.J. Medianero, J. Ramos, G.-C. Weniger, S. Domínguez-Bella, J. Linstaedter, P. Cantalejo, M. Espejo, J.J. Durán Valsero. *Journal of Raman Spectroscopy*, **2012**, 43, 1651-1657.

² S.E. Jorge-Villar, I. Miralles, C. Capel Ferrón, V. Hernández. *Analytical Methods*, **2011**, 3, 2783-2791.

³ C. Capel Ferrón, L. León-Reina, S. Jorge-Villar, J.M. Compañía, M.A.G. Aranda, J.T. López Navarrete, V. Hernández, F.J. Medianero, J. Ramos, G.-C. Weniger, S. Domínguez-Bella, J. Linstaedter, P. Cantalejo, M. Espejo, J.J.D. Valsero, *Archaeological and Anthropological Sciences*, **2015**, 7(2), 235-243.

⁴ J.M. Compañía, A. Cabeza, J. Macías, M.A.G. Aranda, L. León-Reina, *Archaeometry*, **2014**, en prensa, doi: 10.1111/arc.12107.

⁵ J.M. Compañía, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2010**, 49(2), 113-120.

⁶ Compañía, J.M., Cabeza, A., Aranda, M.A.G., León-Reina, L., Corrales, M., Corrales, M.P. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. **2014**, 53(3), pp. 139-148.

⁷ J.M. Compañía, A. Cabeza, M.A.G. Aranda, L. León-Reina, *Journal of Archaeological Science*, **2014**, 45(1), 26-35.

⁸ S. Pramanik, B. Pingguan-Murphy, J. Cho, N.A. Abu Osman, *Scientific Reports*, **2014**, doi: 10.1038/srep05843.

TÉCNICAS DE ALTA PRECISIÓN ESPACIAL APLICADAS A LA MEDIDA DE LA REFLECTANCIA ESPECTRAL EN EL RANGO VISIBLE

D. Vázquez Moliní, A. Álvarez Fernández-Balbuena y S. Mayorga Pinilla

*Departamento de Óptica, Universidad Complutense de Madrid, 28037 Madrid;
dvazquez@ucm.es*

Introducción

La caracterización del color en patrimonio cultural es un proceso que hoy en día supera la mera caracterización colorimétrica y se adentra en la caracterización de la reflectancia espectral ya que esta información aporta a los restauradores elementos más enriquecedores y complejos.^{1,2,3,4} Las medidas de reflectancia espectral en pinturas es una técnica que, hoy en día, cuenta con sistemas ópticos que permiten el control de la zona de medida tanto en su tamaño como posición. Al objeto de poder realizar análisis comparativos, el uso de sistemas de precisión en la medida de la reflectancia espectral, hace posible el medir una zona determinada antes de acometer la labor de restauración y cuando dicha operación se ha realizado. En este caso los responsables de la restauración, pueden apreciar el efecto que, sobre la reflectancia espectral, tienen las operaciones aplicadas, y evaluar, con una herramienta que aporta información objetiva, el nivel aplicado en esa zona particular. Es posible estimar el efecto que el cambio de transmitancia de barnices anteriores produce sobre las obras, así como evaluar los repintes de diversos procesos que pueda haber sufrido la obra. El desarrollo de una herramienta de trabajo útil y eficaz que permita a los restauradores la interacción con parámetros objetivos es el objetivo de este trabajo.^{5,6,7,8}

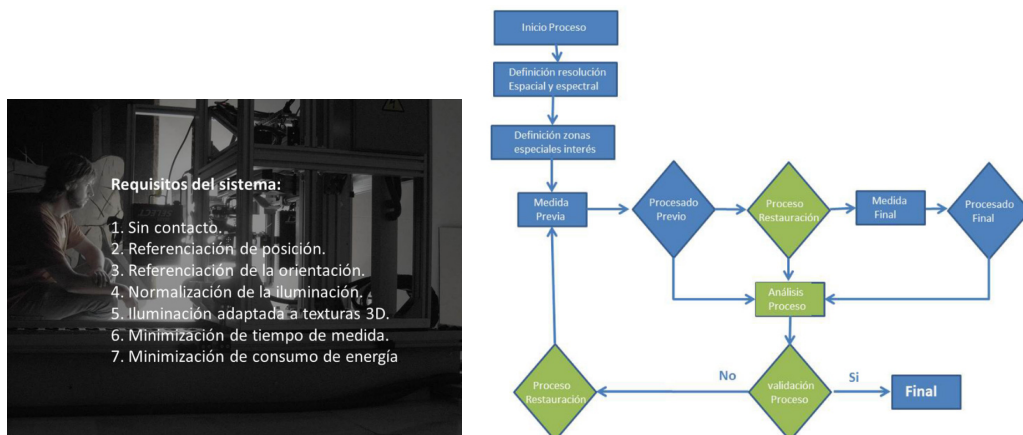


Figura 1. Requisitos y operativa del sistema.

La operativa se basa en la medida de la reflectancia espectral de forma precisa en los diferentes tiempos del proceso de restauración y limpieza. Los requisitos que un sistema como el propuesto deben contemplar son los que aparecen en la Figura 1 y sus aplicaciones se extienden hasta la definición de iluminación.^{9,10} El primer paso es la definición de la resolución espacial y espectral que se va a emplear en el sistema. Un incremento desmesurado de la resolución espacial lleva a un consumo de tiempo que podría hacer inviable el empleo del sistema. Otro importante elemento es la definición de zonas de interés que requieran mayor resolución, configuración especial del equipo o algún otro tipo de análisis específico.



Figura 2. Especificación localización zona de medida y sistema de medida.

Hay casos, como sucede en el Pórtico de la Gloria de la Catedral de Santiago de Compostela, donde la dirección de la obra fija las posiciones de medida una a una ya que estas se encuentran distribuidas a lo largo de todo el conjunto. Una vez que se han definido todos los parámetros de trabajo se inicia el proceso de caracterización espectral y colorimétrica. El sistema de medida debe realizarse mediante un espectrofotómetro por formación de imagen y que no implique contacto entre el dispositivo y la obra tal y como se muestra en la Figura 2. Dado el natural carácter tridimensional de la textura que compone la mayor parte de la obras es necesario el empleo de sistemas de iluminación tipo anillo de forma que se puedan evitar reflejos y sombras que alterasen las medidas. Es conveniente realizar la calibración y ajuste del sistema en cada barrido de línea o columna de tal manera que se garantice la estabilidad del conjunto y la uniformidad de las medidas. Una de las claves del éxito de la herramienta desarrollada pivota sobre el sistema de desplazamiento y control automatizado de posicionamiento de la obra y del equipo de medida (Figura 3). El alineamiento general de la obra se debe realizar seleccionando puntos precisos y característicos de la misma que puedan ser fácil y rápidamente localizados, y que sirvan de referencia relativa a todos los demás y a las coordenadas de posicionamiento del sistema de desplazamiento.

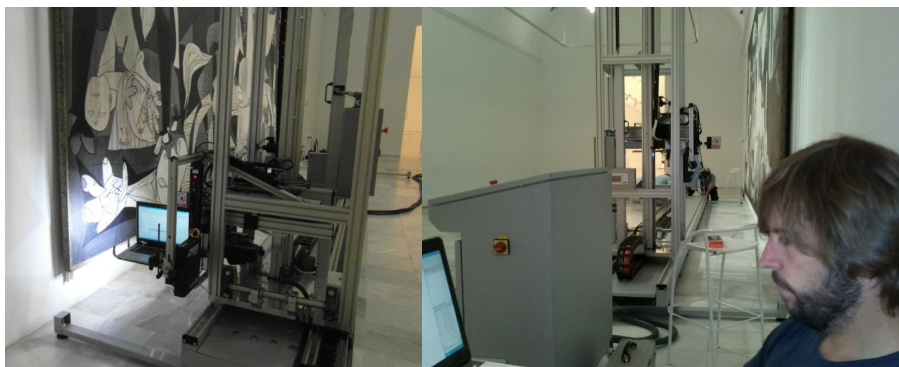


Figura 3. Sistemas de posicionamiento empleados en el Guernica.

El tamaño de la zona activa de medida varía en función de la distancia de enfoque por lo que la definición del objetivo a emplear se debe fijar en función de los detalles a resolver en las medidas.



Figura 4. A la izquierda un ejemplo de imagen de registro en el Pórtico de la Gloria y a la derecha un ejemplo en la Mujer en azul.

De cara a una correcta repetitividad del proceso es imprescindible que la distancia desde el espectrofotómetro a la obra se mantenga constante. Por este motivo resulta conveniente la introducción de un sistema de medida de esta distancia. En el caso de la sala de Polícromos de las cuevas de Altamira se dispuso un sistema láser alineado por medio de un beam splitter con el propio espectrofotómetro. Los motores paso a paso controlados por el ordenador se encargaban de situar el espectrofotómetro en su posición correcta. El control de los puntos de medida se realiza en primera aproximación además de por las coordenadas de posicionamiento del sistema de desplazamiento, mediante la adquisición de una imagen a través del ocular del espectrofotómetro empleado (Figura 4). Las coordenadas del sistema pueden no ser suficiente garantía ya que la obra puede haber sufrido desplazamientos locales o dilataciones que varíen la posición relativa de los puntos respecto de la base de referencia. El uso de una imagen detallada permite validar con precisión si las medidas de los puntos se corresponden con precisión a la misma localización de la obra. Por ello a veces puede ser necesario el desarrollo de sistema de validación de la posición que ayuden al correcto posicionamiento del sistema (Figura 5).

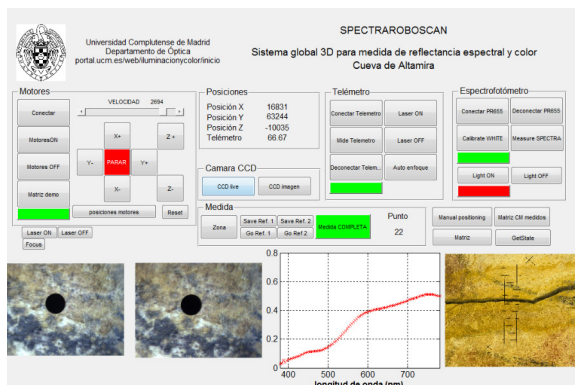


Figura 5. Interface del Sistema de control y validación de posición.

Esta acción que en cierto modo podría parecer redundante, es sin embargo imprescindible si consideramos que la obra en el proceso de limpieza o restauración puede sufrir cambios en la tensión del soporte que impliquen pequeños cambios posicionales relativos en los puntos de la misma. El control de los sistemas de medida requiere de un software que facilite la tarea y lo haga lo más transparente posible para que pueda ser aplicado por personal no especializado en óptica y robótica. Una vez que la obra ha sido medida se procede a realizar las tareas de limpieza o restauración y cuando esta ha sido concluida se mide nuevamente la obra, de tal manera que se pueda comparar de manera objetiva el resultado de la misma desde el punto de vista del análisis de color. Para dar a conocer la información a los restauradores lo más intuitivamente posible la información es mostrada en un gráfico de coordenadas CIELab (Figura 6), en gráficas de reflectancia espectral con niveles de confianza del 5 y el 95% y en valores de transmitancia espectral.

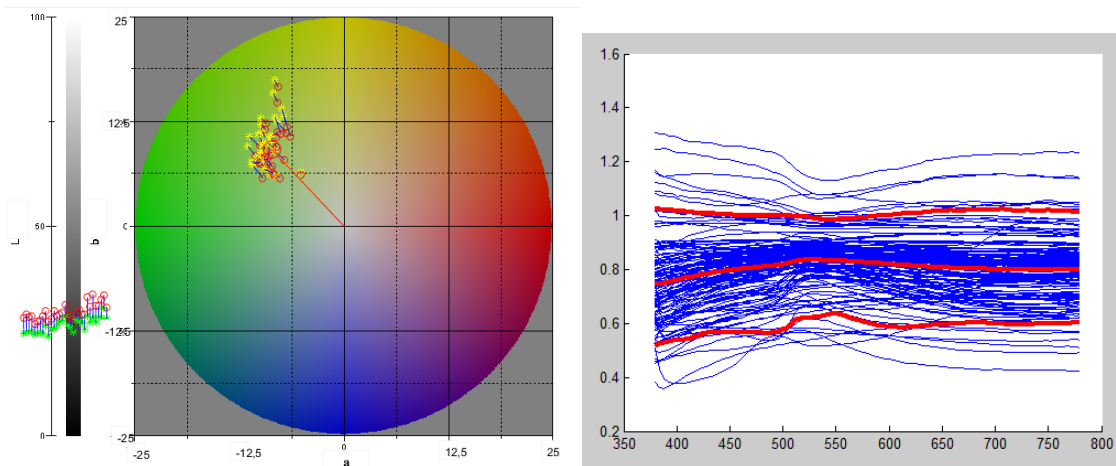


Figura 6. Coordenadas cromáticas en CIELab de las medidas realizadas en la Dama en azul antes (*) y después (o) del proceso de restauración y transmitancias de la capa de barniz.

Agradecimientos. Este proyecto ha sido financiado por el Ministerio de economía y competitividad con la ayuda de referencia HAR2012-31929.

¹ S. Baronti, A. Casini, F. Lotti, S. Porcinai, *App. Optics*, **1998**, 37(8), 1299-1309.

² <http://www.art-si.org>

³ M. Bacci, D. Magrini, M. Picollo, M. Vervat, *Journal Cultural Heritage*, **2009**, 10, 275-280.

⁴ Y. Zhao, R.S. Berns, Y. Okumura, L.A. Taplin, in *13th Color Imaging Conference Final Program and Proceedings*, **2005**, pp. 40-45.

⁵ Y. Zhao, R.S. Berns, *Color Res. & App.*, **2006**, 32(5), 343-351.

⁶ J.M. López-Alonso, J. Alda, in HH. Szu, M.V. Wickerhauser, B.A. Pearlmutter, W. Sweldens (Eds.), *Independent Component Analyses, Wavelets, Unsupervised Smart Sensors, and Neural Networks II -SPIE USE*, V. 2 5439-14, **2004**. doi: 10.1117/12.543983

⁷ J.M. López-Alonso, J. Alda, in R.G. Driggers, D.A. Huckridge (Eds.), *Electrooptical and infrared systems: technology and applications*, SPIE 5612, 34-04, **2004**. doi: 10.1117/12.578936.

⁸ Y. Zhao, L.A. Taplin, M. Nezamabadi, R.S. Berns, in *Tenth Congress of the International Colour Association*, **2005**, pp. 469-472.

⁹ R.S. Berns, *Color Res. & App.*, **2011**, 36(5), 324-334.

¹⁰ R.S. Berns, in *Tenth Congress of the International Colour Association*, **2005**, pp. 369-374.

APLICACIÓN DE LA FOTOGRAFÍA PANORÁMICA ESFÉRICA DE 360° EN LA DOCUMENTACIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL: EL CASO DE LA CAPILLA DE LAS RELIQUIAS EN LA EXCOLEGIATA SANTA MARÍA DE LAS NIEVES DE OLIVARES (SEVILLA)

D. Triguero, M. Gómez, M.M. González e I. Dugo

Departamento de Pintura. Universidad de Sevilla, 41219, Sevilla; datriber@gmail.com

A petición del párroco de la Iglesia excolegial de Santa María de las Nieves de Olivares, se redacta el *Proyecto de investigación, conservación-restauración de la capilla de la Reliquias* situada en la Iglesia Parroquial de Santa María de las Nieves de Olivares (Sevilla)¹.

Dicho proyecto² se divide en dos fases, diferenciando por una parte la pintura mural de la capilla y por otra el conjunto de reliquias que en ella se alberga. Se inicia pues de esta manera el proyecto con una fase cognoscitiva que incluye los estudios necesarios para individualizar los factores de deterioro y valorar el estado de conservación real que presenta el conjunto de obras, cuyos resultados permiten formular una segunda fase operativa, con las conclusiones para definir las líneas de actuación. Finalizada la fase de estudio se determinó la línea de intervención a seguir, los criterios teóricos-prácticos como base de la actuación, los tratamientos propuestos en cada una de las fases, y la valoración económica de los procesos y acciones definidas en el proyecto.

El relicario de Olivares puede catalogarse entre los de mayor importancia de España³, tanto por su crecido número de reliquias como por los restos y objetos singulares que guarda, según las relaciones de las bulas o *auténticas* que las certifican⁴. Se conoce como una de las mayores colecciones de reliquias de diferentes santos, hacia 1.580, junto con la que se conserva de la misma época en el Real Monasterio de San Lorenzo de El Escorial (Madrid).

Se trata de un conjunto patrimonial formado por un espacio creado para tal fin, discreto y abigarrado, presidido por un retablo-relicario organizado a modo de tríptico. Está distribuido mediante múltiples hornacinas receptoras de las diferentes piezas, donde son expuestas minuciosamente las reliquias. Dichas reliquias se encuentran depositadas en una serie de elementos expositivos llamados ostensorios de diferentes tipologías y formas como son: bustos, brazos, arquetas, urnas, viriles, fanales, etc.

Dentro de la metodología de tratamiento, un punto importante es la documentación del proceso de actuaciones que se realizarán en la capilla, ya que se trata de un pequeño habitáculo que se va a intervenir en su totalidad, las pinturas murales, el retablo-relicario y los diferentes ostensorios donde son depositadas las reliquias.

En este sentido la realización de una panorámica esférica de 360° x 180° de la Capilla de las reliquias de la Colegiata Santa María de las Nieves de Olivares aporta un valor añadido a la documentación fotográfica, ya que con esta técnica se recrea el espacio generando una imagen panorámica que recoge de una forma global la escena.

El espectador contempla la capilla desde un punto central, que le permite dirigir la mirada a cualquier paramento de la misma e incluso acercarse para observar algún detalle.

Aunque desde el año 1843 se tiene constancia del uso de la fotografía panorámica, es actualmente con las nuevas tecnologías digitales cuando está adquiriendo un gran auge, aportando nuevas técnicas basadas en este concepto fotográfico.

Desde un móvil o desde una tablet, se puede generar una imagen panorámica simple, que visualmente son bastantes aceptables. Naturalmente, cuando se trata de aplicar esta tecnología en la documentación del patrimonio cultural, la cuestión no es tan simple.

Tendremos que emplear un conocimiento técnico profesional, para que la imagen final tenga calidad como documento fotográfico fiable dentro del proceso de intervención en un espacio patrimonial.

La fotografía panorámica esférica de 360° no es una técnica complicada, pero sí muy metódica, especialmente cuando se trata de documentar espacios muy reducidos como es el caso que nos ocupa.

¿Qué es la fotografía panorámica esférica de 360°?

Es una imagen que posibilita la interacción del espectador. Consiste en la captura de una serie de fotografías concatenadas a las que posteriormente se les aplican una serie de procesos, dando como resultado la imagen panorámica interactiva.

Metodología básica

Para la realización de panorámicas esféricas de 360° es necesario disponer de un equipo fotográfico de gama media o alta y tener conocimientos fotográficos avanzados.

Equipo

El equipo estará compuesto por:

- Cámara réflex (si es full frame, mejor) (Figura 1)
- Objetivo de 24 a 50mm
- Rotula nodal
- Trípode
- Nivel de cámara



Figura 1. Cámara réflex sobre rótula nodal

Programación de la cámara

Configurar la cámara es imprescindible para optimizar los recursos de la misma. Las imágenes responderán a unos criterios de máxima calidad en función del modelo de cámara y de los parámetros programados en la misma.

La imagen final ha de tener usos plurales como son la impresión en imprenta (publicaciones o cartelería de gran formato), base de datos, informes, publicaciones on line, etc.).

Parámetros básicos de configuración:

Código de color: RGB o Adobe RGB (nunca sRGB)

Tamaño de imagen: se mide en px y será el más grande que permita el modelo de cámara

Formato de captura: RAW

Sensibilidad: 100 ISO (o en su defecto la más baja que posea la cámara)

Histograma: programar su visualización y balancear hacia la derecha en cada toma

Producción de la imagen

A continuación detallamos los pasos básicos para realizar una imagen panorámica:

- Ubicar el trípode en el punto central del habitáculo.
- Nivelarlo perpendicular y horizontalmente con respecto al plano del suelo.
- Anclar la cámara al trípode y orientar el encuadre en posición horizontal o vertical según el campo visual que deseemos abarcar.
- Usar el nivel de burbujas para nivelar la cámara perpendicular y horizontalmente con respecto al plano del suelo.
- Elegir, preferentemente, objetivo de focal 50 mm y evitar el uso de grandes angulares menores de 24 mm.
- Hallar el punto nodal (es diferente según la focal elegida) y fijar la cámara en el mismo.
- Elegir diafragmas medios ($f/8$ o $f/9$) en función de la profundidad de campo idónea.
- Realizar todas las capturas fotográficas con la misma exposición.
- Realizar el enfoque manual.
- Realizar un solape del 30 % entre cada imagen.
- Realizar la captura de las imágenes en tres series ($45^\circ - 90^\circ - 45^\circ$), el número de imágenes de cada una dependerá de la focal elegida.

Posproducción de la imagen

Una vez capturadas las imágenes y volcadas al pc se procesan mediante un software de revelado digital.

El formato de salida de las imágenes será .TIF

Si es necesario, se harán retoques puntuales en las imágenes que lo requieran.

El conjunto de imágenes se procesará con un software específico que realizará la unión de las imágenes, creando la panorámica desarrollada.

Cualquiera software que a continuación enumeramos, son aptos para la obtención de dicha panorámica: Software gratuitos: Hugin, Image Composite Editor; Software de pago: Autopano Pro, Autopano Giga, Panoweaver, Stitcher Unlimited 2009.

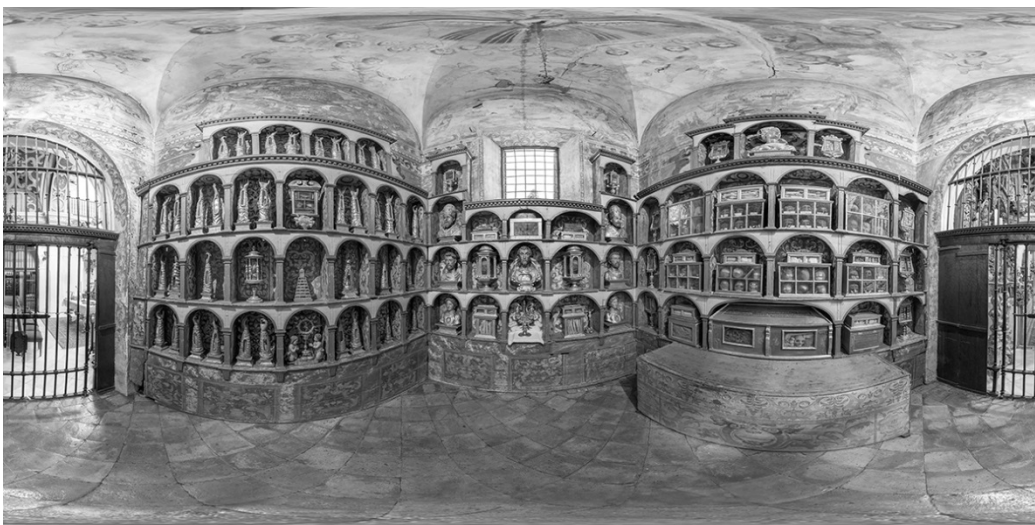


Figura 2. Panorámica esférica. Colegiata de Olivares.

Resultado y aplicaciones

La fotografía panorámica esférica de 360° permite hacer una visita virtual a cualquier espacio recreado (Figura 2).

Para que la imagen pueda ser interactiva, es necesario usar un software de visualización que interprete la imagen panorámica o esférica en un panorama 360° interactivo, ya sea en Java, Flash, QuickTime...

Software:

- Gratuito: Google Maps Views, PanoCube.
- De pago: Pano2VR, krpanoViewer, QuickTime Pro.

La imagen resultante se puede visualizar en los siguientes dispositivos:

- Dispositivo móvil o tablet (con una aplicación específica) (Figura 3)
- En un pc, ya sea a través de un software o en un navegador.

Para que el software la interprete correctamente, la imagen panorámica en 2D debe tener el doble de ancho que de alto.



Figura 3. Panorámica 360° visualizada a través de un dispositivo móvil.

¹ Decreto 1946/1971, de 22 de julio, por el que se declara conjunto histórico-artístico la plaza de la villa de Olivares (Sevilla) con la iglesia parroquial y el palacio de los Conde-Duques. BOE de 17 de agosto de 1971, 13439.

² Documento elaborado que exige la legislación en vigor, que en nuestro caso se rige por la Ley del Patrimonio de Andalucía (Ley 14/2007 de 26 de noviembre), según catalogación del bien, y que es revisado y aprobado por la Delegación de Cultura para su ejecución.

³ J.A. Morgado, *Sevilla Mariana*, Sevilla, **1881**, pp. 95-100.

⁴ M. Mesajaren, *Crónicas de una iglesia: La Capilla Mayor y la Insigne Colegial de Olivares*. Facediciones, Sevilla, **2013**, p. 39.

CAPACIDADES DE LOS NUEVOS Y ANTIGUOS MÉTODOS TEM PARA EL ANÁLISIS DEL PATRIMONIO CULTURAL

J.M^a. Rincón

*Lab/Grupo de Materiales Vítreos y Cerámicos, IETcc-CSIC, 28033 Madrid;
jrincon@ietcc.csic.es*

Introducción

Partiendo de los orígenes de la microscopía electrónica y de sus aplicaciones en el siglo pasado, a partir de la propia experiencia de investigación durante cuarenta y cinco años se ha tenido la oportunidad de seguir de cerca su evolución en nuestro país y en el contexto internacional. Por lo que con los últimas décadas desde la actividad de un centro de I+D+i de la construcción como es el IETcc-CSIC se puede aportar una visión en concreto en el campo de los materiales para la rehabilitación del Patrimonio Artístico, Cultural y Arquitectónico. Entre estos materiales los que han sido objeto de nuestra principal atención en las pasadas décadas han sido los materiales vítreos y los cerámicos, tanto en volumen o masivos como en recubrimientos (esmaltes y vidriados). En todo este tipo de desarrollo en los últimos años la computarización de la microscopía ha facilitado y ampliado enormemente el trabajo en todos los tipos de microscopía electrónica, así como la interpretación de los datos que pueden obtenerse no sólo de tipo micro y nano-analítico, sino sobre todo en el caso de la interpretación de todos los tipos de difracción de electrones que permite de una manera más rápida y accesible para el investigador del análisis cristalográfico. Así, esta evolución podría dividirse en varias décadas, que se exponen sucintamente a continuación:

Décadas de los años '60 a los '80 en el siglo pasado

Desde que en 1934, Ruska construyó el primer microscopio electrónico de transmisión (TEM) por el que se le concedería el Premio Nobel treinta años después, instrumento expuesto en el Museo del Imperial College de Londres, el uso de la transmisión de un haz de electrones convenientemente acelerados por una elevada tensión para el examen de materiales se generalizó de una manera rápida como una metodología científica de observación a mayores aumentos que los que se lograban con la microscopía óptica convencional (tanto en los microscopios de transmisión como en los de reflexión, petrografía óptica...)¹. En el examen por TEM se usaban fundamentalmente las técnicas de dispersión sobre una lámina soporte de carbono evaporado o bien sobre algunos polímeros como el “parlodion”. Los métodos que se implementaron en aquella época fueron tanto los directos por dispersión de muestras pulverizadas o bien los indirectos por métodos de réplica. Los métodos indirectos son especialmente apropiados en el caso de materiales del Patrimonio porque evitan la destrucción o alteración de muestras durante la preparación del objeto de observación por microscopía electrónica. Los métodos de “réplica” son de tres tipos fundamentalmente: métodos de “réplica directa”, métodos de “réplica indirecta” y métodos de “réplica indirecta con extracción”.



Figura 1. Microscopio de transmisión Philips EM-300 y equipo de vaporización de carbón

En el caso de la observación de vidrios y de porcelanas fueron especialmente eficaces, aplicando los métodos denominados de “réplica”, tanto “directa” como “indirecta”, que tuvieron un uso muy intenso en la década que comentamos. En el caso concreto de materiales cerámicos de amplia comercialización como lo es el gres porcelánico que se obtiene a partir de mezclas de minerales del caolín con feldspatos

focalizados de iones, permitiendo disponer de muestras lo suficientemente delgadas para su investigación por TEM-EDS-EELS. Por tanto, dicha técnica se ha convertido ya en un método indispensable para la investigación de todo tipo de materiales y productos, especialmente los de tipo inorgánico (piedra natural, cerámicos, vidrios, esmaltes, etc...) y/o metálico como puede comprobarse en los recientes artículos de revistas de restauración y rehabilitación del Patrimonio.

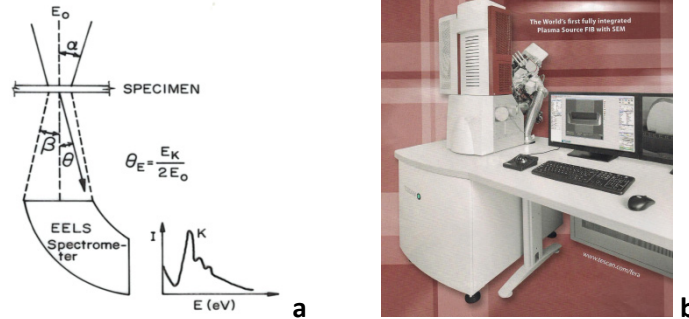


Figura 3. a) Disposición de un espectrómetro EELS respecto al haz electrónico y su interacción con la muestra; b) Equipo de adelgazamiento y observación FIB-SEM

Recientemente, han irrumpido en el mercado de la instrumentación los equipos portátiles de SEM-EDS de pequeño tamaño y que requieren únicamente una mesa común e incluso montados sobre mesas rodantes permiten ya el acceso a cualquier punto dentro de una restauración o rehabilitación. Incluso ya existe un equipo que permite simultáneamente el análisis por SEM-EDS y FRX, con lo cual se ha abierto la puerta al reto de que también sea posible lograr TEMs relativamente “portátiles”. De hecho uno de los primeros TEM que se comercializaron al final de la década de los ‘60 del siglo pasado fue el de la marca checa Tesla® que ocupaba los que ahora implican en volumen los equipos de pequeño tamaño o portátiles mencionados. Por tanto, prevemos que sea posible disponer próximamente de equipos TEM de reducido tamaño, lo cual facilitará el acceso a muestras del Patrimonio de especial valor.

Conclusión

Los métodos de microscopía electrónica para investigar materiales del Patrimonio Cultural y arquitectónico aportan no sólo datos de tipo composicional o analítico de las muestras examinadas, sino que además son especialmente valiosos para detectar defectos o características en los materiales del patrimonio que no se pueden alcanzar con las microscopías ópticas tradicionales. Debido al gran desarrollo en cuanto a la versatilidad de estas técnicas junto con su informatización, hoy en día constituyen una herramienta indispensable para aportar datos de los materiales antiguos.

Tabla 1. Evolución de la aplicación de técnicas de ME al estudio de productos y materiales. Su repercusión para analíticas de restauración y rehabilitación.

Década	Técnica	Materiales
1960- 1980	TEM y SEM- EDS	arcillas, vidrios, metales
1980- 2000	TEM (CBED) - EDS	cerámicos, vidrios, aleaciones
2000- 2010	FIB- SEM → TEM- EELS	Interfases de materiales, esmaltes, vidriados, pigmentos
2010-2015	SEM de sobremesa	Análisis “in situ”
Próximas décadas	SEMs integrados y TEM portátiles (¿)	Robots analíticos (¿)

Agradecimientos. A todos aquellos laboratorios y servicios de microscopía electrónica a los que se ha tenido fácil acceso, confianza e independencia para utilizar los diferentes equipos tanto de SEM/ como de TEM/ EDS y en especial a las: Universidades de Berkeley en California, Univ. Politécnica de Valencia y las Universidades madrileñas Carlos III en Getafe y Rey Juan Carlos de Móstoles

¹ H. Beutelspacher, H.W. Van der Marel, *Atlas of Electron Microscopy of clay minerals and their admixtures*, Elsevier, Amsterdam, **1968**.

² A. García Santos, J.M. Rincón, M. Romero, R. Talero, *Constr. Build. Mater.*, **2005**, *19*, 396-403.

³ J.M. Rincon, *Tiles and Bricks*, **1990**, *4*, 24-27.

⁴ T. Palomar, M. García- Heras, J.M. Rincón, M.A. Villegas, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, **2012**, *12*(2), 193-212; T. Palomar, M. Oujja, M. Castillejo, R. Sabio, J.M. Rincón, M. García-Heras, M.A. Villegas, in M.A.

Rogério-Candelera, M. Lazzari, E. Cano (Eds.), *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*, CRC Press, Londres, **2013**, pp. 251-255.

⁵ J.M. Rincón, M. Romero, M.T. Blanco, S. Martínez, in S. Rovira, M. García-Heras, M. Gener, I. Montero (Eds.), *Actas del VII Congreso Ibérico de Arqueometría*, Madrid, **2010**, pp. 620-631.

⁶ J.M. Rincón, in M.A. Rogério-Candelera (Ed.), *Science, Technology and Cultural Heritage*, CRC Press, Londres, **2014**, pp. 345-350.

⁷ M. Stöger-Pollach, Advanced methods in electron energy loss spectrometry and energy filtered transmission electron microscopy, Thesis Dissertation, Institut für Festkörperphysik, **2004**

⁸ J.M. Rincon, in *XIII ICCements.*, T5, Madrid, **2011**, p. 292.

MÉTODOS BASADOS EN EL ANÁLISIS DIGITAL DE IMÁGENES PARA EL ESTUDIO DEL ARTE RUPESTRE

M. A. Rogerio-Candelera

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS-CSIC. Avda. Reina Mercedes, 10, 41012 Sevilla; e-mail: m.rogerio@csic.es

El arte rupestre, desde los inicios de su estudio científico en la segunda mitad del siglo XIX ha sido documentado de múltiples maneras. La mayoría de estos métodos clásicos tienen en común su carácter invasivo y, en muchos casos, también la subjetividad más absoluta. A lo largo de las dos últimas décadas, no obstante, en relación directa con el auge de la fotografía digital y el progresivo abaratamiento de las cámaras digitales, se ha convertido prácticamente en un estándar el uso de técnicas de análisis digital de imágenes para documentar el arte rupestre.

Métodos tradicionales de reproducción del arte rupestre

Desde los primeros tiempos de la investigación en arte rupestre casi cada equipo/investigador desarrolló su propio sistema de registro, por lo general en función de las necesidades generadas por cada levantamiento concreto. De los múltiples sistemas empleados, quizás los más extendidos hayan sido el dibujo a mano alzada en sus diferentes vertientes (dibujo más o menos “artístico”, geométrico, apoyado en cámara lúcida...), el calco directo sobre algún tipo de superficie translúcida (papel vegetal, celofán, plásticos...), para petroglifos y en algunas zonas concretas el *frottage* (de nuevo con gran variedad de materiales), o la fotografía analógica (de todo tipo y calidad, incluyendo los elaborados calcos fotoquímicos desarrollados de manera independiente por J.M. Gil Carles y N. Aujoulat^{1,2}). Algunos de estos sistemas (*a priori* con la excepción del dibujo y la fotografía) son potencialmente lesivos para la conservación del patrimonio rupestre y todos ellos abren una puerta más o menos amplia a la subjetividad.³ La necesidad de minimizar estos inconvenientes por un lado y la disponibilidad de herramientas como los ordenadores personales y las imágenes digitales (bien procedentes de la digitalización de fotografías analógicas, bien directamente obtenidas con cámaras digitales) llevó al uso generalizado de herramientas informáticas para elaborar la siguiente generación de calcos.

La alternativa: el “calco digital” basado en técnicas de retoque fotográfico

Avanzados los años noventa del siglo XX y durante la primera década del siglo XXI se habló frecuentemente de “calco digital”, que comúnmente consistió en la reproducción de motivos rupestres pintados utilizando códigos informáticos diseñados para el retoque fotográfico (así, las distintas versiones de Photoshop, Paint, Paint Shop Pro, Corel Photopaint, Gimp, y otros). El procedimiento, aunque lento, resultaba sencillo: utilizando las posibilidades de estas herramientas informáticas, se seleccionaban rangos de color que posteriormente se pegaban en una nueva capa para conseguir el objetivo de *aislar el motivo del soporte* (Figura 1).

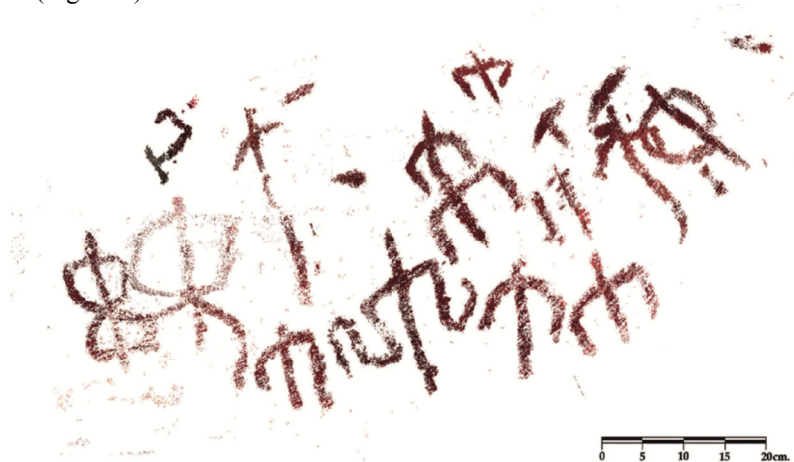


Figura 1. Calco digital del panel principal del abrigo 11 de Peñas Cabrera (Casabermeja, Málaga), según Maura y Cantalejo.⁴

Si bien hay que reconocer que este enfoque resulta *a priori* no dañino para la conservación de los paneles rupestres, una de sus limitaciones más importantes reside en la falta de un conjunto de técnicas que posibiliten la mejora de la imagen (e incluso la detección de motivos ocultos) en imágenes altamente correlacionadas (algo muy habitual en arte rupestre donde, por ejemplo, es frecuente encontrar figuras pintadas en tonos de rojo sobre una roca rojiza). En el mejor de los casos, para este tipo de calcos se ha corregido brillo y contraste de las imágenes (ecualización, expansión lineal del histograma o expansión de los valores de un intervalo dentro del histograma general de la imagen), perdiéndose la referencia directa a los valores originales del pixel (y a la posibilidad de acometer clasificaciones digitales fiables). El interés centrado casi exclusivamente en el pictograma olvida la importancia que tiene el soporte, tanto en la misma concepción de muchos paneles rupestres, cuanto como ámbito espacial en el que se sitúan los pictogramas, que interacciona con ellos y facilita o dificulta la conservación. Estas características del método lo hacen susceptible de convertirse en una fuente de subjetividad de importancia, que incluso se potencia cuando se persiguen objetivos como la “restauración-reconstrucción virtual” de los paneles⁵.

Calcos elaborados mediante técnicas de descorrelación

La descorrelación de los niveles digitales de una imagen consiste básicamente en el cálculo de un nuevo sistema de referencia con ejes no correlacionados entre sí, sobre el que se proyecta la información contenida en la imagen para obtener una mejora importante en la definición de los elementos registrados en la misma⁶. Esta es la base de la siguiente generación de calcos, si bien hay básicamente dos procedimientos para abordarlos: uno de ellos es el uso del código informático DStretch⁷. Ampliamente usado en todo el mundo, consigue representaciones muy vívidas en falso color basadas en el Análisis de Componentes Principales. El otro enfoque, acometer directamente mediante software matemático o de teledetección la descorrelación mediante Análisis de Componentes Principales (Figura 2). Este último encuadre permite un mayor control sobre los procesos y combinaciones de bandas para resaltar los diferentes elementos. El paso final de este tipo de tratamientos (no siempre seguido por todos) es la elaboración del calco como un tipo de cartografía temática que puede recoger más o menos cubiertas (Figura 3).

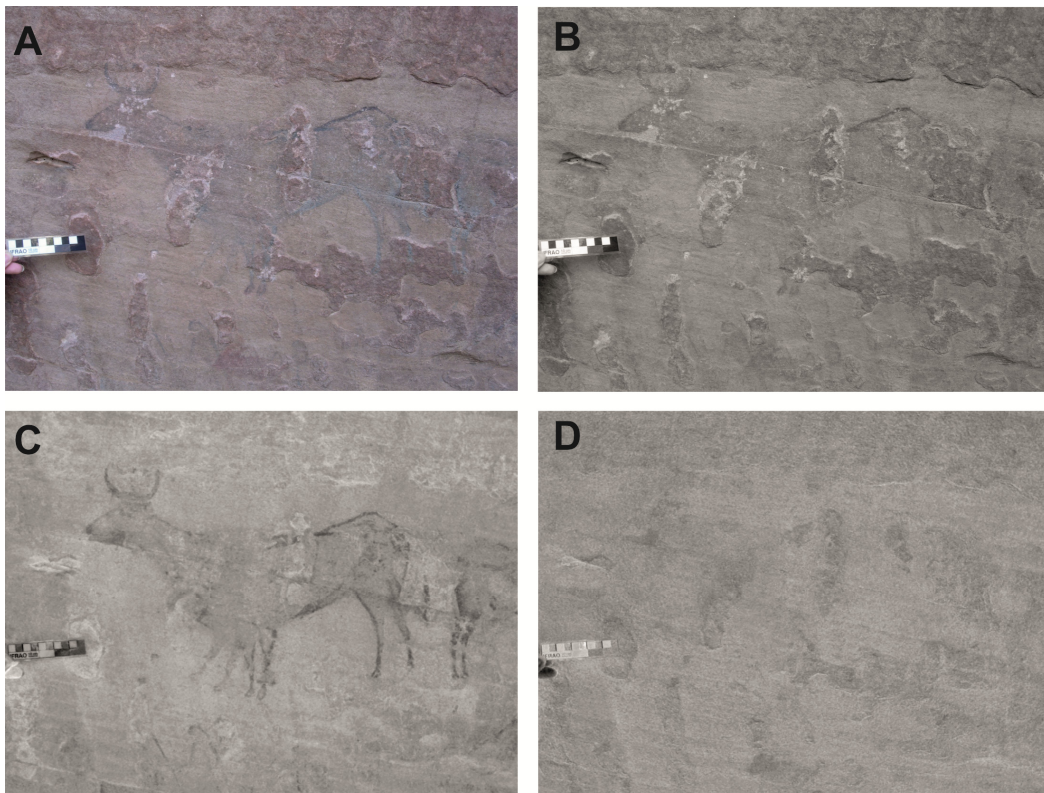


Figura 2. (A) Imagen fotográfica convencional de un motivo del Barranco de las Olivanas (Tormón, Teruel); (B) banda correspondiente a la primera Componente Principal; (C) banda correspondiente a la segunda Componente Principal; (D) banda correspondiente a la tercera Componente Principal. Elaboración propia.

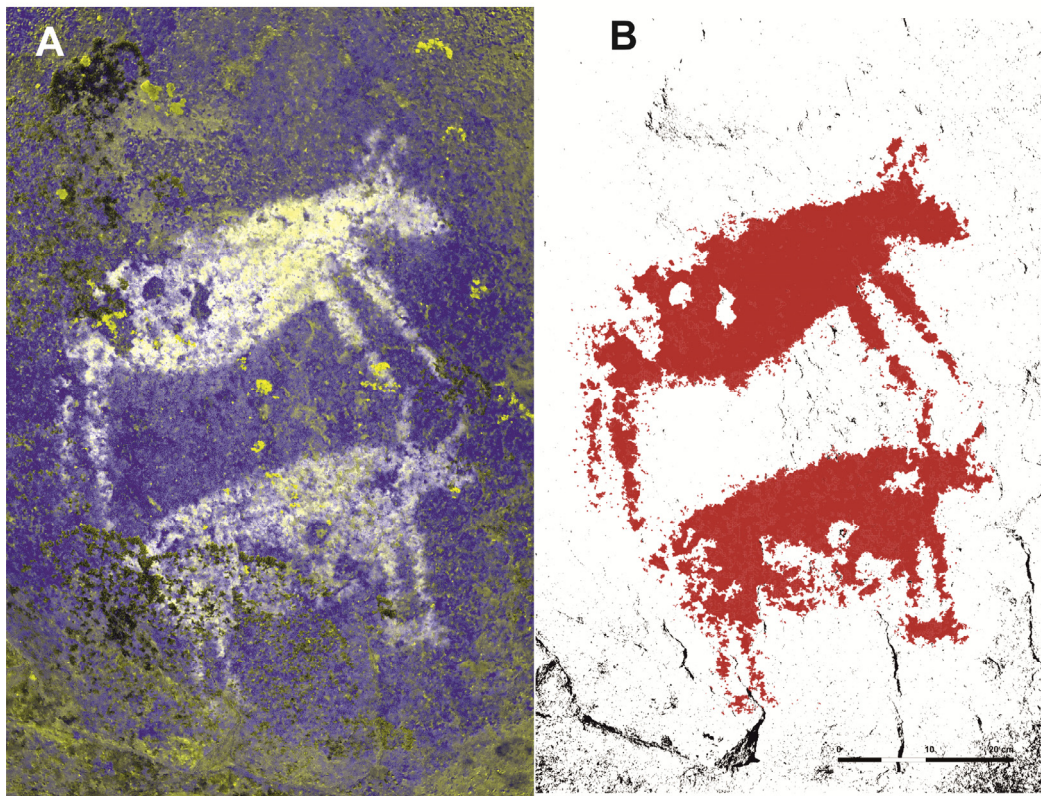


Figura 3. (A) Imagen en falso color a partir de las Componentes Principales minoritarias de los bóvidos de la roca 1 de Faia (Cidadelhe, Portugal); (B) calco de las figuras zoomorfas (cubierta vectorial pictórica sobre microtopografía de la roca) elaborado mediante la vectorización de imágenes obtenidas usando Análisis de Componentes Principales⁸.

Future directions: algunas posibilidades de futuro

La siguiente generación de calcos, desde el punto de vista del análisis digital de imágenes, comienza a implementarse por algunos grupos de investigación, siguiendo una serie de líneas básicas de desarrollo que probablemente encauzarán el futuro próximo de las técnicas de reproducción no invasiva del arte rupestre.

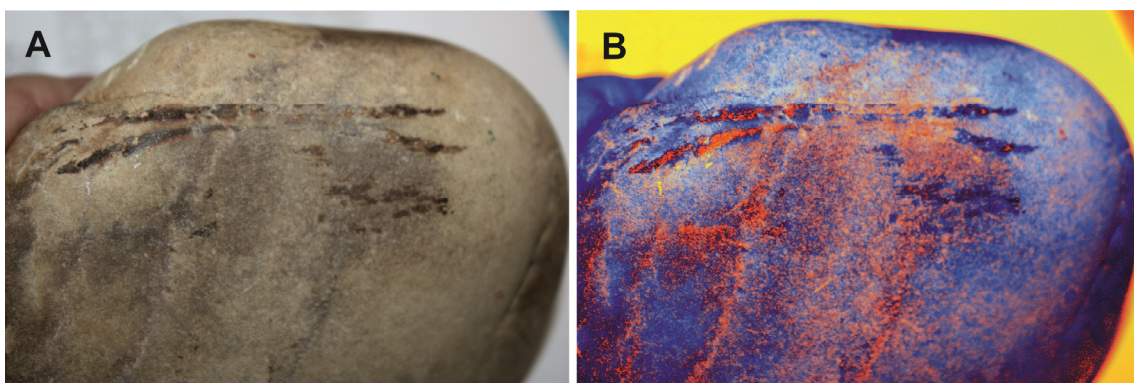


Figura 4. (A) Canto de cuarcita con manchas de hematites y lepidocrocita; (B) aplicación de un índice de pigmentos férricos mejorado a la misma imagen.

Por una parte, desde el punto de vista de la captación de las imágenes, cada vez cobra mayor importancia el rango de longitudes de onda abarcado, comenzando a utilizarse por algunos equipos las cámaras multi e hiperespectrales.^{9,10,11} La aplicación de técnicas de análisis digital de imágenes a este tipo de cubos de imagen multibanda permitirá obtener resultados más fiables que los obtenidos hasta ahora, si bien por el momento, aunque los dispositivos necesarios para obtener las imágenes cada vez son más baratos, su precio constituye aún un impedimento a su utilización. El acceso a este tipo de información

abre la puerta a una utilización más centrada de las estrategias de clasificación digital, especialmente en el ámbito de las clasificaciones de tipo supervisado basadas en la firma espectral de los materiales. La clasificación digital de motivos de arte rupestre no es algo radicalmente nuevo. Existen de hecho algunas publicaciones no muy recientes en las que se trata la cuestión de la clasificación digital,¹ aunque no ha sido un enfoque muy popular y sólo recientemente comienzan a realizarse aplicaciones.^{12,13} El comportamiento radiométrico de pinturas rupestres comienza a estudiarse con vistas a establecer clasificaciones, abriéndose una puerta muy prometedora mediante el uso combinado de espectroradiómetros de campo, cámaras multispectrales y algoritmos de clasificación digital.¹⁴ Del mismo modo, el desarrollo y aplicación de índices derivados, muy frecuente en teledetección ambiental, muestra un interesante camino a seguir de cara a la identificación de materiales y a una clasificación más precisa que permita distinguir figuras, superposiciones y repintes (Figura 4).

Conclusión

Este trabajo ha pretendido dar un breve repaso a los métodos basados en imágenes digitales empleados en los últimos años para la reproducción del arte rupestre, en especial del arte rupestre pintado, y comprobar cuáles son las tendencias que apuntan a hacerse fuertes en el futuro. De modo general puede apreciarse una evolución muy positiva en muy poco tiempo que habla del creciente interés que este tipo de métodos está encontrando en la comunidad científica. El trabajo, no obstante, dista mucho de estar hecho. Por el contrario, hay aún mucho campo para la innovación y la mejora en los métodos de registro no invasivos del arte rupestre, un Patrimonio de la Humanidad que, pese a lo que pudiera parecer es muy escaso y está en constante peligro de desaparición, por lo que un registro de calidad no invasivo del mismo cobra un interés especial.

¹ I. Montero Ruiz, A. Rodríguez Alcalde, J.M. Vicent García, M.Cruz Berrocal, *Trabajos de Prehistoria*, **1998**, 55(1), 155-169.

² N. Aujoulat, *Le relevé des œuvres pariétales paléolithiques, enregistrement et traitement des données*, Editions de la Maison des Sciences de l'Homme, Paris, **1987**.

³ Para una discusión específica sobre el tema: M. Rogerio-Candelera, *Una propuesta no invasiva para la documentación integral del arte rupestre*, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, Sevilla, **2008**; M.A. Rogerio-Candelera, in R. Cruz-Auñón Briones, E. Ferrer Albelda (Eds.), *Estudios de Prehistoria y Arqueología en homenaje a Pilar Acosta Martínez*, Universidad de Sevilla, Sevilla, **2009**; pp. 171-185.

⁴ R. Maura Mijares, *Arte Prehistórico en las Tierras de Antequera*, Junta de Andalucía, Sevilla, **2011**; p. 223.

⁵ M. Solís Delgado, in J.A. López Mira, R. Martínez Valle, C. Matamoros de Villa (Eds.), *El arte rupestre del Arco Mediterráneo de la Península Ibérica. 10 años en la lista del Patrimonio Mundial de la UNESCO. Actas IV Congreso (Valencia, 3, 4 y 5 de diciembre de 2008)*. Generalitat Valenciana, Valencia, **2009**; pp. 343-350.

⁶ A.R. Gillespie, A.B. Kahle, R.E. Walker, *Remote Sensing of Environment*, **1986**, 20, 209-235.

⁷ Elaborado por J. Harman, disponible en <http://www.dstretch.com/>

⁸ M.A. Rogerio-Candelera, S. Soares de Figueiredo, P. Guimarães, A.M. Baptista, in M.E. Sáiz Carrasco, R. López Romero, M.A. Cano Díaz-Tendero, J.C. Calvo García (Eds.), *VIII Congreso Ibérico de Arqueometría. Actas*, SAET, Teruel, **2010**; pp. 419-427.

⁹ M.L. Gil, J. Ortiz, S. Martínez, B. Vázquez, T. Rego, in *Proceedings of the IMProVe 2011 International conference on Innovative Methods in Product Design June 15th - 17th, 2011, Venice, Italy*, **2011**, pp. 363-367.

¹⁰ P. Bourke, *Enhancing rock art recordings through multispectral photography*, **2014**, [en línea] <<http://paulbourke.net/papers/multispectral/>>, acceso 24/06/2015.

¹¹ A.S. Pakhunov, N.N. Brandt, A.Y. Chikishev, in C. Saiz-Jimenez (Ed.), *The Conservation of Subterranean Cultural Heritage*, CRC Press, Londres, **2014**; pp. 275-280.

¹² M. Seidl, C. Breiteneder, in M. Dellepiane, F. Niccolucci, S. Peña Serna, H. Rushmeier, L. Van Gool (Eds.), *The 12th International Symposium on Virtual Reality, Archaeology and Cultural Heritage VAST*, Eurographics Association, Goslar, **2011**.

¹³ M.A. Rogerio-Candelera, *Digital Applications in Archaeology and Cultural Heritage*, **2015**, 2, 68-78.

¹⁴ M. Sebastian López, M. Palomo Arroyo, J.A. Rincón Ramírez, S. Ormeño Villajos, J.M. Vicent García, in *La Ciencia y el Arte IV. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, Madrid, **2013**; pp. 279-287.

EL ANÁLISIS DIGITAL DE IMÁGENES COMO HERRAMIENTA ARQUEOLÓGICA. ESTUDIO DE LOS RESTOS DE PINTURA DE LOS ORTOSTATOS DEL DOLMEN 3 DE EL POZUELO

M.A. Rogerio-Candelera¹ y J.A. Linares Catela²

¹ *Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS-CSIC. Avda. Reina Mercedes, 10, 41012 Sevilla; e-mail: m.rogerio@csic.es*

² *Cota Cero G.P.H. S.L. C/ Antonio Machado, 2, local 2-A, 21007 Huelva; e-mail: cotaceroph@gmail.com*

El análisis digital de imágenes (en adelante DIA), entendido como el conjunto de operaciones matemáticas efectuadas con las imágenes matriciales obtenidas con cualquier tipo de sensor,¹ tiene un amplio rango de campos de aplicación, que abarca áreas tan dispares como la teledetección espacial, las ciencias biomédicas, el control de calidad en procesos industriales, o incluso las aplicaciones forenses y policiales. Desde la década de los ochenta del siglo XX, y en relación directa con las progresivas mejora y abaratamiento de los equipos informáticos, así como con la democratización de las cámaras fotográficas digitales, ha sido cada vez más importante el uso que se ha dado a las técnicas de DIA para el estudio y, sobre todo, la documentación del arte rupestre. Una de las aplicaciones más interesantes del análisis digital de imágenes para el estudio del arte rupestre reside en la posibilidad de detectar elementos de difícil o prácticamente nula visualización.^{2,3} En particular las técnicas de descorrelación de los niveles digitales mediante análisis de Componentes Principales (en adelante PCA) han permitido en muchos casos no sólo mejorar la visualización en detalle de elementos conocidos en paneles rupestres sino detectar figuras o trazos que habían pasado desapercibidos y que, por lo tanto, no aparecían reflejadas en los calcos de los diferentes paneles. Este es el enfoque al que se han sometido varios fotogramas (Figura 1) que registran el aspecto superficial de uno de los ortostatos (número 16, cámara Norte) que componen la estructura funeraria prehistórica conocida como dolmen 3 de El Pozuelo, del que se sospechaba tuvo la pintura como acabado superficial.



Figura 1. Fotogramas del ortostato número 16 del dólmen 3 de El Pozuelo. (A) 9254; (B) 9255 y (C) 9264.

El conjunto dolménico de El Pozuelo (Zalamea la Real, Huelva) se excavó en los años 1945 y 1946 por Carlos Cerdán y fue objeto de una primera publicación en 1952,^{4,5} constituyéndose desde entonces como el grupo más claro y mejor documentado del megalitismo onubense. Se trata de 13 dólmenes agrupados en varios conjuntos que se sitúan en una franja de 5 kilómetros en torno a dos arroyos tributarios de la margen derecha del Río Tinto. La materia prima para la construcción de los dólmenes es de origen local, predominando las filitas. El dolmen número 3 es una estructura compleja, compuesta por un corredor que da paso a dos cámaras que se insertan en un túmulo circular de 16,50 m de diámetro delimitado por un anillo perimetral con un pavimento exterior adosado (Figura 2). En el área de acceso, adosado al sector NE del anillo, se sitúa un altar cuadrangular escalonado en dos niveles.

El ortostato en cuestión, número 16 (Figura 3), al igual que el resto de los ortostatos de esta estructura megalítica, presenta parte de su superficie original conservada en una franja de unos 30x50 cm, que había permanecido parcialmente soterrada en su base desde 1946. Las excavaciones arqueológicas de 2010 evidenciaron la presencia de pigmentos en la parte soterrada y mejor preservada del soporte, procediéndose seguidamente a su tapado mediante interposición de geotextil y tierra, al considerarse la medida de conservación preventiva más adecuada. Además del tono rojizo general, que contrastaba con el

color más grisáceo de la roca en las zonas que habían sufrido exfoliación, pudo detectarse una zona ligeramente más roja en el ángulo inferior derecho, que pareció oportuno revisar utilizando análisis digital de imágenes. Igualmente, se recogieron fragmentos de la capa más superficial de la roca que se encontraban en el sedimento para su inspección mediante microscopía electrónica de barrido con analizador por energía dispersiva de Rayos X (microscopio SEM Hitachi mod. S4800 SEM-FEG de alta resolución (1-3 nm), dotado de EDX Bruker X Flash Detector 4010).

La estrategia de DIA empleada consistió en a) descorrelación de los niveles digitales de las imágenes mediante análisis de Componentes Principales^{6,7}; b) elaboración de cubos sintéticos de imagen de seis bandas a partir de dos imágenes RGB y aplicación de análisis de Componentes Principales⁸; y c) aplicación de la técnica de incremento del contraste basada en la ecualización de imágenes HSI (HSI CS⁹, y una modificación de esta técnica que hemos denominado HSI *Equalised Contrast Stretch*).

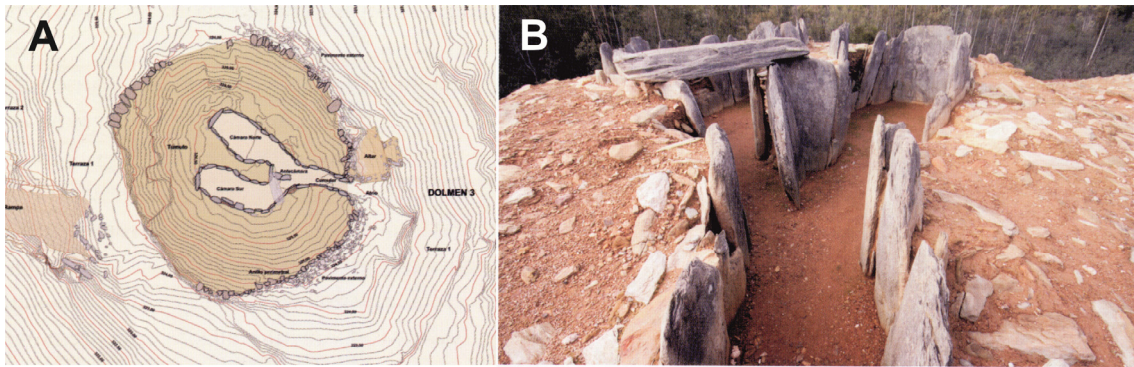


Figura 2. (A) Planta del dolmen 3 de El Pozuelo; (B) aspecto del corredor y la entrada a las dos cámaras.



Figura 3. Ortostato número 16 de la cámara Norte del dolmen 3 de El Pozuelo, vista frontal.

Los resultados obtenidos permiten comprobar que los fotogramas analizados presentan una alta correlación visual entre sus bandas, como es por otra parte habitual entre las bandas de visible¹⁰. La Figura 4 aporta un ejemplo significativo de esta correlación de bandas en una de las imágenes utilizadas, que fluctúa entre el 74 y el 95%. Esta alta correlación de partida posibilita que las bandas obtenidas mediante análisis de Componentes Principales resuman el 96,34; el 3,4 y el 0,25% de la varianza total y

por ello hace a la segunda y tercera CP las más apropiadas para detectar la presencia de los elementos menos presentes en el conjunto de la imagen (entre otros elementos, la pintura).

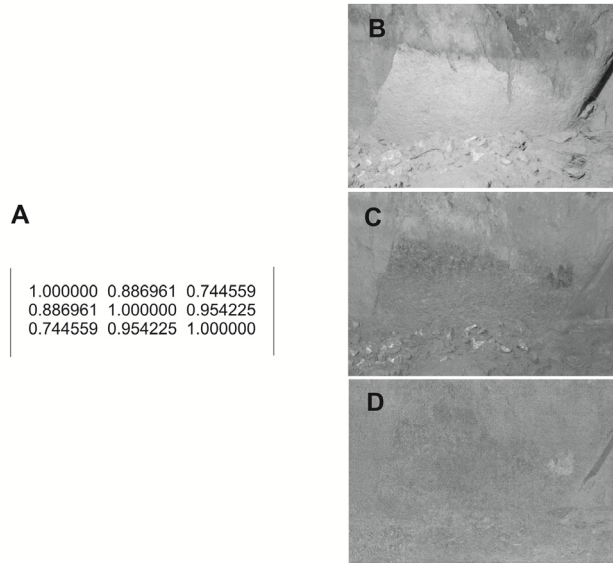


Figura 4. (A) Matriz de coeficientes de correlación del fotograma 9255; (B) banda correspondiente a la primera Componente Principal (CP); (C) banda correspondiente a la segunda CP; (D) banda correspondiente a la tercera CP.

Las imágenes en falso color elaboradas a partir de las bandas producto de Análisis de Componentes Principales de imágenes estándares RGB; las elaboradas mediante bandas producto de análisis de componentes principales de cubos de imagen de seis bandas (Figura 5) y las imágenes producto de las técnicas de incremento del contraste de imágenes en el espacio de color HSI permiten detectar la presencia de una anomalía en el aspecto superficial de la filita que puede describirse como motivo en zig-zag pintado. El tono rojizo general de la zona inferior de la roca corresponde a la presencia de hierro (Tabla 1) que no parece deberse a la aplicación de “pintura” sino más bien a procesos de movilización de los óxi(hidróxidos) de hierro presentes naturalmente en la roca (rubefacción).

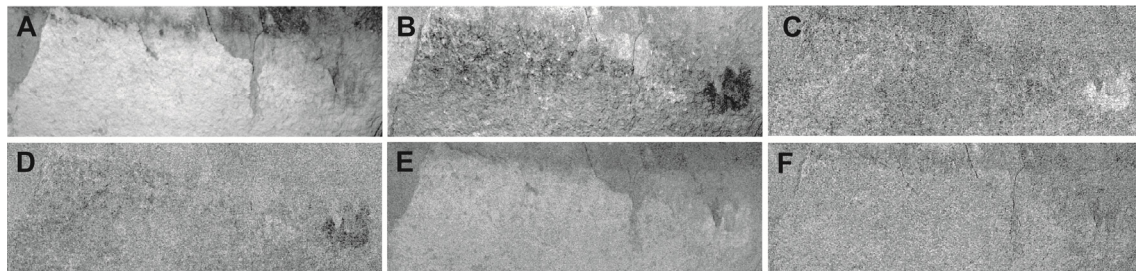


Figura 5. Bandas producto de análisis de componentes principales de un cubo de imagen de seis bandas; (A) primera CP; (B) segunda CP; (C) tercera CP; (D) cuarta CP; (E) quinta CP; (F) sexta CP. Puede apreciarse que las CP segunda, tercera y cuarta son las más apropiadas para resaltar el motivo en zig-zag del ángulo inferior derecho de las imágenes.

Tabla 1. Composición elemental puntual de dos zonas de la muestra DP3/09/1141

<i>Espectro</i>	<i>Elementos detectados</i>
1	O, Fe, Na, Al, Si, P, K, Ca, Ti
2	O, Fe, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti

La Figura 6 resume los resultados obtenidos utilizando las diferentes técnicas de DIA mencionadas más arriba. Tanto las imágenes en falso color utilizando las bandas de PCA en los tres fotogramas analizados (Figura 6A), como las imágenes en falso color elaboradas utilizando las bandas obtenidas mediante PCA del cubo de imagen de 6 bandas (Figura 6B), coinciden en resultados con las imágenes a las que se ha

incrementado el contraste utilizando técnicas basadas en imágenes en el espacio de color HSI (HSI CS y HSI ECS) (Figuras 6C-D), y muestran un elemento pintado definiendo un motivo en zig-zag sobre una superficie enrojecida debido a procesos de alteración superficial de la roca.

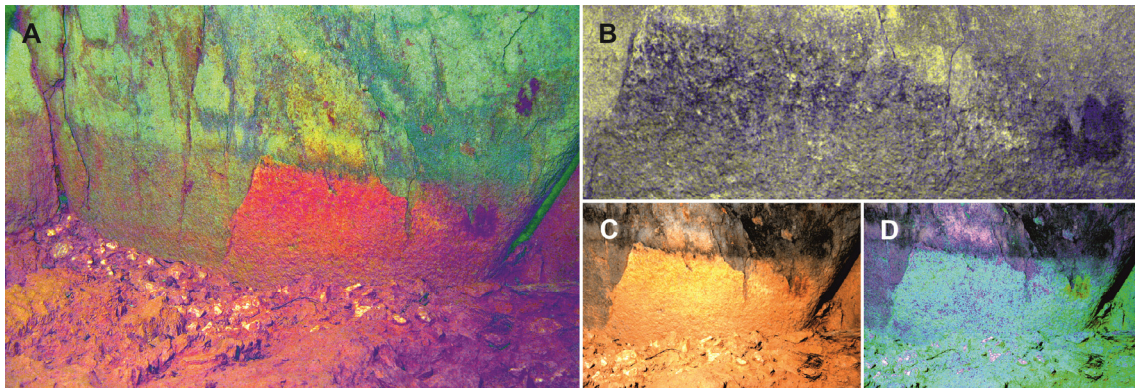


Figura 6. Imágenes en falso color del ortostato 16 del dólmen 3 de El Pozuelo: (A) con las tres bandas de PCA del fotograma 9254; (B) bandas 2,2 y 4 del cubo de imagen de 6 bandas; (C) HSI CS del fotograma 9255; (D) HSI ECS.

Conclusiones

Los resultados de las diferentes técnicas de análisis digital de imágenes utilizadas parecen coincidir en detectar una zona con una importante concentración de pigmentos que se conservan de manera fragmentaria debido a la exfoliación típica de las filitas. Estos pigmentos parecen definir un motivo en zig-zag que pudiera haber sido pintado a lo largo de la vida útil de la estructura funeraria de la que forma parte. Los pigmentos probablemente tengan como base un óxido(hidróxido) de hierro, diferente del hierro que aporta el tono rojizo general de la roca, puesto que la respuesta espectral es diferente en ambas áreas en el resultado obtenido en todas las técnicas de análisis de imagen empleadas.

La muestra física analizada no se corresponde con la zona pintada, toda vez que el contenido en hierro no es especialmente importante en comparación con la fuerza de los picos que marcan el silicio y el aluminio, base de la composición de la roca soporte.

Agradecimientos. Los autores quieren agradecer a la Dra. Liz Karen Herrera Quintero, de la Universidad Nacional de Colombia en Bogotá, la colaboración prestada al analizar una muestra de filita mediante SEM-EDX.

¹ M.A. Rogerio-Candelera, *Técnicas de análisis digital de imágenes para la documentación integral de la pintura rupestre*, Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, Sevilla, **2011**, p. 121.

² R. Mark, E. Billo, *Coalition*, **2006**, *11*, 10-14.

³ M.C. Portillo, M.A. Rogerio-Candelera, J.M. Gonzalez, C. Saiz-Jimenez, in *Actas del VII congreso Ibérico de Arqueometría*, S. Rovira, M. García-Heras, M. Gener, I. Montero (Eds.), Madrid, **2008**, pp. 97-107.

⁴ C. Cerdán, G. Leisner, V. Leisner, *Los sepulcros megalíticos de Huelva*, Comisaría de Excavaciones Arqueológicas, Madrid, **1952**.

⁵ J.A. Linares Catela, *Guía del Megalitismo en la Provincia de Huelva*, Junta de Andalucía / Ediciones SM, Madrid, **2011**.

⁶ M.A. Rogerio-Candelera, V. Jurado, L. Laiz, C. Saiz-Jimenez, *Journal of Archaeological Science*, **2011**, *38*, 2571-2578.

⁷ M.A. Rogerio-Candelera, *Cuadernos de Arte Rupestre*, **2013**, *6*, 53-67.

⁸ M.A. Rogerio-Candelera, F. Vanhaecke, M. Resano, P. Marzo, E. Porca, R. Alloza Izquierdo, C. Sáiz-Jiménez, in J.A. López Mira, R. Martínez Valle, C. Matamoros de Villa (Eds.), *El Arte Rupestre del Arco Mediterráneo de la Península Ibérica. 10 años en la lista del Patrimonio Mundial de la Unesco. Actas del IV Congreso. Valencia, 3, 4 y 5 de diciembre de 2008*, Generalitat Valenciana, Valencia, **2009**, pp. 327-334.

⁹ A.R. Gillespie, A.B. Kahle, R.E. Walker, *Remote Sensing of Environment*, **1986**, *22*, 343-365.

¹⁰ E. Chuvieco Salinero, *Teledetección ambiental. La observación de la Tierra desde el espacio*. Ariel, Barcelona, **2002**.

COMPARATIVA ENTRE LAS VARIABLES MÁS EFECTIVAS PARA LA DESALINIZACIÓN DE HIERROS ARQUEOLÓGICOS AFECTADOS POR CLORUROS

Marco Veneranda¹, Ilaria Costantini¹, Julene Aramendia¹, Nagore Prieto¹, Laura Garcia², Iñaki García², Kepa Castro¹, Agustín Azkarate^{3,4} y Juan Manuel Madariaga^{1,4}

¹ *Departamento de Química Analítica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU) P.O Box 644, 48080 Bilbao. Marco.veneranda@ehu.es*

² *Arkeologi Museoa/ Museo de Arqueología de Bizkaia. Calzadas de Mallona 2, 48006 Bilbao.*

³ *Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), P.O Box 450, 01080 Vitoria-Gasteiz.*

⁴ *Cátedra Unesco de Paisajes Culturales y Patrimonio, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), P.O Box 450, 01080 Vitoria-Gasteiz.*

La conservación de hierros antiguos durante su fase de enterramiento pasa necesariamente por el alcance de un equilibrio químico-físico con el contexto ambiental en el cual se encuentran. Tras la excavación arqueológica este frágil equilibrio se rompe, y el contacto entre objeto y atmosfera puede comportar la reactivación de nuevos fenómenos de degradación. Para contrarrestar estas problemáticas los conservadores intervienen a través de tratamientos específicos que estabilizan las piezas antes de su irreversible deterioro.

En el caso de piezas de hierro excavados en yacimientos arqueológicos próximos a la línea de costa, la reactivación de fenómenos de deterioro es particularmente peligrosa ya que las infiltraciones de cloruros aportados por aerosoles marinos favorecen el desarrollo de compuestos particularmente agresivos. El ejemplo más claro es la formación de akaganita, un oxidróxido de hierro ($\text{FeO}_{0.883}(\text{OH})_{1.167}\text{Cl}_{0.167}$) cuya estructura tubular y porosa promueve fenómenos de infiltración y agrietamiento que aceleran la degradación de los restos arqueológicos.¹

En los laboratorios de conservación, uno de los tratamientos más utilizados para contrarrestar este fenómeno es la aplicación de baños de desalinización. Las piezas recién excavadas se sumergen en baños muy alcalinos (pH 12-13) que favorecen la extracción de los iones cloruros libres inhibiendo la formación de akaganita.

Desde los años 50 hasta hoy han sido desarrollados y optimizados un gran número de baños de desalinización. Sin embargo, la revisión bibliográfica llevada a cabo demuestra que, a pesar de que muchos artículos discuten de las ventajas y desventajas de un determinado tratamiento de desalinización^{2,3}, apenas existen estudios que profundicen en comparar la eficacia de los mismos. Por esta razón el trabajo aquí presentado, realizado en colaboración con los restauradores del Museo de Arqueología de Bizkaia, tiene el objetivo de realizar una comparativa entre las variables más aplicadas para la decloración de piezas arqueológicas.

La comparativa fue realizada aplicando los baños de desalinización a muestras de akaganita pura sintética. La akaganita fue sintetizada en laboratorio utilizando el método descrito por Reguer. El método consiste en la hidrólisis de una disolución de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) calentando 2 litros de disolución de FeCl_3 0,1 M en un recipiente cerrado a 70° durante 48 horas. La pureza del material sintetizado fue corroborada mediante espectroscopía Raman usando un equipo RA100 (Renishaw) dotado de laser rojo 785nm y acoplado a un objetivo 50x, mientras que la cristalinidad del mismo fue deducida a través del análisis con el difractor de rayos X PANalytical Xpert PRO.

Para el trabajo comparativo fueron seleccionadas 5 variables (ver Tabla 1), estudiadas a través de un diseño experimental (Full Factorial). Concretamente las variables consideradas fueron 1) NaOH, 2) Na_2SO_3 , 3) Etilendiamina, 4) Temperatura y 5) desoxigenación. Las ventajas otorgadas por el uso de hidróxido de sodio, sulfito de sodio y etilendiamina como compuestos base de los baños de desalinización

ha sido corroborada en muchos estudios.^{4,5,6} Por otro lado, numerosos trabajos demuestran que variaciones en la temperatura y la desoxigenación de los baños puede comportar respectivamente el aumento de la extracción de cloruros y la inhibición de la lixiviación de hierro.^{7,8} Para analizar las 5 variables en dos niveles a través de un diseño experimental full factorial fue necesario realizar 32 experimentos, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 1. Variables analizadas en el diseño experimental y sus niveles.

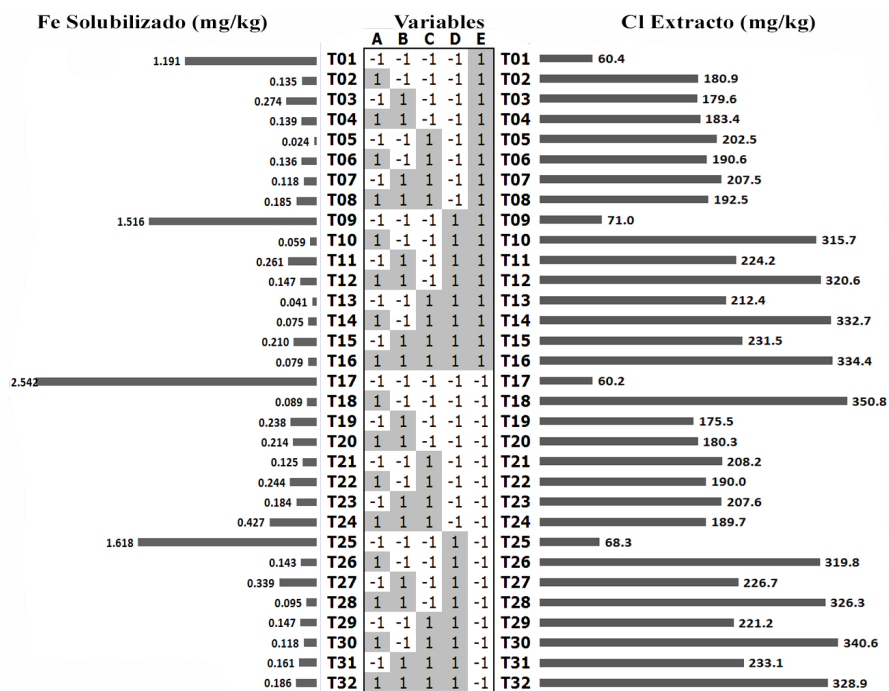
	Variables	Nivel	
		-1	1
A	[NaOH] M	0	0.5
B	[Na ₂ SO ₃] M	0	0.05
C	Etilendiamina %v/v	0	5
D	Temperatura °C	25	70
E	Desoxigenación	No	Si

Los experimentos se organizaron tratando 0.25 gramos de akaganita pura con 50ml de baño de desalinización durante un tiempo de 48 horas. La relación entre peso y volumen de 1/200 fue establecida con el fin de evitar fenómenos de saturación de las disoluciones.

Al acabar el tratamiento, se usó un cromatógrafo iónico Dionex ICS 2500 acoplado a un detector de conductividad para cuantificar la concentración de iones cloruros en los baños de desalinización. La separación de los iones Cl⁻ se realizó utilizando una columna IonPac AS23 (4× 250mm), una precolumna IonPac AG23 (4×50mm), una fase móvil 4.5mM Na₂CO₃/0.8mM NaHCO₃, una corriente de supresión iónica de 25mA, y un flujo de 1 ml/min.

Seguidamente, se determinó la cantidad de hierro lixiviado durante el proceso de desalinización con la ayuda de un Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) NexION 300 (Perkin Elmer). Los isótopos ⁵⁶Fe fueron cuantificados bajo las siguientes condiciones experimentales: flujo del nebulizador de 0.9-1.0 L/min, flujo del plasma de 18L/min y energía RF de 1400 W.

Tabla 2. Valores en mg/kg de Fe solubilizado y Cl extraído después de 48h de tratamiento



A continuación, los resultados obtenidos (Tabla 2) fueron tratados mediante el programa Unscrambler con el propósito de identificar los efectos de las variables en los procesos de extracción de cloruros y de lixiviación de hierro (Tabla 3).

Tabla 3. Significance testing method, en el cual se observa cómo influyen las variables en el proceso de extracción de cloruros y en la disolución de hierro.

Effects Overview		
Significance Testing Method:HOIE		
Variable	[Cl]	[Fe+]
NaOH (A)	+++	--
Na ₂ SO ₃ (B)	+	--
Etilendiamina (C)	+	--
Temperatura (D)	+++	ns
Desoxigenar (E)	ns	ns
AB	--	++
AC	--	++
AD	ns	ns
AE	ns	ns
BC	ns	++
BD	ns	ns
BE	ns	ns
CD	ns	ns
CE	ns	ns
DE	ns	ns

Los análisis demostraron que el uso de NaOH es preferible al de Na₂SO₃ o etilendiamina ya que a paridad de condiciones (temperatura, tiempo y oxigenación) permite extraer una cantidad de cloruros superior. Efectivamente, observando los resultados de los tratamientos T18 (NaOH como única variable al nivel +1), T19 (Na₂SO₃ como única variable +1) y T20 (Etilendiamina como única variable +1) los iones cloruros extraídos después de 48 horas alcanzan respectivamente 350.8, 175.5 y 208.2 ppm.

Las pruebas de significación estadística demostraron que la variación de temperatura tiene un efecto muy positivo en el proceso de extracción de cloruros ya que los experimentos realizados a una temperatura de 75°C tienden a ser más eficaces respecto a los realizados a temperatura ambiente. Contrariamente, la desoxigenación demuestra no surtir ningún efecto inhibitorio en el proceso de lixiviación de hierro, y su efecto no es estadísticamente significativo.

El tratamiento de datos permitió averiguar también la compatibilidad entre pares de variables, Como se observa en la Tabla 3, ha sido demostrada la incompatibilidad entre NaOH y Na₂SO₃ ya que su mezcla reduce la capacidad extractiva de cloruros y al mismo tiempo incentiva la lixiviación de hierro. La misma incompatibilidad se observa también entre NaOH y Etilendiamina.

Contrariamente, se demuestra que las variables NaOH y temperatura son muy compatibles. Como se puede observar en los experimentos en la Tabla 2, el tratamiento desoxigenado de NaOH 0.5 molar aumenta su eficacia un 174% dependiendo de si su aplicación se realiza a 70 grados (T10=314.7ppm) o a temperatura ambiente (T02=180.9 ppm).

Para concluir, podemos establecer que entre las variables analizadas, la que más influye en la decloración de akaganita es el NaOH. Este producto, siendo fuertemente alcalino (pH>13), además, previene al mismo tiempo la formación de otras fases de corrosión y los procesos de lixiviación de hierro. Además del hidróxido de sodio, los análisis demuestran como la variable de la temperatura es un factor que hay que tener en consideración a la hora de tratar objetos afectados por cloruros, ya que su aumento incrementa sensiblemente la eficacia de los baños.

Los resultados presentados en este resumen representan solamente una primera fase de un trabajo más amplio. Una vez identificadas las variables más efectivas, un segundo diseño experimental a cinco niveles será realizado con el propósito de establecer las condiciones óptimas de cada parámetro (temperatura, y molaridad de NaOH, a las cuales se añadirá la nueva variable del tiempo de aplicación) y maximizar la eficacia extractiva de los baños.

Aunque el estudio de casos ideales (akaganita pura sintetizada) dista mucho de acercarse a casos reales ya que comporta la implicación de otras variables (dimensiones del objeto, su porosidad, iteración con elementos secundarios etc.) que pueden afectar la eficacia de los baños, creemos que el trabajo aquí presentado proporciona a los conservadores-restauradores información que puede revelarse muy útil a la hora de elegir el tipo de tratamiento de desalinización más adecuado a la conservación de hierros arqueológicos.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto UFI “Global Change and Heritage” (Ref UFI 11-26 UPV-EHU) y por el proyecto DISILICA-1930 (Ref BIA2014-59124) del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y el Fondo Europeo para el Desarrollo Regional (FEDER). Marco Veneranda agradece al Ministerio de Innovación y Competitividad (MINECO) su beca pre-doctoral. Se agradece al profesor Juan Manuel Gutiérrez Zorrilla del departamento de Química Inorgánica de la UPV/EHU por su ayuda en la síntesis de la akaganita.

¹ S. Reguer, F. Mirambet, E. Dooryhee, J.L. Hodeau, P. Dillmann, P. Lagarde, *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2795-2802.

² M. Rimmer, D. Watkinson, Q. Quanyu, *Stud. Conserv.* **2012**, *57*, 29-41.

³ D. Watkinson, M.B. Rimmer, F. Kergourlay, *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts.* **2013**, *1*, 407-433.

⁴ F. Kergourlay, E. Guilminot, D. Neff, C. Remazeilles, S. Reguer, P. Refait, F. Mirambet, E. Foy, P. Dillmann, *Corr. Eng. Sci. Techn.* **2010**, *45*, 407-413.

⁵ E. Guilminot, D. Neff, C. Rémazeilles, S. Reguer, F. Kergourlay, C. Pele, P. Dillmann, P. Refait, F. Nicot, F. Mielcarek, N. Huet, J. Rebière, *Stud. Conserv.* **2012**, *57*, 227-236.

⁶ L.S. Selwyn, V. Argyropoulos, *Stud. Conserv.* **2005**, *50*, 81-100.

⁷ N.A. North, C. Pearson, (1975) *ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting Venice.* International Council of Museums, Paris, 1-14.

⁸ K. Stahl, K. Nielsen, J. Jiang, B. Lebech, J.C. Hansond, P. Norby, J. van Lanschote, *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 2563-2575.

FOTOGRAFÍA MULTIESPECTRAL APLICADA AL ANÁLISIS DE LA PINTURA DEL NIÑO JESÚS DE MURILLO, DE LA IGLESIA DE LA SANTA CARIDAD DE SEVILLA

Fco. de A. Espinosa, M. González y M. Arjonilla

Departamento de Pintura, Universidad de Sevilla. Grupo de Investigación Patrimonio Cultural: Intervención, investigación, innovación, 41003 Sevilla; fran_espinosa@live.com, mgonzalezfuentes@hotmail.com, maar@us.es

La realización de este estudio, se inscribe en la III Fase del plan diseñado para la conservación del patrimonio del Hospital de la Santa Caridad de Sevilla, y centra su actuación en la recuperación de un conjunto de obras de su iglesia bajo el patrocinio de la Fundación Focus-Abengoa.

La tabla del *Niño Jesús* que pintara Bartolomé Esteban Murillo, se encuentra en el ático del Retablo de la Virgen de la Caridad, obra de Bernardo Simón de Pineda, un encargo documentado en 1670. La singularidad de esta pintura al óleo sobre tabla y la falta de estudios que existían sobre su materialidad, han motivado la puesta en práctica de todos los mecanismos a nuestro alcance para obtener el mayor número de datos, de cara a la evaluación del informe técnico, cuyos resultados serán expuestos en conjunto en otras comunicaciones presentadas¹.

El propósito que perseguimos en este caso, es describir la metodología de trabajo aplicada para obtener de forma eficaz distintos registros fotográficos bajo distintas emisiones de ondas lumínicas, a partir del control de la fuente de iluminación, la manipulación de la cámara y el procesado digital. Se trata de métodos de análisis no invasivos al alcance de los profesionales, para el que se requieren nuevos protocolos que los incorporen a las herramientas habituales de investigación. Esta experiencia ha tenido como objeto analizar sus posibilidades de uso y la información relevante que puede proporcionar.



Figura 1. Fotografía del Infrarrojo Cercano (F.Espinosa).

Para aplicar esta tecnología, se manipuló el equipo fotográfico eliminando los "filtros de paso-bajo" (*Low-Pass filter, Hot Mirror, IR Cut Filter*) y filtro *anti Flare*, lo que permitió devolver al sensor una sensibilidad espectral mayor, limitada por estos filtros a un rango comprendido entre los 400nm-720nm, aumentándolo a una horquilla que comprende desde los 300nm-1400nm.

El equipo se completa con filtros de "paso de banda" y de "paso bajo". Que permiten seleccionar las bandas del espectro que nos interese².

Para realizar el estudio se fotografió la obra en diferentes bandas, tanto del espectro no visible como el ultravioleta reflejado UV-A (onda larga) 400-315nm, como el infrarrojo cercano SWIR (*Short Wave Infra red*) comprendido entre los 900 y los 1700nm (Figura 1), así como en las habituales de la banda visible RGB. Podemos así documentar o capturar el diferente comportamiento de los pigmentos y barnices, en las diferentes bandas del espectro.

Los LED IR del mercado fueron la primera opción como fuente lumínica, pero "los iluminadores están centrados en 850 nm, presentando escasa radiación en longitudes de onda más largas"³ por lo que la pintura se iluminó con lámparas de cuarzo-halógena, que aportan una gran cantidad de luz IR, y proporcionan buenos resultados tanto para la fotografía en el espectro visible como para el SWIR, no así para las tomadas bajo luz UV para las que se utilizaron tubos de Wood⁴ que suelen tener un pico sobre los 365-370nm (UV-A).

El balance de blanco de estas lámparas se sitúa en torno a los 3200K, equivalente a la luz de tungsteno, de forma que es sencillo realizar balances personalizados con la asistencia de cartas de color. El problema surge en la fotografía IR ya que aun teniendo unos sensores capaces de captar esta franja, los sistemas de control de los mismos no están preparados para unas temperaturas de color tan baja, lo que nos arroja unas imágenes con una dominante roja muy fuerte, que se encuentra en torno a los 2000K. Para eliminar la información de falso color, la imagen debe ser ajustada en el procesado RAW.

Tanto en las imágenes en luz visible como en la no visible necesitábamos una gran calidad de detalle, por lo que se realizaron tomas parciales, y posteriormente se aplicó una corrección de lente y un procesado en forma de mosaico con objeto de conseguir una imagen de alta calidad.

Para completar el estudio documental, se realizaron distintos registros con fluorescencia de luz UV (Figura 2), las bandas R, G y B la suma de estas tres bandas y de luz rasante derecha e izquierda, a las que añadimos el estudio del reverso del soporte con luz normal y rasante, SWIR y de la zona del retablo en la que está montada la tabla.

Montar todas estas imágenes en una pila, nos permite interrelacionar toda la información que estas contienen y lo que se ve y está pasando en todas las zonas a la vez de forma intuitiva y directa: contamos con toda la información posible en un solo archivo.

Trabajando directamente con la imagen RGB aplicamos distintas técnicas y procesos:

- Algoritmos: nos permiten la separación de la imagen en sus componentes principales medios y marginales⁵.
- Separación de las distintas frecuencias: la información de color y la información de texturas.
- Falso color RGB: esta técnica consiste en alterar el orden de los distintos canales de color y de esta forma evidenciar posibles anomalías y detalles que se pueden pasar por alto en una inspección en color real.

La fotografía IR nos permite trabajar con cuatro canales de color distintos, pero esto se complica ya que el IR no tiene un color visible real, por lo que se pueden utilizar estas imágenes de cuatro canales para el análisis espectral pero no para el análisis visual por lo que creamos una imagen de falso color IR,G,B en la cual solapamos el canal IR en sustitución del canal rojo, lo que nos da como resultado una imagen de tonalidades muy similares a las originales, pero que evidencian distintas anomalías presentes en la obra.



Figura 2. Fluorescencia de luz UV (F.Espinosa).

Una de las metas que nos fijamos al iniciar este proyecto, es la creación de un estándar de fácil interpretación para los profesionales, como ocurre por ejemplo con las imágenes de fluorescencia UV y esta fórmula sería de fácil estandarización en el futuro.

El IR por su naturaleza nos arroja imágenes poco definidas, pero gracias a la separación de canales que realizamos sobre la imagen RGB, podemos apilar esta información sobre la IR, G, B consiguiendo de esta manera una imagen con mucho más detalle (Figura 3).

Sobre esta imagen podemos aplicar técnicas de teledetección diseñadas para el análisis de imágenes de satélite, que proporcionan diferencias sutiles entre los distintos espectros y crea una serie de firmas espectrales, que podrían ser utilizadas para crear una biblioteca comparativa de estos datos.

Gracias a las fotografías IR podemos ver distintos aspectos ocultos⁶. Debido a la cronología de la obra analizada, las posibilidades de encontrar dibujos subyacentes son practicante nulas, pero si podemos observar la existencia de diversos trazos que enmarcan de alguna manera la figura y que nos dan información de la gestualidad del autor y de su forma de componer, y observamos el distinto comportamiento de los pigmentos en relación a su naturaleza y densidad.

En lo referente a los repintes antiguos, también toman una gran relevancia en la foto IR ya que no solo nos diferencia de forma más precisa su localización, sino la diferencia entre los mismos. Llegamos a apreciar cuatro fases de intervención, que ha podido ser constatado tras la limpieza de la tabla, confirmando lo que ya conocíamos.

Como herramienta de trabajo, es también muy valiosa ya que mucha de la información es visible en tiempo real, a través del visor de la cámara, lo que resulta extraordinariamente útil para trabajos como la toma de muestras de los pigmentos originales, permitiéndonos discernir de forma clara entre original y repinte.



Figura 1. Color IR,G,B en la cual solapamos el canal IR en sustitución del canal rojo, lo que nos da como resultado una imagen de tonalidades muy similares a las originales, pero que evidencian distintas anomalías presentes en la obra. Imagen realizada por F. Espinosa.

¹ A. Justo, M. Arjonilla, A. Ruíz-Conde, B. Sigüenza, **2015**, este volumen; J. González, M. Arjonilla, **2015**, este volumen.

² D. Gómez, *Pátina*, **2006**, *13*, 57-64.

³ C. Correa, *Conserva*, **2011**, *25(16)*, 17-26.

⁴ A. González Mozo, L. Alba, in *Actas del II Congreso del Grupo Español del IIC: Investigación en conservación y restauración*. Barcelona, **2005**, p. 3.

⁵ M.A. Rogerio-Candelera, in E. Ferrer, R. Cruz-Auñón (Eds.), *Estudios de Prehistoria y Arqueología en Homenaje a Pilar Acosta Martínez*, Universidad de Sevilla, Sevilla, **2009**, pp. 171-185.

⁶ A.E. Obrutsky, D. Acosta, in *3rd Pan American Conference for Nondestructive Testing-PANNDT*, Rio de Janeiro, Brasil. **2003**, 8 p.

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA LIMPIEZA LÁSER EN PLATA SULFURADA

T. Palomar¹, M. Oujja², I. Llorente¹, B. Ramírez Barat¹, M.V. Cañamares³, M. Castillejo² y E. Cano¹

¹ Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid; t.palomar@csic.es

² Instituto de Química Física Rocasolano (IQFR-CSIC), C/ Serrano 119, 28006 Madrid

³ Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC), C/ Serrano 121, 28006 Madrid

Introducción

La sulfuración es el mecanismo de alteración más habitual de la plata expuesta al medio atmosférico y se produce principalmente por su reacción con los compuestos sulfurados de la polución (Reacciones 1 y 2)ⁱ. Como resultado, se forman depósitos de Ag₂S en la superficie de la plata que inducen una modificación del color del objeto, que tiende hacia tonos marrones y negros, así como una pérdida del brillo característico de la plata. Las reacciones involucradas son:



Los métodos de limpieza más aplicados en restauración son mecánicos, químicos y electroquímicosⁱⁱ. En los últimos años, la limpieza basada en luz láser se ha comenzado a aplicar en objetos arqueológicos e históricos para la eliminación de capas de corrosión e incrustaciones. Muchos trabajos han sido encaminados al estudio del efecto que la radiación láser, con diferentes longitudes de onda y con distinta duración de pulso, induce sobre las capas de corrosión y el material subyacenteⁱⁱⁱ. Sin embargo, no se ha tenido en cuenta el efecto acumulativo de la limpieza láser. En este trabajo se ha evaluado el efecto de la limpieza con láser de nanosegundos a distintas longitudes de onda en plata pura y esterlina sulfurada y se han determinado las condiciones óptimas para la eliminación de la capa de sulfuración de manera controlada y con el mínimo daño sobre el sustrato de plata. Se ha estudiado también el efecto de la limpieza láser a corto y largo plazo.

Materiales y métodos

La evaluación de la limpieza láser se realizó sobre láminas de plata pura (99.50% de plata, 0.30% de hierro) y plata esterlina (92.7% de plata, 7.28% de cobre) con unas dimensiones de 2x1x0.1 cm. Las láminas se lijaron con papel de grano 600 y 2000 y, posteriormente, se limpiaron con etanol en un baño de ultrasonidos durante cinco minutos. La sulfuración se realizó mediante ciclos de exposición de las láminas durante 72 horas a un ambiente sulfurado de acuerdo con el ensayo de corrosión a la tioacetamida (Ensayo TAA)^{iv}.

La fuente láser utilizada fue un láser Nd:YAG (Q-switched, Quantel B, pulso de 6 ns a 10 Hz) operando a la longitud de onda fundamental 1064 nm y a la de su segundo y cuarto armónicos (a 532 y 266 nm). Previamente a la irradiación láser de las láminas se determinaron los umbrales de ablación de las láminas de plata pura y sulfurada. La limpieza se realizó en modo de barrido, aplicando 100 pulsos en cada área de las láminas.

Tabla 1. Resumen de las fluencias (mJ cm⁻²) utilizadas en la limpieza láser. Errores estimados en 10 %.

	Plata pura			Plata esterlina		
Longitud de onda del láser (nm)	1064	532	266	1064	532	266
Fluencia utilizada para la limpieza láser	29	208	85	208	62	38

Las láminas se caracterizaron antes y después de la limpieza láser mediante gravimetría, colorimetría, microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía micro-Raman.

La variación de masa se evaluó en una balanza Mettler Toledo AT261 Delta Range Analytical. El color se caracterizó mediante un espectrofotómetro portátil Konica Minolta modelo 2500D equipado con una máscara de 8 mm de diámetro, observador estándar de 10° y siendo el iluminante D65. Se realizaron dos medidas en cada zona y se promedió su valor. El color se determinó utilizando el sistema CIE-L*a*b*. El cambio de color global se calculó mediante la expresión $\Delta E^* = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$.

La superficie de las láminas se observó con un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4800 de cátodo frío con emisión de campo y equipado con un sistema Oxford INCA para realizar los microanálisis de energías dispersivas de rayos X.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se realizó con un espectrómetro Fisons MT500 equipado con un analizador de electrones hemisférico (CLAM 2) y una fuente de rayos X que emplea la radiación K α del Mg (1253.6 eV) y que opera a 300W. La presión residual en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 10⁻⁹ Torr durante la medida. Los espectros de alta resolución se registraron empleando una energía de paso de 20 eV. Para el análisis de las componentes de cada elemento, se llevó a cabo la sustracción del fondo mediante el método Shirley, ajustando la curva experimental a una mezcla de líneas Gaussianas y Lorentzianas de proporción variable. La energía de ligadura del C1s procedente de la contaminación de hidrocarburos saturados a 285.0 (± 0.2) eV se empleó como referencia interna para calibrar cada espectro. Para el cálculo del porcentaje atómico de cada elemento se tuvo en cuenta el área de cada pico y los factores de sensibilidad atómicos^v.

El análisis por espectroscopía micro-Raman se llevó a cabo utilizando un equipo Renishaw InVia 0310-02 acoplado a un microscopio Leica y dotado de un detector CCD refrigerado eléctricamente. Como fuente de excitación se empleó un láser de diodo a 785 nm. Se utilizaron potencias de láser que aseguran la integridad de las muestras con una resolución de 2 cm⁻¹ y un tiempo de exposición de 10 s. La señal Raman obtenida es la resultante de la suma de la correspondiente a dos espectros individuales adquiridos en el rango de número de ondas de 100 a 2000 cm⁻¹.

Resultados y discusión

La limpieza ideal debería eliminar las capas de sulfuración sin inducir una pérdida significativa de sustrato metálico. Sin embargo, se observó que la mayoría de las irradiaciones realizadas indujeron una pérdida progresiva de material (Figura 1a). Las muestras de plata pura fueron especialmente vulnerables a los tratamientos láser. Las irradiaciones a 532 y 1064 nm fueron las más agresivas, ya que indujeron una pérdida de aproximadamente el 0.60 % de la masa original después de seis ciclos de sulfuración y limpieza. La plata esterlina fue mucho menos vulnerable a la limpieza láser desde el punto de vista gravimétrico. Los tratamientos con el láser a 266 y 532 nm apenas indujeron una pérdida de masa apreciable en la plata esterlina (Figura 1a).

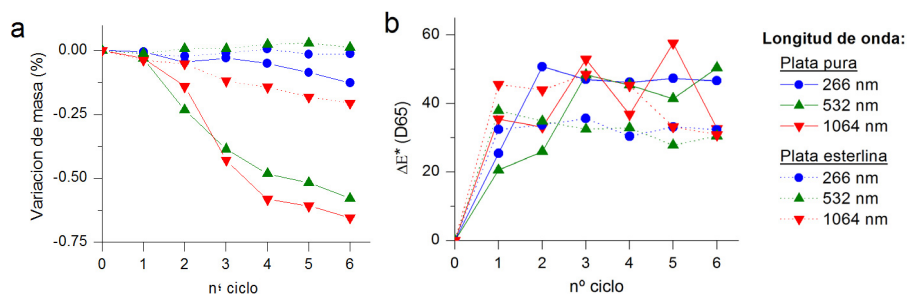


Figura 1. Variación en función de los ciclos de sulfuración-limpieza láser a distintas longitudes de onda de: a) la masa, b) el cambio de color ΔE^* .

En cuanto al color, todos los tratamientos láser aplicados modificaron el color, especialmente la luminosidad, que afectó al cambio de color global ΔE^* (Figura 1b). Tras los tratamientos de limpieza láser, las láminas de plata pura tratadas a las longitudes de onda de 266 y 532 nm mostraron una coloración rojiza, mientras que la muestra tratada a 1064 nm quedó azulada. Un tono azulado similar se

observó en la muestra de plata esterlina tratada a 1064 nm, lo que confirmó que dicha coloración era debida a los efectos térmicos inducidos por la irradiación infrarroja. Hay que destacar que las láminas de plata esterlina tratadas con los láseres a 266 y 532 nm fueron las que presentaron un color más parecido a la plata original y tuvieron la respuesta más homogénea frente a la limpieza (Figura 1b).

La superficie de las láminas se caracterizó tras el primer y el sexto tratamiento de limpieza láser para evaluar los efectos a corto y a largo plazo. Tras el primer ciclo de limpieza, las muestras presentaron fusión superficial del metal y restos de Ag_2S (Figura 2a). Sin embargo, después de seis ciclos de limpieza, todas las láminas presentaron una capa de alteración homogénea superficial con un elevado contenido de azufre (Figura 2, Tabla). La capa de alteración de las láminas tratadas con láser a 1064 nm presentó oquedades irregulares y aisladas en las que se llegaron a observar hasta 4 capas sucesivas (Figura 2b). Esta observación junto con la pérdida de masa observada durante la limpieza en las láminas de plata pura sugiere la ablación tanto de la plata como de los depósitos de sulfuración y la posterior re-deposición que origina una capa enriquecida en azufre.

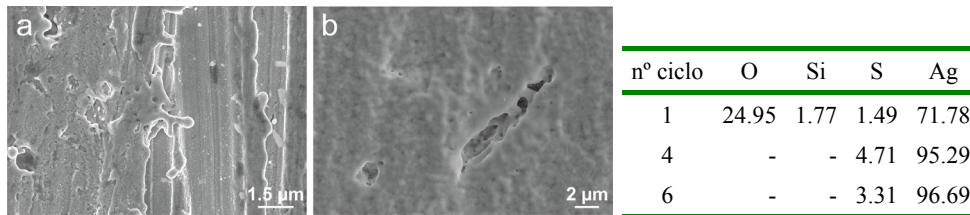


Figura 2. Imagen de SEM de la muestra de plata pura tratada con el láser a 1064 nm. Se observan: a) zonas fundidas después del primer ciclo de limpieza, b) la capa de alteración después del sexto ciclo de limpieza. La tabla recoge los resultados del análisis EDX de la superficie (% atómico) de la muestra de plata pura tratada con el láser a 1064 nm tras uno, cuatro y seis ciclos de sulfuración-limpieza.

Para evaluar la eficacia de la limpieza láser, se determinó el contenido superficial de azufre por XPS tras la sulfuración y después del primer y sexto tratamiento. Como se puede observar en la figura 3, la eficacia de la limpieza en las láminas de plata pura (medida como capacidad de eliminar el azufre de la superficie) disminuye con el número de ciclos de tratamiento. Este hecho confirma los resultados previos de gravimetría, colorimetría y SEM que indican que la formación de capas de alteración es debida a la ablación y re-deposición de los depósitos sulfurados, incrementando el contenido de azufre tras sucesivos tratamientos. Respecto a las láminas de plata esterlina se observaron dos comportamientos diferentes. El tratamiento a 266 y 532 nm resultó más efectivo tras el sexto ciclo en comparación con el primero, mientras que el tratamiento a 1064 nm presenta una eficacia similar a la observada en las muestras de plata pura debido a la formación de una capa de alteración azulada en su superficie (Figura 3). La limpieza realizada a 532 nm resulta el tratamiento más efectivo para eliminar los depósitos de azufre.

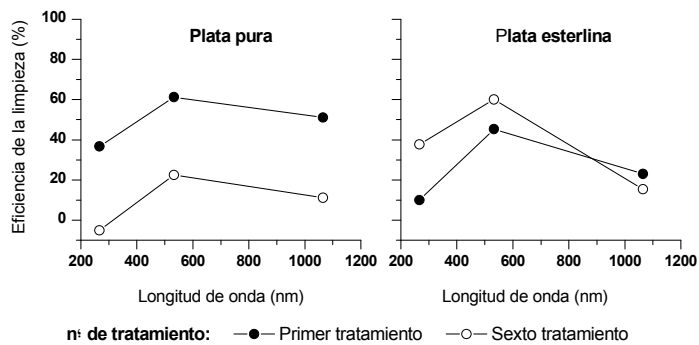


Figura 3. Eficiencia de la limpieza láser (%) en función de la longitud de onda.

La espectroscopía micro-Raman permitió identificar las especies químicas presentes en las muestras antes y después de la exposición a la sulfuración y a la irradiación láser. Los espectros de las muestras de plata pura y esterlina sin sulfurar mostraron la banda correspondiente a Ag_2O (230 cm^{-1}) debido a la elevada tendencia de la plata a la oxidación en condiciones ambientales. Tras la irradiación de las láminas de plata pura a 266 y 532 nm, se observó una disminución de la intensidad de la banda del óxido y la aparición de un hombro alrededor de 200 cm^{-1} correspondiente a la vibración de la plata metálica. Por el contrario, el láser a 1064 nm produjo una intensificación en la banda del Ag_2O . En el

caso de la plata esterlina, la disminución de la intensidad de la banda de Ag₂O fue bastante similar para las tres longitudes de onda (Tabla 2).

Tabla 2. Resumen de las bandas detectadas por micro-Raman antes y después de la limpieza láser.

Material	Tratamiento	Bandas observadas (cm ⁻¹)		
		Sin sulfurar	1 ^{er} ciclo	6 ^o ciclo
Plata pura	Sin limpiar	230 m	185 i, 237 i	-
	266 nm	200 d, 230 d	185 d, 237 d	220 m, 240 d, 463 m, 473 m
	532 nm	200 d, 230 d	185 d, 237 d	183 m, 240 d, 463 d, 473 d
	1064 nm	200 d, 236 i	185 i, 237 i	183 i, 240 i, 463 i, 473 i
Plata esterlina	Sin limpiar	230 i	242 m	-
	266 nm	200 d, 230 d	250 m	240 m, 314 m
	532 nm	200 d, 230 d	250 m	164 d, 314 m
	1064 nm	200 d, 230 d	250 m	250 i, 468 d

Intensidad de la banda: d, débil; m, media; i, intensa.

La sulfuración de las muestras de plata pura dio lugar a la aparición de dos bandas intensas a 185 y 237 cm⁻¹, asignadas a las vibraciones *stretching* y *bending* de Ag-S, es decir, relacionadas con los depósitos de Ag₂S (Tabla 2). Los espectros correspondientes al tratamiento con láser a 1064 nm apenas mostraron diferencias con los espectros de la muestra sulfurada, mientras que la irradiación a 266 y 532 nm produjo un apreciable descenso de la intensidad de las bandas, que se puede relacionar con la eliminación de la capa de sulfuración. En el caso de la plata esterlina, la banda a 242 cm⁻¹ detectada en la lámina sin irradiar se desplazó a 250 cm⁻¹.

Tras seis ciclos de sulfuración y limpieza, los espectros Raman fueron completamente diferentes (Tabla 2). La irradiación de las láminas de plata pura dio lugar a la aparición de una banda a 463 cm⁻¹ con un hombro a 473 cm⁻¹, que se corresponden con la vibración *bending* O-S-O y la vibración S-S del S₈, respectivamente, relacionadas con la formación de clústeres de azufre y oxígeno. También se detectaron bandas relacionadas con el Ag₂S (Tabla 2). El tratamiento realizado a 532 nm produjo la mayor disminución en la intensidad de las bandas a 183 y 240 cm⁻¹, atribuidas al Ag₂S, confirmando una mayor eficacia de limpieza a dicha longitud de onda (Fig. 3). En el caso de la plata esterlina, la limpieza a 1064 nm resultó totalmente ineficaz ya que se detectó una banda intensa a 250 cm⁻¹ relacionada con el Ag₂S. La intensidad de esta banda fue muy débil en las láminas tratadas con los láseres 266 y 532 nm, aunque se detectaron otras bandas a 164 y 314 cm⁻¹ relacionadas con la presencia de Cu metálico y Cu₂O (Tabla 2).

Conclusiones

La eficacia de la limpieza láser depende de la composición del material (plata pura o esterlina) y de las condiciones del láser. Las láminas de plata pura sulfuradas fueron más vulnerables al tratamiento láser ya que experimentaron una intensa pérdida de masa y la formación de capas coloreadas formadas por la ablación y re-deposición de especies formadas por clústeres de azufre y oxígeno. En el caso de las láminas de plata esterlina, mantuvieron una masa constante durante los tratamientos y un color similar al original. De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, la limpieza láser bajo las condiciones aquí probadas no está recomendada para objetos históricos de plata pura, mientras que los objetos de plata esterlina, la limpieza con el láser a 532 nm es la más recomendable.

Agradecimientos: Los autores agradecen a P. Navarro el suministro de la plata del 99% utilizada durante los experimentos y a O. García las medidas colorimétricas. Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto CREMEL Ref. HAR2011-22402 y el programa GEOMATERIALES 2-CM Ref. S2013/MIT-2914, así como la beca predoctoral FPI BES-2012-052716 concedida por el Ministerio de Economía y Competitividad. Finalmente, los autores agradecen el apoyo profesional de la Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural (TechnoHeritage).

ⁱ T. Graedel, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, *139*, 1963-1970.

ⁱⁱ T. Palomar, B. Ramírez Barat, D. Lafuente, E. Cano, S. Díaz, E. García, in M.A. Rogerio-Candelera (Ed.), *Science, Technology and Cultural Heritage*, CRC Press, Londres, **2014**, pp. 323-328.

ⁱⁱⁱ C. Degryny, E. Tanguy, R. Le Gall, V. Zafirooulos, G. Marakis, *J. Cult. Herit.*, **2003**, *4*, 152-156.

^{iv} UNE-EN ISO 4538, Recubrimientos metálicos. Ensayo de corrosión a la tioacetamida (Ensayo TAA), **1996**.

^v C. Wagner, L. Davis, M. Zeller, J. Taylor, R. Raymond, L. Gale, *Surf. Interface. Anal.*, **1981**, *3*, 211-225.

ANÁLISIS ÓPTICO DE LOS CROMÓFOROS DE LAS VIDRIERAS Y SU EVOLUCIÓN CRONOLÓGICA

Fernando Agua¹, Javier Peña-Poza¹, Juan Félix Conde¹, Cristina Gil², Manuel García-Heras¹, M^a Ángeles Villegas¹

¹Instituto de Historia, CCHS, CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid;
mariangeles.villegas@cchs.csic.es

²Facultad de Educación. Campus María Zambrano. Universidad de Valladolid. Plaza Alto de los Leones, 1. 40005 Segovia.

Las vidrieras constituyen el paradigma del elemento de vidrio en el Patrimonio Cultural y simultáneamente ocupan un lugar muy destacado en las obras artísticas ejecutadas con vidrio. Desde su nacimiento en la Edad Media, las vidrieras se han destacado por el juego de colores que ostentan en la mayoría de las ocasiones. El estudio científico de las especies químicas responsables de los distintos colores de los vidrios (cromóforos) es fundamental en la caracterización integral de las vidrieras y aporta datos susceptibles de interpretación histórica en cuanto a la tecnología de producción de los vidrios y a su uso como material de expresión artística. No menos importante es el conocimiento de la naturaleza de los cromóforos para llevar a cabo una correcta restauración y reposición de los vidrios de las vidrieras. El objetivo de este trabajo es poner de manifiesto los cromóforos de los vidrios originales utilizados en la realización de vidrieras artísticas de interés patrimonial, y su evolución histórica ligada al desarrollo de la tecnología del vidrio¹.

Se han seleccionado fragmentos originales de vidrios de vidrieras de las distintas épocas características de las mismas, agrupados en torno a estilos artísticos o periodos cronológicos: medieval, renacentista, barroco, siglos XIX-XX y actual. Las muestras estudiadas proceden de los siguientes lugares: catedral de León, catedral de Ourense, Cartuja de Miraflores (Burgos), catedral de Sevilla, monasterio de San Juan de los Reyes (Toledo), catedral de Girona, catedral de Vitoria, iglesia Prioral Sant Pere (Reus), Casa Goyeneche (Madrid), iglesia del Espíritu Santo (Madrid) y empresa Vidrieras Viarca (Málaga). Para registrar los correspondientes espectros de absorción óptica, los fragmentos se acondicionaron mediante corte y pulido (1 mm de espesor y pulido óptico a espejo por ambas caras). Se utilizó un espectrofotómetro Ocean Optics modelo HR4000CG en el intervalo de 200 a 1100 nm, con especial atención a la zona visible entre 380 y 780 nm, en la que se analizaron las características cromáticas.

Tabla 1. Asignaciones de las longitudes de onda de absorción óptica de los cromóforos presentes en los vidrios de vidrieras.

Cromóforo	Longitud de onda (nm)	Color	Tipo de banda
Fe ²⁺	440, 1100	Azul tenue	Sencillas
Fe ³⁺	380, 420, 440	Amarillo	Triplete
Co ²⁺	540, 590, 640	Azul intenso	Triplete
Cu ²⁺	790	Azul turquesa	Sencilla
Mn ²⁺	356, 422	Amarillo tenue	Sencillas
Mn ³⁺	499	Violeta, rosa	Sencilla
Cr ³⁺	435, 630, 650, 675	Verde	Sencilla y triplete
Cr ⁶⁺	365	Amarillo	Sencilla
Ni ²⁺	450, 560, 630	Gris	Sencillas
Ag ⁰ (coloides, cementación)	~420	Amarillo-rojo	Sencilla
Cu ⁺ /Cu ⁰ (coloides, vidrio doblado)	560	Rojo rubí	Sencilla
Au ⁰ (coloides)	530	Rosa púrpura	Sencilla
CdSSe (coloides)	Según relación S/Se	Amarillo-rojo	Borde de absorción

En la Figura 1 se muestran los espectros visibles correspondientes a los colores característicos de los vidrios medievales. En la figura 1a se recogen los espectros de los cromóforos iónicos: los tonos azul debidos a los iones Co²⁺, y los violeta-rosa asignados a los iones Mn³⁺ (Tabla 1).

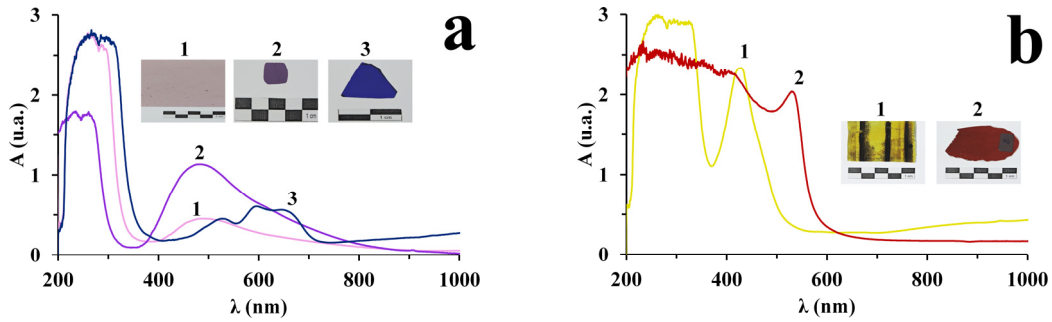


Figura 1. Espectros visibles de vidrios de vidrieras medievales a) tonos azul y violeta-rosa, b) tonos rojo y amarillo.

En la Figura 1b se muestran los espectros de los cromóforos coloidales: los tonos rojo que generan los coloides de Cu^+/Cu^0 y los tonos amarillos debidos a los coloides de Ag^0 (Tabla 1). Tanto los rojos como los amarillos se obtenían como colores superficiales en los vidrios por un proceso de cementación o cambio iónico. En la Edad Media los colores de la gama verde se producían con el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ que aportan, respectivamente, coloración amarilla y azul (Tabla 1), y verde por adición cromática de ambos. Como se desprende de la Figura 1, los colores de los vidrios en la Edad Media y, por consiguiente en las vidrieras góticas, son netos y limitados, de modo que la gama de colores solo se debe al uso de los cromóforos mencionados y a la variación de su concentración en el vidrio.

La Figura 2 muestra el espectro visible de los vidrios renacentistas cuyos colores incrementaron los ya existentes en la Edad Media. Los tonos verde se obtenían por una adición cromática resultado de la combinación de iones Fe^{3+} y Cu^{2+} en determinadas proporciones, mientras que el tono marrón se debe al par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (Tabla 1). La aportación de estos nuevos tonos en los vidrios renacentistas fue suficiente para ampliar los colores de que dispusieron los artesanos para ejecutar las vidrieras de este periodo, que muestran una madurez artística y un desarrollo técnico notables respecto a las góticas.

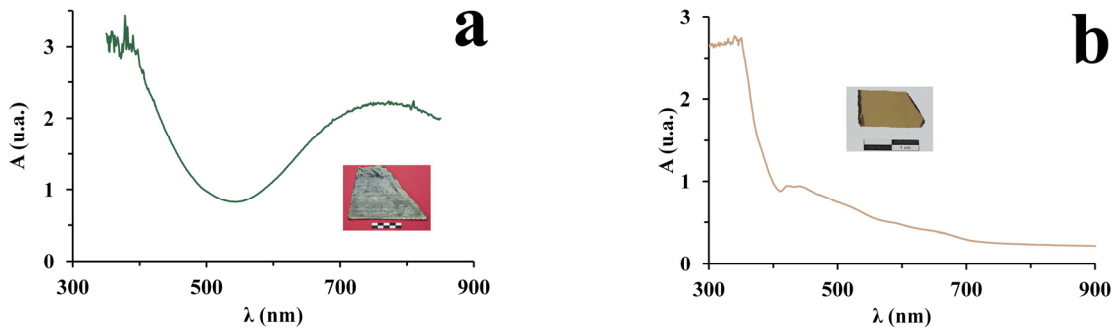


Figura 2. Espectros visibles de vidrios de vidrieras renacentistas de tonos verde y marrón.

Durante el siglo XVIII el auge del estilo Barroco no impulsó las vidrieras como cerramiento arquitectónico ni como elemento artístico. No obstante, el interés general por la ciencia y la tecnología contribuyó de forma sobresaliente al conocimiento del vidrio y de los procesos industriales para su fabricación². Los nuevos tonos que el Barroco aportó a las vidrieras se resumen en la Figura 3.

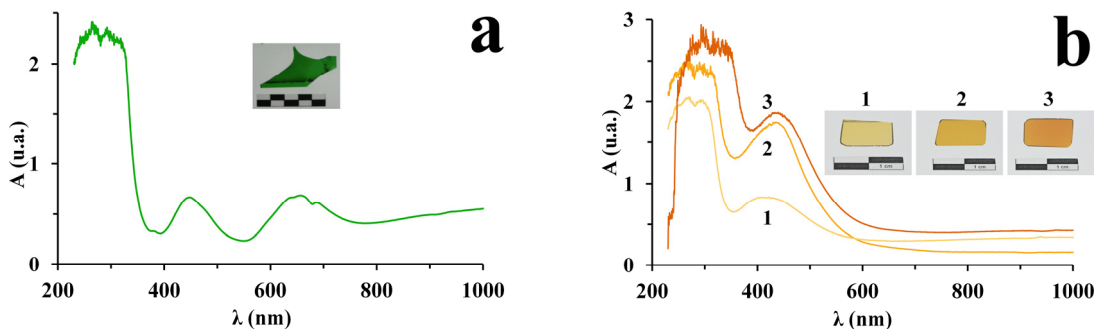


Figura 3. Espectros visibles de vidrios de vidrieras barrocas a) tono verde esmeralda, b) tonos amarillo-naranja.

Por un lado, el descubrimiento del cromo como elemento químico, aislado en 1798, impulsó su uso en vidrios como cromóforo verde esmeralda (Figura 3a); y, por otro lado, se perfeccionó la incorporación de plata (coloides de Ag^0) en la masa del vidrio para producir colores en la gama amarillo-naranja (Figura 3b). Hasta el siglo XVIII los tonos naranja eran más similares al ocre y se conseguían con iones Fe^{3+} , mientras que a partir de entonces se obtuvieron colores naranja más puros y de intensidad variable. Esto se conseguía cambiando las condiciones, de modo que con temperaturas mayores y/o tiempos de revelado térmico más prolongados los coloides aumentaban su tamaño y agregación produciendo colores naranja progresivamente más intensos.

La tecnología de producción de vidrios en el siglo XIX alcanzó un nivel considerable y comenzaron a utilizarse combinaciones de cromóforos para ampliar la paleta de colores de las vidrieras que, asimismo, llegaron a una perfección técnica superior a la hasta entonces conocida³. En la Figura 4 se muestran las aportaciones de los siglos XIX y XX al elenco de tonos para las vidrieras.

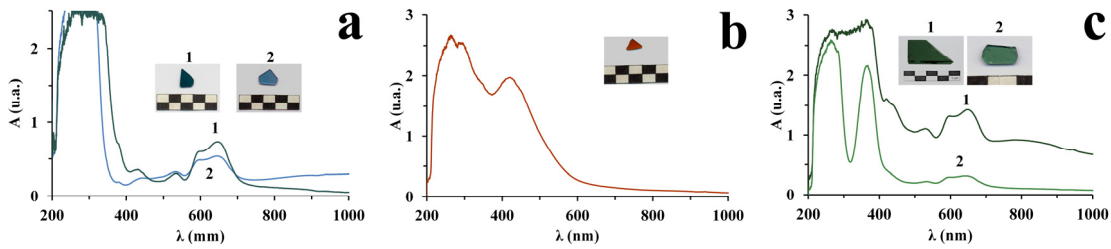


Figura 4. Espectros visibles de vidrios de vidrieras de los siglos XIX y XX a) tonos azul oscuro y azul verdoso, b) tono rojo y c) tonos verde.

La Figura 4a recoge los espectros visibles de vidrios azul oscuro y azul verdoso, ambos con la combinación en distintas proporciones de iones Co^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} , que determinan tonos tanto más verdosos cuanto mayor es el contenido relativo de iones Fe^{3+} y más azulados cuanto mayor es el contenido de Co^{2+} y/o Fe^{2+} . La figura 4b presenta el espectro correspondiente a un vidrio rojo cuyo cromóforo es Ag^0 coloidal. Para conseguir este color a partir de Ag^0 y no de coloides de Cu^+/Cu^0 , como venía siendo usual desde la Edad Media, se tuvo que controlar el proceso de revelado térmico del vidrio, de modo que se permitiera a los coloides de Ag^0 crecer y agregarse hasta el tamaño crítico que genera una coloración roja. Este es un ejemplo del uso de los conocimientos tecnológicos del vidrio, ya avanzados en el siglo XX, para obtener nuevas posibilidades de coloración. En la Figura 4c se agrupan los espectros de los vidrios con nuevos tonos de verde. En los siglos XIX y XX además de utilizar el Cr^{3+} como cromóforo para obtener vidrios verde esmeralda, se realizaron combinaciones de iones Cr^{3+} e iones Co^{2+} para color verde oscuro, y de iones Cr^{6+} e iones Co^{2+} para color verde medio (Tabla 1).

Los vidrios actuales, tanto para la realización de vidrieras nuevas como para la reposición de vidrios en intervenciones de restauración de vidrieras, disponen de una amplia gama de tonos, que incluso mejora las posibilidades cromáticas de las combinaciones de cromóforos que se llevaron a cabo durante los siglos XIX y XX. Además de valerse de todos los tonos desarrollados en vidrios desde la Edad Media, las vidrieras actuales muestran una paleta de color exquisita en la variedad, calidad y matices de sus tonalidades. La Figura 5 presenta los espectros de absorción de las nuevas combinaciones de cromóforos y los nuevos cromóforos individuales de los vidrios de vidrieras actuales.

En la Figura 5a se muestran los espectros de una gama progresiva de tonos marrón cuyos cromóforos son la combinación de iones Fe^{3+} y Mn^{3+} en distintas proporciones, o bien Fe^{3+} , Mn^{3+} y Co^{2+} , o bien Fe^{3+} , Mn^{3+} y Cu^{2+} . La Figura 5b agrupa los espectros de vidrios con nuevos tonos de verde, ya sea obtenidos con la combinación de iones Fe^{3+} y Cu^{2+} (verde intenso), o de iones Fe^{3+} y Cr^{3+} (verde amarillento), o de iones Cr^{3+} y coloides de sulfoseleniuro de cadmio (CdSe-CdS) (verde luminoso). La utilización de cromóforos coloidales basados en sulfoseleniuro de cadmio también puede generar coloraciones en la gama amarillo-naranja-rojo, como se puede observar en la Figura 5c. En este caso los espectros de absorción no presentan una banda característica sino un abrupto borde de absorción, que se desplaza a mayores longitudes de onda al aumentar la relación de seleniuro a sulfuro o al elevar la temperatura del tratamiento térmico en el proceso de revelado. Finalmente en la Figura 5d se muestra el espectro de absorción de un vidrio actual de color rosa fucsia cuyo cromóforo es Au^0 coloidal (Tabla 1). Con este tono el oro se suma al grupo de los cromóforos coloidales de metales nobles, plata y cobre.

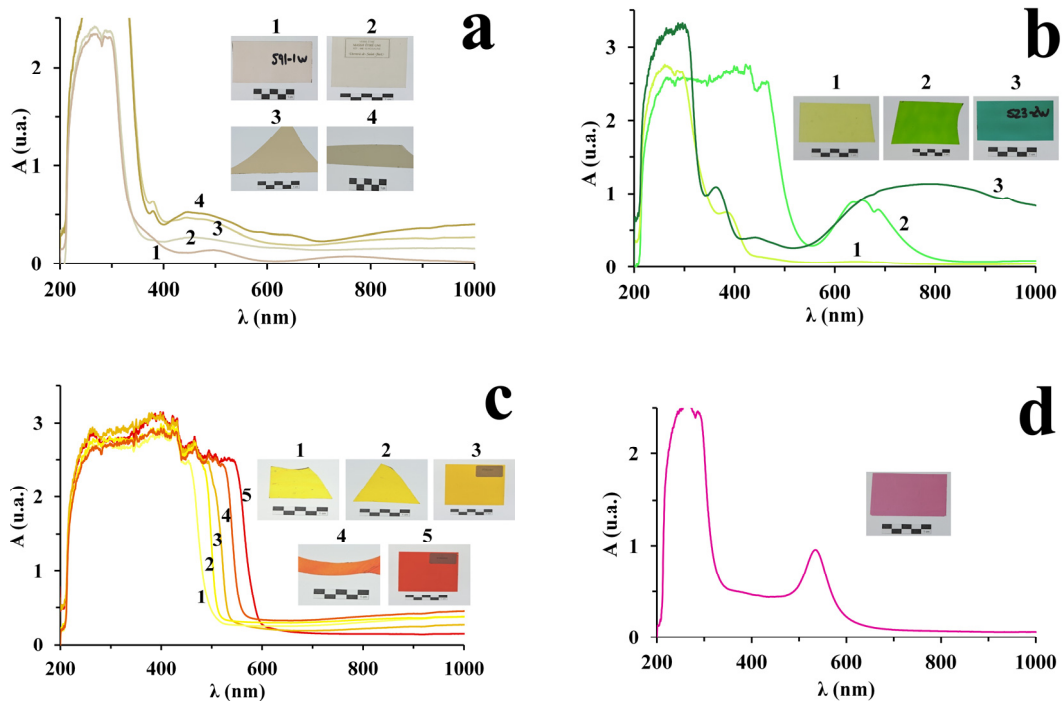


Figura 5. Espectros visibles de vidrios de vidrieras actuales a) tonos marrón, b) tonos verde, c) tonos amarillo-naranja-rojo, d) tono rosa fucsia.

Las principales conclusiones del presente trabajo se resumen a continuación. Se han caracterizado mediante espectrofotometría visible, en fragmentos originales, los cromóforos de los vidrios de las vidrieras a lo largo de los siglos, desde la Edad Media hasta la época actual. Se han realizado las asignaciones de las bandas de absorción a los correspondientes cromóforos de tipo iónico o coloidal. Se ha demostrado que el conjunto de colores básicos y netos de los vidrios medievales se ha incrementado progresivamente en el tiempo mediante dos procedimientos fundamentales: combinaciones binarias o ternarias de cromóforos tipo iónico y coloidal, o bien por incorporación de nuevos cromóforos descubiertos (finales del siglo XVIII) o formulados (siglo XX), también de tipo iónico o coloidal y sus posibles combinaciones.

Agradecimientos. Los autores agradecen a Ignacio Cascón Cuenca y a Alberto Cascón Martín (empresa Vidrieras Viarca, Málaga) la aportación de una amplia selección de vidrios de vidrieras actuales. Asimismo agradecen al programa Geomateriales 2 (S2013/MIT-2914) de la Comunidad de Madrid y Fondos Estructurales (FSE y FEDER), y al proyecto HAR2012-30769 del MINECO por su financiación, y a la Red TechnoHeritage de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural por su apoyo profesional. J. Peña-Poza agradece un contrato al mencionado Programa Geomateriales 2.

¹J.M. Fernández Navarro. *El vidrio*, 3ª ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas / Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, **2003**.

²T. Palomar, F. Agua, M. García-Heras, M.A. Villegas, *Glass Technol-Part A*, **2011**, 52(4), 145-153.

³M. García-Heras, N. Carmona, C. Gil, M.A. Villegas, *J. Cult. Herit*, **2005**, 6(2), 91-98.

ANÁLISIS NO DESTRUCTIVO DEL “CRISTO CRUCIFICADO” DE JUAN DE ESPINAL

A. Kriznar^{1,2}, K. Laclavetine^{1,2}, A. I. Gamero González³ y M. A. Respaldiza^{1,2}

¹Centro nacional de Aceleradores – Universidad de Sevilla (CNA-US), Avda. Thomas A. Edison 7, 41092 Sevilla; akriznar@us.es

²Departamento de física atómica, molecular y nuclear – Facultad de Física, Universidad de Sevilla (FAMN-US), Avda. de la Reina Mercedes, S/N, 41012 Sevilla

³Archidiócesis de Sevilla, Plaza Virgen de los Reyes, S/N, 41004 Sevilla

Introducción y objetivos

Juan de Espinal, considerado uno de los pintores más importantes de la segunda mitad del siglo XVIII en Sevilla, es el autor de quince cuadros realizados para la escalera del Palacio Arzobispal de esta ciudad. Según la documentación conservada, las pinturas se pueden fechar entre 1776 y 1781, durante el mandato del arzobispo don Francisco Javier Delgado y Venegas y sólo en torno a 1930 fueron removidas de su lugar original. La mayoría pasaron al interior del Palacio y dos se depositaron en la iglesia de San Juan de Aznalfarache. Algunas de las obras se colocaron en la planta baja del Palacio, donde la humedad les causó bastantes daños, atacando tanto las capas pictóricas, como los soportes y los marcos. Uno de los cuadros más dañados representa al “Cristo Crucificado” (Figura 1). En la primavera del 2015 se decidió restaurarlo. Durante la intervención se le hizo un estudio completo con técnicas no destructivas para conocer los materiales empleados por el artista (pigmentos, preparación, imprimación), los posibles dibujos subyacentes y los repintes posteriores que sufrió el cuadro a lo largo de su historia. Uno de los objetivos del presente estudio fue también intentar averiguar la autoría de este cuadro, ya que según algunas fuentes no fue realizado por Espinal.^{1,2}

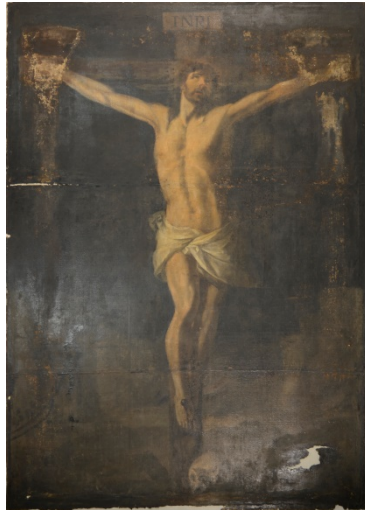


Figura 1. Juan de Espinal, Cristo Crucificado (1776-1781).

Metodología

Para realizar este estudio se han elegido sólo técnicas no destructivas: (1) luz UV para evidenciar intervenciones posteriores; (2) reflectografía infrarroja (IRR) para revelar posibles dibujos subyacentes, que generalmente están realizados por el artista principal; y (3) fluorescencia de rayos X (XRF) para identificar pigmentos e imprimaciones inorgánicas. Para obtener la imagen ultravioleta se emplearon dos lámparas UV de doble banda (254nm /365nm) iluminando el cuadro de forma manual, bañando la superficie con la luz UV. La reflectografía infrarroja (IRR) se llevó a cabo usando una cámara Xenics funcionando con un detector InGaAs una resolución de 320 x 256 píxeles. Al final se realizó el estudio por fluorescencia de rayos X (XRF) lo cual permite analizar la mayoría de los materiales inorgánicos en

base a sus elementos característicos. Es una técnica que ofrece información muy valiosa sobre los materiales de la obra de arte estudiada. Los pigmentos se pueden identificar en base a los elementos químicos presentes en los espectros de los puntos analizados, según las energías características de los picos de rayos X.^{3,4} El equipo de XRF usado tiene un generador de rayos X con ánodo de W modelo RX38. El detector es un detector de deriva de Si (SDD) con una resolución en energía de 140 eV. La distancia a la superficie analizada viene fijada por el punto de convergencia de dos láseres acoplados al tubo. Todos los puntos analizados se midieron durante 200 segundos bajo las mismas condiciones de 80 μ A de corriente y de 34 kV de voltaje.

La investigación se ha realizado en dos fases: antes y después de la limpieza. En la primera parte se documentó el estado de la obra con fotografía digital bajo luz visible y UV. En la segunda fase se volvió a sacar fotografías UV para observar las diferencias de la superficie después de la limpieza lo que ayudó a la restauradora a comprobar la eliminación de los repintes. Con la superficie ya limpia y el barniz removido, se prosiguió con el análisis por IRR y XRF.

Resultados

Luz visible

El primer paso se realizó antes de la limpieza, para documentar el estado de conservación del cuadro. Se le fotografió con luz visible, tanto en general como en detalles. Sobre todo con las imágenes macro se pudo observar bien el deterioro de las capas pictóricas, como por ejemplo las pérdidas en ambos brazos (Figura 2).

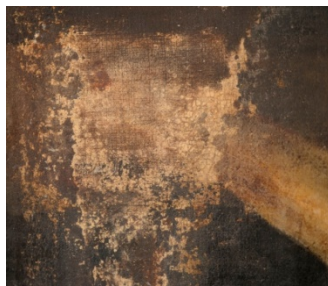


Figura 2. Detalle de la mano derecha de Cristo. Antes de la limpieza.

Luz UV

En las imágenes sacadas bajo la luz UV antes de la limpieza (Figura 3) se distinguen amplias zonas de repintes posteriores, vistas como manchas pardas, amarillentas y azuladas en la superficie. La fluorescencia azulada puede indicar la presencia del pigmento moderno blanco de zinc (confirmado posteriormente con XRF), además es característica también del aglutinante basado en tempera a huevo⁵. Las zonas pardas muy oscuras, como en el tramo horizontal de la cruz o en el cartel INRI, además de varias pinceladas que saltan a la vista bajo la luz UV indican el uso de un pigmento de tierra. Con XRF se confirmó posteriormente esta hipótesis y se identificó el uso de ocre y de sombra en estas zonas. La tonalidad amarillenta indica el uso de aceite, probablemente de linaza, como aglutinante de algunos repintes posteriores. La imagen UV reveló también el cambio de la posición de los pies, que en algún momento fueron ser agrandados sin respetar las normas anatómicas.

Después de la limpieza del cuadro, durante la cual se le desmontó el marco, se lo reenteló y se le quitó el barniz y la mayoría de los repintes posteriores, se volvió a hacer las fotografías con la luz UV. Las nuevas imágenes UV confirman que la mayoría de los repintes se quitaron con éxito.

Reflectografía IR (IRR)

El barrido del cuadro entero con la cámara InGaAs no reveló dibujo preparatorio. Es probable que el pintor haya ejecutado el dibujo con un pigmento rojo, el cual no se puede observar con IRR, porque no tiene un índice de reflexión a los rayos IR diferente de las capas pictóricas subyacentes. Las imágenes, por otro lado, revelan detalladamente los retoques, vistos como manchas oscuras en la superficie, no todos detectados bajo luz UV. Así, por ejemplo, se observan varias pequeñas zonas retocadas en la cara de Cristo, o alargadas en su brazo derecho y en su torso (Figura 4). La técnica IRR también hace ver mejor el fondo del cuadro, donde se observan con más claridad las líneas generales del

paisaje, originalmente realizado con diferentes colores (rojizo, azulado, marrón), que hoy ya no se distinguen. En algunos casos se puede identificar diferentes pigmentos empleados. Por ejemplo, las zonas muy claras suelen revelar la presencia de un pigmento a base de plomo (la nariz, el cuerpo, el sudario), las zonas muy oscuras el uso de tierras negro de carbón (las sombras, la cruz).



Figura 3. Imagen UV antes de limpieza. La parte superior y las piernas. Repintes posteriores importantes.



Figura 4. Imágenes IRR. Detalles del cuadro que revelan retoques posteriores (manchas oscuras), cambios de forma (el borde de la cadera derecha), identifican algunos pigmentos (la nariz, el sudario) y muestran más claramente el paisaje del fondo (encima de la calavera).

La fluorescencia de rayos X (XRF)

El presente cuadro se analizó en 60 puntos de diferentes colores y tonalidades, en las zonas originales y los repintes posteriores, en las lagunas y en un estuco nuevo (Figura 5). Los resultados de las medidas mostraron que los elementos químicos principales en todo el cuadro son Ca, Fe, Zn y Pb, mientras que en algunas zonas se observan también K, Ti, Mn, Cu y Hg, sobre todo como elementos minoritarios o trazas.

En base a los resultados se ha podido identificar la mayoría de los pigmentos inorgánicos empleados, así como también las capas de preparación. Éstas se encuentran debajo de la policromía, por lo tanto, generalmente, es difícil identificar los materiales que las componen por cuestiones de efectos de absorción de los rayos X. En nuestro caso se ha podido analizar zonas donde la capa pictórica es muy fina o incluso inexistente (lagunas), lo que significa que los elementos químicos obtenidos provienen de la imprimación. Así se observa presencia de K, Ca, Fe, Cu y Pb, los elementos químicos que por lo tanto provienen de la tela y su preparación e imprimación (Figura 6b).³ La presencia de potasio (K) en los puntos analizados en las zonas con desgaste de policromía proviene de la preparación del lienzo, tratado con lejía (hecha a base de K), un procedimiento habitual para blanquear la tela.⁶ Sobre la tela se solía aplicar una capa más o menos fina de preparación, hecha con carbonato de calcio (CaCO_3) o yeso (CaSO_4) para darle más fuerza y durabilidad al lienzo. No está muy claro si en este cuadro podemos hablar de una preparación o si la presencia de Ca se debe a otros materiales (cola animal, negro de huesos). Sin embargo, la presencia de Ca en la mayoría de los puntos analizados indican la posible existencia de este tipo de preparación, probablemente de yeso, como era habitual en España.⁶ La imprimación, una capa muy fina que sirve de unión entre la preparación y las capas pictóricas, está probablemente hecha de albayalde, blanco de plomo (Pb), cola animal (Ca), un ocre (Fe) y quizás negro de huesos (Ca) para darle tonalidad más oscura, lo que facilitaría el modelado de la imagen. Darle una tonalidad básica a toda la superficie del cuadro era un procedimiento bastante común entre los pintores de la época, para poder realizar los cuadros más rápido y de forma más económica.

La paleta del pintor es bastante limitada debido al tema del cuadro, pero característica para el siglo XVIII.^{3,7} El albayalde (identificado con picos altos de Pb) fue el pigmento principal para las zonas blancas, y las carnaciones, mezclado en este caso, con ocre y bermellón. Se puede observar variaciones de las áreas de los picos del Pb relacionado con la cantidad más o menos elevada de albayalde empleado en función del tono deseado por el pintor (Figura 6a). El pigmento amarillo utilizado fue un ocre, demostrado por la presencia de Fe, al igual que el ocre rojo. En la mayoría de los casos no se puede determinar el color de los ocres presentes (amarillo o rojo), dado que ambos se identifican con el mismo elemento químico y que las tonalidades en la superficie de la obra no se distinguen más. Otro pigmento rojo fue bermellón (Hg). Su presencia es más importante sólo en pocos puntos de la carnación rojiza y del paisaje, aprovechando su cualidad de pigmento rojo vivo. En algunas zonas rojizas se observan picos altos de Ca que podrían mostrar el uso de un rojo orgánico en el substrato de CaCO_3 , no obstante esta hipótesis no puede confirmarse sólo con la técnica de XRF.



Figura 5. Izquierda: Análisis *in situ* con XRF. Derecha: Detalle del análisis XRF con uno de los puntos seleccionados (la nariz de Cristo).

En cuanto al color verde, no se observa a simple vista. Sin embargo, en pocas zonas los espectros mostraron la presencia de Cu, lo que se podría interpretar como el uso de una cantidad mínima de un verde a base de cobre; lo más probable verdigris o resinato de cobre. El Cu se detectó en todos los puntos analizados del fondo, que es de un aspecto marrón, pardo. Los resultados del análisis de XRF muestran que el pigmento principal del fondo es un ocre (Fe), mezclado con sombra natural o tostada, demostrada con la apariencia común de los picos de Mn y Fe (Figura 6b), lo que confirma este color oscuro. En cuanto al color negro es difícil identificar con seguridad el pigmento empleado, ya que la mayoría de los negros son de origen orgánico. Sin embargo, alta presencia de Ca en muchas zonas oscuras y negras indican que el pintor podría haber empleado negro de huesos. Sería el caso de la mayoría de las sombras como en el blanco sudario o en la carnación (Figura 6a), como en el fondo oscuro del cuadro. El negro de huesos fue uno de los pigmentos negros más usados a lo largo de la historia.

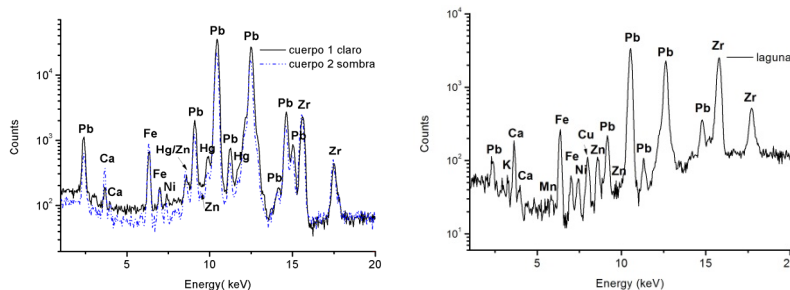


Figura 6. Espectros XRF. Izquierda (a): comparación entre carnación clara y oscura (Ca, Fe). Derecha (b): Análisis de una laguna, identificando la preparación del cuadro (K, Ca, Fe, Pb).

Con la técnica de XRF se confirmó también las intervenciones posteriores, observadas previamente bajo la luz UV. Aunque el análisis se realizó casi terminada la limpieza, en la mayoría de los

puntos medidos se identifica la presencia de Zn. Su detección confirma los retoques en base a blanco de zinc, un pigmento moderno entrado en el mercado pictórico en la segunda mitad del siglo XIX. En algunos casos vemos también la presencia de picos muy bajos de titanio (Ti) que pertenece a otro pigmento moderno, el blanco de titanio, conocido a partir del comienzo del siglo XX. La presencia de estos dos pigmentos modernos podría indicar varias fases de retoques.

Conclusiones

El presente estudio sirvió de apoyo en el proceso de la restauración del cuadro, sobre todo con las imágenes UV e IRR. No se descubrió dibujo preparatorio con IRR, pero sí se obtuvo buenos resultados con XRF, identificando la paleta del pintor. Sin embargo, estos datos no son suficientes para confirmar la autoría del cuadro y sería necesario compararlos con estudios de otras obras de Espinal. Pero no se han encontrado estudios de este tipo ni en la bibliografía ni contactando con varios centros de investigación en Patrimonio de España. Se espera, en un futuro, tener la oportunidad de analizar más obras suyas para poder obtener respuestas más exactas.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación del Proyecto de Excelencia 205/HUM-493 de la Junta de Andalucía, la financiación del contrato Postdoctoral Juan de la Cierva del Ministerio de Economía y Competitividad de España y al Arzobispado de Sevilla, especialmente al Padre Fernando García Gutiérrez, S.J., por las facilidades ofrecidas para la realización de este trabajo.

¹ T. Falcón Márquez, *El palacio arzobispal de Sevilla*, Cajasur Publicaciones, Córdoba, **1997**.

² E. Valdivieso, J.M. Serrera, *Catálogo de las pinturas del palacio arzobispal de Sevilla*, Sever-Cuesta, Sevilla, **1979**.

³ C. Seccaroni, P. Moiola, *Fluorescenza X, Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*, Nardini editore, Florencia, **2000**.

⁴ A. Aldrovandi, M. Picollo, *Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti*, Il Prato, Saonara (Padova), **2003**.

⁵ J.R.J. Van Asperen de Boer, in J.P. Filedt-Kok, J.R.J. Van Asperen de Boer, J. Taubert, M. Faries, P. Eikemeier, R. van Schoute, H. Marcq-Verougstraete (Eds.), *Scientific examination of early Netherlandish painting: applications in art history*, Fibula-van Dishoeck, Bussum (Países Bajos), **1976**, pp. 1-40.

⁶ J.H. Townsend, T. Doherty, G. Heydenreich, J. Ridge (Eds.), *Preparation for painting, the artist's choice and its consequences*, Archetype Publications, Londres, **2008**.

⁷ R.L. Feller, A. Roy, E. West Fitzhugh, B. Berrie (Eds.), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, Vols. I-IV, National Gallery of Art, Washington; Archetype Publications, Londres, **2012**.

CARACTERIZACIÓN DE PINTURAS MURALES EN LA CASA DE LOS GRIFOS DE LA CIUDAD ROMANA COMPLUTUM, ALCALA DE HENARES (MADRID, ESPAÑA)

Duygu Ergenç,^{1,2} Ana Lucía Sánchez Montes³ y Rafael Fort¹

¹Instituto de Geociencias, CSIC, UCM, 28040 Madrid; duyguerg@yahoo.com, rafael.fort@csic.es

²Conservación y Restauración del Patrimonio Arquitectónico, ETSAM, UPM, 28040 Madrid;

³Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid; aluciasmontes@gmail.com

Introducción

La casa de los Grifos es una *domus* de peristilo (jardín con cuatro pórticos), una lujosa residencia hispanorromana, que responde a los criterios vitruvianos básicos en cuanto a la concepción de un buen edificio: proporción, orden, armonía, decoro y economía. Se localiza en la primera manzana al Suroeste del foro de la ciudad y ocupa una manzana completa de 30x30 m, con una superficie en planta de 900 m². La casa presenta 24 estancias (Figura 1) cuyos muros son de tapial con zócalo de mampostería de caliza y revestidos con pinturas murales¹.

Se construyó en la primera mitad del siglo I y tras varias remodelaciones en su decoración pictórica, estuvo en uso hasta un momento aún indeterminado del siglo III, momento en el que, mientras se estaba realizando la última redecoración, sufrió un incendio que obligó a su derribo.

Conocida desde 1988, ha sido excavada sistemáticamente desde 2004 hasta la actualidad. Se caracteriza por la cantidad y calidad de los restos pictóricos documentados. Recibe el nombre por la representación de dos grifos (animal fantástico mitad águila y mitad león) enfrentados, en posición heráldica, pintados en una de sus veinticuatro estancias. Tras las labores de excavación arqueológica se ha recuperado un importante volumen de pintura mural, en algunos casos todavía adosada a sus paredes, lo que nos ha permitido hacer una restitución muy aproximada de cómo sería la lujosa ornamentación original.

La decoración de las paredes se realiza con un conjunto de pintura con calidades, composiciones, motivos y cronologías variadas. Existen habitaciones con paneles blancos con finas líneas de encuadramiento o bandas de separación mientras otras estancias presentan decoraciones más complejas, constituidas con paneles de vivos colores rojos y combinados con paneles blancos y negros separados con bandas negras y amarillas.

Las pinturas se realizaban sobre un soporte de preparación que consistía en la aplicación sobre el muro, en muchas ocasiones directamente sobre el muro de tapial de una o varias capas de mortero de cal, arena y agua (capas de *arriccio*) y sobre ellas se aplicaba una capa de *intonaco*, capa fina aplicada antes de la pintura mural. En general el mortero de *intonaco* lleva más cal, menos áridos y distribución granulométrica más fina que el mortero de *arriccio*. También, la capa de *arriccio* tiene color más parduzco.^{2,3,4,5}

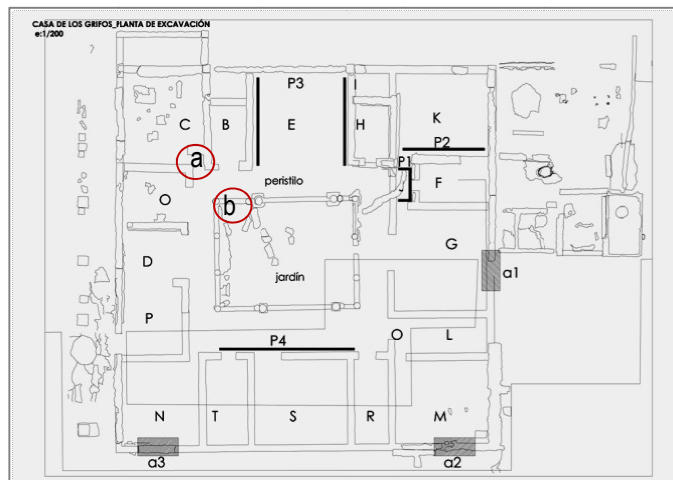


Figura 1. Planta general de la casa de los Grifos situada en el foro de Complutum.

Materiales y métodos

Se seleccionaron varias muestras de diferentes estancias y representativas de la variedad de colores existentes en el yacimiento que se encontraban almacenadas en el Servicio Municipal de Arqueología (Figura 2), al igual que se realizaron medidas directas en los paramentos de las estancias C-B-O y en los muros del jardín, tanto interiores como exteriores que estaban restaurados.

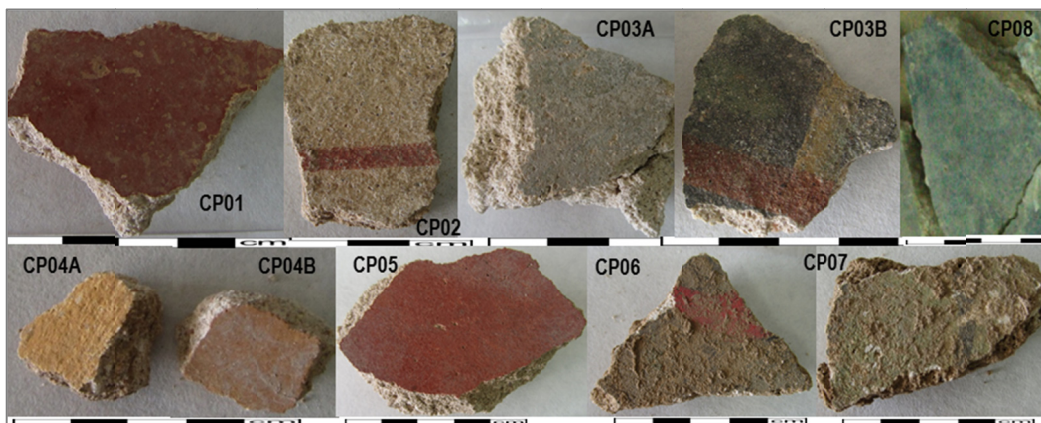


Figura 2. Las muestras de pintura mural que se han recogido.

Varias técnicas de análisis se han utilizado en la caracterización de los pinturas murales. La Difracción de Rayos X (XRD) de muestras de polvo se ha usado para identificar las fases cristalinas presentes en pigmentos y morteros. Los análisis XRD se han realizado mediante un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance, siendo las condiciones de operación: $I = 40 \text{ mA}$, $V = 45 \text{ kV}$, $2\theta = 5-75^\circ$, $\Delta\theta = 0.08^\circ$. La identificación de las fases cristalinas se llevó a cabo por comparación entre el espectro experimental y los espectros patrón de la base de datos EVA. El estudio petrográfico se realizó con un microscopio Olympus BX 51 con luz polarizada y equipada con cámara digital Olympus DP 12. Las láminas delgadas de muestras se han preparado en la dirección perpendicular a superficie.

El color de las pinturas se ha determinado con un Espectrofotómetro Cm 700-Minolta con el iluminante D65, determinando los parámetros cromáticos L^* , a^* , b^* . Se ha realizado un estudio comparativo entre las muestras no restauradas existentes en el almacén y las ya restauradas en la obra para determinar el

cambio de color (ΔE) una vez finalizada la intervención. Para el análisis químico se ha utilizado un equipo de Fluorescencia de rayos X de NITON con generador de rayos X de 4 KW de potencia, PHILIPS Magix Pro (PW-2440) se ha utilizado en las muestras en laboratorio. Raman espectrometría se ha analizado con NuSpec software. El equipo portátil está equipado con un láser de diodo de 785-nm cuya máxima salida de potencia en la fuente era de 120 mW.

Resultados

En la observación microscópica de las pinturas murales en conjunto con los morteros se ve claramente dos líneas que separan diferentes capas de morteros *arriccio* e *intonaco*. Las dos capas tienen áridos mal clasificados constituidos por cuarzo, feldespato, biotita, y fragmentos de caliza y rocas metamórficas con morfologías sub-redondeado, sub-angula y angular. El tamaño del árido está entre $63\mu\text{m}$ y 1mm y caliches de cal con unos 2 mm de media (Figura 3). La proporción del aglutinante, árido, es 1:1 aproximadamente. En *arriccio* el aglutinante tiene color más oscuro y los áridos están más orientados en paralelo a la superficie.

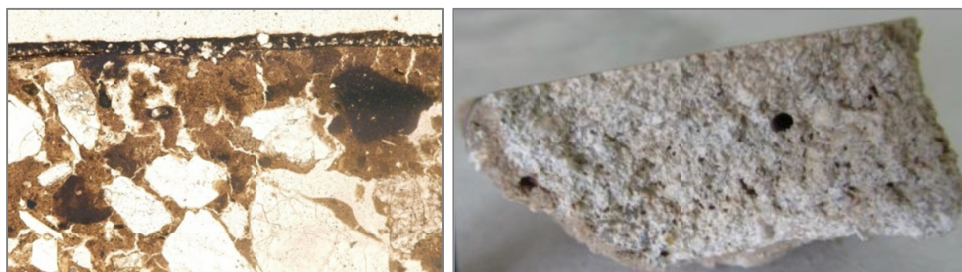


Figura 3. (izquierda) Imagen de la lámina delgada de pintura mural que muestra *intonaco*. (derecha) Mortero *arriccio* de una pintura mural.

Las dos muestras CP03A y CP05 tienen dos capas de mortero. La difracción de rayos X indican una composición similar constituida por calcita, cuarzo, feldespato y biotita. La diferencia principal es que el mortero de la muestra CP05 no tiene feldespatos. La mineralogía de las pinturas azul, verde y rojas muestran que todas llevan más cuarzo que calcita y solo el rojo de CP03B no tiene feldespato. Entre los negros CP08 tiene más cantidad de calcita que CP03.

Los parámetros cromáticos medidos en las pinturas presentan variaciones importantes entre las muestras sin restaurar y las restauradas colocadas en su posición en la casa de las Grifos. Son las pinturas verdes, amarillas y azul las que experimentan un mayor cambio global de color, ΔE (Figura 4 y Tabla 1).

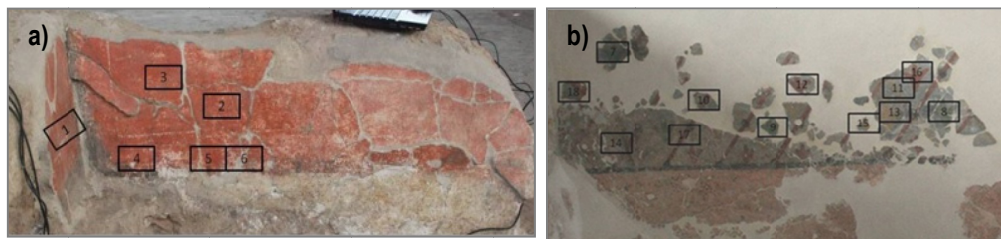


Figura 4. Los puntos de medidas in situ a) Pintura mural zona a (Figura 1). b) Pintura mural zona b (Figura 1).

Los análisis de Raman portátil indican que dentro de las muestras de tono rojo (CP01, CP02, CP03B, CP05 y CP06B) el pico 463 que caracteriza *ocre rojo* sale en CP01 y en la banda rojo de CP02. Se ve que todos los óxidos de hierro son ocre o tierras. En la técnica FRX los valores de CP02, CP03Br y CP06 son muy similares pero CP01 y CP05 tienen diferencias en Zn, y P. Se supone que todos los pigmentos rojos utilizados son ocre rojo. En los rojos, el As como elemento traza está vinculado a la presencia de Fe en los pigmentos⁶.

Tabla 1. Diferencias entre los valores L*a*b* y E de pinturas murales sin y con tratamiento

		L*		a*		b*		ΔE	
Rojo	sin tratamiento	54,0	± 1,9	15,8	± 1,2	17,4	± 0,9	3,7	± 0,6
	con tratamiento	51,7	± 2,0	13,7	± 1,6	15,4	± 1,3		
Negro	sin tratamiento	47,6	± 5,7	1,3	± 0,4	4,0	± 1,2	7,6	± 2,4
	con tratamiento	50,0	± 3,5	4,0	± 1,0	10,6	± 1,9		
Azul	sin tratamiento	56,4	± 0,5	-3,7	± 0,5	-0,9	± 1,0	10,1	± 1,5
	con tratamiento	54,8	± 1,8	-0,5	± 0,5	8,7	± 1,6		
Verde	sin tratamiento	64,8	± 1,1	-0,2	± 0,6	20,8	± 1,6	14,6	± 1,3
	con tratamiento	53,2	± 1,9	-1,4	± 0,9	12,0	± 0,6		
Amarillo	sin tratamiento	64,2	± 0,6	10,7	± 0,2	27,5	± 0,4	13,2	± 2,1
	con tratamiento	57,9	± 1,5	5,4	± 0,7	17,2	± 2,1		

El color amarillo se encuentra en las muestras CP02, CP03Ba, CP04A y CP04B . En la técnica Raman el pico típico de calcita sale en todas muestras. En FRX se ve que los pigmentos de CP02a y CP03Ba tienen el mismo contenido de elementos En los pigmentos amarillos la presencia de Sr se puede relacionar con los compuestos de calcio y oropimente (As₂S₃). La goethita está identificada en la muestra CP04A y CP04B con la alta cantidad de Fe⁶.

El cobre es característico en la pintura de tono azul^{7,8}. La mayor cantidad de cobre sale por FRX en CP08. Se supone que la azurita se ha utilizado como pigmento para obtener esta tonalidad azul. El color negro se encuentra en las muestras CP03B y CP08. La composición de CP08 tiene Ba y Cu aparte de los elementos comunes. La pintura verde CP07 es de tierra verde con una cantidad elevada de cobre.

Conclusiones

Se diferencian por sus características texturales y composicionales los morteros *arriccio* e *intonaco* apareciendo únicamente en dos capas de un grosor de 3 cm, respectivamente. Las pinturas utilizadas han sido seguramente al fresco con pigmentos que van desde azurita, tierras ocre y verdes. Las piezas restauradas presentan un cambio de color con respecto a las piezas sin restaurar (indica colores más vivos y mayor luminosidad siendo las de tonos verde, amarillo y azul las que tiene un mayor cambio cromático. La técnica Raman en algunas de las muestras expone fondos altos y los picos se centran en ~1085 cm⁻¹ que son de CaCO₃. La alta luminiscencia cubre la mayoría de espectros dificulta identificar los pigmentos sobre todo cuando se realizan en muestras restauradas.

Agradecimientos. Al Programa Geomateriales 2 (S2013/MIT-2914) financiado por la Comunidad de Madrid, al proyecto BIA2014- 53911-R del Ministerio de Economía y Competitividad y Sebastián Rascón Marqués del Jefe del Servicio de Arqueología del Ayuntamiento de Alcalá de Henares por las facilidades dadas. Al Laboratorio de Petrofísica del IGEO y CEI-Moncloa (UCM-UPM) por el uso de equipamiento.

¹ A. L. Sánchez Montes, in S. Rascón Marqués, A.L. Sánchez Montes (Eds.), *Civilización. Un viaje a las ciudades de la España antigua. Catálogo de la exposición*, Alcalá de Henares, **2006**, pp. 242-245.

² A. Barbet, C. Allag, *Mélanges de l'école française à Rome*, **1972**, 84(2), 935-1069.

³ L. Abad Casal, *Lucentum*, **1982**, 1, 135-164.

⁴ M.C. Edreira, M.J. Feliu, C. Fernández-Lorenzo, J. Martín, *Analytica Chimica Acta*, **2001**, 434, 331-345.

⁵ G. Paternoster, R. Rinziavillo, F. Nunziata, E.M. Castellucci, C. Lofrumento, A. Zoppi, A.C. Felici, G. Fronterotta, C. Nicolais, M. Piacentini, S. Sciuti, M. Vendittelli, *Journal of Cultural Heritage* **2005**, 6, 21-28.

⁶ F. Toschia, A. Paladini, F. Colosi, P. Cafarelli, V. Valentini, M. Falconieri, S. Gagliardi, P. Santoro, *App. Surf. Sci.*, **2013**, 284, 291-296.

⁷ C. Roldán García, F. Arasa Gil, D. Juanes, in M.E. Saiz, R. López, M.A. Cano, J.C. Calvo (Eds.), *VIII Congreso Ibérico de Arqueometría. Actas*, SAET, Teruel, **2010**, pp. 103-112.

⁸ J. Atkinson, in D.W. Conroy, J. Atkinson (Eds.), *Roman wall paintings in the Pafos Theatre*, Department of Antiquities, Chipre, **2004**, pp. 294-300.

CONSERVACIÓN DEL AJUAR DE LA INFANTA DOÑA LEONOR DE CASTILLA. ESTUDIOS Y ANALISIS

M. Barrera, I. Sánchez y N. Herrera

*Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Junta de Castilla y León.
Carretera nº 2. 47130 Simancas (Valladolid); barbarmr@jcyll.es*

El Real Monasterio de Santo Domingo de Caleruega en Burgos alberga un sepulcro medieval perteneciente a la infanta doña Leonor, una de las hijas del monarca Alfonso X el Sabio. A raíz de su restauración, se ha desarrollado un amplio estudio por parte de un equipo interdisciplinar que ha hecho posible su conservación. La labor de restauración ha conducido a realizar una investigación destinada a recuperar uno de los escasísimos sepulcros de madera policromada del S. XIII existentes en España. A su vez, el hecho de contener en su interior el cuerpo de la infanta doña Leonor de Castilla en estado de momificación parcial, ha motivado que fuera objeto de un completo estudio antropológico que, además de proporcionar información muy valiosa desde el punto de vista científico, ha servido para confirmar su autenticidad. En relación con el enterramiento también se han podido recuperar parte de los elementos textiles correspondientes a la indumentaria de la infanta, saya, fragmentos de una camisa y un velo, y otros, quizás ornamentales o relacionados con la propia conservación del cuerpo y rituales funerarios. Son exactamente, restos o fragmentos, cuya pieza de mayor tamaño es la saya (Figura 1). El estado de conservación de los textiles en el momento de su extracción es de suma fragilidad. La recuperación de los mismos supone un reto.



Figura 1. Saya encordada en el contexto de enterramiento.

Estudiar los valores culturales asociados al conjunto de objetos permite comprender su significado, evaluar el impacto sobre nuestra percepción de los mismos y sobre las condiciones de conservación restauración. El objeto principal de actuación es la saya encordada. No se trata de un objeto artístico creado como tal, sino que es una pieza de indumentaria medieval, pero poseedora de un indudable valor histórico, asociado a una época, de suficiente antigüedad y singularidad, por su técnica de realización, para contemplar una intervención comprensiva de todos estos valores. Todo ello refrendado con un conocimiento exhaustivo de los materiales ha orientado la conservación material del objeto hacia una mínima intervención. Ningún tratamiento deberá amenazar su valor histórico y estético sino que potenciará la información aportada por la pieza.

Las piezas

La camisa femenina durante el siglo XIII se confecciona en lino fino. Según la clase social puede ir exenta o con bordados (margomado) con hilos de oro, plata o seda, en su totalidad o sólo en la parte visible, es decir manga y escote.

La saya (Figura 2) es la prenda que se colocaba sobre la camisa. Las sayas encordadas eran la vestimenta de las clases sociales pudientes, realeza y caballeros. Es una prenda ceñida al pecho, hendida

en un lateral, generalmente el izquierdo y con una doble serie de ojales que permite el paso de una cordonera para entallar forzosamente pecho y cintura.



Figura 2. Saya. Estado inicial (izquierda). Recreación CCRBC, Pilar Pastrana (derecha).

Estudio técnico científico

El CCRBC posee una amplia trayectoria en la investigación de materiales, técnicas y procesos de deterioro de tejidos históricos, siendo especialmente estudiados varios ajuares funerarios cuyos ejemplos más significativos han sido divulgados.^{1,2,3} Se han intervenido numerosas piezas de un valor histórico y artístico extraordinario. Los estudios previos presentan una doble finalidad. Por un lado efectuar la caracterización de los materiales en aras de documentar la pieza y correlacionarla con otras de indumentaria del mismo contexto social y temporal y por otro, y más importante, establecer el grado de deterioro con vistas a la selección del método de limpieza idóneo.

Las técnicas de análisis empleadas han sido microscopía óptica (OM) y electrónica de barrido (SEM), espectrofotometría de infrarrojo (FTIR), cromatografía en capa fina (TLC), colorimetría, medida del pH y viscosimetría. Los ensayos por microscopía óptica se han realizado con un microscopio óptico NIKON, Eclipse 80i Triocular Plan Fluor Dic, oculares CFI UW 10X, trabajando con unas magnificaciones de 50, 100 y 200 aumentos, en condiciones de iluminación incidente, reflejada y polarización. Para las tinciones específicas se emplea una disolución cloro-zinc-yodurada (reactivo Herzberg). La saya es un raso con urdimbres de algodón siendo las tramas de seda. La camisa y el velo son tafetanes de lino. La variedad de materiales lo completan hilos entorchados dorados sobre alma de algodón y otros de plata sobre alma de seda. En las costuras se han empleado hilos de lino, seda y algodón. El cuello de la saya se reforzó con un tejido de seda teñida de rojo y marrón. En el cuello, bandas, sisa y cuerón aparece piel de conejo. Los cordones son de seda natural. El color verdoso del tejido con el que realizó la saya se debe al efecto óptico de la mezcla de las urdimbres de algodón que van teñidas con azul pastel y las tramas de seda amarillenta. La condiciones de realización de la cromatografía en capa fina han sido: Placa de sílica gel 60 F₂₅₄ de Merck., mezcla de disolventes tolueno/formiato de etilo/ácido fórmico (5/4/1), revelador 2-aminoetil-difenilborato al 1% en metanol. Todos los rojos analizados provienen del colorante kermes y en los marrones el kermes va mezclado con agallas de roble.

Una vez analizada la materialidad del tejido se va a comprobar su estado de conservación mediante la evaluación de ciertos parámetros como son el grado de polimerización de la celulosa (DP), el índice de cristalinidad, el pH y el cambio de color tras una humectación en agua realizada sobre un minúsculo fragmento. La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizó con un espectrofotómetro PERKIN ELMER Spectrum GX, con un rango de frecuencias de 10000 a 370 cm⁻¹ y resolución de 0,3 cm⁻¹. Para medir el color se empleó un Colorímetro Minolta CR-200.

El índice de cristalinidad de la celulosa en la muestra tomada de las urdimbres de algodón es de 0,32 (frente a un valor de 0,60 para una fibra de algodón estándar). El grado de polimerización (DP) obtenido por viscosimetría es 465. En el algodón, el DP de la celulosa está comprendido entre unos valores de 2200 a 2500. Se considera que un valor por debajo de 800 es indicativo de una fibra degradada. Luego, en nuestro caso el algodón de las urdimbres presenta una considerable degradación a nivel químico. Además el tejido presenta un pH relativamente ácido, próximo a 5 unidades. La descripción del

color por el sistema CIE es inequívoca. Una fórmula matemática transforma los valores triestímulos para el iluminante patrón D 65 Y , x , y medidos directamente por el colorímetro, en tres coordenadas rectangulares L (claridad, eje vertical), a (eje horizontal, rojo-verde) y b (eje horizontal, amarillo-azul). Las correspondientes coordenadas polares son C (croma) y H (tono o matiz), siendo $C = (a^2 + b^2)^{1/2}$ y $H = \text{arc tg}(b/a)$. La diferencia de color en cada parámetro nos definirá la tendencia al cambio. Puede determinarse la tendencia total al cambio de color del modo siguiente: $DE = ((DL)^2 + (Da)^2 + (Db)^2)^{1/2}$. Se puede asegurar que el cambio de color tras la humectación no es representativo puesto que es lógico que resulte un cambio de las coordenadas al ganar en luminosidad (L), disminuir el parámetro b , que indica el viraje hacia el amarillo puesto que es el color que toma el agua de lavado debido al arrastre de la suciedad. Lo más relevante ha sido comprobar al microscopio óptico el estado de las urdimbres. Se observan totalmente deshilachadas descohesionando el tejido (Figura 3, izquierda) En la prueba de lavado se ven las fibras azules de algodón en suspensión.

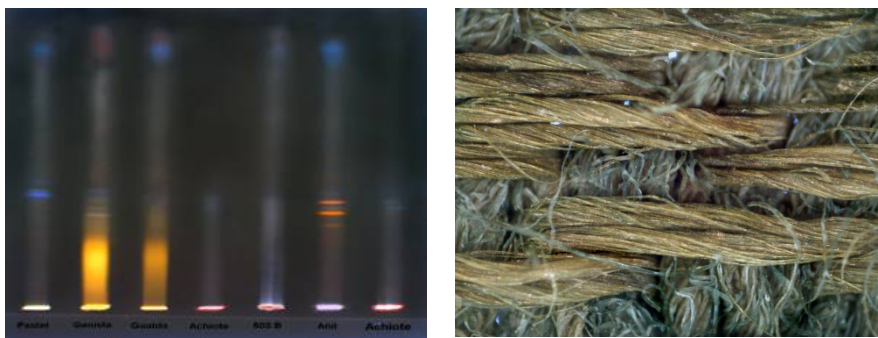


Figura 3. Microfotografía ligamento (derecha) tras prueba de lavado. Cromatograma para la identificación del colorante azul (izquierda).

El análisis elemental realizado por microanálisis revela la presencia de sales, en concreto de cloruro sódico. La conservación de la pieza depende en gran medida del procedimiento empleado en la relajación de los pliegues. El examen de todos los parámetros sugiere evitar el lavado tradicional, ni siquiera la humectación, ya que aumentaríamos los riesgos mecánicos y fisicoquímicos y por el riesgo de disolución y posterior recristalización del ClNa. Hay que tener en cuenta que la humedad relativa de equilibrio del ClNa es de 75%. Por encima de este valor la sal se solubiliza y por debajo, cristaliza. Un estudio técnico científico⁴ realizado con la finalidad de evaluar la HR necesaria para conseguir la relajación de los pliegues nos conducen al empleo tratamiento de humidificación mediante geles de sílice.^{5,6,7} Los geles de sílice actúan como agentes tampón para minimizar los cambios de HR. Están constituidos normalmente por SiO_2 amorfo. Son químicamente inertes. Su estructura interna está compuesta por microporos. Las moléculas de agua en forma de vapor pueden ser absorbidas y desorbidas en los microporos hasta alcanzar el equilibrio con la HR del aire.

Experimental

Si bien el uso de los geles puede ser una alternativa a nuestra problemática de conservación-restauración, su eficacia no está comprobada en textiles arqueológicos. Por esta razón se realizó un análisis comparativo entre la túnica del siglo XIX-XX del estudio antes mencionado³, y la saya, teniendo como parámetros el contexto de su conservación, el material que lo compone y el nivel de deterioro.

Los resultados del análisis comparativo evidenciaron que la presencia de sales es mucho mayor en el tejido de la saya por lo tanto hay mayor riesgo de problemas de solubilidad y cristalización. Si bien los dos textiles están compuestos por fibras de algodón, la saya tiene también fibras de seda lo que podría retardar la absorción de la humedad. En cuanto a su nivel de deterioro la saya presenta mayor pérdida mecánica de las fibras, lo cual se puede evidenciar en el acartonamiento de los pliegues. Así mismo la saya presenta como elementos decorativos el cuero y los hilos metálicos, materiales muy sensibles a la acción del agua y también restos de materiales orgánicos, que deben ser tomados en cuenta a la hora de la humidificación para evitar la proliferación de microorganismos.

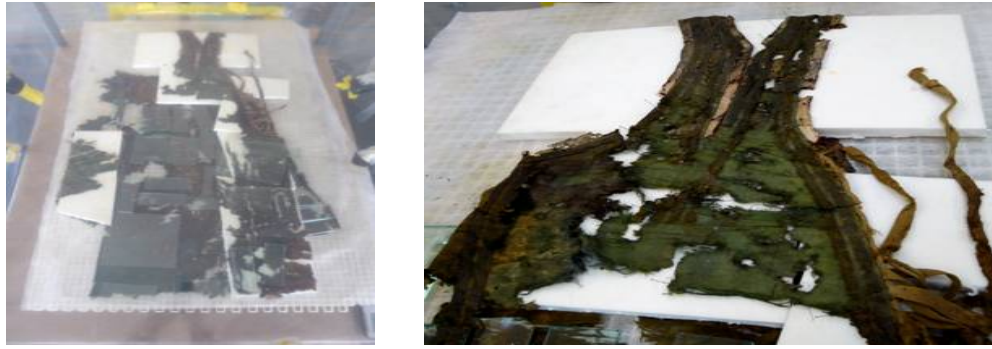


Figura 4. Cámara de humidificación (izquierda). Saya, tras el tratamiento con silicagel M (derecha).

Las conclusiones del análisis comparativo nos señalan que los parámetros planteados para humidificación del textil del estudio no corresponden en su totalidad a los parámetros presentes en la saya; por lo tanto se decidió que era necesario hacer unas pruebas de humidificación previas sobre restos de fragmentos descontextualizados. En este caso se tuvo como parámetros de intervención el tiempo de exposición y la humedad relativa aplicada. El objetivo de estas pruebas es buscar los niveles mínimos de humidificación necesarios para el alineado del tejido de la saya. Se realizaron tres pruebas de humidificación con geles de sílice, Silica gel M, variando la humedad relativa de 75% a 60% y el tiempo de exposición de 15 a 10 días, combinando ambos parámetros. El control de la humedad y la temperatura durante todo el proceso de la prueba se realizó mediante un medidor termo higrómetro. Los resultados alcanzados son sorprendentemente positivos; con menor humedad y tiempo de exposición hemos conseguido relajar las fibras y eliminar los pliegues. La prueba que mejor se adapta a los resultados que buscamos es la prueba nº2, 65%HR - 22°C - 12 días cuyos parámetros no producen ningún cambio químico en las sales, mantienen la estabilidad de los materiales que acompañan a la saya y no existe ningún riesgo de proliferación de microorganismos.

La aplicación de la humedad con geles se realizó dentro de una cámara hermética para que el gel pueda mantener una humedad constante (Figura 4, izquierda). En el interior de la cámara se coloca la saya y el gel, en nuestro caso previamente humidificado por el fabricante con la humedad relativa deseada aunque también se puede adquirir seco y prepararlo uno mismo en el laboratorio aplicando directamente humedad o mediante una solución salina. La cámara va forrada con *film plástico poli-barrera*. La permeabilidad al oxígeno es de aproximadamente 45 (0.24 h cc/m² bar - 20 ° C - 65% HR)

Una vez equilibrada la humedad relativa en el interior de la cámara se esperaron doce días controlando los parámetros de humedad y temperatura. Transcurrido este plazo las deformaciones pudieron ser tratadas gracias a la ayuda de guantes colocados en los cuatro lados de la cámara mediante los cuales pudimos comenzar el despliegue del tejido y mantener el alineado con la ayuda de placas de vidrio (Figura 4, derecha).

Conclusiones

Se ha demostrado la viabilidad del uso de Silicagel M para el alineado de un tejido arqueológico complejo por la variedad de materiales que lo constituye y su precario estado de conservación, donde resultaba imposible realizar un tratamiento tradicional de humidificación.

¹ M. Barrera, C. Gómez, M. Burón, in L. Rodríguez, A. Cabrera, A. (Eds.), *La investigación textil y los nuevos métodos de estudio*, Fundación Lázaro Galdiano, Madrid, 2014, pp. 89-98.

² M. Barrera, C. Gómez, *Sesiones Técnicas Congreso Arte y Patrimonio ARPA*, Valladolid, 2012.

³ M. Barrera, M. Burón, *Coalition*, 2011, 22, 2-7.

⁴ G. Hennion, *Memoire de fin d'études. Section Arts Textiles*. Institute National du Patrimoine. France, 2013.

⁵ M.O. Kleitz, *Conservation Restauration des Biens Culturels*, 1998, 11, 71-75.

⁶ B. Clifford, in *Preprints of the contributions to the Ottawa Congress*, 1994, pp. 90-93.

⁷ R.H. Lafontaine, *Bulletin technique 10. Institute Canadien de Conservation*, 1984.

PROTOCOLO DE ACTUACIÓN PARA EL ANÁLISIS DEL PATRIMONIO DOCUMENTAL Y BIBLIOGRÁFICO DESDE EL AULA DE RESTAURACIÓN DE OBRA GRÁFICA DE LA FACULTAD DE BELLAS ARTES, UNIVERSIDAD DE SEVILLA

E. Vázquez y J. Bueno

*Departamento de Pintura, Universidad de Sevilla, C/Laraña, 3, 41003 Sevilla;
javierbueno@us.es;h_vazquez@hotmail.es*

En esta comunicación se expone la metodología de trabajo seguida por el alumnado de la asignatura de Intervención en el Patrimonio Documental y Bibliográfico^{1,2}, adscrita al Grado de Conservación y Restauración de la Universidad de Sevilla, para determinar el diagnóstico del estado de conservación de las obras gráficas intervenidas en el aula.

Bajo la denominación de *Patrimonio Bibliográfico y documental* se incluyen una gran cantidad de obras de distinta naturaleza: textos impresos, manuscritos, planos, fotografías, sellos, obras de gran formato como carteles y una gran infinidad de técnicas artísticas (grabado, pastel, ténpera...) sobre una gran variedad de soportes (papel, pergamino, papiro...). Teniendo en cuenta este amplio abanico patrimonial, en esta asignatura, se intervienen obras gráficas muy diversas: aunque se aplican procesos de restauración sobre obra creada ex profeso para el aprendizaje experimental, también se cuenta con obra bibliográfica y documental proveniente de diversas bibliotecas universitarias e incluso obra gráfica artística creada en otras asignaturas del grado en Bellas Artes. Así, en una asignatura que cuenta con una duración limitada (cuatrimestral), si se tiene en cuenta la diversidad de materiales y técnicas que abarca este patrimonio; no obstante, el alumnado tiene la oportunidad de optimizar los conocimientos teóricos adquiridos y aplicarlos sobre una variada tipología de obras.

El objetivo final de esta asignatura es introducir a los estudiantes en los procesos de intervención, investigación, diagnóstico e intervención sobre esta tipología de bienes culturales³. Se les proporcionan pautas y metodologías de trabajo que les permitirán a estos futuros profesionales actuar bajo una metodología rigurosa y científica, teniendo en cuenta entre otros aspectos que, cuanto mayor sea el rigor asimilado durante el periodo formativo, mayor será la calidad del trabajo realizado a corto y largo plazo⁴.

Para lograr este objetivo es necesaria la adquisición de conocimientos teóricos además de una capacitación práctica. Pero además, para poder ejecutar los tratamientos sobre estos bienes, se hace necesario un diagnóstico previo desde el punto de vista teórico y práctico para lograr, en primer lugar, el conocer los materiales constitutivos y la manufactura de estos bienes; en segundo lugar, conocer e identificar los fenómenos y causas que los afectan y/o los degradan; y, en tercer lugar, servir de apoyo para determinar los instrumentos y productos necesarios en la aplicación de los tratamientos. Para ello el alumnado debe conocer las técnicas de análisis y métodos de examen existentes en la actualidad al servicio de la conservación y restauración del patrimonio cultural, para lo cual cuenta con asignaturas específicas en el Grado.

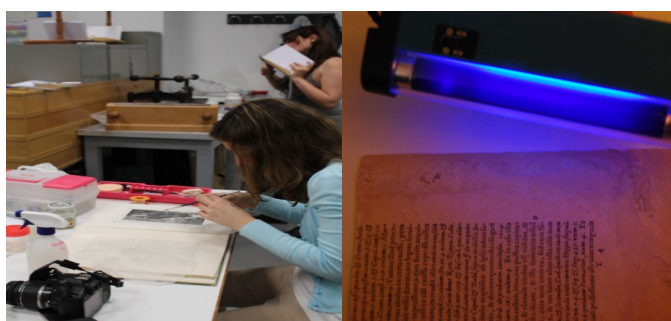
Teniendo en cuenta estas premisas, en la asignatura y como esta etapa previa a la intervención, el alumnado desarrolla un proceso de análisis en el que se recoge un corpus de información siguiendo un protocolo de trabajo bajo el mayor rigor científico posible. Aunque hay que decir que por el momento cuentan con unos medios básicos de análisis; pero la información recogida es la suficiente y fundamental para establecer tratamientos adecuados. En el proceso se emplean una serie de técnicas no destructivas que nos facilitan el establecer el diagnóstico y tratamiento de la obra, basadas principalmente, en un preliminar análisis organoléptico, un exhaustivo registro fotográfico, además de la aplicación de técnicas sencillas de análisis (pH y distintas pruebas de solubilidad). Finalmente la información recopilada queda registrada en una ficha técnica.

Examen organoléptico

Es una valoración cuantitativa que se realiza en contacto directo con estos bienes, basada exclusivamente en una evaluación a través de los sentidos (principalmente el sentido de la vista y tacto). Consiste en un examen esencial que desarrolla hábitos de observación, ayudando a determinar el diagnóstico inicial de estas obras: la identificación a priori de los materiales constitutivos (tipo de soporte, tintas, técnicas empleadas...), el análisis del estado de conservación y las alteraciones sufridas por estos bienes. El conocimiento de la historia del uso de los materiales permitirá tanto presuponer la existencia de determinados componentes o elementos, como la determinación de su inclusión en intervenciones posteriores.

Documentación fotográfica

En este apartado de la diagnosis se refleja en capturas generales y detalles, el estado inicial de la obra, pero también las distintas fases del proceso de intervención y el resultado final una vez terminada la restauración. Se toman una considerable cantidad de imágenes bajo distintos tipos de luz (ambiental, ultravioleta) con distinta orientación (rasante, frontal o macrofotografía). Cada imagen debe ir acompañada de una carta de color y escala gráfica métrica.



Figuras 1 y 2. A la izquierda, vista general durante una de las clases durante la toma de datos. A la derecha, empleo de luz ultravioleta sobre un documento.

Técnicas de análisis

Aunque el patrimonio bibliográfico y documental puede ser analizado en la actualidad con un amplio espectro de técnicas de análisis bastante costosas y complejas, los análisis realizados a los bienes intervenidos en el aula se centran fundamente a la medición del pH y distintas pruebas de solubilidad.



Figuras 3 y 4. A la izquierda, imagen de la manipulación y limpieza de una obra afectada por ataque fúngico y a la derecha, realización de una prueba de solubilidad de tintas.

En el aula empleamos dos sistemas de medición del pH superficial: las tiras indicadoras y los potenciómetros (peachímetros). La medición del potencial de Hidrógeno o pH (en una escala que va del 0 al 14) es el indicador del grado de acidez o alcalinidad de una disolución; mediante esta medida obtenemos la información necesaria para determinar el deterioro químico del soporte, considerándose ácidos los soportes o disoluciones por debajo de un valor de siete, neutros aquellos que indican siete y alcalinos los que se encuentran entre siete y catorce.

Por otro lado, las pruebas de solubilidad constituyen una tarea básica antes de cualquier tratamiento de restauración. Se realizan mediante la observación, a simple vista o mediante microscopio, de pequeños hisopos impregnados en el disolvente o disolventes que vayan a emplear durante la

intervención. Si al depositar el hisopo humedecido éste queda manchado, la prueba se considera positiva y por tanto sería necesaria la fijación antes de la intervención o el uso de otro tipo de productos.



Figuras 5 y 6. Medición del pH sobre la obra intervenida y en el agua del baño con un peachímetro con medición a la gota (izquierda) y otro mediante inmersión (derecha).

Registro documental

Los datos recopilados durante la diagnosis quedan registrados en una ficha técnica. Se trata de una herramienta fundamental para el registro sistematizado de las principales características y deterioros que sufren estos bienes, a la vez que facilitan la propuesta de intervención.

La ficha técnica empleada recoge una amplia información de las obras. Como se ha expresado con anterioridad, dada la diversidad de patrimonio bibliográfico y documental existente, se trabaja con varios tipos de fichas técnicas, siendo la dedicada a los bienes bibliográficos (que se recoge a continuación) ejemplo de una de ellas. Esta ficha se divide en tres apartados principales: descripción de la obra, estado de conservación y tratamiento, con un anexo final con las imágenes realizadas antes, durante y después de la intervención, incluyendo el esquema básico los siguientes puntos:

1. Descripción de la obra bibliográfica

- *Fecha de la toma de datos*
- *Caracterización*
 - Localización/propietario.
 - Historia del manuscrito.
 - Encuadernación. Se registran las medidas totales, se describen las tapas y el revestimiento, así como los materiales empleados en ambos, la existencia y tipo de ornamentación, la forma, tipo y elementos del lomo como las cabezadas o la gracia, además del registro de otros elementos como el cajo o la ceja. Asimismo se toma nota de elementos añadidos como elementos pegados (tejuelos, etiquetas), herrajes metálicos y cierres, haciéndose alusión al material empleado (principalmente latón, bronce, plata en el caso de los herrajes y metal, piel o cinta en el caso de los cierres), el tipo de cierre (correíllas, manecilla y hebilla, manecilla y botón) y su posición en la cubierta.
 - Estructura ligatoria. En este apartado se tiene en cuenta la costura, el tipo de cosido, el material empleado (piel, pergamino, badana, cordel...) e incluso la distancia entre las costuras.
 - Cuerpo. Los datos recopilados en este punto están relacionados con registro del tipo de material empleado, sus dimensiones y las características de los cortes (rectos, barbados, con o sin decoración...). Además se analizan otros elementos como los folios de guarda y las cabezadas, especificando sus características principales (material empleado, tipo de unión al cuerpo del libro en el caso de las guardas o montaje y tipo de bordado en referencia a las cabezadas). Dentro del cuerpo del libro se analiza:
 - Organización de los cuadernillos. Se toman datos del número de cuadernillos que componen la obra, el número de bifolios que los componen, la existencia o no de hojas sueltas y la aparición de recursos como la signatura, reclamos y foliación y sus características.
 - Puesta en página (márgenes, dimensiones de la caja, tipo y elementos de la impaginación...)

- Escritura y miniaturas. en el caso de presentar características particulares.

2. Estado de conservación

- *Encuadernación.* Aquí se registran las causas y los daños que afectan a las tapas, los revestimientos y los elementos que forman parte de la cubierta como la acidificación de sus componentes, las reparaciones realizadas, su estado y los elementos empleados (cintas adhesivas, parches ...), el estado de los adhesivos empleados y los daños estructurales como rotos, desgarros o pérdidas.
- *Estructura ligatoria.* En este apartado se reconoce el estado de conservación del tipo de unión de las hojas (cosido, adherido, grapado...), los elementos constituyentes (grapas, hilo, adhesivo) y las causas que han podido provocar su deterioro.
- *Cuerpo.* En la diagnosis del estado de conservación del soporte se registra tanto la información referente daños que presenta éste, como, las causas que han provocado su deterioro, dividiéndose la información en dos grandes subapartados: las causas abióticas y las bióticas. Dentro de las primeras se citan aquellos daños y alteraciones producidos por fuentes internas (como por ejemplo daños químicos producidos por los propios componentes del soporte o las técnicas empleadas durante el proceso de elaboración), por contaminación atmosférica, o por parámetros climáticos como la temperatura, la humedad, la luz o las vibraciones. Entre las causas bióticas de deterioro de estas obras se anotan tanto el origen como los daños relacionados con la acción humana (almacenamiento, mantenimiento, manipulación, aditamentos) y el ataque biológico (hongos, roedores, insectos...).
- *Escritura e iluminaciones.* Además se enumerar daños y causas de alteración relacionadas con los elementos sustentantes del soporte (como las pérdidas del texto por la acidez de las tintas, sangrado por humedad o desprendimiento debido a los componentes empleados durante su elaboración).

3. Descripción de la intervención: limpieza superficial y en profundidad (en seco y química), consolidación y refuerzos, reintegración de soportes y estructuras perdidas, acabados y montajes (protecciones, apoyos, atriles, sistemas expositivos), recomendaciones de conservación y mantenimiento.

Anexo de imágenes. En este apartado se recopilan las imágenes más significativas de la obra tomadas antes, durante y después del tratamiento de intervención-

Conclusiones

La metodología de trabajo seguida para el análisis del patrimonio documental y bibliográfico en esta asignatura ha tenido resultados altamente satisfactorios en los procesos aplicados siendo procesos que el alumnado podrá aplicar en su futura actividad profesional; para ello se han tenido en cuenta las siguientes premisas:

- Proporcionar los medios óptimos para la adquisición de conocimientos sobre los materiales empleados en la creación de estos bienes.
- Desarrollar un pensamiento crítico a la vez que la capacidad para resolver los problemas que se pueden plantear durante la intervención de estos bienes.
- Dar a conocer de las técnicas actuales de análisis acordes como el mercado laboral actual.
- Desarrollar de un hábito de trabajo sistemático, analítico y bajo el mayor rigor científico posible.

¹ J. Bueno, E. Vázquez, in *10ª Jornada Conservación de Arte Contemporáneo*, GE-IIC, Madrid, **2009**, pp. 181-196.

² J. Bueno, E. Vázquez, J. Salvador, in *13ª Jornada Conservación de Arte Contemporáneo*, GE-IIC, Madrid, **2012**, pp. 267-280.

³ Grado en Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Portal de la Universidad de Sevilla. [en línea] <http://www.us.es/estudios/grados/plan_193?p=4> [Consulta: 1/7/2015].

⁴ A. Bailão, F. Henríquez, in *Actas del V Congreso Grupo Español de I.I.C. Patrimonio Cultural criterios de calidad en intervenciones*, Madrid, **2012**, pp.79-87.

CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS APLICADA AL ESTUDIO COMPARATIVO DE DOS OBRAS DE MURILLO SOBRE SOPORTE DE TABLA Y LIENZO, DE LA IGLESIA DE LA SANTA CARIDAD DE SEVILLA: NIÑO JESÚS Y LA ANUNCIACIÓN

Á. Justo¹, M. Arjonilla², A. Ruíz-Conde¹ y B. Sigüenza¹

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US). Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla;
jjusto@icmse.csic.es, aruiz@icmse.csic.es, belinda@icmse.csic.es

²Departamento de Pintura, Universidad de Sevilla, Laraña 3, 41003 Sevilla; maar@us.es

En el contexto del proyecto de conservación restauración de los conjuntos retablisticos de la Iglesia del Hospital de la Santa Caridad de Sevilla, financiado por la Fundación Focus Abengoa, están siendo intervenidas dos pinturas de Bartolomé Esteban Murillo: la tabla del Niño Jesús (h. 1670) y el lienzo de La Anunciación, ambas producciones de madurez del pintor barroco.

Ello supone una interesante ocasión para obtener datos inéditos sobre la caracterización de sus elementos constitutivos, y comparar los procedimientos y técnicas pictóricas empleadas por el pintor sobre dos tipologías distintas de soporte*.

Tras el estudio organoléptico de ambas pinturas, en base a las posibilidades de extracción que ofrecían los estratos pictóricos, fueron seleccionadas un total de 11 muestras. No se ha podido contar con representación de toda la gama cromática, pero serán suficientes para determinar la naturaleza de los componentes en la preparación e imprimación, el orden, tamaño y disposición de cada una de sus capas o las mezclas cromáticas empleadas en las zonas seleccionadas. La comparativa persigue obtener un patrón de las secuencias estratigráficas completas aplicadas cada uno de los soportes.

El muestreo se realiza siguiendo los protocolos usuales, en zonas dañadas por desprendimientos, aprovechando acceso a los bordes de lagunas y levantamientos de las capas pictóricas, y antes de aplicar cualquier intervención para no contaminar resultados. Se trata de puntos donde la adhesión entre los estratos pictóricos y el soporte es muy débil, facilitando la operación de extracción. Pasamos a realizar una breve descripción de cada una antes de marcar las conclusiones de los resultados de la analítica que han podido avanzarse hasta la fecha de cierre.

Puntos de muestreo de los estratos pictóricos de la tabla del *Niño Jesús*:

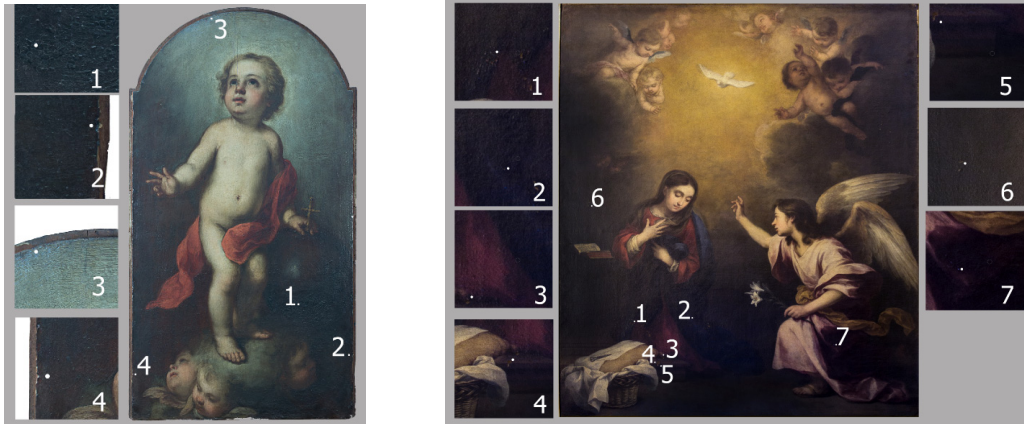
- Nº 1.- Localización: mitad inferior de la bola que porta el niño en su mano izquierda. Se escoge el lugar tras examen UV e IR para evitar presencia de repintes antiguos o modernos.
Descripción: se trata de un lugar de sombra, color tierra tostada, con una patología propia que señala envejecimiento prematuro de la película: muestra cuarteados con aberturas y deformaciones, se deshace fácilmente a la acción del bisturí.
- Nº 2.- Localización: lateral derecho, cerca del borde de la tabla, fondo escénico de la pintura.
Descripción: la muestra se toma intentando extraer la secuencia completa de original y repinte. El color responde a los oscuros más intensos del fondo que enmarcan la figura en la parte inferior.
- Nº 3.- Localización: zona superior de la tabla. La muestra se extrae del borde de una laguna intentando representar la secuencia completa de un punto libre de repintes.

* En este congreso se presentan otras dos comunicaciones relacionadas con este estudio: Fco. de A. Espinosa, M. González, M. Arjonilla, "Fotografía multispectral aplicada al análisis de la pintura del *Niño Jesús* de Murillo de la Iglesia de la Santa Caridad de Sevilla" y J. González, M. Arjonilla, "La gestión de la documentación técnica aplicada al estudio comparativo de dos pinturas de Murillo: la tabla del *Niño Jesús* y el lienzo de *La Anunciación* de la Iglesia de la Santa Caridad de Sevilla"

Descripción: se trata de los celajes de fondo que enmarcan la mitad superior de la figura. En este punto el color que domina es el azul claro y ceniciento.

Nº 4.- Localización: lateral izquierdo de la tabla. La muestra se obtiene aprovechando una laguna provocada por un clavo, que nos proporciona una secuencia completa de los estratos, incluyendo restos del soporte.

Descripción: una muestra muy semejante en tono a la número 2. El interés de ésta reside sobre todo en la posibilidad de analizar las capas de preparación e infrapintura.



Figuras 1 y 2. Mapas de muestreo de los cuadros del *Niño Jesús* y *La Anunciación* de Bartolomé Esteban Murillo (imágenes de Francisco de A. Espinosa)

Puntos de muestreo de los estratos pictóricos del lienzo de *La Anunciación*:

Nº 1 y 2.- Localización: Manto de la virgen, zonas de tránsito entre la sombra y la luz, a ambos flancos de la figura.

Descripción: Se trata de dos muestras similares en color, la 1 de una azul más oscuro, la 2 de tono intermedio. La película muy cuarteada facilita la extracción de la secuencia completa.

Nº 3.- Localización: Túnica de la virgen, zona de tránsito entre la sombra y la luz que corresponde a situación de la rodilla.

Descripción: Se selecciona para analizar la naturaleza del rojo empleado para construirla. El estado de conservación que presenta es pulverulento y la película friable.

Nº 4 y 5.- Localización: Estas dos se toman del mismo elemento del mobiliario, el reclinatorio. Aprovechando una laguna que afecta a planos de luz (4) y sombra (5).

Descripción: Son muestras constituidas por mezclas cromáticas con predominio de las tierras, su yuxtaposición conforman la ilusión óptica del volumen.

Nº 6.- Localización: Se tomó del fondo de la composición, junto al hombro derecho de la figura de la virgen.

Descripción: Guarda la secuencia completa de los estratos pictóricos, con película dominante de colores sombra de tierra.

Nº 7.- Localización: Pliegue en sombra de la falda de la túnica del ángel. Levantamientos puntuales de la película pictórica han permitido obtener una única muestra en este color.

Descripción: La túnica indudablemente realizada con carmín, está bañada en sombras para pronunciar el tenebrismo, a los oscuros corresponde la muestra.

Aún pendientes de completar la analítica, los resultados obtenidos nos permiten ya observar una semejanza en la reducida paleta usual del pintor, y una clara diferencia en las secuencias estratigráficas, respecto al grosor, disposición de capas y naturaleza de las cargas que conforman las películas preparatorias.

Para su estudio se han empleado las técnicas de Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido con análisis por Energías Dispersivas de Rayos X y Espectroscopía de Infrarrojos, descritas en trabajos anteriores^{1,2,3}. En las fotografías 3, 6, 9, 12 y 15 se muestran los cortes estratigráficos más representativos junto con sus análisis por EDX (Figuras 4, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 16 y 17).

TABLA NIÑO JESÚS: Muestra N°2 Fondo oscuro que incluye estrato original y repinte

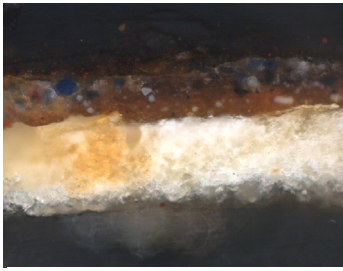


Figura 3. Microfotografía óptica

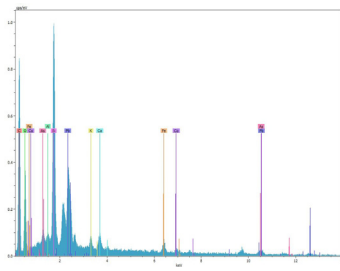


Figura 4. Análisis EDX del estrato superior

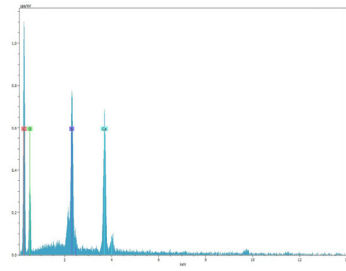


Figura 5. Análisis EDX de la preparación

Muestra N°3 Azul ceniciento correspondiente a los celajes

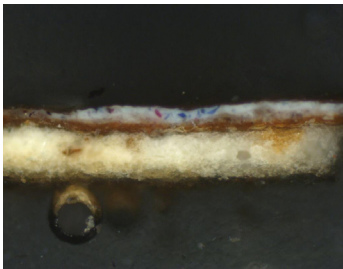


Figura 6. Microfotografía óptica

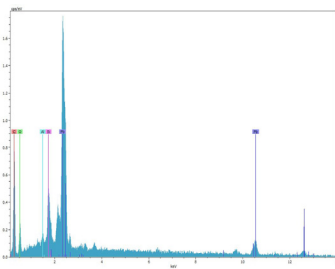


Figura 7. Análisis EDX del estrato superior

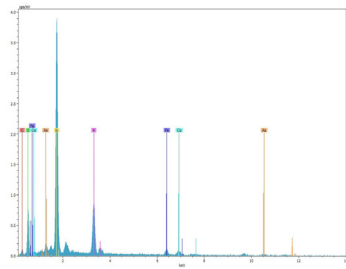


Figura 8. Análisis EDX puntual

LIENZO LA ANUNCIACIÓN: Muestra N°1 Azul oscuro del manto de la Virgen

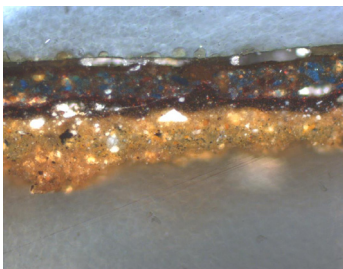


Figura 9. Microfotografía óptica

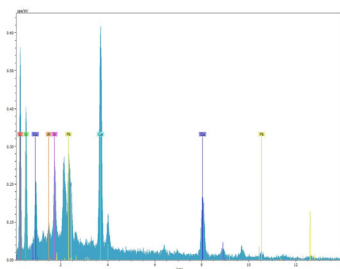


Figura 10. Análisis EDX del estrato superior

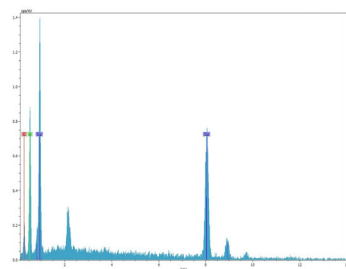


Figura 11. Análisis EDX puntual

Muestra N°3 Rojo de la túnica de la Virgen

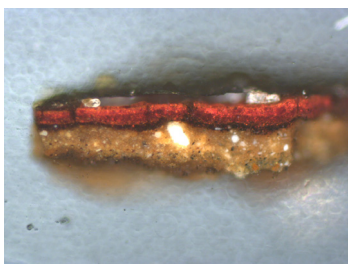


Figura 12. Microfotografía óptica

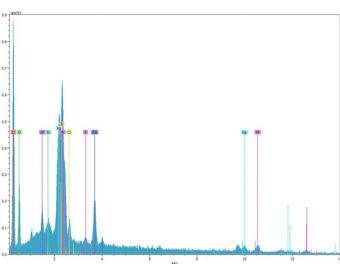


Figura 13. Análisis EDX del estrato superior

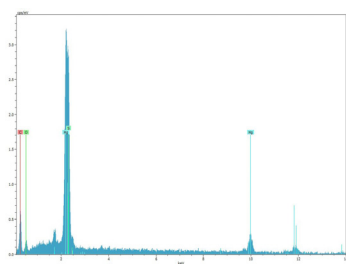


Figura 14. Análisis EDX

Muestra N°7 Tono rosado de la túnica del ángel

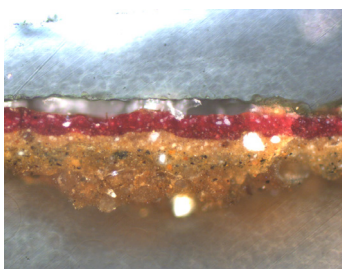


Figura 15. Microfotografía óptica

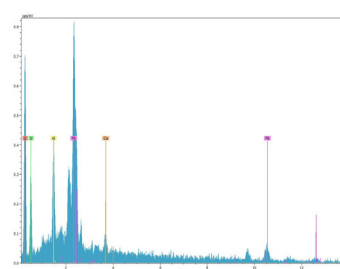


Figura 16. Análisis EDX del estrato superior

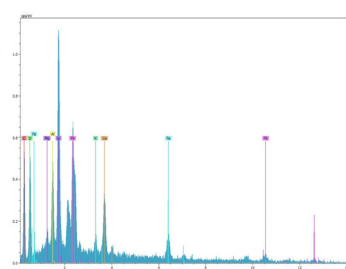


Figura 17. Análisis EDX de la preparación

Los tonos azules en ambas pinturas presentan composiciones diferentes. El estrato de color azul (azul ceniciento) correspondiente a la muestra N°3 de la tabla del *Niño Jesús* está constituido por vidrio de cobalto como se puede ver en el análisis puntual que se muestra en la Figura 8. Se trata de azul esmalte.

En el caso de la muestra N° 1 (azul oscuro) perteneciente al lienzo de *La Anunciación*, el análisis químico indica la presencia de azurita como responsable del color azul (Figura 11). Sin embargo, en la muestra N° 2 (azul medio) se detecta la existencia de vidrio de cobalto (fotografía y análisis no incluidos en este trabajo).

En el lienzo se han extraído dos muestras de color rojo y sus análisis revelan una diferencia de composición en ambas. El estrato de color rojo de la muestra N°3 está compuesto por cinabrio tal y como se observa en su análisis químico general (Figura 13) y en el análisis puntual de dicho estrato (Figura 14). El color rojo correspondiente a la muestra N°7 se asocia a la presencia de laca roja o carmín (Figura 16).

Las capas pictóricas en ambos casos presentan aceite como aglutinante (Figura 20).

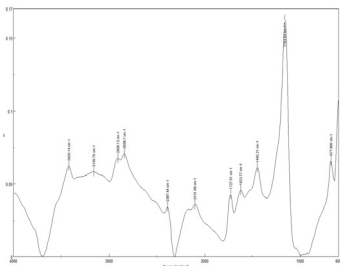


Figura 18. Espectro IR de la preparación

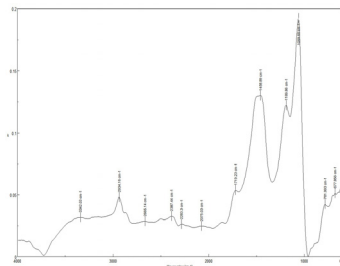


Figura 19. Espectro IR de la preparación

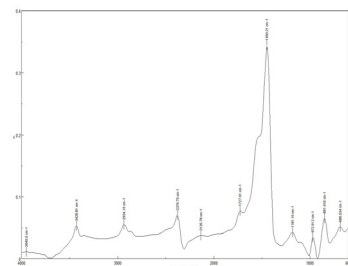


Figura 20. Espectro IR de la capa pictórica

El patrón que suelen seguir las pinturas de época barroca consta con un estrato subyacente de preparación magra e imprimación magra u oleosa. El aparejo cuenta con al menos dos estratos diferenciados con función propia: el soporte se aísla con una capa de cola, para restar absorbencia, y sobre ésta se aplicaba una preparación con carga y el mismo aglutinante proteico. Antes del estrato pictórico, la imprimación cobra la mayor relevancia en esta época, añadiendo a la carga un pigmento que colorea para trabajar el claroscuro. Esta capa que funcionará como fondo óptico normalmente es aglutinada con aceite de lino.

En nuestro caso el estudio de aglutinantes por microscopía infrarroja (IR) ha determinado que:

- la tabla del *Niño Jesús* parte de un aparejo compuesto por cola proteica (Figura 18) y yeso, y una imprimatura roja
- la del lienzo de *La Anunciación* está compuesta por una preparación de tierras aplicada en varias capas con aceite de lino como aglutinante (Figura 19).

El esquema estratigráfico muestra un mayor protagonismo del aparejo en la tabla, ya que requería de mayor número de capas para evitar la influencia negativa de las marcas del veteado en la capa pictórica.

En la capa de preparación del lienzo se observa la presencia de albayalde junto con las tierras, tal como se muestra en las inclusiones blancas en las figuras 9, 12 y 15, apreciándose los picos del plomo en el análisis general por EDX en la figura 17. Un indicativo de su presencia como secativo ante el aceite, discernible sobre todo en la capa superior de la imprimación.

¹ A. Duran, *Metodología de estudio y análisis de diferentes tipos de obras de arte pertenecientes a la escuela sevillana de los siglos XVII y XVIII*, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2006.

² A. Duran, L.K. Herrera-Quintero, M.D. Robador-González, J.L. Perez-Rodriguez, *Color Res. Appl.*, 2007, 32(6), 489-495.

³ A. Duran, M.B. Sigüenza, M.L. Franquelo, M.C. Jiménez de Haro, A. Justo, J.L. Perez-Rodriguez, *Analytica Chimica Acta*, 2010, 671, 1-8.

RAMAN IMAGING Y ANALISIS SCA (STRUCTURAL AND CHEMICAL ANALYZER): HERRAMIENTAS ANALÍTICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE HIERROS ARQUEOLÓGICOS

Marco Veneranda¹, Ilaria Costantini¹, Julene Aramendia¹, Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo¹, Laura Garcia², Iñaki García², Kepa Castro¹, Agustín Azkarate^{3,4} y Juan Manuel Madariaga^{1,4}

¹ Departamento de Química Analítica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU) P.O Box 644, 48080 Bilbao. Marco.veneranda@ehu.es

² Arkeologi Museoa/ Museo de Arqueología de Bizkaia. Calzadas de Mallona 2, 48006 Bilbao.

³ Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), P.O Box 450, 01080 Vitoria-Gasteiz.

⁴ Cátedra Unesco de Paisajes Culturales y Patrimonio, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), P.O Box 450, 01080 Vitoria-Gasteiz.

En las últimas décadas el desarrollo de equipos portables y no destructivos ha permitido acercar la investigación científica al mundo del patrimonio cultural. Como demuestra la bibliografía existente, la conservación-restauración de restos arqueológicos está cada vez más fundamentada en estudios analíticos dirigidos a la identificación de los materiales constitutivos de los objetos y a la caracterización de la formas de degradación que lo afectan.

Entre las técnicas de tipo molecular mas difundidas para el estudio de hierros arqueológicos, la espectroscopia Raman juega un rol fundamental gracias a su versatilidad, transportabilidad y no destructividad.¹ Además, en los últimos años el uso de esta técnica se hace cada vez más imprescindible, ya que el avance tecnológico ha llevado al desarrollo de nuevas herramientas que aumentan su eficacia y amplían sus campos de aplicación.

En este trabajo, algunas de estas nuevas herramientas analíticas han sido aplicadas al estudio de una espuela dorada de época medieval procedente de un sitio arqueológico (necrópolis del monte Ereñozar, Bizkaia, España) situado a menos de 4 km de la línea costera. El propósito de este estudio es caracterizar los compuestos degradativos que afectan el objeto examinado y estimar la influencia que tuvo el contexto ambiental en el desarrollo de los mismos.



Figura 1. Espuela dorada procedente de la necrópolis del monte Ereñozar (Bizkaia, España) antes (a) y después (b) del proceso de conservación y restauración.

Como se puede observar en la Figura 1, antes de su tratamiento la pieza se veía fragmentada y cubierta por espesas capas de corrosión que raramente dejaban vislumbrar la superficie original del objeto. Con el fin de realizar una análisis general *in-situ* de la composición del artefacto y de su estado de conservación, se analizó con el equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X (XRF) X-MET 5100. Los análisis elementales aclararon que la espuela fue fabricada con una matriz de hierro recubierta por una capa decorada compuesta por Hg, Ag y Au. La detección de mercurio es de gran importancia porque permitió establecer el uso del dorado al fuego como técnica de decoración del objeto.²

Seguidamente, el equipo Raman portátil InnoRam™ 785S (B&W Tek) se utilizó para analizar los productos de corrosión desarrollados en la superficie del acicate. Entre las cuatro fases de corrosión detectadas (Magnetita, Lepidocrocita, Goethita y Akaganita) el compuesto de degradación más peligroso es la akaganita, un oxihidróxido de hierro ($\text{FeO}_{0.883}(\text{OH})_{1.167}\text{Cl}_{0.167}$) con una estructura cristalina altamente porosa e inestable que facilita fenómenos de agrietamiento y fragmentación.^{3,4} Considerando que el sitio arqueológico se encuentra en una zona costera se puede deducir que la infiltración de iones Cl^- origen de la formación de este compuesto se debe a la influencia del aerosol marino.

Terminada la caracterización preliminar de la espuela, algunas de las técnicas de análisis diagnóstico más innovadoras se aplicaron al estudio de unos productos de corrosión con el propósito de aclarar la entidad del daño producido por los fenómenos de degradación detectados *in-situ*.

Por esto se recurrió al espectroscopio Raman InVia (Renishaw, Uk) dotado de laser rojo de 785 nm y objetivo 50x para realizar mapeos moleculares mediante la técnica del Raman Imaging. Los análisis Raman fueron complementados con un estudio elemental realizado con el microscopio electrónico de barrido EVO40 (Carl Zeiss) acoplado a un espectrómetro X-Max de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX).

En la Figura 2 se puede observar un ejemplo de los análisis realizados con los equipos de laboratorio. La imagen CAMEO (una herramienta de tratamiento de datos que permite aplicar colores a imágenes SEM convirtiendo los valores de energía de los rayos X en longitudes de onda del campo visible) demostraron que la muestra estaba compuesta por dos capas de corrosión (el color rojo identifica el elemento Fe) separadas por una sutil capa de oro y plata (color azul claro). En la misma imagen, el color violeta asignado al elemento Cl corrobora la presencia de infiltraciones de cloruros que afectan tanto los estratos de corrosión como la capa de dorado. La caracterización elemental de las *cross sections* ayudó a elegir las áreas más interesantes para aplicar la técnica de Imaging Raman. Se obtuvieron imágenes de zonas amplias de la muestra ($150 \times 1200 \mu\text{m}$ y $250 \times 200 \mu\text{m}$) en tiempos notablemente reducidos respecto a la más difusa técnica del Raman Mapping.

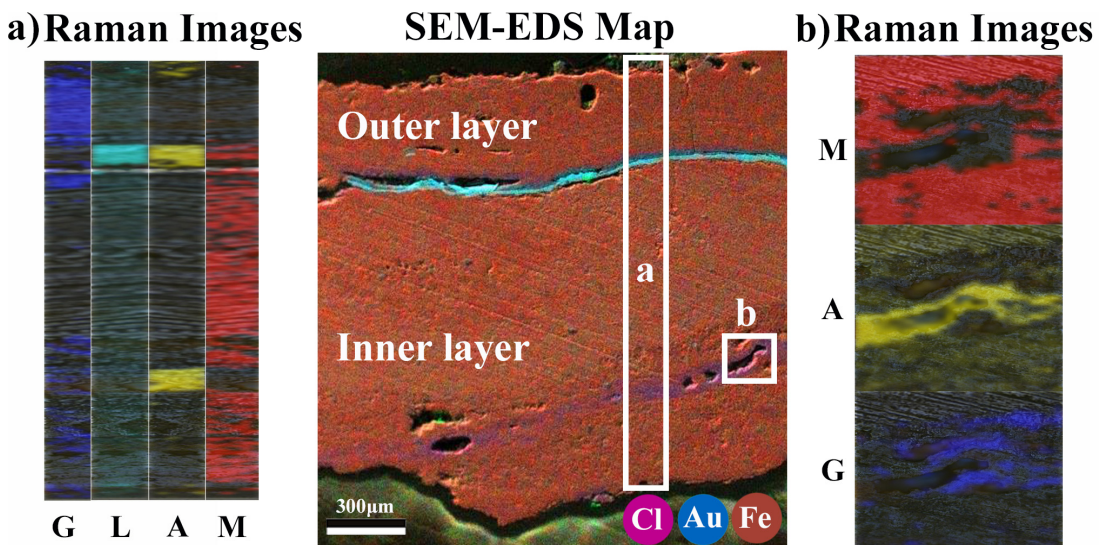


Figura 2. CAMEO SEM-EDS de una de las muestras analizadas, que demuestra la presencia de problemas de infiltración de cloro. La distribución estratigráfica de goetita (G) lepidocrocita (L), akaganita (A) y magnetita (M) de las áreas seleccionadas se llevó a cabo a través de la técnica Imaging utilizando el espectrómetro Raman *inVia*.

Las imágenes moleculares permitieron obtener importantes informaciones acerca de la distribución estratigráfica de los compuestos de corrosión. De hecho, como se observa en la Figura 2, la capa de corrosión más exterior está predominantemente compuesta por oxihidróxidos de hierro (lepidocrocita, goethita y akaganita) mientras que la magnetita, cuya formación es favorecida por ambientes con bajos niveles de oxígeno, se desarrolló exclusivamente en la capa más interior.⁵

Comparando imágenes elementales y moleculares, fue además posible observar la superposición entre la distribución del compuesto akaganita y el elemento Cl, lo que demuestra la influencia que tiene la localización del sitio arqueológico en el desarrollo de alguno de los compuestos de degradación.

El aspecto más novedoso de este trabajo radica en la combinación de los equipos de laboratorio SEM y Raman a través de la interfaz SCA (Structural Chemical Analyzer) desarrollada por Renishaw.⁶ La Interfaz SCA permite insertar la sonda Raman en el interior de la cámara de vacío del microscopio SEM. De esta manera se puede elegir el punto que se pretende analizar molecularmente utilizando la capacidad de aumentos del microscopio electrónico de barrido. En nuestro caso, las ventajas otorgadas por esta interfaz fueron utilizadas para estudiar aquellas microdegradaciones difíciles de detectar a través de la óptica de un Raman convencional.

Entre los varios análisis realizados, un ejemplo claro de las ventajas obtenidas al utilizar la interfaz SCA se puede observar en la Figura 3. Las imágenes SEM de la superficie exterior de uno de los fragmentos de corrosión muestreados permitieron identificar filamentos microscópicos de Ca. Gracias a la interfaz SCA fue posible analizar estos filamentos que, como se puede observar en la imagen, se componen de calcita.

La estructura amorfa de esta degradación sugiere que estos filamentos son el resultado de un proceso de calcificación debido a la actividad biológica de organismos (por ejemplo cianobacterias) capaces de mineralizar el CO₂ en compuestos carbonáticos como CaCO₃.⁷

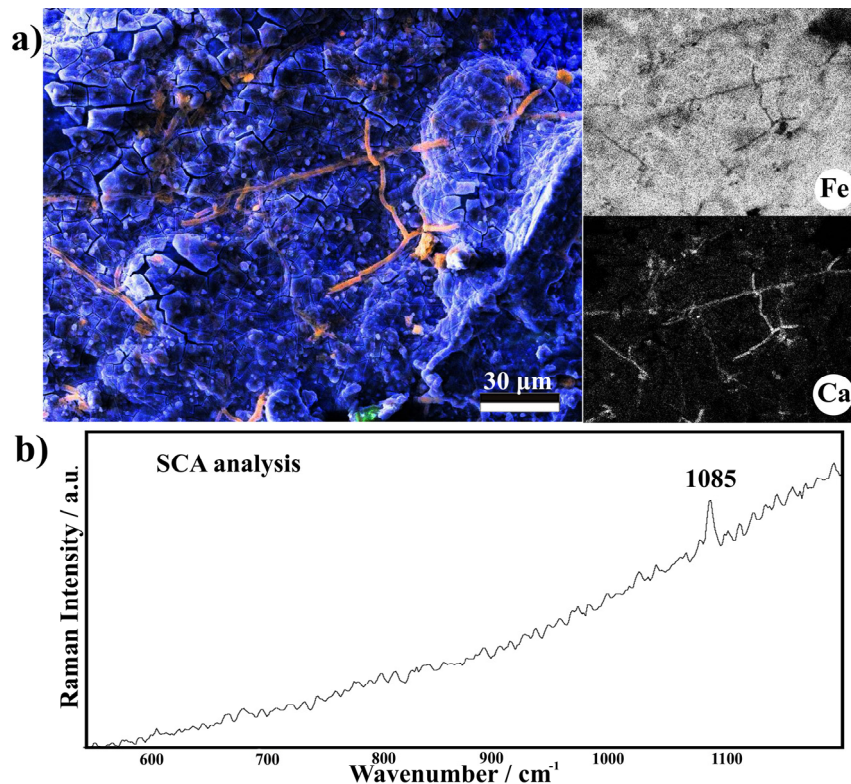


Figura 3. Imágenes elementales y CAMEO que enseñan la presencia de filamentos de Ca sobre una superficie de Fe. Abajo, el resultado de los análisis Raman realizados utilizando la interfaz SCA.

También se realizaron análisis SCA en la superficie dorada, donde las imágenes SEM evidenciaron la presencia de plata degradada por encima de una lámina uniforme de oro. El análisis molecular de estas degradaciones permitió identificar el compuesto cloruro de plata.

Aunque esta degradación es muy estable y no representa un riesgo por la conservación de la pieza, su identificación es muy importante ya que prueba una vez más la influencia que tuvo el contexto ambiental en el desarrollo de algunos de los procesos de degradación.

A la luz de las informaciones obtenidas podemos afirmar que el trabajo realizado constituye un claro ejemplo de los beneficios que aportan el uso de algunas de las últimas herramientas basadas en la espectroscopia Raman.

Los resultados descritos a través de la técnica de Imaging y del interfaz SCA son solamente algunos ejemplos de las potencialidades de la aplicación de estas herramientas en el estudio de hierros arqueológicos, y subrayan una vez más la versatilidad de la espectroscopia Raman y su utilidad en la investigación del Patrimonio Cultural.

En conclusión podemos afirmar que los análisis realizables con estas técnicas pueden dar a los conservadores datos más precisos acerca del estado de degradación de piezas arqueológicas, lo que simplifica la elección de los tratamientos más adecuados para su estabilización y restauración.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto UFI “Global Change and Heritage” (Ref UFI 11-26 UPV-EHU) y por el proyecto DISILICA-1930 (Ref BIA2014-59124). Marco Veneranda agradece el Ministerio de Innovación y Competitividad (MINECO) por su beca predoctoral.

¹ P. Colomban, A. Tournié, M. Maucuer, P. Meynard, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 799-808.

² T. Trojek, M. Hložek, *J. Appl. Radiat. Is.* **2012**, *70*, 1420-1423.

³ S. Reguer, F. Mirambet, E. Dooryhee, J.L. Hodeau, P. Dillmann, P. Lagarde, *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2795-2802.

⁴ K.E. Garcia, C.A. Barrero, A.L. Morales, J.M. Greneche, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* **2009**, *49*, 185-191.

⁵ T. Talbot, J. Talbot, *Corrosion science and technology*, CRC press, Boca Raton, **1997**.

⁶ L. Gómez-Nubla, J. Aramendia, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, K. Castro, J.M. Madariaga, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 1163-1171.

⁷ N.A. Kamennaya, C.M. Ajo-Franklin, T. Northen, C. Jansson, *Minerals* **2012**, *2*, 338-364.

ANÁLISIS CIENTÍFICO E INTERVENCIÓN SOBRE LAS PINTURAS MURALES DE CÁSTULO (LINARES, JAEN)

Estrella Arcos von Haartman¹, María Teresa Doménech Carbó², Laura Osete Cortina² y Antonio Doménech Carbó³

¹ *Quibla Restaura S. L.; Departamento de Historia del arte, Universidad de Málaga, España*

² *Instituto de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia, España*

³ *Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia, Burjassot, Valencia, España*

La ciudad de Cástulo, fundada en el tercer milenio a. C, llegó a ser la población más importante de la Oretania ibérica, destacando posteriormente como municipio romano con capacidad para acuñar moneda y sede episcopal en la época bajo imperial. Además de la ciudad amurallada, la zona arqueológica comprende una vasta superficie donde se solapan múltiples evidencias históricas: necrópolis, factorías, infraestructuras públicas e instalaciones suburbanas relacionadas con la ciudad ibero-romana, se completan con otros asentamientos desde la Prehistoria a la Baja Edad Media, que confirman el gran valor patrimonial del conjunto.

Dada la singularidad del espacio y su potencial científico, desde 2011 y a través del proyecto Forvm MMX, se han sucedido las campañas arqueológicas que han derivado en la aplicación de nuevos recursos en torno a la investigación, la innovación tecnológica (desarrollo del sistema TooWaste, entre otros) y la conservación del patrimonio arqueológico. A lo largo de las cinco campañas han salido a la luz espacios del centro monumental del Cástulo romano que inicialmente se han identificado con edificios públicos relevantes de la ciudad en los siglos I y II, y que son reedificados en época bajo-imperial para albergar, respectivamente, un edificio religioso cristiano y una temprana judería.¹ Aunque no se ha localizado el foro de la ciudad, las áreas exploradas forman parte de su centro monumental, confirmando la imagen de una ciudad compleja y de incomparable riqueza constructiva y ornamental.

Los hallazgos de abundante material utilitario, doméstico y suntuario se ha visto completado con los pavimentos musivarios de las habitaciones, algunos de ellos todavía de visualización parcial, que han resultado todo un hito dentro del panorama nacional. Gracias a la magnífica difusión realizada y, especialmente, a los avances tecnológicos desarrollados (fotografías de alta resolución, que han permitido identificar materiales, gamas de colores, sistema constructivo, secuencia de elaboración, etc.),² hoy en día es posible disfrutar del mosaico de los Amores, de los Octógonos, el Geométrico, etc. en cuatro estancias diferentes.

Sin embargo, y a pesar del impacto que ha supuesto la recuperación visual —todavía no completada bajo el punto de vista de su restauración— de los mosaicos, queremos centrar el presente estudio en los restos pictóricos murales aparecidos en los mismos espacios, los cuales podemos considerar como excepcionales tanto por su calidad como por su estado de conservación. Esta decoración parietal todavía se conserva *in situ* a nivel de zócalo (en algunos puntos alcanzando el metro y medio de altura), si bien la correspondiente a las zonas más altas se ha hallado fragmentada sobre el suelo, formando parte del estrato arqueológico producido por el derrumbe del edificio. Gracias también a las recreaciones virtuales llevadas a cabo es posible comprender el conjunto ornamental y su distribución en grandes paneles rojos con motivos figurativos, vegetales y geométricos ejecutados con gran delicadeza, detallismo y conocimiento técnico y artístico. Se trata, por tanto, de una técnica muy depurada, empleando el *buon fresco* en los fondos monocromos y pinceladas *a secco* en zonas ornamentales y figuradas, probablemente aglutinadas con algún compuesto de tipo proteínico.

A fin de profundizar en los procesos de ejecución y los materiales empleados se hacía imprescindible la toma de muestras de pequeños fragmentos desprendidos para llevar a cabo los pertinentes análisis físico-químicos que permitiera la identificación de sus componentes, la secuencia estratigráfica y la identificación de sus posibles alteraciones. Los trabajos fueron llevados a cabo por los técnicos del Instituto de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia y sus resultados han ayudado tanto al esclarecimiento de algunas de las claves del procedimiento parietal

romano como a la confirmación del uso de algunos materiales singulares. En las muestras estudiadas se ha detectado la presencia de pigmentos como bermellón, óxido de hierro, negro de carbón vegetal, siena natural, tierra verde y azul egipcio. La capa superficial del mortero subyacente solo muestra la presencia de arena y calcita.

Entre todos estos materiales llama la atención especialmente la presencia del ya citado azul egipcio (también conocido como azul pompeyano, aunque se emplea en Egipto desde la Cuarta Dinastía, 2500 a.C.), pigmento absolutamente desconocido y no detectado en obras de épocas posteriores, cuando se pierde totalmente el conocimiento de su fabricación y, consecuentemente, su uso. Se trata, probablemente, del primer pigmento artificial fabricado por el hombre, que se prepara por calentamiento de una mezcla que contiene sílice (SiO_2), compuestos de cobre (posiblemente malaquita, CuCO_3), carbonato cálcico (CaCO_3) y natrón (sesquicarbonato sódico, Na_2CO_3). Laurie, McLintock y Miles llevaron a cabo una investigación de los métodos de preparación del azul egipcio, en el que se determinó un rango de temperaturas entre 800° y 900°C para la obtención del mismo.^{3,4} Es un material muy resistente, insoluble en ácidos y que no se deteriora por la luz o el calor moderado por lo que tonalidad (que puede variar según la molienda o tamaño de los granos) permanece inalterable. Naturalmente al ser un pigmento artificial era caro por lo que se reservaba a los motivos principales o detalles, a veces en paisajes marinos o temas mitológicos, pero raramente en los fondos. Por todo ello consideramos muy interesante su identificación y empleo en el yacimiento de Cástulo confirmando, nuevamente, el alto nivel de los artesanos y artistas que allí trabajaron y la inversión económica que ello supuso.

En los estudios analíticos se han utilizado las técnicas de microscopía óptica, SEM-EDX, espectroscopía FTIR, y voltamperometría de micropartículas. Los procedimientos preparativos pueden ser consultados en Doménech et al.⁵

La Figura 1 muestra la imagen obtenida mediante microscopio óptico en la sección transversal de una muestra azul. Se identifican dos capas de pigmento superpuestas sobre un estrato de preparación realizado al fresco mediante la aplicación de arena y cal. La fina capa de tierras rojas correspondería a una aplicación previa de color rojo. En superficie se observa una capa azul. La presencia mayoritaria de azul egipcio en esa capa se establece mediante el análisis elemental efectuado mediante SEM-EDX (Figuras 2 y 3).

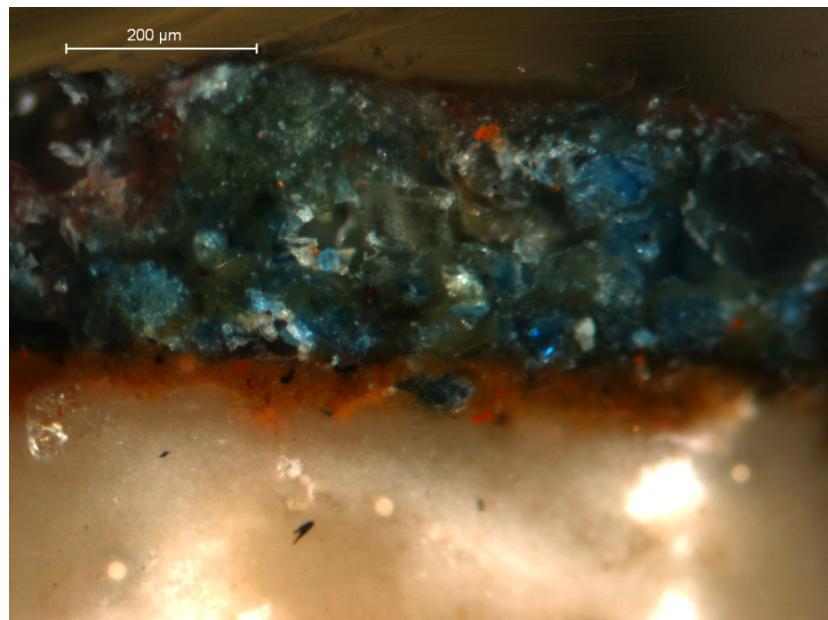


Figura 1. Microfotografía mostrando imagen de pigmento azul egipcio ($\times 100$, XPL) y tierra verde sobre una fina capa de tierras rojas naturales y el intónaco de arena y cal carbonatada.



Figura 2. Imagen en electrones retrodispersados de la capa de azul egipcio de la Figura 1.

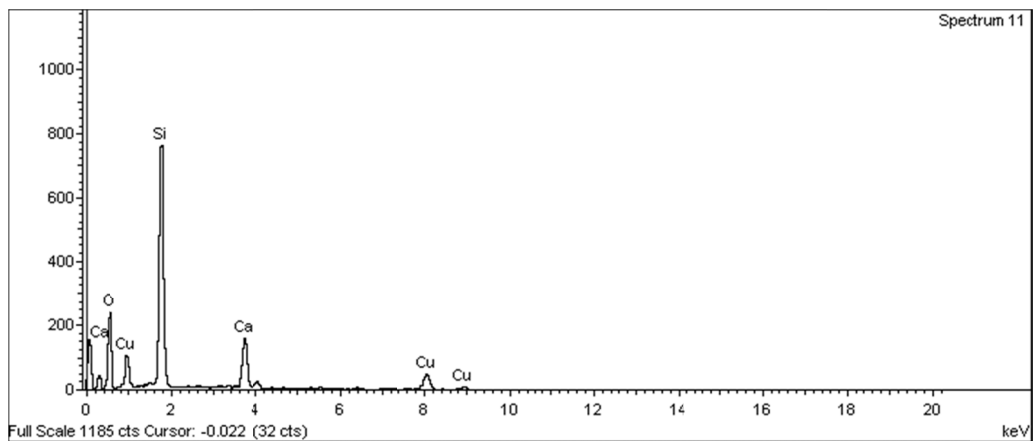


Figura 3. Espectro de rayos x obtenido en un grano de pigmento azul egipcio.

La aplicación de la espectroscopía FTIR ha permitido identificar tierra verde como componente minoritario acompañando al azul egipcio.

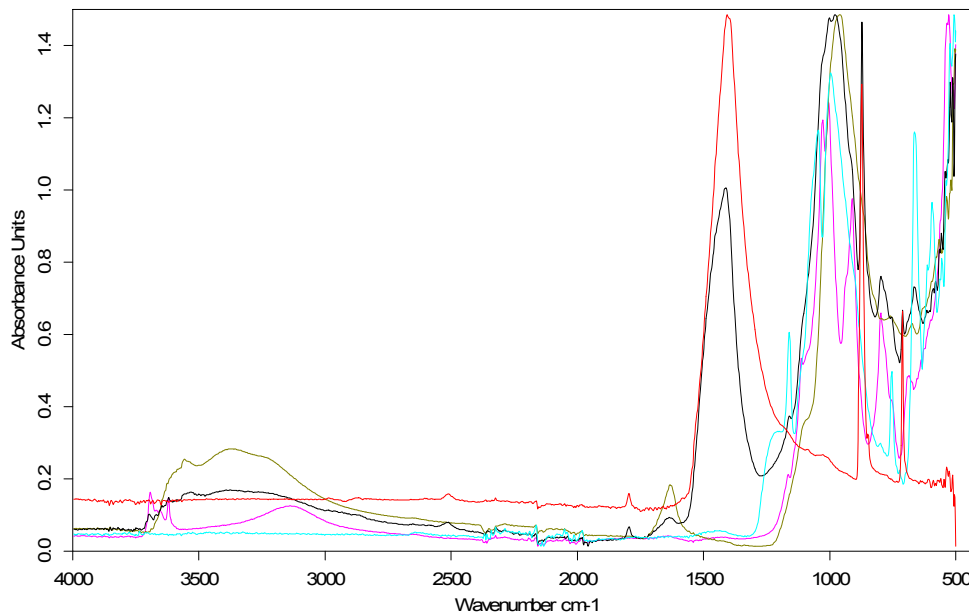


Figura 4. Espectro de absorción IR obtenido en la muestra de azul egipcio (línea negra). Espectros IR de materiales de referencia: calcita (línea roja); azul egipcio (línea azul), tierra verde (línea verde) ocre Amarillo (línea rosa).

Agradecimientos. Este trabajo ha sido realizado por miembros del Grupo de análisis científico de bienes culturales y patrimoniales y estudios de ciencia de la conservación (Ref. 1362) perteneciente al Valencia International Campus of Excellence. Este trabajo ha sido financiado en el marco del proyecto CTQ2011-28079-CO3-01 y 02 y CTQ2014-53736-C3-1-P correspondiente al Programa de Investigación Básica No Orientada de Proyectos “I+D+I MINECO MICINN”, cofinanciado con fondos FEDER.

Los autores desean expresar su agradecimiento a Manuel Planes y José Luis Moya, técnicos del Servicio de Microscopía Electrónica de la UPV.

¹ M. Castro López, *7esquinas*, **2014**, 6, 7-9.

² F. Arias de Haro, *7esquinas*, **2014**, 6, 17-19

³ R.J. Gettens, G.L. Stout, *Painting Materials. A Short Encyclopaedia*, Dover Publications, Nueva York, **1966**, pp. 112-114.

⁴ A.P. Laurie, W.F.P. McLintock, F.D. Miles, *Proc. Royal Society*, **1914**, LXXXIX, 418-429.

⁵ A. Doménech-Carbó, M.T. Doménech-Carbó, F. López-López, F.M. Valle-Algarra, L. Osete-Cortina, E. Arcos-von Haartman, *Electroanalysis*, **2013**, 25, 2621-2630.

EFECTIVIDAD DE LOS TRATAMIENTOS PROTECTORES DE MÁRMOLES BASADOS EN LA FORMACIÓN DE CAPAS SUPERFICIALES DE OXALATO

A. Burgos-Cara, E. Ruiz-Agudo

*Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.
Avda. Fuentenueva S/N. 18071, Granada (España); aburgoscara@ugr.es*

A lo largo de la historia el mármol ha sido usado como material de construcción en muchas partes del mundo. Hoy en día, los agentes químicos de origen tanto natural como antropogénico son la principal causa del deterioro de los elementos constructivos realizados en mármol. Esto es debido a que las rocas carbonatadas son muy susceptibles al ataque químico por atmósferas ricas en SO₂ y/o NO_x, las cuales tienden a acidificar el medio favoreciendo la disolución de los minerales constituyentes del mármol (calcita y/o dolomita). Asimismo, los carbonatos pueden reaccionar con los aerosoles atmosféricos o con soluciones salinas para formar otras fases minerales, tanto en superficie como en el interior del material, que modifican de forma significativa las propiedades físicas del mármol¹.

Hay indicios de que tratamientos con extractos vegetales que contenían, entre otros compuestos, ácido oxálico, han sido aplicados en elementos de construcción desde la antigüedad por civilizaciones como la precolombina de Huanca (1000 – 1460 DC)². Por otro lado, las pátinas de oxalato de calcio pueden formarse también de manera no antropogénica sobre mármoles y otras piedras calcíticas, ya que organismos como líquenes (p. ej. *Aspergillus Niger*) y otros menos frecuentes como las algas azules o ciertos tipos de hongos (p. ej. *Spicaria*), excretan ácido oxálico durante su metabolismo. Sin embargo, hoy en día, a causa de los altos niveles de contaminación actuales en núcleos urbanos e industriales, la proliferación de estos organismos ha disminuido y con ello la proliferación de pátinas protectoras de oxalato, lo cual se suma como aspecto negativo al propio efecto dañino de los contaminantes sobre la superficie de los materiales calcíticos usados en patrimonio.

La importancia económica de la industria de la piedra natural así como el creciente deterioro experimentado por los materiales que forman parte de nuestro patrimonio cultural hace que sea necesario buscar soluciones que ayuden a paliar los daños sufridos tanto por los materiales usados en construcciones nuevas como por los elementos del patrimonio histórico-artístico construidos en piedra, con objeto de preservarlos para su disfrute por generaciones venideras. En concreto, es necesario diseñar tratamientos que protejan la superficie de las rocas carbonatadas (como el mármol) del ataque químico por soluciones ácidas o salinas. Sin embargo, la falta de un conocimiento detallado de los mecanismos que controlan la transformación calcita-oxalato de calcio, así como de los factores que determinan el grado de cobertura o la adhesión de las capas de oxalato al sustrato carbonatado ha limitado el desarrollo de procedimientos efectivos para la conservación de mármoles basados en este tipo de tratamientos.

Con esta idea, en este trabajo se estudian los mecanismos de formación de capas protectoras de oxalato cálcico sobre la superficie de dos tipos de mármol (blanco de Macael y Amarillo de Triana), como posible tratamiento protector frente a procesos químicos de disolución. Los objetivos de este trabajo son (i) profundizar en el conocimiento de los mecanismos de la transformación calcita-oxalato de calcio y (ii) evaluar la eficacia de un tratamiento basado en esta transformación como método protector para mármol frente al ataque por soluciones ácidas.

Metodología

Materiales

Para los estudios preliminares que permitieron seleccionar las condiciones de aplicación del tratamiento en mármol se utilizaron cristales únicos de calcita (espato de Islandia, México, Chihuahua) y de dolomita (Eugui, Navarra) (tamaño: 4x3x2 mm, peso: 0.030 ± 0.005 mg). El tratamiento seleccionado se aplicó en mármol blanco y amarillo de Triana procedentes de Macael, Almería (sin alterar, procedente de cantera) cortado en forma de cubos de 2 cm de lado.

Aplicación del tratamiento de oxalato

Los cristales de espato de Islandia y de dolomita se pusieron en contacto con 60 mL de soluciones de ácido oxálico a 20 °C, con concentraciones comprendidas entre 0.1 y 100 mM y a dos pHs distintos: el natural de las soluciones (ácido) y a pH próximo a la neutralidad (6.5)³.

Los cubos de mármol blanco y dolomítico se sumergieron a dos temperaturas distintas (20 y 60 °C) durante 7 días en 100 mL en una disolución 100 mM de ácido oxálico al pH natural de la solución (2.2), con objeto de evaluar el efecto de la temperatura en el desarrollo de capas de oxalato cálcico⁴.

Estudio de los mecanismos de la transformación calcita/dolomita-oxalato cálcico

Tras la reacción con las soluciones de ácido oxálico con cristales de calcita y dolomita se realizaron observaciones morfológicas y texturales de los mismos utilizando microscopía electrónica de barrido (FESEM). Se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de Micro-Raman para la identificación de las fases minerales obtenidas.

Evaluación de la eficacia del tratamiento de oxalato (en mármoles)

La eficacia del tratamiento basado en la formación de capas de oxalato como tratamiento de protección fue evaluada mediante las siguientes técnicas y métodos:

- Ensayos hídricos normalizados⁵. Estos ensayos se realizaron para determinar la capacidad del mármol para absorber y retener agua antes y después del tratamiento con oxalatos, ya que esta característica determina en gran medida su susceptibilidad al deterioro.
- Tests de resistencia a ácidos. Estos ensayos consistieron en sumergir los cubos de mármol (tratados y sin tratar) en 120 mL de una disolución de HCl con un pH inicial de 4 registrando de manera continua la concentración de calcio libre y el pH de la disolución. Para estos ensayos se utilizó un Titrimo marca Metrohm modelo Titrand-905 con un electrodo de ion selectivo de calcio y otro de pH.
- Ensayos de resistencia al taladrado (DRMS). Estos ensayos permiten determinar la resistencia mecánica superficial de los materiales, antes y después del tratamiento. Se utilizó un taladro acoplado a un dinamómetro modelo DRMS Cordless de la marca Sint Technology.
- Determinación de la variación del color según su coordenada en el espacio CIELAB.

Resultados y discusión

Mecanismo de la transformación carbonato-oxalato

Las soluciones de ácido oxálico reaccionan con los fragmentos de espato de Islandia y dolomita mediante una reacción pseudomórfica de disolución-precipitación acopladas³. Esta reacción tiene lugar mediante la disolución del sustrato de calcita o dolomita y la posterior precipitación de whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que nuclea y crece orientada en las superficies de exfoliación de calcita y dolomita. La comparación entre las texturas obtenidas a pH ácido y neutro indica que el transporte de soluto en la interfase fluido-mineral es la etapa limitante necesaria para conseguir el acoplamiento espacial entre la disolución del sustrato carbonatado y la nucleación y crecimiento del oxalato de calcio. Este acoplamiento es necesario para que el reemplazamiento sea pseudomórfico y, por tanto, se reproduzcan los rasgos del sustrato original en el producto de la reacción, lo cual se observó únicamente al pH natural (ácido) de las soluciones³.

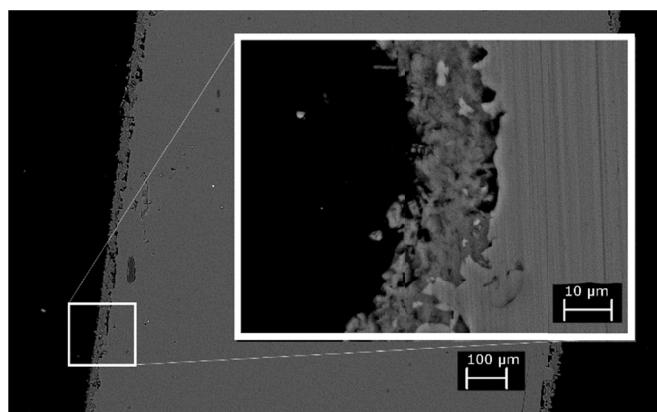


Figura 1. Imágen de FESEM de un cristal de dolomita tratado.

Efectividad de las capas de oxalato como tratamiento protector superficial de rocas carbonatadas

El estudio de las muestras de mármol mediante DRX y micro-RAMAN tras el tratamiento reveló que la capa de oxalato formada en la superficie de los cubos de mármol está compuesta, al igual que en el caso de los cristales únicos, por whewellita, distribuida de forma homogénea por toda la superficie externa de las muestras.

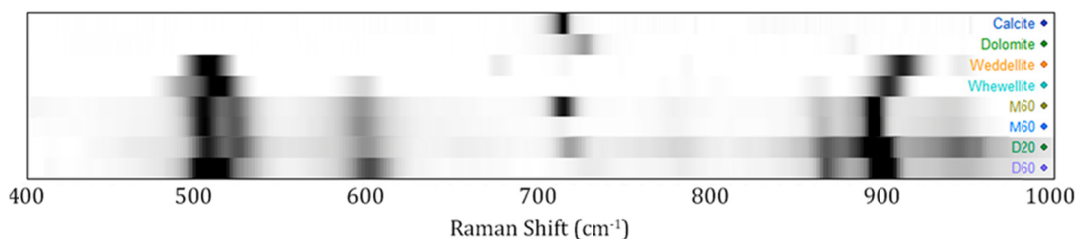


Figura 2. Espectros de RAMAN.

En los ensayos hídricos se observó un incremento de la cantidad de agua absorbida por los cubos para las muestras tratadas. Por otro lado, en los ensayos de desorción todas las muestras (tratadas y no tratadas) actúan de forma similar perdiendo agua de forma rápida desde el comienzo. Esto indica que el tratamiento protector con oxalato permite el secado de las muestras de forma satisfactoria sin afectar de forma significativa a las propiedades evacuación de agua de los mármoles modificando únicamente la cantidad de la misma absorbida.

Por otra parte, los tests de resistencia a ácidos muestran cómo el tratamiento con oxalatos protege la superficie del mármol frente al ataque químico, como se deduce de los menores valores de pH y calcio medidos una vez alcanzado el equilibrio y de las menores tasas de disolución observadas en las

muestras tratadas. Como se observa en la figura 3, a mayor temperatura de tratamiento mayor es la resistencia al ácido, lo que está relacionado con el mayor espesor de la capa de oxalato obtenida a 60 °C.

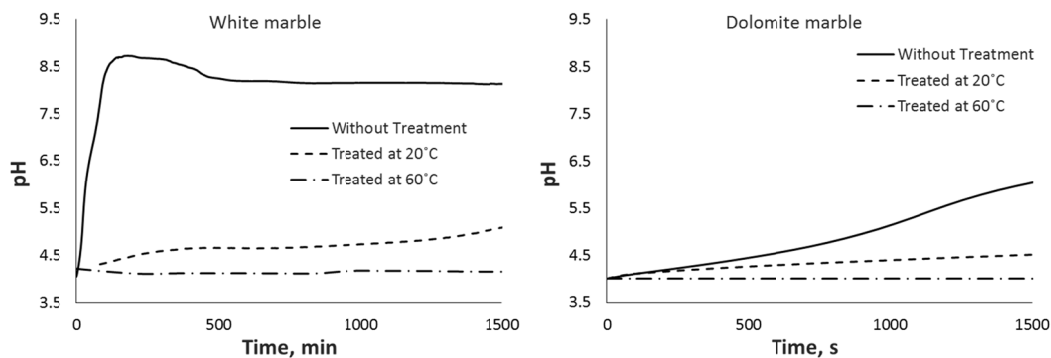


Figura 3. Evolución del pH en los ensayos de resistencia a ácido

Los ensayos de DMRS, realizados para estimar la resistencia mecánica superficial de las muestras, generaron resultados muy similares en muestras tratadas y sin tratar, con valores de resistencia a la penetración para cada una alrededor de 60 N. Se deduce de este ensayo que el oxalato de calcio depositado en la superficie del mármol forma una capa coherente con el sustrato pétreo, manteniéndose la resistencia mecánica superficial del mármol.

Respecto al color, las modificaciones producidas por el tratamiento expresadas en base al parámetro ΔE_{CIE}^* estuvieron por debajo de 10, lo cual considerando el valor de 3.5 – 5 como indicativo de una modificación perceptible al ojo humano indica que podría identificarse a simple vista la existencia de la pátina de oxalato cálcico aunque con dificultad.

Conclusiones

Las evidencias texturales encontradas en este trabajo de investigación demuestran que el reemplazamiento de calcita y dolomita por oxalato de calcio (whewellita) es una reacción de disolución-precipitación acoplada. Se obtuvieron pseudomorfos a pH ácido, condiciones en las que la disolución de los carbonatos está controlada por la transferencia de materia y en las que ocurre el acoplamiento espacial entre la disolución de los carbonatos y la nucleación y crecimiento de whewellita. Asimismo, la existencia de similitudes estructurales entre los cristales y la whewellita parece resultar en la promoción de la cristalización de la misma, ya que no se observó la formación de otras fases de oxalato cálcico. Los estudios realizados usando mármoles como sustrato mostraron cómo estas capas protegen de forma efectiva a las superficies calcíticas del ataque químico, sin afectar de forma significativa las propiedades hídricas del material, manteniendo la coherencia con el sustrato y alterando mínimamente el aspecto visual como único aspecto negativo.

Agradecimientos: Esta investigación ha sido financiada por la Junta de Andalucía (Proyecto RNM-7550 y grupo RNM-179) y el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto -cofinanciado fondos FEDER). E. Ruiz-Agudo agradece un contrato Ramón y Cajal financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad.

¹ A. Luque Aranda, *Mármoles de Andalucía: Criterios de durabilidad Aplicados a su uso como Material Ornamental*, Universidad de Granada, Granada, **2010**.

² J. Davidovits, F. Aliaga, in A. Aspinal, S.E. Warren (Eds.), *XXI Archaeometry Symposium*, Brookhaven, **1982**.

³ E. Ruiz-Agudo, P. Álvarez-Lloret, C.V. Putnis, A.B. Rodríguez-Navarro, A. Putnis, *Cryst. Eng. Comm.*, **2013**, *15*, 9968-9979.

⁴ H.E. King, D.C. Mattner, O. Plümper, T. Gleister, A. Putnis, *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*(8), 3910-3917.

⁵ UNE-EN 13755

ENSAYOS DE BIOCONSOLIDACIÓN EN LOS REVESTIMIENTOS MURALES DEL CONJUNTO ARQUEOLÓGICO DE CÁSTULO, LINARES (JAÉN)

**A.I. Calero Castillo¹, T. López Martínez¹, A. García Bueno¹, V.J. Medina Flórez¹,
M.T. González Muñoz²**

¹*Departamento de Pintura, Universidad de Granada, 18014 Granada*

²*Departamento de Microbiología. Universidad de Granada, 18014 Granada;
anacalerocastillo@hotmail.com*

Introducción

Los revestimientos murales de origen arqueológico presentan una problemática de conservación e intervención definida principalmente por dos aspectos. Por un lado, las obras han permanecido durante siglos en unas condiciones de conservación muy adversas pero estables, que se alteran al ser extraídas a la superficie, desencadenando diversos procesos de alteración y deterioro. Por otro lado, en la mayoría de los casos es necesario realizar intervenciones de urgencia en el mismo yacimiento por lo que, tanto los recursos como el tiempo del que se dispone, son limitados; ello conlleva que, en ocasiones, se empleen tratamientos no del todo adecuados ya que pueden interferir en la posterior intervención de la obra en el laboratorio.

En este caso, la consolidación es una de las actuaciones que más problemas plantea. Dos de los consolidantes que se han empleado más frecuentemente en contextos arqueológicos (ya sea para consolidar los revestimientos para su extracción o su conservación *in situ*) son las resinas acrílicas (Paraloid B-72) y el silicato de etilo (Estel 1000); ambos presentan el inconveniente de obstruir la porosidad original de la obra, lo que impide su completa reversibilidad y dificulta tratamientos e intervenciones posteriores como puede ser la limpieza. Por este motivo se está llevando a cabo una investigación con nuevos tratamientos como el de la carbonatogénesis bacteriana, que presenta varias ventajas como el de respetar la porosidad de los materiales sobre los que se aplica así como no interferir en tratamientos posteriores y cuya eficacia ha sido comprobada en piedra ornamental a través de diversos estudios e intervenciones de restauración¹. El tratamiento de consolidación mediante carbonatogénesis bacteriana se basa en la formación de minerales mediante un proceso biológico. En la microbiota presente en el patrimonio el 95% de las bacterias son carbonatogénicas, es decir, capaces de inducir, en ciertas condiciones, la producción de carbonato cálcico como consecuencia de su metabolismo, por lo que se aprovecha este hecho para consolidar la obra de manera natural.

En esta comunicación se presentan los ensayos de bioconsolidación que se han llevado a cabo sobre fragmentos de pintura mural y de cornisa pertenecientes a la sala del Mosaico de los Amores del Conjunto Arqueológico de Cástulo.

La ciudad íbero-romana de Cástulo se encontraba situada en el corazón de una región minera. Se trataba del último puerto navegable del río Betis² y gracias a su emplazamiento, en una encrucijada de caminos entre los que se encontraba la antigua vía Hercúlea, se convirtió en uno de los núcleos principales de comercio de la Península Ibérica. Ya en el Paleolítico Inferior empezaron a asentarse pueblos nómadas en esta región, impulsados por las características climáticas y la riqueza de su suelo. Este poblamiento continuó hasta llegar a su auge durante la Baja República y el Alto Imperio Romano³.

De esta época se han encontrado vestigios de una enorme calidad, entre los que destaca un edificio público destinado, posiblemente, a albergar el culto imperial en la ciudad; concretamente, habría sido promovido en honor del emperador Domiciano. Una de las salas que lo conforman, de medidas aproximadas de 6 x 12m, situada en el ala norte del edificio, es la del Mosaico de los Amores⁴. La decoración de esta sala, con una altura estimada de 3,80 m, presenta el esquema tripartido de los estilos decorativos romanos. El zócalo está decorado con una cruz gamada en perspectiva, de color rojo, ocre, negro y blanco. La zona media está compuesta por grandes paneles rojos bordeados por filetes dobles y separados por una cenefa vertical con decoración de candelabros, encuadrada a su vez por bandas verdes.

Por último, el tercer elemento se corresponde a una cornisa decorada con motivos vegetales que conserva restos de policromía roja y amarilla.

Metodología

La metodología aplicada para la realización de ensayos de bioconsolidación en fragmentos de pintura mural y cornisa romanos de origen arqueológico consistió, en primer lugar, en una documentación fotográfica preliminar exhaustiva y limpieza de los fragmentos. Esta limpieza se realizó básicamente mediante una acción mecánica con cepillos suaves, brochas recortadas y bisturí en zonas puntuales. Una vez en este punto se procedió, en segundo lugar, a la aplicación del tratamiento, según la técnica que describe Jroundi et al.⁵, consistente en la pulverización de la solución nutricional M-3P durante seis días consecutivos hasta saturación, realizando tres aplicaciones/día desde, aproximadamente, 20 cm de distancia.

Para la evaluación de los resultados obtenidos tras la aplicación del tratamiento se realizaron pruebas de solubilidad y se tomaron micromuestras de los fragmentos para su análisis mediante técnicas analíticas. La valoración de los resultados de la consolidación se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido de presión variable (VPSEM).

Resultados

En primer lugar se ha podido comprobar que el tratamiento no conlleva cambios significativos en las características estéticas de la obra, no variando el color ni el brillo de la capa pictórica (Figura 1).

Las pruebas de solubilidad se han realizado mediante un hisopo humedecido en agua destilada. Mientras que antes del tratamiento la capa pictórica se mostraba pulverulenta, tras el tratamiento ésta se muestra más cohesionada, no manchando de color el hisopo humedecido cuando éste se rota sobre la capa pictórica.

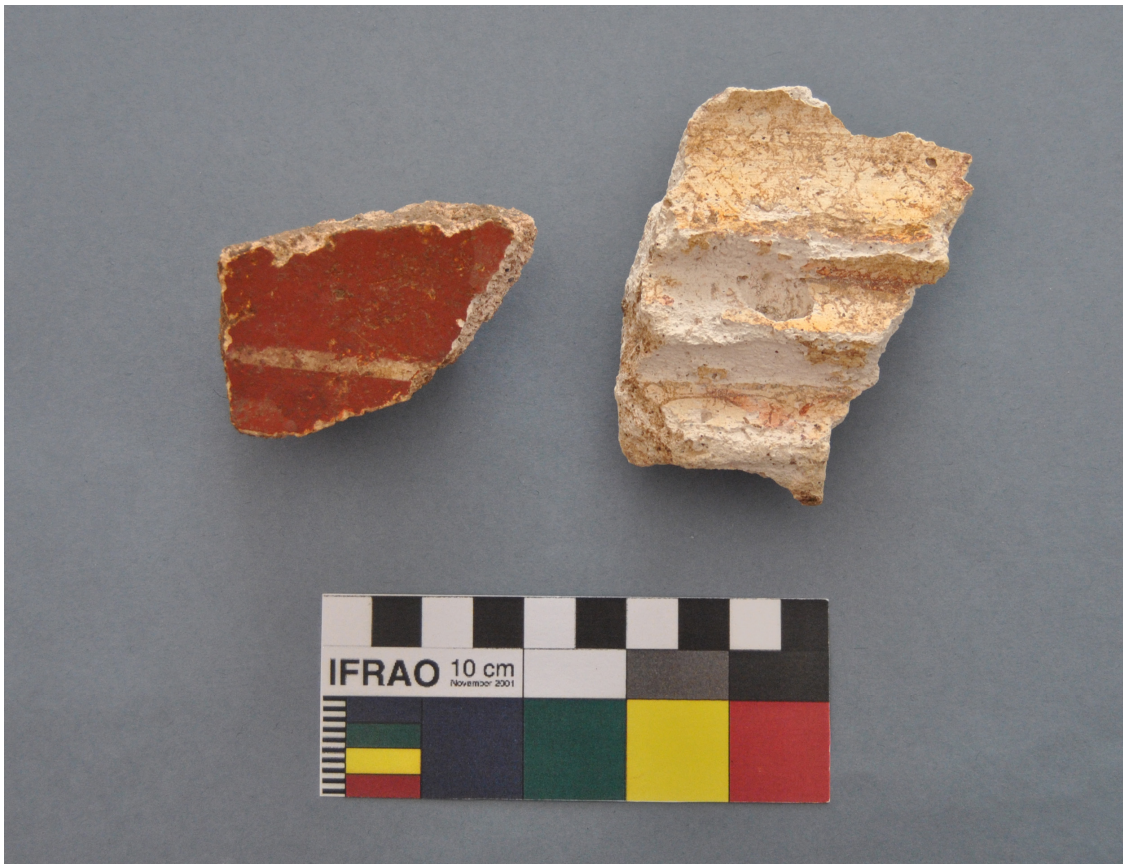


Figura 1. Fragmento de pintura mural y cornisa tras la aplicación del tratamiento.

Finalmente, se han analizado las muestras mediante microscopía electrónica de barrido de presión variable (VPSEM) gracias a la cual se ha observado la formación de nuevos cristales de carbonato cálcico, así como la presencia de material polimérico extracelular (EPS) mineralizado. Los cristales neoformados no taponan los poros del material ni crean una película superficial continua e impermeable. Este carbonato cálcico producido, que tiene capacidad consolidante, se origina al activar la microbiota mediante la solución nutricional M-3P lo que ocurre, de acuerdo con la patente de González-Muñoz et al.⁶⁶, porque las bacterias modifican las características químicas de su entorno además de comportarse, ellas mismas y el EPS, como núcleos homogéneos de cristalización para la producción del nuevo carbonato cálcico. Por otra parte, los restos celulares así como el EPS quedan incorporados en los cristales neoformados de carbonato cálcico, aumentando su resistencia química y mecánica⁵.

Conclusiones

Se ha podido comprobar como el tratamiento de consolidación mediante carbonatogénesis bacteriana presenta múltiples ventajas, si bien se debe continuar su investigación y desarrollo.

Por un lado, se trata de un tratamiento respetuoso tanto para el medio ambiente como para el ser humano ya que, ni las bacterias que participan en el tratamiento son patógenas, ni la solución nutritiva que se aplica es nociva.

Por otro lado, no varía las características estéticas de la obra, requisito indispensable en tratamientos de consolidación.

Finalmente, tampoco modifica la porosidad del soporte original, ni crea una barrera impermeable, permitiendo la aplicación de posteriores tratamientos en la obra así como el intercambio de humedad con el ambiente, lo que supone su principal ventaja.

Agradecimientos. Este estudio se sitúa dentro del Proyecto del Ministerio denominado *Decoración arquitectónica de tradición islámica. Materiales y técnicas de ejecución* (HAR 2011-27598) (01/01/2012-31/12/2014). Ha sido fundamental la colaboración del Proyecto del Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica (Universidad de Jaén) en el Conjunto Arqueológico de Cástulo, así como la del grupo FORVM MMX. Mostramos, asimismo, nuestro agradecimiento a la doctora Jroundi por la preparación de la solución M-3P. Este trabajo también ha sido posible gracias a la beca FPU (Beca de Formación del Profesorado Universitario) del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte de la que es beneficiaria Ana Isabel Calero Castillo.

¹ C. Rodríguez-Navarro, F. Jroundi, M. Schiro, E. Ruiz-Agudo, M.T. González-Muñoz, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2012**, *78(11)*, 4017-4029.

² M.J. Parodi, *Ríos y lagunas como vías de comunicación: la navegación interior en la Hispania romana*, Gráficas Sol, Écija, **2001**.

³ J.M. Blázquez, M.P. García-Gelabert, Secuencia histórica de Cástulo (Linares, Jaén), in *Estudios de arqueología ibérica y romana. Homenaje a Enrique Pla Ballester*, Diputación de Valencia, Valencia, **1992**, pp. 391-396.

⁴ Y. Jimenez, *7 esquinas*, **2014**, *6*, 89-103.

⁵ F. Jroundi, M.T. González-Muñoz, A. García-Bueno, C. Rodríguez-Navarro, *Acta Biomaterialia*, **2014**, *10*, 3844-3854.

⁶ M.T. González-Muñoz, C. Rodríguez-Navarro, C. Jiménez-López, M., Rodríguez-Gallego, *Method and product for protecting and reinforcing construction and ornamental materials. Patent WO 2008/009771 A1*, **2008**.

ANÁLISIS DE LA VEJIGA DE ESTURIÓN COMO ADHESIVO EN CREACIONES ARTÍSTICAS Y SU EMPLEO EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BIENES CULTURALES

J. Bueno y E. Vázquez

*Departamento de Pintura, Universidad de Sevilla, C/Laraña, 3, 41003-Sevilla;
javierbueno@us.es; h_vazquez@hotmail.es*

La preparación del producto llamado comúnmente *isinglass* o ictiocola se obtiene a partir de distintas partes de peces siendo un producto utilizado desde la antigüedad en el campo artístico por su capacidad adhesiva. El producto obtenido a partir de la vejiga natatoria de esturiones es considerado un material de alta calidad que destaca por su eficacia a bajas concentraciones. Su alto precio, ya que la oferta en el mercado es mucho menor a la demanda, limita su utilización a restauraciones de obras de arte especialmente delicadas como documentos, pergaminos, iconos y otros bienes culturales.

Las colas naturales más utilizadas en la creación artística y restauración, son soluciones principalmente acuosas que pueden ser de origen vegetal (gomas y almidones) o animal. En el caso de las colas animales, estas se obtienen tras cocer en agua partes de estos animales que contienen colágeno (piel, los huesos o los tendones). Al cocerse y posteriormente al enfriarse, este colágeno se transforma en gelatina. El colágeno es insoluble en agua, pero con ayuda del calor, forma un gel por lixiviación. Se trata de una proteína termalmente inestable desnaturalizándose sobre los 29 °C, a esta temperatura pierde la estructura transformándose en gelatina. Los colágenos de pescado son fácilmente gelatinizados, fácilmente desnaturalizados y solubilizados por ácidos y álcalis, son atacados por tripsina y se disuelven mediante detergentes aniónico¹. Scicolone² hace una sutil diferenciación entre la cola y la gelatina, ya que aunque la cola es un adhesivo formado en gran parte por gelatina, el colágeno con el que se prepara la gelatina o la cola se encuentra asociado a otros materiales proteicos (queratina, elastina, etc.), materiales orgánicos no proteicos y sales inorgánicas, que pueden permanecer en mayor o menor medida en la cola. Así, la forma más impura es la cola (cola fuerte), y se emplea solamente como adhesivo; la forma más pura, la gelatina, se usa cuando se necesita un adhesivo o un aglutinante especialmente fino.

Estudios comparativos de la cola procedente de vejiga natatoria de esturión, con colas de vejiga natatoria de otros peces (lucio y carpa)³, dan el siguiente resultado: el esturión produce 10 o 15 veces más peso en *isinglass* por unidad de pez que el de las otras especies mencionadas, de las que solo se obtienen un 1 o 2 % de producción. En cuanto a la capacidad de adhesión, la cola obtenida del esturión era el adhesivo más homogéneo y de mayor fuerza. Las mayores diferencias entre los distintos adhesivos, se observaron al calentarse, una o dos horas a temperaturas más bajas 50-60°C. A temperaturas más altas, no hay diferencias notables, es decir, el adhesivo a partir de la vejiga natatoria de la carpa y el lucio, probaron ser tan útil como el pegamento del esturión. Sin embargo el uso en restauración de obras de arte en muchos casos requiere una temperatura de trabajo que no sea excesiva.

La cola de esturión ha tenido en los procedimientos artísticos diversas aplicaciones a lo largo de la historia: adhesivo de objetos delicados, fijativo, aditivo en la composición de temples, aislante textil, adhesivo de dorados e incluso para la fabricación de papel traslúcido. No obstante, este producto también ha sido empleado en el campo de la conservación- restauración como:

- Consolidante y fijativo⁴, junto a las colas de conejo y la *colletta*. es empleada hoy sobre todo para pinturas sobre tabla, siendo uno de los métodos tradicionales gracias a su excelente poder adhesivo. En pintura moderna la cola de esturión, frente a otras colas animales, es muy empleada ya que mancha menos las superficies de color delicadas y colores claros
- En refuerzos de soportes textiles de obras pictóricas en mal estado (reentelado). Desde el siglo XVIII, en los países bálticos (como la Unión Soviética y Alemania) se ha realizado el entelado con cola de esturión⁵, por considerarse más duradera y elástica que el resto de colas animales. Villarquide⁴ también recoge el uso de la cola de esturión para el entelado, añadiendo que es mezclada con miel y agua para su aplicación. En comparación con la gacha menciona que tiene menos consistencia espesa que una gacha, y al requerir una temperatura de aplicación muy baja (30°).

- Para la fijación de desprendimientos de capas pictóricas y sobre dorados (en reintegraciones de zonas perdidas o para la fijación de abolsamientos, aplicándose en este último caso una baja proporción de cola de esturión o siluro inyectada bajo la lámina de oro).
- En restauración de documentos en papel, para adherir refuerzos o rellenar agujeros mezclada con pulpa o fibras de papel.

En España contamos con varias piscifactorías repartidas por el territorio nacional que aunque comercializan el esturión, consideran la vejiga un producto residual. Este producto es importado a nuestro país principalmente desde una empresa de origen alemán. Se comercializa de dos maneras: como un preparado (polvo, una pasta o como un líquido altamente viscoso) o la propia vejiga desecada. La obtención y elaboración del producto requiere que las condiciones experimentales estén controladas. Esto hace que la colaboración entre los centros de investigación universitarios y especializados y una piscifactoría ha sido una labor fundamental ya que nos ha permitido conocer las condiciones medioambientales en las que se desarrollan los ejemplares y realizar un estudio comparativo entre un tipo de vejiga y preparados comerciales (de origen extranjero) y un tipo de vejiga natatoria de origen nacional.



Figura 1 y 2. Aspecto de la vejiga fresca procedente de Riofrío antes del proceso de secado. En la imagen de la derecha se ha eliminado la fina membrana negra que la envuelve.

En 2012 se inició un proyecto de investigación conjunto universidad-empresa en la que gracias a la colaboración entre la Universidad de Sevilla (US), la Universidad de Granada (UGR) y empresa *Caviar de Riofrío S.L.* se llevó a cabo una primera fase de la investigación para la caracterización, producción y comercialización de la vejiga del esturión producido en Riofrío (Granada) y su empleo como adhesivo orgánico en el campo patrimonial. No obstante, el pasado 2014 se amplió este estudio con una segunda fase de investigación a la que se han sumado otras instituciones como la Universidad de Almería (UAL), la Universidad de Pablo de Olavide (UPO) y el Instituto Valenciano de Conservación y Restauración (IVCR) (CEI. Convocatoria de ayudas económicas “Campus de excelencia internacional en Patrimonio, Patrimonium 10” para programas de generación de investigación de referencia internacional en materia de patrimonio cultural y natural. Financiación: 9000€. Duración: 23/10/2014-23/10/2015).

Coordinado desde la Universidad de Sevilla, la línea de investigación interdisciplinar desarrollada en este proyecto ha permitido llevar a cabo un completo análisis de tres productos:

- Vejigas frescas procedentes de una piscifactoría de Riofrío (Granada).
- Vejigas secas suministradas por una empresa nacional dedicada a la comercialización de productos de conservación y restauración de Bienes Culturales que importa estas vejigas de origen alemán.
- Cola de piel de esturión en polvo suministrado por una empresa nacional dedicada a la comercialización de productos de conservación y restauración de Bienes Culturales.

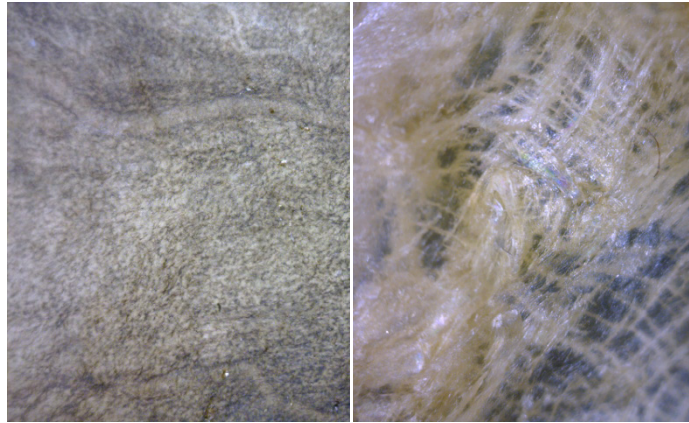


Figura 3 y 4. Macrofotografías de la superficie de los dos tipos de vejiga investigadas. La imagen de la izquierda procede de los esturiones criados en la piscifactoría de Riofrío y la imagen de la derecha pertenece a una marca comercial.

Cada una de las instituciones implicadas ha utilizado estos productos en los análisis que se exponen a continuación.

Universidad de Granada (UGR)

- Determinar la sistemática para la extracción y tratamiento de la ictiocola, siendo la toma de muestras igual en todos los casos.
- Desarrollar el protocolo de selección de la materia prima, las vejigas de esturión en sus distintos pasos: toma de muestras, preparación de muestras frescas, secado natural o acelerado en estufa, posible aplicación de biocidas preventivos, envasado y almacenaje y estudio de caducidad.
- Iniciar el estudio histológico y químico de la vejiga de esturión de la familia *ascipenserinae*. En los análisis realizados se han tenido en cuenta los siguientes parámetros:
 - Proteínas, cenizas, lípidos, humedad de acuerdo con la AOAC (2005).
 - Humedad: Desecación en estufa (Heraeus) a 105 °C hasta peso constante.
 - Cenizas: por incineración en horno mufla (Heraeus) a 500 ±5 °C hasta peso constante (24 h).
 - Lípidos: mediante el método Soxhlet por extracción con éter dietílico.
 - Proteínas: según el método Kjeldahl. La digestión con ácido sulfúrico en digestor Büchi y destilación con NaOH al 40%.
 - Determinación del contenido en aminoácidos según el método descrito por Church⁶.
 - Estudio Histológico de la vejiga natatoria, piel y tejido esquelético cartilaginoso con análisis por Microscopía Óptica. Tras la fijación de las muestras, éstas han sido tratadas mediante la técnica histológica realizando una tinción final con Hematoxilina-Eosina.
 - Estudio mediante Microscopía Electrónica; para conocer la ultraestructura de los diferentes tipos celulares presentes en las diferentes estructuras.
 - Examen con microscopía electrónica de transmisión (TEM); para ello porciones de las diferentes regiones de estudio han sido fijadas en glutaraldehído al 4% en tampón cacodilato⁷, postfijadas con OsO₄ al 1,5% en el mismo tampón, deshidratadas en acetona e incluidas en Epón-812⁸. Las secciones ultrafinas obtenidas a continuación, serán contrastadas con acetato de uranilo y citrato de plomo⁹ y visualizadas en un microscopio electrónico Zeiss-902 en el Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada.
 - Examen con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM); para ello y previa fijación con glutaraldehído al 4% y deshidratación en acetona, las muestras se han aclarado con acetato de amilo y se han desecado en el punto crítico con CO₂. Tras un ligero metalizado con oro se visualizarán con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo GEMINI-1530 de LEO (CIC de la Universidad de Granada).

Universidad de Almería (UAL)

- Determinación del color con espectrofotómetro de color.
- Determinación de componentes minerales por espectrofotometría de masas.
- Determinación del contenido en colágeno por el método basado en la determinación del contenido en hidroxiprolina (método ISO 3496; BS 4401 parte 11)¹⁰ previa hidrólisis ácida de la muestra. Se han cuantificado las fracciones solubles del colágeno (ASC y PSC) y se ha estudiado la influencia del pH y la concentración de NaCl sobre su solubilidad.

Universidad Pablo de Olavide (UPO)

- Aplicación de la técnica de ADN Barcoding para la identificación de especies a las que corresponden diferentes muestras de vejigas de esturión.

Instituto Valenciano de Conservación y Restauración

Se iniciarán los siguientes procesos para el estudio de propiedades y comportamientos físicos, químicos, mecánicos y ópticos de films:

- Preparación del adhesivo en film para su testado:
 - Extracción a partir de las vejigas natatorias.
 - Secado del adhesivo.
 - Disolución % para testado.
 - Obtención de films.
- Al films resultante se le han aplicado las siguientes técnicas de análisis:
 - Colorimetría.
 - Ensayos mecánicos de tracción en condiciones estándar.
 - Brillo.
 - PH de la solución y en film.
 - Medición del grosor del film.

Agradecimientos. CEI, Alberto Domenzain (Piscifactoría Caviar de Riofrío, Granada). A los miembros del grupo de investigación, Dr. Fernando Infante del Rosal (US), Ramón Carmona Martos (UGR), Ana Sanz Rus (UGR), Cristina Trenzado Romero (UGR), Rosa M^a Ferrer-Martín (UGR), M^a Dolores Suárez Medina (UAL), Tomás Fco. Martínez Moya (UAL), M^a Isabel Sáez Casado (UAL), M^a José Sánchez-Muros Lozano (UAL), Fernando García Barroso (UAL), Dolores Segura Pachón (UPO), Gemma Contreras Zamorano (IVCR), M^a Teresa Pastor Valls (IVCR), Livio Ferrazza (IVCR).

¹ D. Hickman, T.J. Sims, C.A. Miles, A.J. Bailey, M. de Mari, M. Koopmans, *Journal of biotechnology*, **2000**, 79, 245-257.

² G. Scicolone, *Restauración de la pintura contemporánea*, Nerea, San Sebastián, **2002**, p. 177.

³ K. Geissinger, C. Krekel, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, **2007**, 21(2), 317-329.

⁴ A. Villarquide, *La pintura sobre tela II*. Nerea, San Sebastián, **2005**.

⁵ A. Calvo, *Conservación y restauración de pintura sobre lienzo*. Ediciones del Serval, Barcelona, **2002**.

⁶ F.C. Church, *J. Dairy Sci.*, **1983**, 66, 1219-1227.

⁷ M.L. Watson, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, **1958**, 25, 475-478.

⁸ C.N. Burke, C.W. Geiselman, *J. Ultrastructure Research*, **1971**, 36, 119-126.

⁹ E.S. Reynolds, *J. Cell Biol.*, **1963**, 17, 208-212.

¹⁰ ISO 3496; BS 4401 parte 11. International Organization for Standardization. ISO 3496-1978. *Meat and meat products- Determination of (-)-hydroxyproline content (Reference method)*, **1978**.

DURABILIDAD DE ADHESIVOS Y CONSOLIDANTES PARA LA RESTAURACIÓN Y CONSERVACIÓN DE COLECCIONES DE VIDRIO EN EL MUSEO ARQUEOLÓGICO REGIONAL DE LA COMUNIDAD DE MADRID

Javier Peña-Poza¹, Fernando Agua¹, Javier Casado², Juan Félix Conde¹, Isabel Baquedano², M^a Ángeles Villegas¹ y Manuel García-Heras¹

¹ Instituto de Historia, CCHS-CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid;
manuel.gheras@cchs.csic.es

² Museo Arqueológico Regional de la Comunidad de Madrid, Plaza de las Bernardas s/n. 28801 Alcalá de Henares, Madrid.

El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento a largo plazo de adhesivos y consolidantes empleados en la restauración de objetos de vidrio arqueológico^{1,2}. Para ello se realizaron ensayos de envejecimiento acelerado de muestras de vidrio común sobre las que se aplica una capa de los consolidantes o adhesivos. También se estudió una porción en masa de dichos consolidantes o adhesivos, y se observó la evolución en ambos casos.

Entre los productos que se ensayaron se encuentran adhesivos tipo resinas epoxi comerciales, materiales de reintegración y consolidantes³ (Tabla 1).

Tabla 1. Materiales seleccionados para el estudio.

Nombre	Tipo	Observaciones iniciales
Araldite 2020	Adhesivo (resina epoxi)	Homogéneo, transparente y con brillo
Araldite Ceys	Adhesivo (resina epoxi)	Dos componentes. Tiempo de curado 5 min. Reacción exotérmica
EPO-150	Adhesivo (resina epoxi)	Traslúcido y heterogéneo. Curado rápido
EPOTEK	Adhesivo (resina epoxi)	Ligeramente translúcido
HXTAL	Adhesivo (resina epoxi)	Homogéneo, transparente y con brillo
LY-554	Adhesivo (resina epoxi)	Viscoso, translúcido y heterogéneo
Cronolita	Resina de reintegración (resina poliéster)	Resina de poliéster ligeramente amarilla
Crystal Clear	Resina de reintegración (resina poliuretano)	Transparente e incolora
Crystal Clear 1 año	Resina de reintegración (resina poliuretano)	Color inicial marrón por envejecimiento
Paraloid	Consolidante (polímero acrílico)	En el secado aparecen burbujas de diferente tamaño que dependen de la concentración

Los ensayos se realizaron sometiendo las muestras a un envejecimiento acelerado en una cámara climática (ciclos de temperatura y humedad relativa variables), con lámpara de luz ultravioleta y en un desecador con atmósfera enriquecida en ácidos orgánicos. Se observó la evolución de las muestras en dichas condiciones y se calculó el índice de blancura y el índice de amarilleamiento a partir de las fórmulas de las normas DIN 6167/ASTM E313 y UNE 40-080-84. Estos índices se calculan a partir de los valores de absorbancia de las muestras, en el intervalo visible del espectro entre 400 y 700 nm. Se realizó también un estudio de la superficie de las muestras mediante microscopía óptica, así como ensayos de reversibilidad y adherencia de los diferentes materiales.

El primer ensayo consistió en introducir las muestras en una cámara climática, donde se sometieron a ciclos de humedad relativa y temperatura según la norma UNE-EN ISO 9142:2003. Los resultados obtenidos para adhesivos (resinas epoxi) mostraron comportamientos variados. En algunos casos se observa una ligera degradación provocada por un leve aumento del índice de amarilleamiento y un leve descenso del índice de blancura (Araldite 2020, Epo-150, HXTAL y LY-554), mientras que en la muestra EPOTEK no se aprecia degradación alguna, y las pequeñas variaciones de los índices de blancura y amarilleamiento pueden atribuirse al error experimental. La muestra de Araldite Ceys, que presentaba inicialmente un color amarillento, intensificó dicho color al acabar el ensayo, por lo que en esta muestra se detectan los mayores índices de amarilleamiento. En la figura 1 se presentan dos ejemplos donde se muestra la evolución de estos índices a lo largo del ensayo.

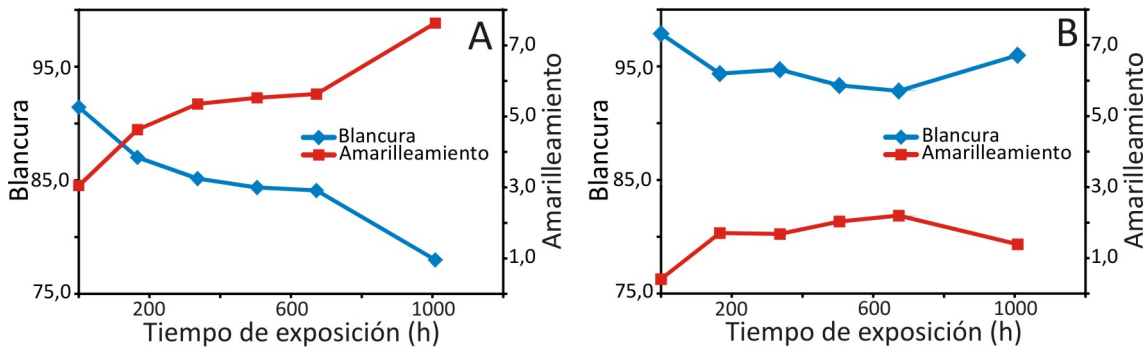


Figura 1. Evolución de los índices de blancura y amarilleamiento de las muestras LY-554 (A) y EPOTEK (B) durante el ensayo en cámara climática.

Para las resinas de reintegración se observa una ligera degradación en la Cronolita, mientras que en el Crystal Clear no se aprecia degradación. En la figura 2 se presenta una comparación de la evolución de ambos materiales.

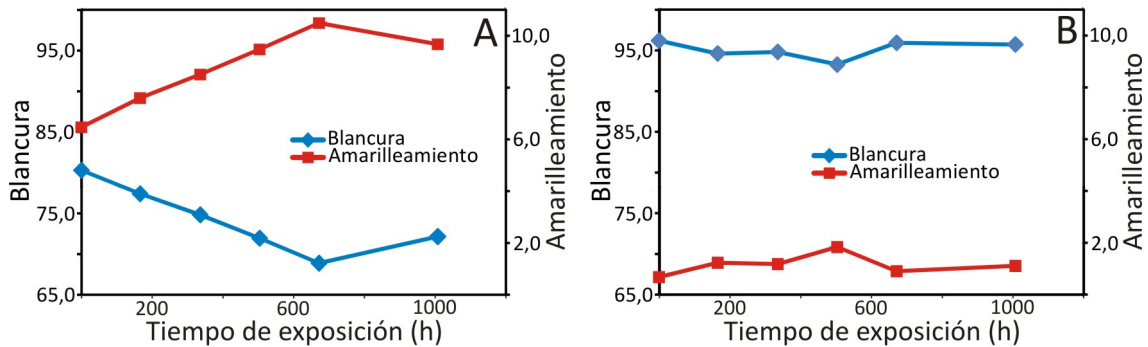


Figura 2. Evolución de los índices de blancura y amarilleamiento de las muestras Cronolita (A) y Crystal Clear (B) durante el ensayo en cámara climática.

En el caso del consolidante Paraloid se observa que la muestra se endurece y se vuelve quebradiza durante el ensayo, lo que puede afectar a sus propiedades como consolidante. Sin embargo, las variaciones en los índices de blancura y amarilleamiento son muy bajas.

El segundo ensayo consistió en la exposición de las muestras a la irradiación de una lámpara de luz ultravioleta durante períodos de 24-48 h. Al finalizar cada uno de los ensayos se registró el espectro de absorción visible y se calcularon los índices de blancura y amarilleamiento de cada muestra. En este ensayo se observaron, en general, unas degradaciones más acusadas que en el caso del tratamiento en cámara climática. En los adhesivos se observa una ligera degradación en el caso del Araldite 2020 y del HXTAL, mientras que la degradación es moderada para el EPO-150 y el EPOTEK. En el caso del LY-554 la degradación es muy intensa, aunque no llega a los niveles registrados para el Araldite Ceys que, como se ha indicado anteriormente, es una resina inicialmente amarillenta (envejecida). En la figura 3 se puede apreciar la evolución de dos de las muestras sometidas a la luz ultravioleta.

En las resinas de reintegración se observó una degradación leve, pero mayor que la producida en la cámara climática, en el caso de la Cronolita (figura 4A) y el Crystal Clear 1 año. Sin embargo, en el Crystal Clear no se observa una degradación significativa (figura 4B). Los resultados del estudio del consolidante Paraloid mostraron la aparición de una degradación leve, que provoca un ligero aumento del índice de amarilleamiento y su correspondiente disminución del índice de blancura. Sin embargo, en este caso no se apreció la rigidez que aparecía en el primer ensayo, por lo que las propiedades como consolidante quedan inalteradas.

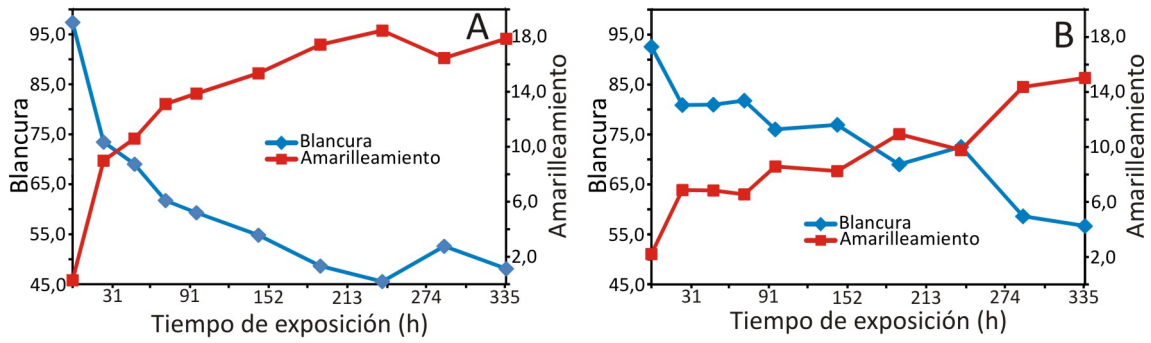


Figura 3. Evolución de los índices de blancura y amarilleamiento de las muestras EPO-150 (A) y HXTAL (B) durante su exposición a luz ultravioleta.

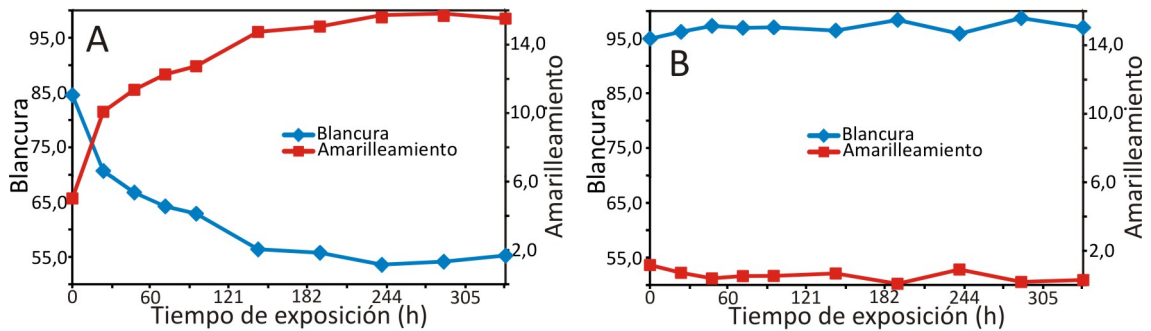


Figura 4. Evolución de los índices de blancura y amarilleamiento de las muestras Cronolita (A) y Crystal Clear (B) durante su exposición a luz ultravioleta.

El tercer ensayo consistió en introducir las muestras en un desecador con una atmósfera enriquecida en ácidos orgánicos (ácido acético y ácido fórmico), presentes frecuentemente en el interior de algunas vitrinas de museos. En un desecador de 5,5 litros de capacidad, se introdujeron dos placas Petri con 30 ml cada una de una disolución al 10% de cada ácido. La evolución de las muestras cada 24-48 h se analizó a través de su espectro de absorción visible, y a partir del mismo se calcularon sus índices de blancura y amarilleamiento. En cuanto a los adhesivos se observa una leve degradación en las muestras de Araldite 2020 y EPO-150, mientras que en las muestras EPOTEK y HXTAL no se aprecia degradación. La muestra LY-554 experimenta una degradación elevada (mayor que en el ensayo con luz ultravioleta) y el Araldite Ceys, a pesar de mostrar indicios de degradación leve, no se altera. En la figura 5 se puede apreciar la evolución de dos de las muestras comentadas.

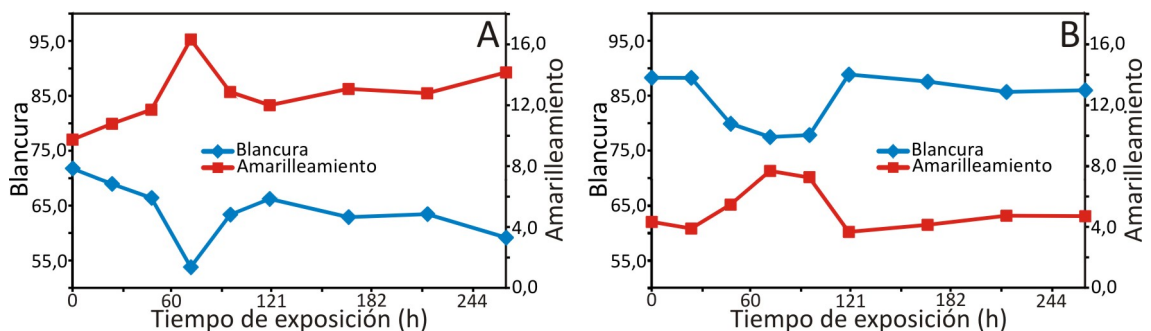


Figura 5. Evolución de los índices de blancura y amarilleamiento de las muestras Araldite 2020 (A) y EPOTEK (B) durante su exposición a ácidos orgánicos.

El estudio de las resinas de reintegración muestra que el Crystal Clear tiene una menor degradación que la Cronolita en una atmósfera rica en ácidos orgánicos. Sin embargo, hay que destacar que la Cronolita se degrada menos que en los ensayos anteriores.

En la figura 6 se muestran las evoluciones de la Cronolita y el Crystal Clear durante el ensayo de exposición a ácidos orgánicos. En el caso del consolidante Paraloid se comprobó que la degradación producida es similar al ensayo con luz ultravioleta. Este consolidante se degrada levemente y mantiene sus propiedades de flexibilidad y maleabilidad. Por otro lado, en este ensayo se detectaron otro tipo de degradaciones en algunas de las muestras en las que se observa una pérdida de adherencia con el sustrato de vidrio común, ya que se desprenden del mismo sin necesidad de aplicar ninguna fuerza. Esto es lo que ocurre en los casos del Araldite 2020 y del LY-554. En el adhesivo LY-554 se observa que la muestra sufre una degradación de tipo mecánico que conduce a una fragmentación de la misma. En otros casos se observó un reblandecimiento reversible de las muestras (Araldite 2020, Araldite Ceys, EPO-150, EPOTEK, HXTAL, LY-554), ya que el material vuelve a endurecerse cuando se aísla del ambiente ácido. También se observó una disminución de la transparencia en la muestra LY-554, que provoca un aumento progresivo de la línea base del espectro de absorción visible a partir de 200 h de exposición a los vapores de ácidos orgánicos.

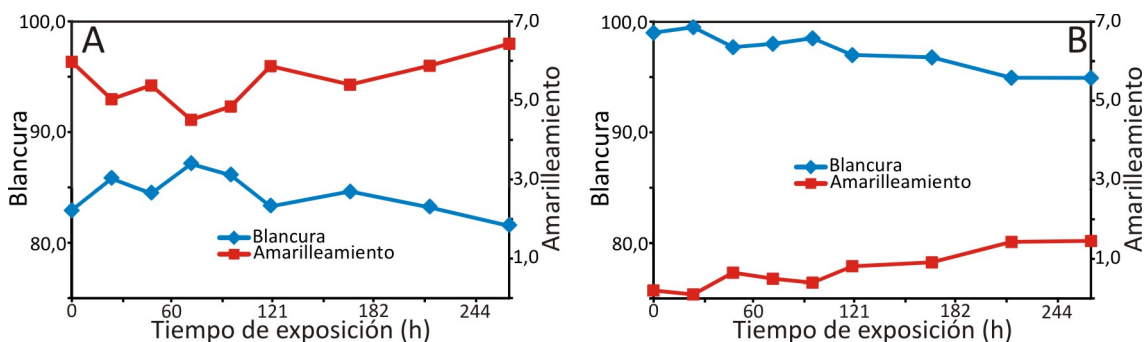


Figura 6. Evolución de los índices de blancura y amarilleamiento de las muestras Cronolita (A) y Crystal Clear (B) durante su exposición a vapores de ácidos orgánicos.

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que el EPOTEK y el HXTAL son los adhesivos que muestran mejor comportamiento bajo las condiciones estudiadas. Respecto a las resinas de reintegración, el Crystal Clear muestra mejor comportamiento que la Cronolita, siempre que el envase no haya estado al uso durante varios meses (sería el caso del Crystal Clear 1 año que es el que presenta el comportamiento más desfavorable de los tres mencionados). Por último, el consolidante Paraloid no muestra un aumento significativo en el índice de amarilleamiento en los ensayos realizados.

Agradecimientos. J. Peña-Poza agradece un contrato al programa Geomateriales 2 (S2013/MIT-2914). Asimismo, los autores desean expresar su agradecimiento al programa Geomateriales 2 (S2013/MIT-2914) de la Comunidad de Madrid y Fondos Estructurales (FSE y FEDER), al proyecto HAR2012-30769 del MINECO por su financiación, y a la red TechnoHeritage de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural por su apoyo profesional.

¹ N. Carmona, K. Wittstadt, H. Römich. *J. Cult. Herit.*, **2009**, *10*, 403-409.

² A. Formia, M. Zerbinatti, J.M. Tulliani, C. Serra, M. Sangermano, in M.A. Rogerio-Candelera, M. Lazzari, E. Cano (Eds.), *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*, CRC Press, Londres, **2013**, pp. 295-299.

³ T. Winther, J. Bannerman, H. Skogstad, M.K.G. Johansson, K. Jacobson, J. Samuelsson. *Stud. Conserv.*, **2015**, *60*(2), 107-120.

DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS FOTOACTIVOS AU-TiO₂- SiO₂ CON APLICACIÓN COMO AUTOLIMPIANTES EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Manuel J. Luna, M.L. Almoraima Gil y María J. Mosquera

*Grupo de Nanomateriales TEP-243, Departamento de Química Física, Universidad de Cádiz,
Facultad de Ciencias, Campus Universitario Rio San Pedro, 11510 Puerto Real, Cádiz;
mariajesus.mosquera@uca.es*

Hoy día la contaminación es un serio problema especialmente en las grandes ciudades y los entornos industriales. Algunos contaminantes pueden deteriorar y manchar las fachadas de los edificios, produciéndose importantes daños en el Patrimonio y son responsables de grandes inversiones en la conservación de edificios. La fotocatalisis es un método eficiente para eliminar diferentes tipos de contaminantes usando solamente la luz solar¹. Por esta razón, la eliminación de contaminantes mediante la aplicación de recubrimientos fotocatalíticos sobre los materiales de construcción podría ser una solución a este problema.

Desde que se descubrió el efecto fotocatalítico del TiO₂ se ha convertido en un fotocatalizador ampliamente estudiado y empleado debido a su bajo coste elevada disponibilidad y alta estabilidad fisico-química.² Actualmente, se han desarrollado diferentes productos fotoactivos específicamente diseñados para ser aplicados en materiales de construcción, que consisten en nanopartículas de TiO₂ dispersas en un disolvente.^{3,4} Aunque este tipo de productos resultan efectivos, su durabilidad es escasa porque el TiO₂ no se adhiere al sustrato y en consecuencia, se elimina con facilidad. El uso de matrices de sílice para inmovilizar el TiO₂ es una vía para conseguir recubrimientos duraderos.⁵ Por otra parte un importante inconveniente del TiO₂ es que su absorción está limitada a la luz ultravioleta, que solo forma parte en un 3-5% de la radiación solar que recibimos. Por tanto, ampliar la absorción del TiO₂ al rango visible permitiría obtener un mayor rendimiento del espectro solar porque el 45% de la luz recibida corresponde al espectro visible. Existen varios métodos para incrementar el rango de absorción del TiO₂ al visible: usando metales nobles⁶, cationes metálicos⁷, no metales⁸ o compuestos orgánicos⁹. Es habitual el empleo de metales nobles, en forma de nanopartículas, para incrementar la fotoactividad del TiO₂¹⁰ por su intensa absorción visible debida al fenómeno de resonancia del plasmón superficial localizada (RSPL)¹¹.

Recientemente nuestro grupo de investigación ha diseñado varios productos para la protección de materiales de construcción. Concretamente, hemos preparado consolidantes,^{12,13} hidrofugantes^{13,14,15} y autolimpiantes.^{16,17,18} También hemos añadido un precursor de plata a los fotocatalizadores TiO₂-SiO₂ para incrementar su fotoactividad.¹⁹ Nuestros productos son producidos por un proceso de bajo coste y pueden ser aplicados directamente en materiales de construcción bajo condiciones ambientales, incluso directamente en edificios, usando métodos de deposición comunes, por ejemplo por pulverización, con brocha o con rodillo. Los productos pueden penetrar en la estructura porosa del material del sustrato debido a sus bajas viscosidades y gelifican creando una estructura de sílice mesoporosa sin tratamientos adicionales. Algunos de estos productos son comerciales bajo las correspondientes patentes de explotación.^{20,21,22}

Hay pocas referencias sobre el uso de fotocatalizadores Au-TiO₂ sobre materiales de construcción²³, y por tanto, resulta interesante la investigación sobre este tipo de materiales. En este trabajo usamos nanopartículas de oro (AuNPs), preparadas empleando una ruta de síntesis verde, para incrementar las propiedades fotocatalíticas del TiO₂. En concreto, se empleó KAuCl₄ como precursor y extracto de drago canario (*Dracanea Draco*) como agente reductor y estabilizador. Esta síntesis fue seleccionada porque es sencilla y proporciona una dispersión de AuNPs heterogénea, en cuanto a tamaño y forma, que genera una ancha banda de absorción. Las AuNPs fueron incorporadas en un sol de un oligómero de sílice conteniendo n-octilamina y nanopartículas de TiO₂. El surfactante tiene un papel importante porque crea una estructura mesoporosa en la estructura del gel que favorece la fotoactividad al emitir el acceso de las sustancias hasta el TiO₂^{16,24} y también previene la fractura de los geles y cataliza la transición sol-gel del precursor de sílice^{13,25}.

Los fotocatalizadores fueron sintetizados sometiendo a agitación con una sonda de ultrasonidos una mezcla de TES40 (oligómero de etoxisilano), nanopartículas de TiO₂, n-octilamina y dispersión concentrada de AuNPs. La proporción de n-octilamina empleada fue del 0,36% v/v. En la Tabla 1 se detalla la composición de los productos preparados.

Tras la síntesis los soles fueron depositados en placas Petri, ocurriendo la transición sol-gel espontáneamente. Se observa una disminución del tiempo de gelificación de los soles con el volumen de la dispersión de AuNPs añadido, debido a un incremento en la velocidad de la reacción de hidrólisis del precursor de sílice producida por el aumento del contenido en agua²⁶.

El color del gel sin AuNPs y TiO₂ (S0Au) fue incoloro y transparente, el gel con TiO₂ (ST0Au) resultó incoloro y opaco y los geles con AuNPs fueron opacos con un color lila azulado cuya intensidad aumentaba con la concentración de AuNPs. Este color se debe a la absorción en el rango visible producida por las AuNPs, la cual se confirmó mediante espectroscopia UV-visible, observándose la banda de RSPL característica de las AuNPs¹¹.

El estudio de la estructura porosa de los materiales se realizó mediante Fisisorción de Nitrógeno. En la Figura 1 se representan las isotermas obtenidas y las distribuciones de poro calculadas, aplicando la teoría de los funcionales de la densidad no locales (NLDFT). En la Tabla 2 se recogen los parámetros texturales calculados. Todos los materiales presentan isotermas de tipo IV, características de materiales mesoporosos obtenidos previamente en nuestro laboratorio.^{16,18,19} En cuanto a la histéresis, S0Au tiene una histéresis tipo H2 (forma triangular), ST0Au tiene histéresis intermedia entre H2 y H1 (ramas verticales paralelas) y los materiales con AuNPs tienen histéresis de tipo H1. H2 es característica de materiales particulados con pobre conexión de los poros y H1 es típica del mismo tipo de materiales pero con poros mejor conectados.^{27,28} Respecto a los datos texturales, la adición de nanopartículas de TiO₂ aumenta el área superficial y el volumen poroso, y en el caso de los materiales con AuNPs encontramos que el área superficial y el volumen poroso son modificados de acuerdo con el contenido en AuNPs, estableciéndose un máximo para el contenido intermedio (ST12Au). Estos cambios texturales en los materiales se deben a las diferentes proporciones H₂O/alcoxisilano empleadas que pueden afectar de forma significativa a su estructura²⁹. En la distribución de poro de todos los materiales, existe un máximo

Tabla 2. Parámetros texturales de los fotocatalizadores

Producto	$S_{total}(m^2/g)$	$V_{poro}(cm^3/g)$	Distribución de poro(nm)
S0Au	182	0,31	3,18-16,09
ST0Au	241	0,55	4,09-30,47
ST5Au	178	0,54	3,66-57,64
ST12Au	255	0,71	3,78-50,73
ST25Au	127	0,48	4,41-54,10

20nm que resulta similar entre formulaciones.

Los productos fueron aplicados por pulverización en muestras de una roca caliza, constituida en 99% por CaCO₃ y comúnmente empleada como material de construcción, para evaluar sus actividades fotocatalíticas. En la Tabla 3 se recopilan los datos de la caracterización de las rocas tratadas. Como era esperado, la cantidad de producto absorbido por la piedra (consumo) y de producto seco final en la roca (residuo) desciende a medida que aumenta la viscosidad de los soles. Los valores del parámetro diferencia de color total (ΔE^*) producida por los tratamientos son pequeñas y en general, dentro del límite aceptable. Con objeto de evaluar la adherencia de los recubrimientos al sustrato, se determinó la cantidad de material removido por un ensayo de adhesión (Peeling Test)³⁰. En todos los casos, su valor fue bajo y significativamente menor que el correspondiente a la roca sin tratar, lo que indica la adhesión del recubrimiento al sustrato. La rugosidad de las muestras se determinó mediante Microscopia de Fuerza Atómica. Todos los tratamientos reducen la rugosidad original de la piedra. La presencia de las nanopartículas de TiO₂ aumenta la rugosidad respecto al tratamiento sin partículas. En los tratamientos con AuNPs se observa una relación directa entre el área superficial del gel y la rugosidad (ver Tabla 3).

Tabla 1. Composición de los productos preparados

Producto	% TiO ₂ ^a	% AuNPs ^b	% Au/TiO ₂ ^c
S0Au	0	0	0
ST0Au	1	0	0
ST5Au	1	0,33	0,05
ST12Au	1	0,83	0,12
ST25Au	1	1,67	0,25

^a%(w/v) TiO₂/TES40

^b%(v/v) Dispersión AuNPs /TES40

^c%(w/w) Au/TiO₂

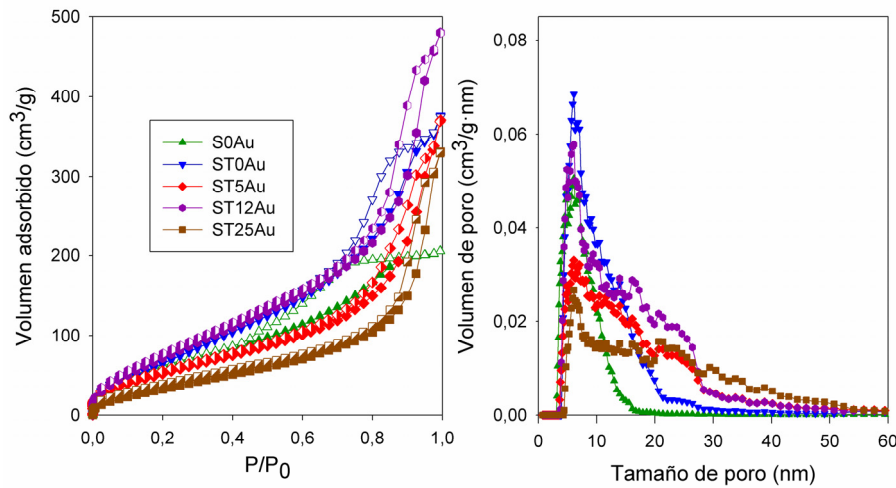


Figura 1. Isothermas (puntos rellenos curva de adsorción y semirellenos curva de desorción) y distribuciones de poro NLDFT obtenidas para los fotocatalizadores bajo estudio.

Tabla 3. Parámetros de las piedras tratadas

Producto	Consumo (g)	Residuo (g)	ΔE^*	Peeling test (mg/cm^2)	Rugosidad RMS (nm)
Untreated	-	-	-	0,079±0,014	33,59
S0Au	1,20±0,16	0,64±0,01	5,20±1,56	0,019±0,016	15,53
ST0Au	1,07±0,05	0,62±0,04	5,03±0,26	0,011±0,015	30,00
ST5Au	0,95±0,17	0,59±0,12	3,48±1,56	0,021±0,015	19,90
ST12Au	0,63±0,05	0,43±0,02	3,44±0,49	0,016±0,018	25,63
ST25Au	0,52±0,15	0,38±0,09	3,53±0,62	0,019±0,013	7,70

Las muestras de piedra se mancharon con una disolución etanólica de azul de metileno y se evaluó la capacidad autolimpiante de los recubrimientos mediante la desaparición de las manchas en una cámara de degradación solar. Durante el ensayo se usó una irradiación de $500W/m^2$, una humedad relativa del 60% y $50^\circ C$ de temperatura. La forma más directa para determinar la capacidad autolimpiante de las muestras es usar el cambio de color, empleando la fórmula $\% \Delta E^* = 100 \times \Delta E^* / \Delta E_0^*$. El otro método que hemos empleado es la evolución de los máximos de absorción del azul de metileno, obtenido a partir de los espectros de reflectancia difusa, usando la transformación de Kubelka-Munk $KM = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$ ³¹. La evolución del manchado de acuerdo con las metodologías descritas se recoge en la Figura 2. Todos los tratamientos producen un efecto autolimpiante, apreciándose mayor actividad en las superficies tratadas con formulaciones que contienen TiO_2 . La formulación ST12Au resulta ser la más efectiva pero las curvas de ST0Au, ST5Au y ST25Au se solapan, utilizando el cambio de color, y por tanto, no se puede discernir su orden de actividad. El uso del máximo de absorción es un método más preciso ya que este es proporcional a la cantidad de azul de metileno presente en la superficie, observándose una clara diferenciación entre las curvas y el siguiente orden de actividad: Sin tratar << S0Au < ST0Au < ST5Au < ST25Au < ST12Au.

En contra de lo esperado, la mayor actividad se obtiene para la formulación con un contenido intermedio de Au. Nosotros explicamos esta conducta como consecuencia de la mayor porosidad, superficie específica y rugosidad de este producto que origina una mayor accesibilidad del colorante a los centros fotoactivos. Además, como la absorbancia es proporcional a la concentración proponemos un modelo cinético para degradación del azul de metileno. Consideramos que la degradación global es la suma de dos procesos de degradación simultáneos de primer orden, proponemos la siguiente ecuación cinética, $KM/KM_0 = (1 - x)e^{-k_1 t} + xe^{-k_2 t}$, k_1 es la constante de velocidad del proceso de degradación principal, k_2 es la constante de velocidad del proceso de degradación lento y x la proporción de azul de metileno que se degrada de forma lenta. Los datos experimentales fueron ajustados a la ecuación y en la Tabla 4 se recogen los parámetros de los modelos y los coeficientes de correlación de los ajustes. Los ajustes son aceptables y los valores de k_1 están de acuerdo con lo observado en las curvas de degradación.

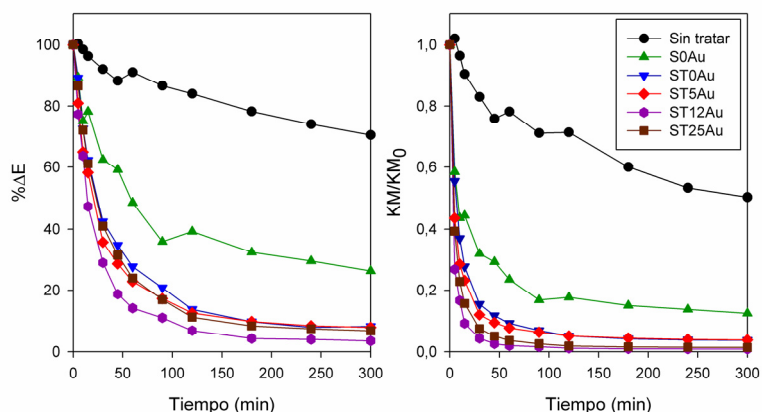


Figura 2. Evolución de %ΔE* and KM/KM0 para las piedras manchadas durante el test fotocatalítico.

De acuerdo con los resultados obtenidos, es posible concluir que los fotocatalizadores Au-TiO₂-SiO₂ preparados en este trabajo crean recubrimientos de gran adherencia que proporcionan capacidades autolimpiantes a las piedras aplicadas y además, se ha demostrado que la inclusión AuNPs mejora la fotoactividad del TiO₂. El producto con mayor actividad es el que tiene la concentración intermedia de AuNPs, porque la degradación del azul de metileno es un fenómeno de superficie y este producto tiene la mayor área superficial, volumen poroso y rugosidad de todos los materiales con AuNPs.

Tabla 4. Parámetros de los modelos cinéticos

Producto	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	x	R^2
Untreated	0.02454	0.00140	0.77337	0.96845
S0Au	0.09195	0.00125	0.20380	0.94279
ST0Au	0.11207	0.00192	0.07569	0.98886
ST5Au	0.15314	0.00164	0.07030	0.98201
ST12Au	0.24157	0.00266	0.02275	0.98907
ST25Au	0.16907	0.00131	0.02787	0.98861

- ¹ J. Chen, C.S. Poon, *Build. Environ.*, **2009**, *44*, 1899-1906.
- ² A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, *238*, 37-38.
- ³ A. Licciulli, A. Calia, M. Lettieri, D. Diso, M. Masieri, S. Franza, R. Amadelli, G. Casarano, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2011**, *60*, 437-444.
- ⁴ E. Quagliarini, F. Bondioli, G.B. Goffredo, A. Licciulli, P. Munafò, *J. Cult. Herit.*, **2012**, *13*, 204-209.
- ⁵ C. Mendoza, A. Valle, M. Castellote, A. Bahamonde, M. Faldos, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, *178*, 155-164.
- ⁶ H.M. Sung-Suh, J.R. Choi, H.J. Hah, S.M. Koo, Y.C. Bae, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2004**, *163*, 37-44.
- ⁷ N. Murakami, A. Ono, M. Nakamura, T. Tsubota, T. Ohno, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, *97*, 115-119.
- ⁸ S. Sato, R. Nakamura, S. Abe, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**, *284*, 131-137.
- ⁹ Y. Cho, W. Choi, C.H. Lee, T. Hyeon, H.I. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, 966-970.
- ¹⁰ K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1676-1680.
- ¹¹ S. Link, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 8410-8426.
- ¹² M.J. Mosquera, D.M. De Los Santos, A. Montes, L. Valdez-Castro, *Langmuir*, **2008**, *24*, 2772-2778.
- ¹³ J.F. Illescas, M.J. Mosquera, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 4259-4269.
- ¹⁴ J.F. Illescas, M.J. Mosquera, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 14624-14634.
- ¹⁵ M.J. Mosquera, D.M. De Los Santos, T. Rivas, *Langmuir*, **2010**, *26*, 6737-6745.
- ¹⁶ L. Pinho, M.J. Mosquera, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 22851-22862.
- ¹⁷ L. Pinho, F. Elhaddad, D.S. Facio, M.J. Mosquera, *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, *275*, 389-396.
- ¹⁸ L. Pinho, M.J. Mosquera, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**, *134-135*, 205-221.
- ¹⁹ L. Pinho, M. Rojas, M.J. Mosquera, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, *178*, 144-154.
- ²⁰ M.J. Mosquera, L. Pinho, *Spanish Patent* N° P201106741 (June 24, **2011**).
- ²¹ M.J. Mosquera, J.F. Illescas, *Spanish Patent* N° P201100339 (March 21, **2011**).
- ²² M.J. Mosquera, A. Montes, D.M. De Los Santos, *International Patent* N° P200501887 (Jul 30, **2005**).
- ²³ L. Bergamonti, I. Alfieri, M. Franzò, A. Lorenzi, A. Montenero, G. Predieri, M. Raganato, A. Calia, L. Lazzarini, D. Bersani, P.P. Lottici, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2014**, *21*, 13264-13277.
- ²⁴ L. Pinho, J.C. Hernández-Garrido, J.J. Calvino, M.J. Mosquera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 2800-2808.
- ²⁵ L. Esquivias, V. Morales-Flórez, M.J. Mosquera, N. de la Rosa-Fox, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2008**, *47*, 194-202.
- ²⁶ R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 5705-5712.
- ²⁷ K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603-619.
- ²⁸ M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3169-3183.
- ²⁹ H. Yu, S. Wang, *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, *261*, 260-267.
- ³⁰ M. Drdácák, J. Lesák, S. Rescic, Z. Slížková, P. Tiano, J. Valach, *Mater. Struct.*, **2012**, *45*, 505-520.
- ³¹ P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, **1931**, *12*, 593-601.

EL AGAR-AGAR EN LA RESTAURACIÓN DE MÁRMOL. APLICACIÓN DE UN GEL RÍGIDO PARA UNA LIMPIEZA CONTROLADA Y SOSTENIBLE

R. Senserrich Espuñes¹, G. Martí Beltrán¹, A. Rabbolini², M. Anzani² y X. Armengol³

¹Sección de Conservación-Restauración, Facultad de Bellas Artes, Universidad de Barcelona, Pau Gargallo 4, 08028 Barcelona; rosa.senserrich@ub.edu; gonzalo.marti@ub.edu

²Aconerre Snc. Arte Conservazione Restauo, Via Paolo Sarpi 42, 20154 Milano; aconerre@tin.it

³Departamento de Patrimonio, Obispado de Sant Feliu de Llobregat, Armenteres 35, 08980 Sant Feliu de Llobregat, Barcelona; patrimoni@bisbatsantfeliu.cat

El estudio de un gel rígido a base de agar-agar para su aplicación en los procesos de limpieza de material lapídeo se inició en Italia hace varios años^{1,2} y en la actualidad, este método se ha difundido a otros países. Por sus propiedades espesantes del agua, el gel de agar es particularmente adecuado para la eliminación y solubilización de depósitos y sustancias no originales presentes en las superficies de las obras o en su sustrato.

El agar-agar es un polisacárido que procede de las paredes celulares de algunas algas rojas de los géneros *Gelidium* y *Gracilaria*. Está constituido por una mezcla de diferentes sustancias, entre las que se encuentran la agarosa y la agarpectina; tiene un alto poder espesante y es capaz de formar un gel rígido termorreversible, adoptando una estructura que retiene el agua en su interior. Este hidrocólide se vuelve fluido con el calor, mientras que a temperatura ambiente presenta una consistencia rígida, pudiéndose revertir la transformación repetidas veces. La selección del agar-agar adecuado para la elaboración de este gel es el resultado de la comparación entre diferentes tipos y calidades de algas de esta especie, utilizadas principalmente en el campo de la alimentación (E 406) y en el de la industria química. Para ello, se han valorado aspectos tales como la eficacia, la facilidad de remoción, la ausencia de residuos en el material tratado y también el coste económico, ya que a veces se trabaja sobre obras de gran formato. Este estudio experimental ha permitido dar con un material que, además de reunir todas estas características, garantiza una calidad constante y un comportamiento homogéneo en todo momento.³

El gel se prepara mediante la disolución de una determinada cantidad de agar-agar en forma de polvo (de 0,5 a 5%) en un litro de agua desionizada, llevándola a ebullición durante unos minutos y removiendo la mezcla, para homogeneizarla, hasta llegar al punto de "fusión". Una segunda cocción mejora sus características físicas y químicas. El método de utilización del gel no es único: puede usarse fluido, adaptándose a los volúmenes tridimensionales, verticales o a grandes superficies, puede gelificarse en forma de láminas preformadas o incluso puede desestructurarse, en el caso de superficies sensibles. El gel de agar tiene un poder de acción específico superior a otros métodos tradicionales que utilizan materiales sustentantes para las limpiezas acuosas, como por ejemplo la pulpa de papel o los apósitos a base de arcillas, ya que permite controlar el aporte de agua sobre el objeto. Desde la interfaz entre el gel y la superficie a limpiar, el agua se libera gradualmente en la estructura porosa del objeto y, modificando determinadas variables, como la densidad, el modo de aplicación, el espesor de la película o el tiempo de permanencia, se puede establecer el sistema más adecuado para el problema específico a resolver. Las sustancias solubilizadas son retenidas en la masa del gel y las partículas más insolubles pierden su cohesión, retirándose posteriormente mediante medios mecánicos. De este modo, la limpieza se efectúa paso a paso hasta alcanzar el resultado óptimo, pudiéndose repetir de manera general o localizada, en el caso de zonas con problemas especiales. A diferencia de otros geles que se adhieren considerablemente a las superficies y que requieren de diversos procesos de aclarado para su remoción, el gel de agar tiene una escasa adhesión y no deja residuos.

En lo referente al ambiente de trabajo, el agar-agar es un producto natural que, si no se combina con otras sustancias químicas, no es tóxico y puede utilizarse sin máscaras ni guantes de protección. Por

otro lado, como método de limpieza, el gel de agar no requiere de ningún equipo especial, salvo un horno microondas para su rápida preparación, y es apto para trabajar en ambientes sensibles, como museos, iglesias o en cualquier lugar con presencia de visitantes.

A continuación se exponen dos casos prácticos en los que se ha utilizado el gel de agar para la restauración de esculturas de mármol de diferentes épocas y con diversas patologías.

Cabeza de mármol romana en el Hospital de Cervelló (Olesa de Bonesvalls, Barcelona)

Esta escultura realizada en mármol blanco, de origen desconocido, es el retrato de un personaje masculino de época imperial. En un determinado momento de su historia, la cabeza fue reciclada para ser utilizada como base de una gran cruz gótico-renacentista de piedra, situada encima del arco de entrada de un recinto hospitalario medieval. Allí debió permanecer hasta que, en 1936, se derribó la cruz, actuación que seguramente trajo consigo la fractura de todo el material lapídeo, cabeza incluida, llegando hasta nuestros días en estado fragmentario. Las piezas integrantes del conjunto se custodian en las instalaciones del Departamento de Patrimonio del Obispado de Sant Feliu de Llobregat (Barcelona), su actual propietario. Al inicio del tratamiento, la escultura presentaba un estado de conservación desigual, con zonas más erosionadas que otras en función de su mayor o menor exposición a la intemperie. Las franjas perimetrales superior e inferior, que habían estado cubiertas con morteros, se conservaban mejor, mostrando el acabado pulido original del mármol. En cambio, el 90% restante de la superficie estaba alterada, con multitud de microalveolizaciones, de diferentes formas y tamaños, que favorecieron la retención del polvo y de las partículas procedentes de la contaminación (carbono, sulfatos), generando una película de color grisáceo sobre la misma. Algunas cavidades de mayor tamaño (1-2 mm) albergaban concreciones muy blancas en su interior, fuertemente incrustadas, probablemente de tipo carbonático, fruto de la acción de algún microorganismo colonizador de la escultura en el pasado. En resumen, la superficie del mármol se encontraba recubierta por depósitos de tierra y de concreciones de diferente naturaleza que le conferían una tonalidad oscura y ocultaban el aspecto original de la obra (Figura 1).



Figura 1. Estado de conservación de la escultura antes de la intervención. Superficie degradada con un acusado *pitting* (izquierda) y con distinta textura y color, según el nivel de alteración (derecha). © *Bisbat de Sant Feliu de Llobregat*. Fotos: G. Martí.

La intervención de conservación-restauración, llevada a cabo en el año 2014, ha consistido en la consolidación del soporte, en la eliminación de sustancias no originales que se habían ido superponiendo a lo largo del tiempo, y en una mínima reintegración cromática del material aportado durante el sellado de fracturas.⁴ Uno de los procesos más interesantes de esta actuación ha sido la limpieza acuosa utilizando el gel de agar, que ha mostrado su eficacia en el reblandecimiento y solubilización de la película superficial adherida. En esta ocasión, el agar se ha preparado al 3% en agua desionizada y ha sido aplicado a pincel, en estado fluido, creándose una capa de 5 mm de grosor después de su gelificación que se ha adaptado perfectamente a la compleja orografía de la obra. Transcurrido el tiempo de actuación (1-2 horas), se ha retirado la capa y se han extraído, mecánicamente, las partículas de suciedad descohesionadas que no habían sido absorbidas por el gel, utilizando diferentes instrumentos según la textura y rugosidad de la superficie: un pincel, un hisopo o una esponja, ligeramente humedecidos (Figura 2). Este mismo proceso

se ha repetido de dos a tres veces en las partes que presentaban un mayor grosor de estratos a eliminar, con resultados satisfactorios y preservando, en todo momento, la integridad material de la escultura.



Figura 2. Gel de agar aplicado en la parte superior de la escultura, actuando sobre los depósitos a extraer y aspecto de la zona inferior después de una primera limpieza (izquierda). Detalle de una lámina de gel post-limpieza donde se aprecia el calco perfecto de la textura de la obra (centro). Nivel final de la limpieza, con el testimonio inicial de referencia conservado durante el proceso (derecha) © Bisbat de Sant Feliu de Llobregat. Foto: G. Martí.

Trascoro de la Catedral de Milán (Italia)

Una intervención mucho más compleja, por su tamaño y ubicación, ha sido la limpieza de la estructura arquitectónica y escultórica del trascoro de la catedral de Milán, realizado en mármol de Candoglia a principios del año 1600. La intervención, dirigida por el equipo Aconerre, Snc⁵ ha sido monitorizada por el Departamento de Química de Materiales e Ingeniería Química "Giulio Natta" del Politécnico de Milán, responsable de las mediciones espectrofotométricas, análisis por ESEM-EDX, FTIR, XRD y observaciones ópticas en todas las fases del tratamiento.⁶ Los resultados de este seguimiento han demostrado la idoneidad de este método de limpieza en una superficie de grandes dimensiones, con depósitos derivados principalmente de las actividades propias de un lugar de culto, como la cera, el incienso y el hollín, además de aquellos procedentes de las distintas intervenciones de mantenimiento llevadas a cabo a lo largo de los siglos.

Durante el desarrollo de los trabajos de restauración, la limpieza con el gel de agar ha permitido reducir los problemas operativos ligados a las intervenciones de esta magnitud: no se han utilizado disolventes ni productos volátiles potencialmente tóxicos, como sólidos micronizados, ni se han producido olores ni ruidos, especialmente molestos en lugares de culto. Paralelamente a los buenos resultados obtenidos con la limpieza y el respeto demostrado a las superficies del conjunto escultórico, el método se ha confirmado completamente atóxico para los restauradores, no invasivo en el ambiente de trabajo, sostenible en cuanto a costes de material y consumo de recursos, así como de bajo impacto ambiental por el carácter biodegradable de los residuos generados.

Con la divulgación de este método de limpieza, se han iniciado nuevos estudios encaminados a ampliar los conocimientos sobre este material y su potencial uso sobre diferentes tipos de soporte, estableciéndose una activa colaboración entre conservadores-restauradores de diferentes especialidades que ha frugado en la aplicación del gel de agar en la limpieza de pintura mural.^{7,8}



Figura 3. (A) Uno de los nueve sectores del trascoro de la catedral de Milán, antes de la limpieza. (B). Los depósitos de suciedad disgregados por el contacto con el gel se eliminan con una esponja. (C) Escena en proceso de limpieza. Con el gel de agar se puede seleccionar la zona a tratar sin tener que seguir un orden establecido. (D) Control de los depósitos absorbidos por el gel. © *Veneranda Fabbrica del Duomo*. Fotos: M. Anzani.

Agradecimientos. La restauración de la cabeza romana se ha financiado en un 70% con la subvención destinada a la conservación-restauración de bienes culturales muebles del patrimonio catalán que concede anualmente la *Generalitat de Catalunya* (núm. 284-V04-13) y en un 30% por el *Bisbat de Sant Feliu de Llobregat* (Barcelona).

¹ M. Anzani, M. Berzioli, M. Cagna, E. Campani, A. Casoli, P. Cremonesi, M. Fratelli, A. Rabbolini, D. Riggiardi, *Gel rigidi di agar per il trattamento di pulitura di manufatti in gesso*, Il Prato, Padova, **2008**.

² M. Anzani, A. Rabbolini, in *Lo Stato dell'Arte* 7, Nardini Editore, Florencia, **2009**, pp. 661-668.

³ Bollettino C.T.S., *Agarart* 27, julio **2009**.

⁴ G. Martí Beltrán, R. Senserrich Espuñes, *Procés de Conservació-Restauració d'un cap escultòric romà*. Informe inédito. Septiembre **2014**.

⁵ M. Anzani, A. Rabbolini, S. Goidanich, D. Saviello, F. Gherardi, L. Toniolo, D. Gulotta, in *Lo stato dell'arte* 12, Nardini Editore, Florencia, **2014**, pp. 309-318.

⁶ D. Gulotta, D. Saviello, F. Gherardi, L. Toniolo, M. Anzani, A. Rabbolini, S. Goidanich, *Heritage Science*, **2014**, 2:6, [en línea] <<http://www.heritagesciencejournal.com/content/2/1/6>>

⁷ M. Anzani, L. Borgioli, A. Rabbolini, A. Toniutti, in *Lo Stato dell'Arte* 9, Nardini Editore, Florencia, **2011**, pp. 197-204.

⁸ A. Rava, W. Shank, P. Colombini, O. Chiantore, M. Picollo, V. Palleschi et al., in *Scienza e Beni Culturali XXVIII*, **2012**.

NUEVOS AVANCES EN EL DISEÑO DE NANOMATERIALES PARA LA CONSOLIDACIÓN DEL PATRIMONIO PÉTREO: EVALUACIÓN DE SU EFECTIVIDAD EN LA DOLOMÍA DE LASPRA

A. Sierra-Fernandez^{1,2}, L.S Gomez-Villalba¹, L. Muñoz², M.E. Rabanal² y
R. Fort¹

¹Instituto de Geociencias (CSIC, UCM), Calle José Antonio Novais 2, 28040 Madrid,

²Universidad Carlos III de Madrid y IAAB, Avda. Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid,
arsierra@ucm.es; a.sierra@igeo.ucm-csic.es

Introducción

La piedra constituye el principal representante del patrimonio arquitectónico, estando la caliza y la dolomía entre los materiales más empleados a lo largo de la historia. El deterioro que sufren estos materiales genera una importante pérdida de cohesión interna que hace necesaria la aplicación de productos consolidantes. No obstante, en muchos de los casos estos productos son inadecuados y provocan importantes procesos de deterioro, constituyendo uno de los principales factores de degradación del patrimonio. En este contexto, el desarrollo de los nanomateriales constituye una importante vía de actuación en la conservación del patrimonio cultural. La manipulación de los materiales a escala nanométrica permite el menor trastorno posible a la obra original, mientras que de manera eficiente lucha contra los efectos del tiempo y el medio ambiente. Así, la aplicación de la nanotecnología a la ciencia de la conservación del patrimonio supone un importante avance que puede resolver muchos de los problemas encontrados en las intervenciones tradicionales de consolidación^{1,2}. Uno de los requisitos más importantes para el uso de estos productos en el patrimonio pétreo es la compatibilidad física y química con el sustrato pétreo a tratar. Por esta razón, la presente investigación se basa en el diseño y el estudio de estabilidad de un nuevo producto consolidante, basado en nanopartículas de hidróxido de magnesio (brucita) con el fin de consolidar y proteger los sustratos de carbonato de calcio-magnesio.

Además, en nuestro conocimiento es esencial examinar el comportamiento y la estabilidad de las nanopartículas de hidróxido de magnesio desarrolladas, cuando están siendo expuestas a factores como la humedad relativa, el tiempo de exposición y la concentración de CO₂, antes de ser aplicadas en material a tratar. La razón atiende a que el comportamiento de las nanopartículas en el material está condicionado por varios factores, tales como las diferentes velocidades de crecimiento cristalino y la tendencia a generar polimorfos inestables³. Con este objetivo en mente, las nanopartículas de Mg(OH)₂ sintetizadas han sido expuestas en atmósfera controlada al 75% de humedad relativa (HR) durante 31 días. La caracterización estructural, morfológica y química de las muestras se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Difracción de Rayos X (XRD). Además, la eficacia de las nanopartículas de hidróxido de magnesio como producto consolidante ha sido evaluada en la dolomía Laspra, material pétreo frecuentemente encontrado en el patrimonio histórico cultural en España.

Materiales y método

La síntesis y optimización de nanopartículas de hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) ha sido llevada a cabo mediante el método hidrotermal a una temperatura de síntesis de 150°C y durante un tiempo de reacción de 24 horas⁴. Asimismo, las partículas nanoestructuradas sintetizadas han sido evaluadas comparativamente con un producto comercial a base de hidróxido de magnesio nanoestructurado. Todas las nanopartículas de brucita han sido expuestas en una atmósfera controlada a una humedad relativa del 75%, sin flujo adicional de CO₂ durante 31 días. La caracterización morfológica y química de las nanopartículas de Mg(OH)₂ se llevó a cabo mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para ello, se utilizó el microscopio de barrido Philips XL30/EDS D×4 y el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2100, respectivamente, para estudiar la microestructura de las nanopartículas a un voltaje de aceleración

de 200 kV. La distribución y el tamaño medio de las nanoestructuras obtenidas fueron determinados a partir de las imágenes de TEM, utilizando el software Micrograph™ Digital (DM, Gatan Inc.).

El material pétreo utilizado para evaluar el efecto consolidante de las nanopartículas de $Mg(OH)_2$ corresponde a probetas cúbicas de dolomía de Laspra (Asturias, España), material ampliamente utilizado en el patrimonio construido, principalmente en el norte de la península⁵. Este tipo de roca está compuesta principalmente de dolomita (90%) ($MgCa(CO_3)_2$) y es especialmente susceptible a los agentes de deterioro debido a su alta porosidad abierta (alrededor de 30%) con abundantes poros de pequeño tamaño (0.2µm). En la matriz microcristalina de la dolomía también se detectan pequeños fragmentos de bioclastos, correspondientes a restos fósiles de moluscos y foraminíferos. Además, también se encuentran algunos granos de cuarzo ocasionales. Desde el punto de vista de la porosidad, Laspra es una piedra microporosa que presenta una porosidad móldica producida por efecto del material bioclástico presente.

Para el tratamiento de consolidación, las nanopartículas de hidróxido de magnesio se dispersaron en etanol en una concentración de 5,0g/l y, posteriormente fueron aplicadas mediante impregnación a pincel sobre la superficie del material pétreo limpio y seco. Estas probetas se trataron en una cámara climática a 20°C y 75% RH durante 31 días. La caracterización de la piedra antes y después del tratamiento se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), para determinar la interacción entre el producto consolidante y el sustrato pétreo. Este estudio se llevó a cabo utilizando el microscopio FEI QUANTA 200 equipado con el detector EDS (Inca-Link).

Resultados

El producto consolidante debe presentar unas propiedades físicas y químicas específicas que garanticen los mejores resultados. Un tamaño de partícula óptimo es una de las propiedades más importantes para asegurar la correcta penetración y actuación del producto consolidante en el material pétreo⁶. La Figura 1 muestra el estudio de las nanopartículas de $Mg(OH)_2$, llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), antes y después de 31 días de exposición a 75% HR. La identificación de las fases del producto consolidante después de estar expuesto a 75% de humedad relativa durante 31 días ha sido previamente confirmada mediante difracción de rayos X (XRD)⁶. Estos estudios determinaron la presencia de la fase magnesita ($MgCO_3$) asociada con la hidromagnesita ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$) en el nanomaterial después de estar expuesto 31 días a 75%RH.

Las Figuras 1a y 1b muestran las imágenes de SEM y TEM, respectivamente, obtenidas de las nanopartículas de hidróxido de magnesio sintetizadas mediante el método hidrotermal. El hidróxido de magnesio se dispone en plaquetas de hábito hexagonal y forma regular, con un tamaño de partícula de $\sim 160 \pm 40$ nm y un espesor de ~ 18 nm. Sin embargo, el producto carbonatado (Figura 1b) mostró importantes modificaciones respecto al estado inicial, en cuanto a su morfología, el grado de agregación y el tamaño de partícula. De esta forma, después de 31 días al 75% de humedad relativa, se constata la formación de cristales fibrosos, con formas alargadas y tamaño de partícula de $\sim 240 \pm 30$ nm y un espesor de ~ 20 nm. Por otro lado, la solución comercial de nanopartículas de brucita antes y después de ser expuesta a 75% de humedad relativa durante 31 días (Figura 1c y 1d respectivamente), presenta diferencias relevantes respecto a las obtenidas mediante el método hidrotermal. Mientras que la solución comercial inicial está constituida por partículas irregulares ($\sim 290 \pm 30$ nm) con hábito hexagonal y espesor de ~ 32 nm, después del proceso de carbonatación se modifica su morfología. Las partículas tienden a desarrollar formas alargadas que indican un crecimiento cristalino preferencial, con alto grado de aglomeración y con un incremento en el tamaño de partícula hasta $\sim 340 \pm 30$ nm. El estudio comparativo de ambos tipos de muestras de brucita ha permitido confirmar que las nanopartículas de $Mg(OH)_2$ obtenidas mediante el método hidrotermal son más eficaces como producto consolidante, con un tamaño de partícula más adecuado, antes y después de su exposición al 75% de HR, de acuerdo al tamaño de poro de la dolomía Laspra, tal y como se describe a continuación.

Las superficies de dolomía tratadas y no tratadas han sido examinadas por microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) con el fin de evaluar las variaciones morfológicas que se derivan del tratamiento consolidante. Las Figuras 2a y 2b muestran las imágenes de ESEM obtenidas en la superficie de la dolomía de Laspra tratada y no tratada con el $Mg(OH)_2$ nanoestructurado comercial, respectivamente. Este examen mostró que el tratamiento dio lugar a la precipitación de las nanopartículas de hidróxido de magnesio sobre las superficies porosas y los límites de grano de las probetas de dolomía.

Este hidróxido de magnesio nanoestructurado se convirtió gradualmente a carbonato de magnesio a través del proceso de carbonatación. Por esta razón, ciertas diferencias en la superficie de la dolomía pueden ser observadas en el perfil de rugosidad. Después del tratamiento consolidante con nanopartículas de hidróxido de magnesio, el aspecto de la superficie de la dolomía Laspra cambió ligeramente debido al relleno parcial de los poros por el producto consolidante. Es posible ver el nanomaterial relleno los poros más a menudo parcialmente. De esta forma, las imágenes de ESEM indicaron que el producto consolidante no modificó la microestructura de la piedra. Además, los espectros EDX obtenidos para la muestra no tratada detectaron calcio (Ca) y magnesio (Mg) como elementos predominantes, evidencia de la naturaleza dolomítica de la piedra ($MgCa(CO_3)_2$) (Figura 2c). En contraste, el espectro EDX obtenido de la piedra tratada indicó un incremento en el contenido de Mg respecto al Ca debido a la actuación del nanomaterial en la superficie (Figura 2d).

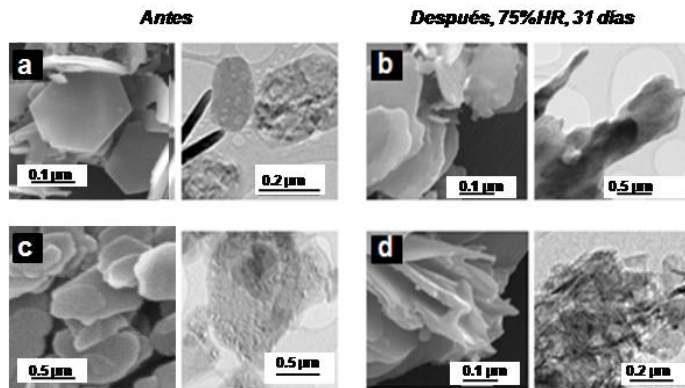


Figura 1. Imágenes SEM y TEM de los dos tipos de nanopartículas de $Mg(OH)_2$ utilizadas (a) y (b) corresponden a las nanopartículas obtenidas mediante síntesis hidrotermal, antes y después de estar expuestas al 75%HR durante 31 días, respectivamente; (c) y (d) corresponden al producto comercial, antes y después de 31 días de exposición a 75%HR, respectivamente.

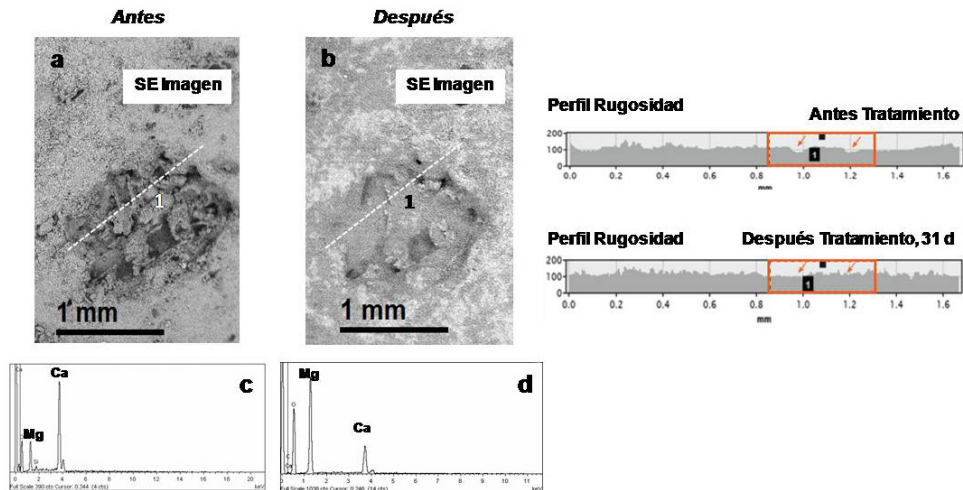


Figura 2. (a) y (b), Imágenes de ESEM y perfil de rugosidad obtenido de la superficie de la dolomía de Laspra antes y después de ser tratada con el $Mg(OH)_2$ (5,0 g/l). Nótese el relleno parcial de los poros por efecto del consolidante, y la modificación en el perfil de rugosidad como resultado del tratamiento; (c) y (d) espectros EDX obtenidos para la superficie sin tratar y tratada (después de 31 días de exposición al 75%HR) mostrando diferencias en la relación Mg/Ca como resultado de la aplicación de las nanopartículas.

Conclusiones

Los resultados indican que el consolidante desarrollado basado en nanopartículas de hidróxido de magnesio presenta importantes propiedades físico-químicas, como un tamaño de partícula adecuado antes y después de la carbonatación (120-260 nm) para su uso en patrimonio pétreo dolomítico. Además, este nanomaterial mostró una alta reactividad con un proceso de carbonatación rápido en condiciones de

alta humedad relativa (75%RH). Después del tratamiento consolidante con nanopartículas de hidróxido de magnesio comercial, la superficie de dolomía cambió ligeramente, detectándose el suavizado de la superficie debido a la carbonatación del producto consolidante. No obstante, los resultados obtenidos mediante ESEM indicaron que el producto consolidante actuó manteniendo el espaciado de poro general. De esta forma, el empleo de nanopartículas de hidróxido de magnesio como producto consolidante del patrimonio pétreo dolomítico constituye una importante solución al deterioro del patrimonio con propiedades físico-químicas mejoradas de gran afinidad con la piedra natural.

Agradecimientos: A los programas Geomateriales 2 (S2013/MIT-2914) y MultimatChallenge (S2013/MIT-2862). El agradecimiento se extiende al Centro Nacional de Microscopía Electrónica y al Museo de Ciencias Naturales (CSIC).

¹D.Chelazzi, G. Poggi, Y. Jaidar, N. Tocaffondi, R. Giorgi, P. Baglioni, *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 39, 42-49.

²L.S. Gomez-Villalba, P. López-Arce, A.Zornoza-Indart, M. Álvarez de Buergo, R. Fort, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2011**, 50, 59-66.

³L.S. Gomez-Villalba, P.López-Arce, M. Alvarez de Buergo, R. Fort, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12, 4844-4852.

⁴A. Sierra-Fernández, L.S. Gomez-Villalba, O. Milosevic, R. Fort, R., *Ceram Int.*, **2014**, 40, 12285-12292.

⁵R.M. Eibert, R.M. Marcos, *Las piedras de la catedral de Oviedo y su deterioración*. Colegio Oficial de Aparejadores y Arquitectos técnicos de Asturias, Oviedo, **1983**.

⁶A. Sierra-Fernández, L.S. Gomez-Villalba, M.E. Rabanal, R. Fort, in M.A. Rogerio-Candelera (Ed.), *Science, Technology and Cultural Heritage*, CRC Press, Londres, **2014**, pp.139-144.

NUEVO NANOMATERIAL CONSOLIDANTE/HIDROFUGANTE: APLICACIÓN EN LA RESTAURACIÓN DE LA CATEDRAL DE JEREZ DE LA FRONTERA

D.S. Facio, J. A. Ordóñez y M.J. Mosquera

*Grupo de Nanomateriales TEP-243, Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias,
Campus Universitario Río San Pedro, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, Cádiz,
España. mariajesus.mosquera@uca.es*

En la actualidad, los edificios y otras estructuras de carácter monumental son afectados por distintos factores, asociados al progresivo incremento de la contaminación ambiental, que provocan su deterioro. Una posible solución a este problema es el desarrollo de nuevos materiales que puedan aplicarse, in situ, sobre los edificios. Nuestro grupo ha sintetizado un producto, mediante un proceso simple y de bajo coste, específicamente desarrollado para su aplicación sobre roca monumental. Este producto es capaz de consolidar el sustrato pétreo alterado y dotarlo de propiedades hidrofugantes. La eficacia consolidante/hidrofugante de este producto fue evaluada frente a dos productos comerciales (hidrofugante y consolidante) con el objeto de establecer comparaciones. La roca seleccionada es una calcarenita proveniente de la cantera de San Cristóbal (Cádiz, España) que ha sido empleada en edificios monumentales emblemáticos en la región suroeste de España, como la Catedral de Nuestro Señor San Salvador en Jerez de la Frontera. Se trata de una roca color amarillo crema formada en un 50% por cemento de calcita micrítico y granos de cuarzo y feldespato, como componentes clásticos. La variedad objeto de estudio tiene una porosidad de intrusión de mercurio del 35%. Las muestras de roca fueron preparadas en forma de cubos de 4 cm de lado y secadas en estufa hasta peso constante.

Se seleccionaron los siguientes tratamientos para su evaluación: (1) Tegovakon V100 (TV100), consolidante libre de disolventes que consiste en tetraetoxisilano (TEOS) parcialmente prepolimerizado con un catalizador de estaño; (2) SILRES BS 290 (BS290), una mezcla de silanos/siloxanos libre de disolvente con aplicación como recubrimiento hidrofugante. Siguiendo las especificaciones del fabricante, el BS290 se diluyó en etanol en una proporción del 12% p/p; y (3) dos productos desarrollados en nuestro laboratorio. Ambos productos contienen: (a) Wacker SILICATE TES 40 WN (en adelante TES40) suministrado por Wacker, es una mezcla de etoxisilanos monoméricos y oligoméricos, con una longitud de cadena de aproximadamente 5 unidades Si-O, cuya función es la de precursor polimérico para la formación del gel. (b) *n*-octilamina (n-8) es un tensioactivo no iónico, suministrado por Sigma-Aldrich, con un grado de pureza del 99% que cumple dos funciones: catalizador básico en la reacción de polimerización, y plantilla de los poros del gel¹⁻³. (c) Aerosil OX50 (OX50), suministradas por Evonik, compuesto por partículas de sílice coloidal con un diámetro de 40 nm. Su papel es incrementar la rugosidad del recubrimiento para dotar a la superficie de propiedades repelentes⁴. Este reactivo sólo fue utilizado en una de las síntesis desarrolladas. Todos los componentes fueron mezclados mediante agitación de ultrasonidos. Los productos fueron denominados UCATS (contiene partículas) y UCAT (sin partículas). Las proporciones de reactivos usadas en la síntesis de estos materiales se dan en la Tabla 1. Todos los productos fueron aplicados sobre la cara superior cada muestra de roca mediante spray, con una presión de 2.0 bars, mediante cinco aplicaciones de 5 segundos cada una.

Tabla 1. Proporciones de los reactivos síntesis de los nanomateriales UCA

ID	TES40 (%v/v)	Surf. ¹ (%v/v)	OX50 (%v/v)
UCAT	99.5	0.5	-
UCATS	99.5	0.5	2.0

¹ dispersión acuosa de surfactante

Tabla 2. Composición de la disolución alcohólica de FS10

ID	FS10 (%w/w)	<i>i</i> PrOH (%w/w)	H ₂ O (%w/w)	Acetic Acid (%w/w)
F	1.0	94.0	4.0	1.0

Además, con el objetivo de aumentar la hidrofobicidad del sustrato pétreo, se aplicó un recubrimiento de baja energía superficial usando los nanomateriales sintetizados previamente como soporte. Se usó una disolución alcohólica en isopropanol de un perfluoropolietersilano (Fluorolink S10 de Solvay Solexis, aplicación denominada F) para la funcionalización de la superficie siguiendo las especificaciones del fabricante (Tabla 2). El recubrimiento fluorado se aplicó 2 días después de la

aplicación del primer producto mediante spray a 2.0 bars de presión y durante 3 segundos. Las muestras con el recubrimiento fluorado se sometieron a un proceso de curado en dos pasos; (1) 100 °C durante 15 minutos y, (2) 120 °C durante 15 min. Este proceso de curado no es necesario para que el producto sea efectivo pero acelera el proceso de evaporación del disolvente.

Con el fin de estimar la cantidad de sol que penetró en las probetas, se calculó el porcentaje de producto consumido total (% p/p). A continuación, se dejaron secar las probetas al aire y en las condiciones ambientales del laboratorio (20°C, 60% HR) y se controló el peso de las mismas hasta alcanzar un peso constante, calculando la cantidad de materia seca (% p/p). La técnica Microscopía Electrónica de Barrido fue utilizada para visualizar los cambios en la morfología de la piedra después de los tratamientos. La eficacia consolidante de los productos fue determinada mediante medidas de resistencia a la perforación (DRMS). La determinación de la eficacia hidrofugante se llevó a cabo mediante la medida de ángulo de contacto. Esta se realizó utilizando el método de la gota sésil, midiéndose ángulos estáticos y ángulos dinámicos⁵⁻⁷. Como posibles efectos negativos causados por la aplicación de productos consolidantes e hidrofugantes, se evaluaron los cambios en la permeabilidad al vapor de agua y en el color que los tratamientos originaron en la roca. Para evaluar la permeabilidad, se utilizó un procedimiento automatizado desarrollado en nuestro laboratorio y basado en el test estándar⁸. Para evaluar el cambio cromático que producen nuestros nanomateriales en las rocas se utilizó la escala de color CIE L* (luminosidad) a*(rojo-verde) b*(azul-amarillo). Las diferencias de color obtenidas definen el vector ΔE^* (diferencia de color total)⁹. Para realizar dichas medidas se utilizó el colorímetro espectrofotómetro modelo esfera.

El consumo de los tratamientos tras la aplicación oscila entre el 3% y el 6% p/p en todos los casos (Tabla 3). La materia seca muestra un valor significativamente bajo en el caso del BS290 (0.58% p/p), con una masa evaporada de alrededor del 87%. Esto demuestra que en el caso del BS290, el cual fue aplicado diluido en etanol siguiendo las indicaciones del fabricante, se forma un delgado recubrimiento en la superficie de la roca al evaporarse todo el disolvente. Además, se observa que la relación más alta entre materia seca y consumo, corresponde a los tratamientos UCA.

Tabla 3. Consumo, materia seca, relación MS/C, reducción de la difusividad vapor agua (D) y datos de cambio cromático (ΔE^*) para cada tratamiento sobre roca calcarenita

Tratamiento	Consumo (%)	Materia seca (%)	MS/C (%)	D (%)	ΔE^*
TV100	5.70±2.93	3.17±1.43	65	30.25	2.12±0.69
BS290	4.41±2.24	0.58±0.24	13	14.99	10.12±2.11
UCAT	3.18±1.19	2.31±0.63	73	13.53	10.59±1.71
UCATS	3.76±0.72	2.98±0.58	79	40.30	11.16±3.06
UCAT+F	5.59±0.60	3.97±0.33	71	33.07	8.72±0.81
UCATS+F	5.71±0.17	4.10±0.17	72	42.09	9.12±0.78

La Figura 2 muestra las micrografías de SEM de los sustratos pétreos aplicados con los diferentes tratamientos bajo estudio. La biocalcarenita sin tratar presenta cristales de cuarzo y calcita, típicos de este tipo de rocas (Figura 3a). La roca consolidada con TV100 presenta un recubrimiento denso de gel con fracturas formadas durante su etapa de secado en la roca (Figura 3b)¹. La calcarenita consolidada con nuestros productos UCAT y UCATS (Figura 3d y 3e, respectivamente) presentan unos recubrimientos particulados, continuos, homogéneos y libres de fractura. En el caso del tratamiento UCATS el recubrimiento presenta una textura más particulada como resultado de la adición de partículas coloidales en la matriz silícea. Estas micrografías demuestran que los nuevos nanomateriales desarrollados en nuestro laboratorio evitan la principal desventaja de los consolidantes comerciales, que es la tendencia a fracturar dentro de los poros de la roca. Además se pueden observar como nuestro nanomaterial cohesionan los granos del material pétreo formando puentes entre ellos¹⁰.

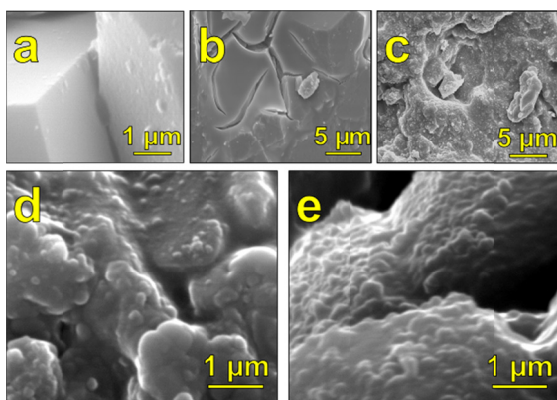


Figura 1. Micrografías SEM de roca calcarenita; (a) sin tratar, (b) TV100, (c) BS290, (d) UCAT, (e) UCATS.

entre los granos de material pétreo mejorando su cohesión.

El efecto consolidante de los productos se evaluó mediante ensayos de resistencia a la perforación (Figura 3). El consolidante comercial TV100 apenas posee efecto consolidante en la calcarenita de San Cristóbal, mientras que en las probetas tratadas con los productos sintetizados en nuestro laboratorio, en especial el producto que contiene las partículas de sílice, aumentan considerablemente la resistencia mecánica de la roca, demostrando de esta forma que los xerogeles penetran en el interior de la estructura pétreo y actúan como consolidante efectivo. Esto se debe principalmente a que se trata de materiales que no fracturan en el interior de la estructura porosa de la roca por lo que no pierden efectividad consolidante al ser aplicados, y a su vez crean puntos de unión

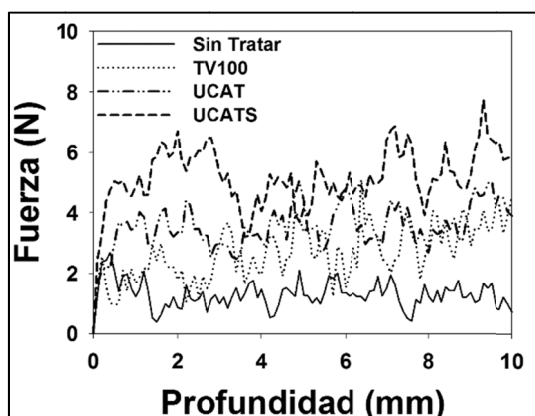


Figura 2. Perfiles de resistencia a la perforación de la calcarenita de San Cristóbal tratada y sin tratar, obtenidos mediante DRMS.

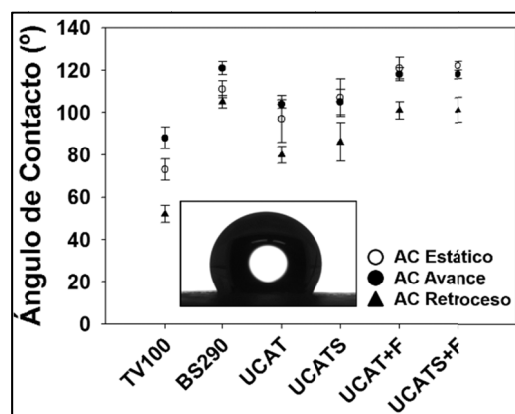


Figura 3. Ángulos de contacto de microgotas de agua depositadas sobre probetas de calcarenita de San Cristóbal tratadas.

Los valores promedio de ángulos de contacto de microgotas de agua, depositadas sobre las superficies de las probetas se representan en la Figura 4. En el caso de la roca sin tratar, debido a su elevada porosidad, fue imposible medir los ángulos de contacto, ya que las microgotas de agua fueran absorbidas rápidamente. Desde un punto de vista comparativo entre tratamientos, las probetas de calcarenita de San Cristóbal tratadas con el producto comercial TV100 presentaron ángulos de contacto inferiores a los obtenidos en las probetas tratadas con nuestros productos, debido a que se trata de un producto consolidante y no de un hidrofugante. Además, es importante resaltar que sólo los productos con el recubrimiento fluorado y el hidrofugante comercial BS290, presentaron elevados valores de ángulos de contacto, observándose un ligero incremento en la muestra tratada con nuestro producto. Estos productos mostraron ángulos de retroceso superiores a 90° , requisito necesario para que un producto pueda ser capaz de prevenir la penetración de agua en la roca¹¹. Los valores de histéresis relativamente altos registrados en todos los productos podrían estar asociados con la rugosidad natural de la superficie de la roca (Fig. 4 y Tabla 4). Las gotas de agua penetran completamente en los grandes huecos existentes entre picos, adoptando lo que se denomina una configuración de colapso¹². Asociamos los valores anormalmente altos de ángulo de contacto de los tratamientos UCAT y UCATS (sin recubrimiento fluorado) a la condensación incompleta de estos nanomateriales y a la consecuente baja energía superficial del recubrimiento debido a un alto porcentaje de grupos etoxi presentes en el material. Este efecto no se mantendrá en el tiempo debido al avance en la reacción de condensación.

Con el objetivo de evaluar la capacidad de los productos para prevenir la entrada de agua en la roca, las probetas de calcarenita tratadas y sin tratarse sometieron a un ensayo de absorción de agua por capilaridad. Los resultados obtenidos son expresados como el porcentaje de absorción total de agua

(TWU) y se encuentran en la Tabla 4. Como era de esperar, la calcarenita sin tratar presentó un coeficiente significativamente superior a los valores obtenidos de las probetas tratadas. Dichos resultados demuestran la eficacia hidrofugante de todos los xerogeles sintetizados, obteniéndose los mejores resultados para el producto que posee las partículas de sílice y el recubrimiento fluorado. Estos valores superaron a los obtenidos en la muestra tratada con el hidrofugante comercial.

Tabla 4. Valores de histéresis y porcentajes de absorción de agua por capilaridad (TWU) para la roca tratada y sin tratar.

Tratamiento	Sin Tratar	TV100	BS290	UCAT	UCATS	UCAT+F	UCATS+F
Histéresis (°)	-	36	16	24	19	17	17
TWU (%)	15.31±1.29	4.02±0.01	0.48±0.13	0.35±0.10	0.33±0.00	0.22±0.10	0.20±0.04

Respecto a los efectos negativos, mencionar que Los tratamientos que provocan una reducción superior al 50% del coeficiente de difusividad al vapor de agua (D), no pueden considerarse aceptables como productos para restauración de materiales pétreos¹³. Este valor crítico no fue superado por ninguno de los tratamientos evaluados, correspondiendo la menor reducción a las probetas tratadas con BS290, ya que este último se trata solamente de un recubrimiento superficial, mientras que los xerogeles penetran en el interior de la estructura rocosa, pero en ningún caso se supera el 50%, como se observa en la Tabla 3. Con el objetivo de evaluar el cambio de color producido por los tratamientos, las variaciones cromáticas fueron cuantificadas mediante el vector ΔE^* (diferencia de color total). Como se muestra en la Tabla 3, los valores más altos de ΔE^* , obtenidos después de 1 mes desde la aplicación de los soles, se obtuvieron en probetas tratadas con nuestros productos y en la tratada con el hidrofugante comercial BS290. Todos estos materiales presentaron valores promedio de diferencia de color total superiores al umbral de perceptibilidad del ojo humano ($\Delta E^*=5$)¹⁰. Las probetas de calcarenita tratadas con el consolidante comercial TV100, fueron las únicas que presentaron valores promedio de ΔE^* inferiores al umbral de perceptibilidad del ojo humano. Los resultados obtenidos en trabajos previos de nuestro grupo sugieren que este cambio de color será menor para evaluaciones realizadas a tiempos superiores a un mes.

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que el producto UCATS+F es el que dota al sustrato pétreo de mayor resistencia mecánica y de mejores propiedades hidrofugantes de manera combinada en comparativa con el resto de tratamientos aplicados.

Agradecimientos. Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad/FEDER-EU por su la financiación recibida (proyectos MAT2013-42934-R y proyecto Geopetra (IPT-2012-0959-310000), y al gobierno de Andalucía (proyecto TEP-6386 y grupo TEP-243). D.S.F agradece al MINECO por su contrato predoctoral FPI.

¹ M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, A. Montes, L. ValdezCastro, *Langmuir*, **2008**, *24*, 2772-2778.

² J.F. Illescas, M.J. Mosquera, *Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 4259-4269.

³ L. Pinho, M.J. Mosquera, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 22851-22862.

⁴ D.S. Facio, M.J. Mosquera, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 7517-7526.

⁵ M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, T. Rivas, *Langmuir*, **2010**, *26*, 6737-6745.

⁶ L. Gao, T.J. McCarthy, *Langmuir*, **2009**, *25*, 14105-14115.

⁷ L. Gao, T.J. McCarthy, *Langmuir*, **2006**, *22*, 6234-6237.

⁸ M.J. Mosquera, D. Benitez, S.H. Perry, *Cement and Concrete Research*, **2002**, *32*, 1883-1888.

⁹ R.S. Berns, *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*, Wiley-Interscience, Nueva York, **2000**.

¹⁰ M.J. Mosquera, D.M. de los Santos, T. Rivas, P. Sanmartin, B. Silva, *Journal of Nano Research*, **2009**, *8*, 1-12.

¹¹ C. Della Volpe, A. Penati, R. Peruzzi, S. Siboni, L. Toniolo, C. Colombo, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **2000**, *14*, 273-299.

¹² R.N. Wenzel, *Industrial and Engineering Chemistry*, **1936**, *28*, 988-994.

¹³ J. Delgado-Rodriguez, A. Grossi, *Journal of Cultural Heritage*, **2007**, *8*, 32-43.

UN PROCEDIMIENTO SIMPLE PARA PRODUCIR RECUBRIMIENTOS SUPERHIDRÓFOBOS CON APLICACIÓN EN LA PROTECCIÓN DEL PATRIMONIO

Luis A.M. Carrascosa y María J. Mosquera

*Grupo de Nanomateriales TEP-243, Departamento de Química Física, Universidad de Cádiz,
Facultad de Ciencias, Campus Universitario Río San Pedro, 11510 Puerto Real, Cádiz;
mariajesus.mosquera@uca.es*

El agua es el principal vehículo de los agentes que degradan los materiales de construcción. Este deterioro puede ser debido a diversos factores, los cuales pueden ser químicos (cristalización de sales o disolución por acción de lluvia ácida en rocas, o corrosión en metales), físicos (fractura de materiales pétreos debido a la congelación del agua que penetra en sus poros), y biológicos (proliferación de microorganismos en el agua que queda estancada en los materiales)¹. Por esta razón, en los últimos años el desarrollo de recubrimientos superhidrofugantes ha despertado un enorme interés. Las superficies superhidrofugantes deben poseer los siguientes requisitos: valores de ángulo de contacto estático superiores a 150° y valores de histéresis (diferencia entre ángulo de avance y retroceso) inferiores a 10°, que dan origen a una elevada hidrofobicidad y una alta repelencia². Para lograr la superhidrofobicidad es necesario combinar dos estrategias: añadir un recubrimiento que disminuya la energía superficial y (2) crear una rugosidad uniforme que favorezca el movimiento de la gota sobre la superficie (efecto hoja del loto³). La utilización de revestimientos hidrófobos sin modificación de la rugosidad sólo permite crear superficies con ángulos de hasta 120°⁴.

En un reciente trabajo de nuestro grupo de investigación⁵, se desarrolló un material superhidrofugante mezclando un oligómero de silicio, un polidimetilsiloxano (PDMS), el cual reduce la energía superficial, y nanopartículas de sílice coloidal, que aumentan la rugosidad. Además, se añadió una dispersión acuosa de *n*-octilamina que cataliza el proceso de gelificación y evita la fractura del gel^{6,7}. El objetivo del trabajo actual se ha modificado el proceso de síntesis empleando nanopartículas de sílice funcionalizadas con un componente hidrófobo (octilsilano). La ventaja de este procedimiento frente al anterior se centra en el empleo de un único reactivo, las partículas hidrófobas, para conseguir propiedades superhidrofugantes. Además, se espera que la funcionalización de las partículas incremente la durabilidad del recubrimiento.

El proceso de síntesis se llevó a cabo de la siguiente forma: inicialmente, se mezclaron, mediante agitación ultrasónica, un oligómero de silicio (Wacker TES40) y una dispersión acuosa de *n*-octilamina. A continuación, se añadió el disolvente comercial White Spirit, preparándose tres formulaciones diferentes con relaciones diferentes sol/disolvente. Las proporciones de sol respecto al disolvente fueron 100, 50 y 10% v/v. Finalmente, se añadieron nanopartículas de sílice comerciales funcionalizadas con octilsilano (Aerosil R805, de Evonik) en una proporción 3% p/v respecto del volumen total de sol. Estas partículas poseen un área BET de 150 m²/g. Con objeto de establecer comparaciones, también se preparó una disolución de las partículas comerciales en White Spirit con la misma concentración del resto de formulaciones. Las proporciones de las tres formulaciones preparadas se muestran en la Tabla 1. Respecto a la nomenclatura de nuestros productos, todos contienen la letra T para indicar la presencia de TES40 (oligómero de partida), delante de la cual se indica la proporción en la que se encuentra con respecto al disolvente. Al final se incluye S_{phob} para indicar la presencia de las nanopartículas de sílice hidrofóbicas. Al principio de todas nuestras formulaciones se ha incluido las siglas UCA (por Universidad de Cádiz).

Tabla 1. Composición de los productos sintetizados.

Producto	TES40 (%v)	R805 (%p/v) ^a
R805	0	3
UCA100TS _{phob}	100	3
UCA50TS _{phob}	50	3
UCA10TS _{phob}	10	3

^aLas nanopartículas de sílice fueron añadidas con respecto del volumen total del sol.

Estos productos fueron aplicados sobre probetas de una piedra caliza, compuesta exclusivamente por CaCO_3 y empleada habitualmente en construcción. Esta roca posee reducida porosidad (0.5-1%). La aplicación se realizó mediante pulverización con una pistola de aire a presión y se evaluó la eficacia de los recubrimientos un mes después de la aplicación. Además, con fines comparativos, se aplicó también el hidrofugante comercial Silres BS290, de Wacker. Este producto fue disuelto en White Spirit en una proporción del 10% en volumen, de acuerdo con las especificaciones del fabricante. También se aplicó la disolución de las partículas hidrófobas R805 en el disolvente White Spirit.

Tabla 2. Valores de viscosidad de los productos, y Consumo, materia seca y diferencia de color total observado en las piedras tratadas.

Producto	Viscosidad (mPa·s)	Consumo (%)	Materia seca (%)	ΔE^*
BS290	3.14 ^a	0.026±0.001	0.017±0.008	2.47±0.61
R805	2.31	0.051±0.003	0.003±0.002	2.89±0.49
UCA100TS _{phob}	13.28	0.207±0.001	0.090±0.005	2.18±1.61
UCA50TS _{phob}	3.62	0.095±0.016	0.044±0.014	3.37±1.65
UCA10TS _{phob}	2.30	0.109±0.006	0.019±0.001	1.09±0.50

^aEl dato de viscosidad indicado hace referencia al valor del BS290 disuelto, siendo su viscosidad sin disolver de 17 mPa·s (indicado por el fabricante).

En primer lugar, se realizó un estudio reológico de los soles preparados, obteniéndose los valores de viscosidad, los cuales se muestran en la Tabla 2. Los valores de viscosidad resultaron muy similares a la de los productos comerciales (con excepción del producto que no contiene disolvente, el cual presenta una viscosidad muy elevada) garantizando su adecuación para la aplicación en los sustratos objeto de estudio. En cuanto a la variación de viscosidad entre productos UCA, se observa una disminución de su valor según aumentamos la cantidad de disolvente. Respecto a los datos de consumo, se obtienen valores muy bajos en todos los casos debido a la escasa porosidad de la roca. Los valores de materia seca, son inversamente proporcionales a la cantidad de disolvente empleado en cada producto, porque éste se evapora al finalizar el proceso de secado. En el caso de las partículas aplicadas únicamente con el disolvente, la cantidad de materia seca es prácticamente nula por dos razones: (1) elevada proporción de disolvente que se evapora; (2) reducida densidad de las partículas. Con respecto a los cambios de color, todas las piedras aplicadas muestran valores de ΔE^* inferiores a 3, lo que significa que se encuentran por debajo del umbral de percepción humana⁸ y cumplen los requisitos necesarios para su aplicación en la restauración del Patrimonio.

Las propiedades superhidrofugantes de los recubrimientos desarrollados fueron evaluadas depositando microgotas de agua sobre las superficies tratadas y sin tratar. Se midieron los ángulos estáticos y dinámicos (avance y retroceso). Además, se midieron los ángulos de inclinación o *tilting*, es decir, el ángulo que debe inclinarse la superficie para que la gota ruede sobre ella. En la Tabla 3 se muestran los valores de ángulos obtenidos.

Tabla 3. Ángulos estáticos y dinámicos de las superficies tratadas y sin tratar.

Producto	AE	AA	AR	H	T
Sin tratar	71±3	100±4	65±5	35±3	---
BS290	153±2	147±2	137±3	10±1	31±5
R805	160±1	158±1	156±1	2±1	3±1
UCA100TS _{phob}	150±9	146±3	135±2	11±2	36±8
UCA50TS _{phob}	150±5	145±4	135±5	10±1	30±9
UCA10TS _{phob}	155±2	152±1	150±2	2±1	3±2

AE: ángulo estático, AA: ángulo de avance, AR: ángulo de retroceso, H: histéresis del ángulo de contacto (AA-AR), T: *tilting*.

Como era esperado, la piedra sin tratar muestra un comportamiento hidrófilo y todos los tratamientos proporcionan hidrofobicidad a la superficie de la piedra. Con respecto a los productos UCA, se observa como aumentan los ángulos de contacto y disminuye la histéresis conforme aumentamos la cantidad de disolvente, lo que pone de manifiesto que el aumento de disolvente produce un incremento en la proporción de las nanopartículas, que son responsables de la superhidrofobicidad, en superficie. Cuando se incrementa el contenido en polímero, las nanopartículas se integran en la matriz, reduciéndose su proporción en superficie y en consecuencia su eficacia superhidrofugante. En concreto, la superficie tratada con el producto que contiene la mayor cantidad de disolvente (UCA10TS_{phob}) muestra valores de

ángulos de contacto e histéresis muy similares a los obtenidos después de la aplicación de la disolución partículas R805/White Spirit. Por el contrario, las superficies tratadas con los productos UCA100TS_{fob} y UCA50TS_{fob}, se observan valores de ángulos de contacto e histéresis próximos a los de BS290. Respecto a los valores obtenidos para *tilting*, estos muestran un comportamiento en total concordancia con los valores obtenidos para la histéresis. En el caso de la muestra sin tratar, la gota permanece adherida a la superficie. Para BS290 y los productos UCA con menor proporción de disolvente es necesario una inclinación en torno a 30° para lograr que la gota rueda sobre la superficie. Sólo UCA10TS_{fob} y la formulación R805 mostraron una elevada repelencia con valores de *tilting* de 3°, en ambos casos. En la Figura 1 se incluyen fotografías de las gotas depositadas sobre la superficie sin tratar y tratada con el producto comercial y con UCA10TS_{phob}.

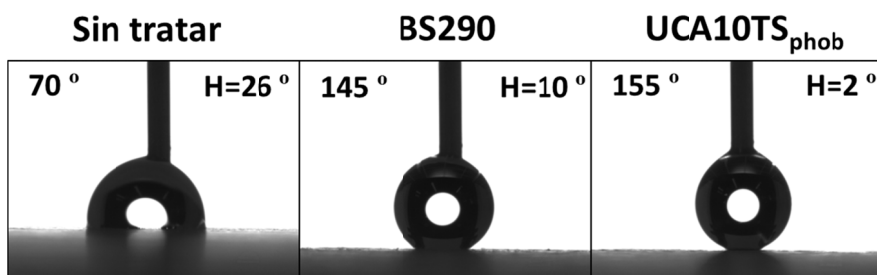


Figura 1. Fotografías de microgotas de agua (5 µL) depositadas sobre las superficies tratadas y sin tratar.

Con objeto de estudiar la superficie de las muestras aplicadas se obtuvieron imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a 10000 aumentos de las superficies objeto de estudio, las cuales se muestran en la Figura 2.

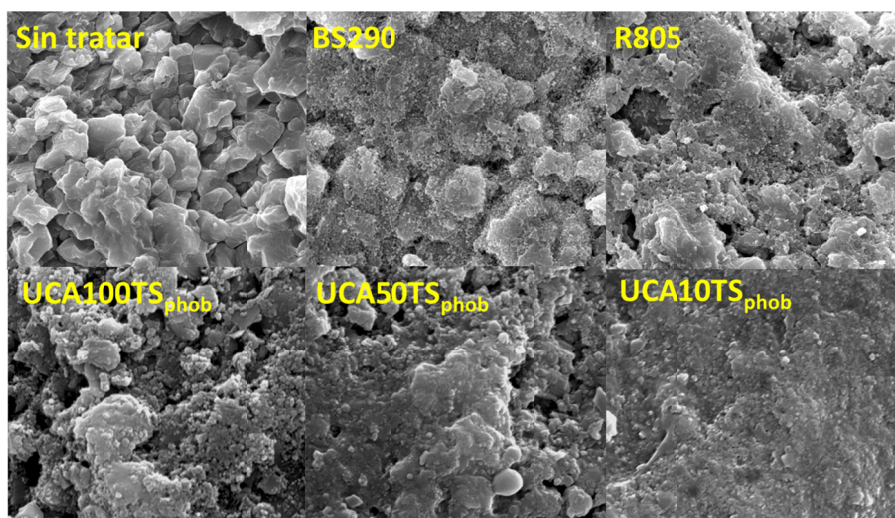


Figura 2. Imágenes SEM (10k X) de las superficies tratadas y su contraparte sin tratar.

En la superficie sin tratar se pueden observar los granos minerales de la roca, que son recubiertos total o parcialmente por los tratamientos aplicados, como se aprecia en las fotografías incluidas en la Figura 2. Los productos UCA parece que recubren en mayor medida la superficie de la roca que la formulación que contiene las partículas en disolución, como consecuencia de la formación de una matriz de sílice que se adhiere a la superficie.

Finalmente, en la Figura 3 se muestran las imágenes obtenidas mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), junto con los correspondientes perfiles de rugosidad obtenidos. Con el fin de no extender la discusión, se han representado sólo las superficies sin tratar, y tratadas con BS290 y UCATS_{phob}. Puede observarse como el producto comercial BS290 apenas modifica la superficie, por lo que el único efecto que tiene es el de reducir la energía superficial por la acción de los grupos orgánicos que contiene (de acuerdo con la ficha técnica es una mezcla de silanos y siloxanos). Por otro lado, en el caso de la superficie tratada con el producto UCA pueden observarse una morfología diferente constituida

por agregados de partículas que no aparecen en la superficie tratada con el producto comercial ni en la superficie sin tratar. En el perfil de rugosidad se puede apreciar que estos agregados generan picos de rugosidad uniformemente espaciados entre sí. Esto, de acuerdo a la bibliografía^{9,10} y a trabajos previos del grupo⁵ produce un aumento de los ángulos de contacto y disminuye la histéresis (aumentando la repelencia), lo que da lugar a superficies superhidrofóbicas.

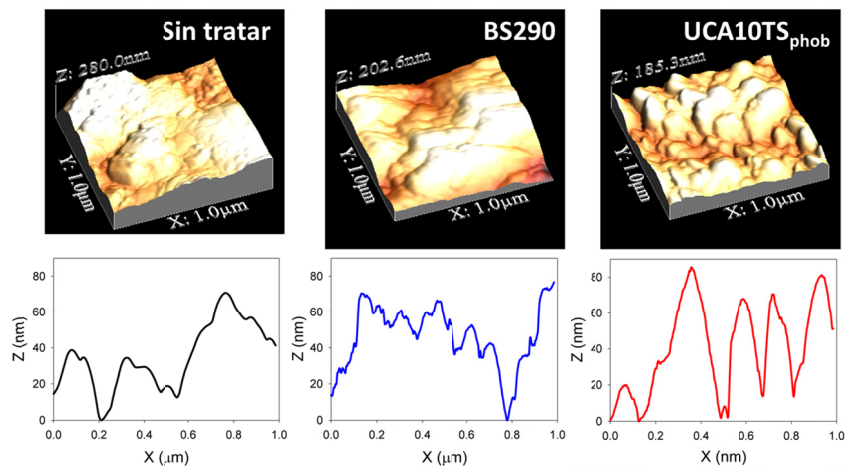


Figura 3. Imágenes AFM 3D de las superficies de las piedras (arriba) y perfiles de rugosidad 2D (abajo) de éstas.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, es posible concluir que ha sido posible sintetizar un nuevo recubrimiento superhidrofugante mediante la utilización de un oligómero de sílice y nanopartículas de sílice hidrófobas en presencia de n-octilamina. Estas nanopartículas actúan reduciendo la energía superficial y crean una rugosidad uniforme.

Agradecimientos. Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad/FEDER-EU por su la financiación recibida (Proyectos MAT2013-42934-R y Proyecto Geopetra (IPT-2012-0959-310000), y al gobierno de Andalucía (proyecto TEP-6386 y grupo TEP-243). L.A.M.C. agradece al MINECO por su contrato predoctoral asociado con el Proyecto Geopetra.

¹ S.L. Sarkar, S. Chandra, M. Rodhe, *Mater. Struct.*, **1992**, *5*, 429-435.

² L. Gao, T.J. McCarthy, *Langmuir*, **2006**, *22*, 6234-6237.

³ W. Barthlott, C. Neinhuis, H. Verlot, C.L. Schott, *Planta*, **1997**, *202*, 1-8.

⁴ S.R. Coulson, I. Woodward, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer, C. Willis, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 8836-8840.

⁵ D.S. Facio, M.J. Mosquera, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 7517-7526.

⁶ J.F. Illescas, M. J. Mosquera, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 4259-4269.

⁷ L. Pinho, M.J. Mosquera, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 22851-22862.

⁸ R.S. Berns, *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*, New York (USA), **2000**.

⁹ D. Öner, T.J. McCarthy, *Langmuir*, **2000**, *16*, 7777-7782.

¹⁰ B. Bhushan, E.K. Her, *Langmuir*, **2010**, *26*, 8207-8217.

ESTUDIO GEOMICROBIOLÓGICO DEL PATRIMONIO SUBTERRÁNEO PORTUGUÉS: DEPÓSITOS DE MANGANESO EN LA MINA DAS AVELEIRAS (BRAGA)

A.M. García-Sánchez¹, A.Z. Miller¹ H.I. Chaminé² y C. Saiz-Jiménez¹

¹*Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC), 41012 Sevilla,*

²*Laboratório de Cartografia e Geologia Aplicada, Instituto Superior de Engenharia do Porto (DEG|ISEP), 4200-072 Porto, Portugal; Centro GeoBioTec|UA, 3810-193, Aveiro, Portugal*

En los últimos años se han desarrollado iniciativas destinadas a la conservación y revalorización del patrimonio geológico, especialmente en aquellos puntos de interés científico, educativo o turístico, llamados en inglés “geosites”¹. La geoconservación es la disciplina dedicada a preservar la geodiversidad y el patrimonio geológicos, con el fin de proporcionar un valor añadido del que la sociedad se pueda beneficiar de una manera u otra^{2,3}. Esta disciplina es especialmente necesaria en geosites de gran potencial pero cuyo estado de conservación es muy deficiente. Mire de Tibães, situado en el municipio de Braga, noroeste de Portugal, es un claro ejemplo de lo expuesto anteriormente. La zona posee una gran riqueza en patrimonio, tanto cultural como geominero, que incluye entre otros el Monasterio de San Martín de Tibães (siglo XI). Este monasterio entró a formar parte del Patrimonio del Estado Portugués en 1986. Para poder suplir de agua a sus instalaciones, fue imprescindible contar con una infraestructura de minas de agua que se encuentran abandonadas actualmente⁴. Entre la amplia red de minas de agua construida se halla la “Mina das Aveleiras” (siglo XVII), la cual sufrió una reconversión a mina de wolframio entre 1940 y 1962. Excavada en rocas metasedimentarias y graníticas, la Mina das Aveleiras posee un valor científico notable por la gran cantidad de formaciones minerales halladas en su interior cuyo origen puede estar asociado a la actividad microbiana⁵. En este trabajo se han estudiado los depósitos negros de minerales secundarios (espeleotemas) ricos en manganeso que recubren las paredes de la mina, mediante la aplicación de técnicas de biología molecular y microscopía.

El fin es lograr la identificación de las especies bacterianas presentes y evaluar su posible origen biogénico, es decir, entender si los microorganismos están implicados en la formación de los minerales secundarios. Estos estudios son imprescindibles para valorar la apertura de la mina al público en un futuro cercano en forma de museo geominero, uno de los abordajes más llamativos que ofrece la geoconservación.

Las técnicas de biología molecular empleadas están basadas en el análisis de secuencias del gen ARNr 16S, con el objetivo de identificar especies bacterianas que podrían estar formando asociaciones con los depósitos negros. Para ello, se llevó a cabo la extracción de los ácidos nucleicos totales siguiendo el método descrito por Griffiths y colaboradores⁶. A continuación, el ADN fue amplificado mediante PCR, empleando la pareja de cebadores de bacterias 616F (5'-AGAGTTTGATYMTGGCTCAG-3')⁷ y 1510R (5'-GGTACCTTGTTACGACTT-3')⁸, los cuales amplifican un fragmento de 1500 pb. Los productos de PCR se analizaron en un gel de agarosa al 1% (p/v), empleándose para la purificación el JetQuick PCR Purification Spin Kit (Genomed, Löhne, Germany).

La genoteca de ADN de los productos de PCR purificados se construyó empleando el TOPO TA Cloning Kit (Invitrogen, Carlsbad, CA), de acuerdo con las instrucciones del fabricante y usando células competentes de *Escherichia coli* (One Shot Max Efficiency DH5a-T1, Invitrogen). Los clones seleccionados fueron secuenciados por Macrogen Europe.

Las secuencias fueron analizadas en busca de quimeras y alineadas mediante el pack de software Mothur⁹. Las secuencias alineadas no quiméricas fueron agrupadas en unidades taxonómicas operacionales (OTUs) mediante el software Mothur, con un corte del 97% de identidad. Tras este análisis, la secuencia representativa de cada OTU, se comparó con la base de datos del National Center for Biotechnology Information (NCBI) usando el algoritmo BLASTN y con la base de datos EzTaxon¹⁰.

Se obtuvieron 76 OTUs de las 81 secuencias analizadas. Los homólogos más cercanos a las secuencias de clones obtenidas en este trabajo proceden de diversas fuentes de aislamiento, siendo una de

las más frecuentes los biofilms de paredes de diversos tubos de lava del archipiélago de Azores, Portugal. Otras fuentes de aislamiento fueron: depósitos en pared de granito en el túnel del Manantial de Paranhos en Oporto (Portugal), suelo de mina de potasio, mina de cobre, rocas de la pared de un cráter, sedimento contaminado de arsénico, suelo de mina de uranio, sedimentos de acuífero, mina de arsénico y oro, zona termal, lepidocrocita (mineral de hidróxido de hierro con impurezas de manganeso) en suelo húmedo, suelo con mineral de hierro, biofilms de depósitos de manganeso y sedimentos ácidos de una mina de pirita. Como se puede comprobar, son entornos subterráneos en su mayoría y de características mineralógicas y geoquímicas muy similares a la Mina das Aveleiras. Entre las fuentes de aislamiento nombradas, son comunes aquellas relacionadas con manganeso y hierro, elementos que se hayan presentes también en las muestras estudiadas.

La mayor parte de los clones estaban afiliados al filo Proteobacteria, siendo la clase Alphaproteobacteria la mayoritaria (22%) junto a Betaproteobacteria (8%) (Figura 1). Las especies representativas de estas clases son *Methylocapsa aurea* y *Cupriavidus gilardi*, respectivamente.

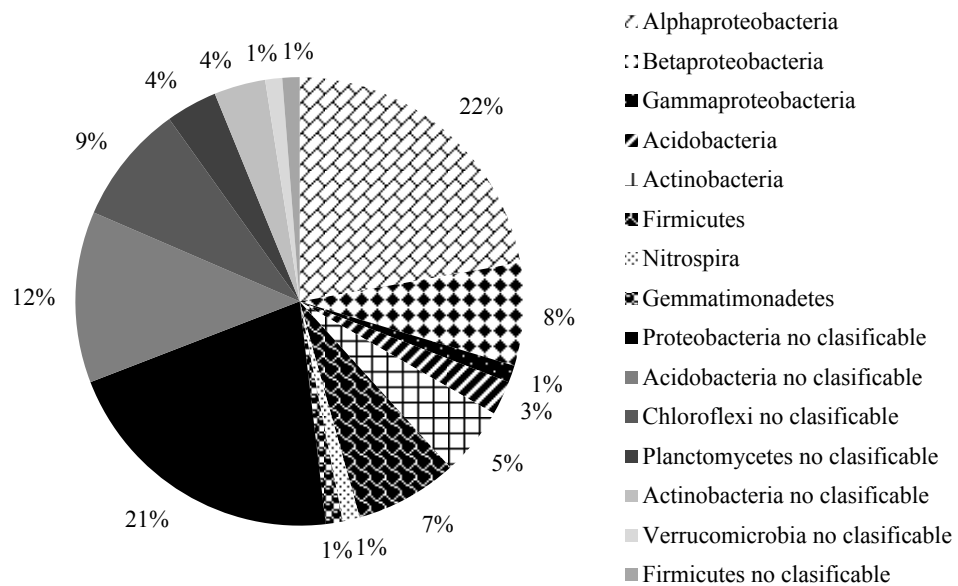


Figura 1. Bacterias totales presentes en los depósitos negros recogidos en la Mina das Aveleiras, Portugal.

El género *Cupriavidus* sp. posee metabolismo oxidativo y la característica de resistencia a diferentes metales está extendida entre sus especies, las cuales se pueden encontrar tanto en el medio ambiente como en muestras clínicas, especialmente en personas inmunodeprimidas¹¹. Dentro de Alphaproteobacteria, también hallamos otras especies como *Pedomicrobium manganicum*, *Pedomicrobium australicum* e *Hyphomicrobium sulfonivorans*, bacterias filamentosas ubicuas en ambientes ricos en manganeso. Este hecho está relacionado con que son capaces de oxidar dicho elemento e inducir su precipitación¹², formando depósitos negros de óxidos de manganeso. La producción de óxidos de manganeso ha sido descrita como una función protectora frente a estrés oxidativo e incluso como una ventaja desde el punto de vista de obtención de energía¹³.

El filo Acidobacteria también estaba presente en gran porcentaje, aunque la mayoría de las bacterias no fue posible clasificarlas a nivel de especie. Muchas han sido aisladas en sedimentos de una mina de pirita, ambiente similar al que nos ocupa en este trabajo. Dentro de este filo, la especie *Candidatus Solibacter usitatus* posee la enzima Mn-catalasa que cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno, en la que el manganeso juega un papel estructural¹⁴.

El filo Firmicutes se encontró igualmente en un porcentaje considerable (7%). Algunas de sus especies más representativas fueron *Paenibacillus pocheonensis* y *Pelosinus fermentans*. *Paenibacillus* sp. puede encontrarse en suelos con minerales de hierro¹⁵ y *Pelosinus fermentans* posee la habilidad de reducir metales¹⁶. Otros filos presentes en menor porcentaje son: Actinobacteria (5%), Nitrospira (1%),

Gemmatimonadetes (1%) y la clase Gammaproteobacteria (1%). Además, el 52% de las secuencias analizadas en este trabajo no se han podido identificar a nivel de especie (Figura 1).

Los análisis mediante técnicas de microscopía electrónica de los depósitos negros de esta mina se llevaron a cabo previamente en el trabajo de Miller y colaboradores⁵. Las observaciones mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) pusieron de manifiesto la presencia de microorganismos, como células con ornamentación equinulada y bacterias con forma bacilar. Existían también abundantes agregados nodulares y reticulados, porosos, ricos en Mn, que estaban embebidos en Sustancias Poliméricas Extracelulares (comúnmente conocidas por sus siglas en inglés “EPS”). Estos agregados reticulados mostraron morfología típica de los óxidos de manganeso biogénicos¹⁷.

Los análisis elementales mediante espectroscopía dispersiva de rayos X (EDS) revelaron que los depósitos negros son ricos en C y Mn. Todo ello pone en evidencia la relación de los microorganismos con la formación de estos depósitos ricos en Mn. En el espectro de FTIR pudo observarse una amplia absorción en la región 3200-3400 cm^{-1} además de bandas agudas entre 550 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , lo cual está en consonancia con la absorción por infrarrojo de algunos de los óxidos de manganeso más comunes en la naturaleza¹⁸.

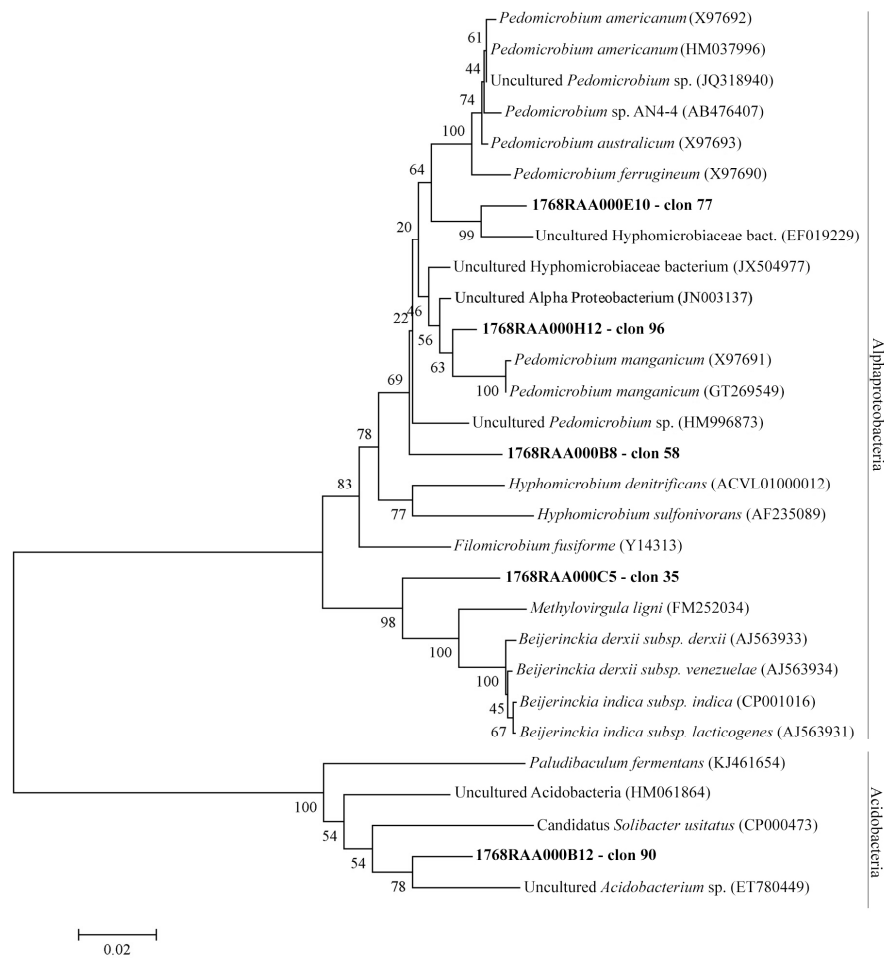


Figura 2. Árbol filogenético de especies asociadas a la oxidación de manganeso en las muestras de depósitos negros de la Mina das Aveleiras, Portugal. El árbol se obtuvo aplicando el método “Neighbour-joining”. Los valores “bootstrap” quedan expresados como porcentajes de 1000 réplicas. La barra representa 0.02 cambios de nucleótido por posición.

Las relaciones filogenéticas establecidas entre las cepas seleccionadas de los depósitos negros de la Mina das Aveleiras, relacionadas con la oxidación del manganeso, y las cepas de referencia de especies homólogas se estudiaron, en base al análisis de la región ARNr 16S (Figura 2). Las bacterias seleccionadas se agrupan en Acidobacteria y Alphaproteobacteria. Los clones 77, 35 y 90 están apoyados por altos valores de “bootstrap” (78-99%) por lo que son clados consistentes. El clon 77 formaría parte de

la familia Hyphomicrobiaceae y por tanto podría estar implicado en la oxidación del manganeso al igual que sus homólogos cercanos. El clon 35 está integrado en otro clado distinto, pero también dentro de Alphaproteobacteria. Su alto valor de “bootstrap” indica cercanía a *Beijerinckia derxii subsp. derxii*, poseedora de la enzima Mn-SOD, superóxido dismutasa que contiene manganeso¹⁹. Esto puede demostrar la presencia en el mismo ambiente de bacterias oxidantes y reductoras de Mn que coexistirían. El clon 90 queda bien integrado dentro del filo Acidobacteria. Los bajos porcentajes obtenidos para los clones 58 y 96 plantean la existencia de nuevas especies, ya que la afiliación a bacterias ya descritas es cuestionable.

Los depósitos negros de la mina podrían tratarse por tanto de biominerales, que son aquellos formados por la actividad de seres vivos²⁰. Los procesos de biomineralización que implican al manganeso son comunes, debido a su relativamente alta concentración en la corteza terrestre²¹. El proceso biogénico de formación de depósitos de óxidos de Mn en ambientes subterráneos puede producirse mediante procesos microbianos²². La presencia de bacterias identificadas en este trabajo que tienen la capacidad de oxidar el Mn, junto con los EPS asociados a los depósitos negros, apoyan la idea de que existe un proceso biogénico que da lugar a los espeleotemas ricos en Mn.

La Mina das Aveleiras es un lugar con gran potencial desde el punto de vista de la geoconservación, idóneo para ser adaptado a parque geomínero, lo que daría una segunda vida a la zona del Monasterio de Mire de Tibães que, de otra manera, se vería avocada al olvido y la degradación. Este estudio es importante para averiguar el estado en el que se encuentra la mina, aportando información sobre las bacterias de sus depósitos de manganeso y revelando que los microorganismos son capaces de habitar en ambientes inhóspitos. Además, podrían estar implicados en la formación y precipitación de las estructuras de los minerales secundarios mediante procesos de biomineralización.

Agradecimientos. Se agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto CGL2011-2569) la financiación recibida. A. M. García-Sánchez agradece la financiación del Programa FPU del Ministerio de Educación (AP2010-2052). AZM agradece la financiación de Marie Curie Intra European Fellowship (PIEF-GA-2012-328689-DECAVE). Se agradece al Monasterio de Tibães (DRCN) el apoyo durante el estudio.

¹ E. Reynard, in A.S. Goudie (Ed.), *Encyclopedia of Geomorphology*, Vol. 1. Routledge, Londres, **2003**, p. 440.

² M. Gray, *Geodiversity. Valuing and conserving abiotic nature*, John Wiley & Sons, Sussex, **2004**.

³ M. Brocx, V. Semeniuk, *J. R. Soc. West. Aust.*, **2007**, *90*, 53-87.

⁴ G.J.A. Coelho Dias, in *Tibães: o encanto da Cerca, o silêncio dos monges e os últimos abades gerais dos beneditinos*. Museu de S. Marthino de Tibães / Mosteiro de S. Bento da Vitória, **2010**, p. 116.

⁵ A.Z. Miller, A. Dionisio, M.E. Lopes, M.J. Afonso, H.I. Chaminé, in C. Saiz Jiménez (Ed.), *The Conservation of Subterranean Cultural Heritage*. Taylor & Francis, Londres, **2014**, pp. 103-111.

⁶ R.I. Griffiths, A.S. Whiteley, A.G. O'Donnell, M.J. Bailey, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2000**, *66*, 5488-5491.

⁷ J. Zimmermann, J.M. Gonzalez, W. Ludwig, C. Saiz-Jimenez, *Geomicrobiol. J.*, **2005**, *22*, 379-388.

⁸ A. Echigo, M. Hino, T. Fukushima, T. Mizuki, M. Kamekura, R. Usami, *Saline Syst.* **2005**, *1*, 8.

⁹ P.D. Schloss, S.L. Westcott, T. Ryabin, J.R. Hall, M. Hartmann, E.B. Hollister, R.A. Lesniewski, B.B. Oakley, D.H. Parks, C.J. Robinson, J.W. Sahl, B. Stres, G.G. Thallinger, D.J. Van Horn, C.F. Weber, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2009**, *75*, 7537-7541.

¹⁰ J.H. Lee, M. Kim, J. Chun, S.C. Park, Y.S. Jeon, S.H. Yoon, H. Yi, K. Lee, S. Won, O.S. Kim, Y.J. Cho, H. Na, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **2012**, *62*, 716-721.

¹¹ P. Vandamme, T. Coenye, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **2004**, *54*, 2285-2289.

¹² E. Manolache, B.P. Onac, *Cave and Karst Science*, **2000**, *27*, 109-112.

¹³ W.G. Sunda, D.J. Kieber, *Nature*, **1994**, *367*, 62-64.

¹⁴ M. Zámocký, B. Gasselhuber, P.G. Furtmüller, C. Obinger, *Arch. Biochem. Biophys.*, **2012**, *525*, 131-144.

¹⁵ Y. Cao, F. Chen, Y. Li, S. Wei, G. Wang, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **2015**, *65*, 165-170.

¹⁶ S.D. Brown, M. Podar, D.M. Klingeman, C.M. Johnson, Z.K. Yang, S.M. Utturkar, M.L. Land, J.J. Mosher, R.A. Jr. Hurt, T.J. Phelps, A.V. Palumbo, A.P. Arkin, T.C. Hazen, D.A. Elias, *J. Bacteriol.*, **2012**, *194*, 5147-5148.

¹⁷ A.J. Friedrich, E.A. Hasenmueller, J.G. Catalano, *Chem. Geol.*, **2011**, *284*, 82-96.

¹⁸ R.M. Potter, G.R. Rossman, *Am. Miner.*, **1979**, *64*, 1199-1218.

¹⁹ E.R.B. Moore, E.P. Norrod, P. Jr. Jurtshuk, *FEMS Microbiol. Lett.*, **1984**, *24*, 261-265.

²⁰ E. Bäuerlein, *Biomineralization: Progress in Biology, Molecular Biology and Application*, Wiley-VHC, Weinheim, **2004**.

²¹ R.B. Frankel, D.A. Bazylinski, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2003**, *54*, 95-114.

²² M.N. Spilde, D.E. Northup, P.J. Boston, R.T. Schelble, K.E. Dano, L.J. Crossey, C.N. Dahm, *Geomicrobiol. J.*, **2005**, *22*, 99-116.

CYANIDIUM SP. COLONIZADORA DE CUEVAS TURÍSTICAS

Y. del Rosal¹, V. Jurado², M. Roldán³, M. Hernández-Mariné⁴ y C. Saiz-Jiménez²

¹ Instituto de Investigación Cueva de Nerja, Fundación Cueva de Nerja, 29787 Nerja, Málaga; yolanda@cuevadenerja.es

² Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, código postal Sevilla; yjurado@irnase.csic.es; saiz@irnase.csic.es

³ Servicio de Microscopía, Facultad de Ciencias Universidad Autónoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona; monica.roldan@uab.es

⁴ Departamento de Botánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Barcelona, 08028 Barcelona; marionahernandez@ub.edu

Introducción

Las cuevas albergan variados grupos de microorganismos, entre los que se encuentran los de metabolismo fotosintético, que se desarrollan en las zonas iluminadas.^{1,2} En general, estos microorganismos forman parte de comunidades estructurales complejas denominadas biofilms, que también pueden estar formados por microorganismos heterótrofos e incluso pequeños invertebrados. De forma natural, los organismos fotosintéticos colonizan las zonas más externas de las cuevas pero en las cuevas turísticas, el sistema de iluminación eléctrica permite su desarrollo en las zonas más profundas, alrededor de los focos de luz. En estos medios es común la presencia de una flora que se relaciona con la otros ambientes aerofíticos, cuyo desarrollo depende de la biorreceptividad del sustrato y de las condiciones ambientales disponibles. La disponibilidad de algunos requisitos como agua, radiación fotosintética activa (PAR) o propiedades del sustrato determinan el tipo de microorganismo presente y su abundancia.

En este trabajo se muestran los resultados del análisis de biofilms fotosintéticos de dos cuevas turísticas del sur de España (Málaga), que han permitido identificar una especie del género *Cyanidium* sp. El género *Cyanidium* pertenece al grupo de las Cyanidiophyceae, algas rojas unicelulares primitivas de pequeño tamaño y gran resistencia. Este género incluye grupos morfológicamente similares³, descritos a partir de hábitats extremófilos geotermales y de hábitats no termófilos ni ácidos, como rocas de acantilados y cuevas, donde habitan morfoespecies mesófilas identificadas morfológicamente y corroboradas molecularmente.^{4,5}

Material y Método

Los biofilms analizados se desarrollaban en espeleotemas de la Cueva de Nerja (Nerja, Málaga) y de la Cueva del Tesoro (Rincón de la Victoria, Málaga), ubicadas en la costa y separadas entre sí por unos 45 km aproximadamente. En la Cueva de Nerja, la monitorización ambiental ha permitido conocer los datos de temperatura, humedad relativa y concentración de dióxido de carbono del aire de las Galerías Turísticas, que registran una media anual de 18,2 °C, 82 % y 667 ppm respectivamente⁶. El estudio ambiental de la Cueva del Tesoro determinó un gradiente de temperatura, humedad relativa y concentración de dióxido de carbono en el aire que aumentaba desde las zonas más externas hacia las más internas, con datos que oscilaban entre 15,8-22,7 °C, 85-100 % y 375-20.000 ppm respectivamente.⁷

El estudio morfológico de los biofilms fotosintéticos se basó en la combinación de técnicas de microscopía. Las características de especies individuales se observaron mediante microscopía convencional, microscopía confocal y técnicas de microscopía electrónica. La identificación taxonómica se basó en Ettl y Gärtner⁵ y Albertano et al.³ La observación directa de material de campo y de cultivos de enriquecimiento de las muestras se llevó a cabo mediante un microscopio óptico Axioplan (Carl Zeiss, Oberkochen, Germany) y las imágenes fueron captadas mediante una cámara digital AxioCam MRc5 y procesadas con el software Axioplan LE. La microscopía confocal se empleó para observar los microorganismos vivos y las imágenes se obtuvieron mediante un equipo Leica TCS-SP5 CLSM (Leica Microsystems Heidelberg GmbH, Mannheim, Germany) y un objetivo Plan-Apochromatic 63 (NA 1.4, glicerol). Los biofilms fueron observados mediante multicanales de detección⁸ y la fluorescencia de los pigmentos de clorofila y ficobilinas permitió identificar a los microorganismos en el interior de los biofilms y establecer su relación con el sustrato. La observación de las muestras mediante microscopio

electrónico de barrido se basó en Roldán y Hernández-Mariné² y se empleó un Quanta 200, FEI y EDAX que también permitió utilizar técnicas complementarias de espectroscopía de rayos X y electrones retrodispersados. La ultraestructura celular se observó mediante un equipo de microscopía electrónica de transmisión JEOL 1010 TEM (Jeol, Japan) a 80 kV de aceleración según Hernández-Mariné et al.⁹ Finalmente, se identificaron los microorganismos mediante el empleo de técnicas de biología molecular. La extracción de ADN se llevó a cabo según Cañaveras et al.¹⁰ Para el análisis de la diversidad microbiana se emplearon las secuencias de los genes ARN ribosómico 16S (ARNr 16S) para bacterias y ARN ribosómico 18S (ARNr 18S) para hongos y algas.

Resultado

Las variables ambientales en las zonas de estudio se correspondieron con los registros generales descritos para la cavidad. El rango de radiación fotosintética activa (PAR) osciló entre 0,15-10,5 $\mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$. En los biofilms, *Cyanidium* sp. se observó como único organismo fotosintético o junto a *Chroococcidiopsis* sp., con frecuencia por debajo de éste. Estos biofilms formaban una fina pátina color verde azulado intenso, de aspecto pulverulento y fácil disgregación, que recubría irregularmente la superficie del sustrato y penetraba entre los cristales a una profundidad no superior a 1 mm (Figura 1). Este desarrollo casmoendolítico contribuye al cambio de color y a la bioerosión del sustrato colonizado. La composición del sustrato, formado por cristales de calcita, con o sin magnesio y mezclas con arena y arcilla, no pareció ser determinante en la presencia de *Cyanidium* sp. aunque se observó menor desarrollo en las muestras con mayor proporción cristales (Figura 2).

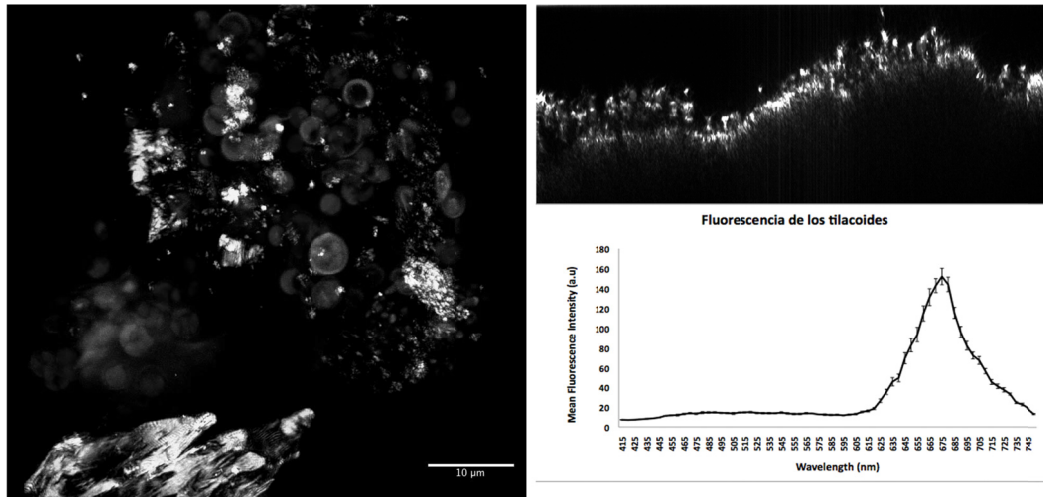


Figura 1. Izquierda, distribución de los organismos en la superficie y entre gránulos de sustrato inorgánico (color blanco). Derecha, plano único perpendicular al sustrato que muestra la irregularidad del biofilm (arriba) y espectro de emisión de los pigmentos fotosintéticos de *Cyanidium* sp. con máximos a 650 y 670 nm, correspondientes a la ficocianina y la aloficocianina y un shoulder a 690 nm, debido a la clorofila *a* (debajo).

A nivel celular el organismo presenta células azuladas, esféricas o levemente apiramidadas, con un cloroplasto ovoidal y sin pirenoide (Figura 3). La reproducción es asexual, cada célula forma cuatro autosporas que se disponen en forma de tetraedro dentro de la membrana maternal. El tamaño de las células es de 2-(3,5)- 5,5 (n=50) μm de diámetro y de las autosporas de 1,7- 2-3 μm de diámetro cada una. La liberación de las autosporas se produce por rotura de la membrana maternal, de tamaño alrededor de 25 nm de diámetro, que pasará a formar parte del biofilm (Figura 3). El espectro de emisión de los pigmentos de *Cyanidium* sp. indica la presencia de clorofila *a* y ficobilinas (ficocianina y aloficocianina) (Figura 1). El análisis de las secuencias del ARNr 16S (Ne2ARNCya-K41, Ne2ARNCya-K26, Ne2ARNCya-K51, Ne2ARNCya-K49) dio resultados prácticamente idénticos para todos ellos, por lo que pueden relacionarse las cepas de la Cueva de Nerja con el *Cyanidium* sp. de Monte Rotaro (Italia)¹¹⁵ y con el de Atacama (Chile)⁴, con similitudes del 95,1 % y 95,5 %, respectivamente. Con la cepa de la cueva Sybil (Italia)¹⁰ la similitud fue menor, del 92,5%.^{3,4} La similitud con *Cyanidium caldarium* extremófilo fue del 50,4%.

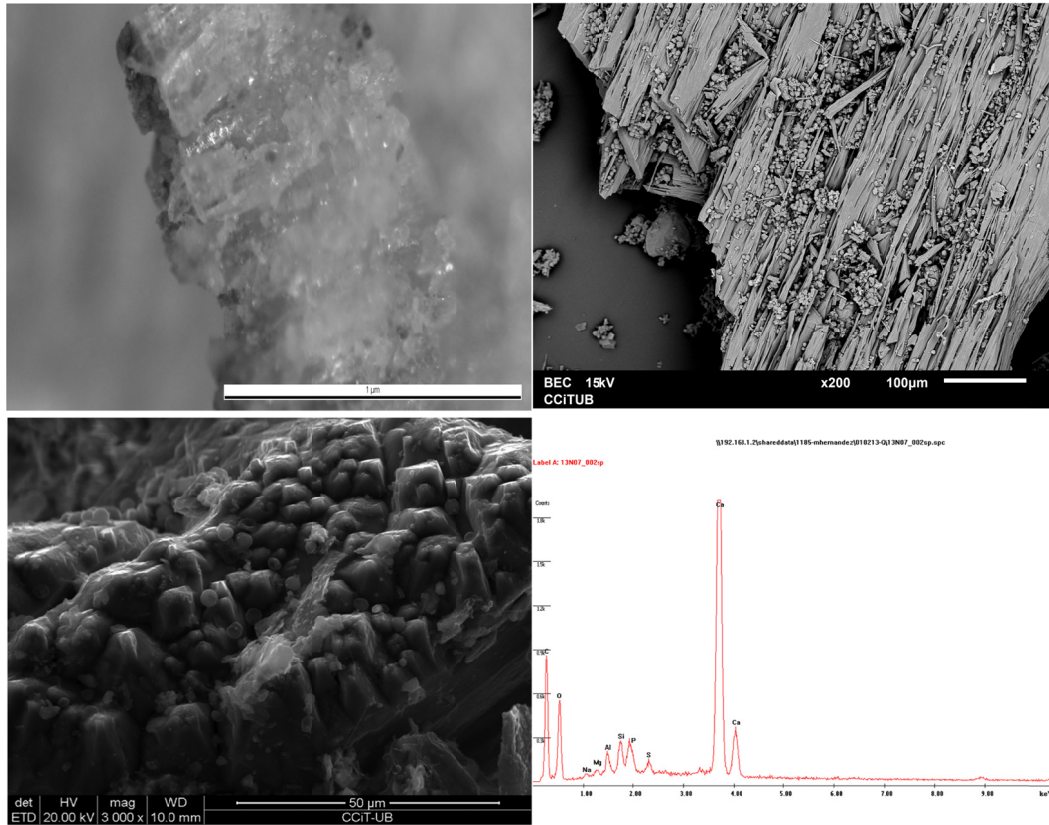


Figura 2. Arriba, desarrollo casmoendolítico de *Cyanidium* sp. entre las láminas de calcita y sobre el sustrato. Debajo, espectro que muestra la composición química del organismo y del sustrato (derecha) y zona analizada (izquierda).

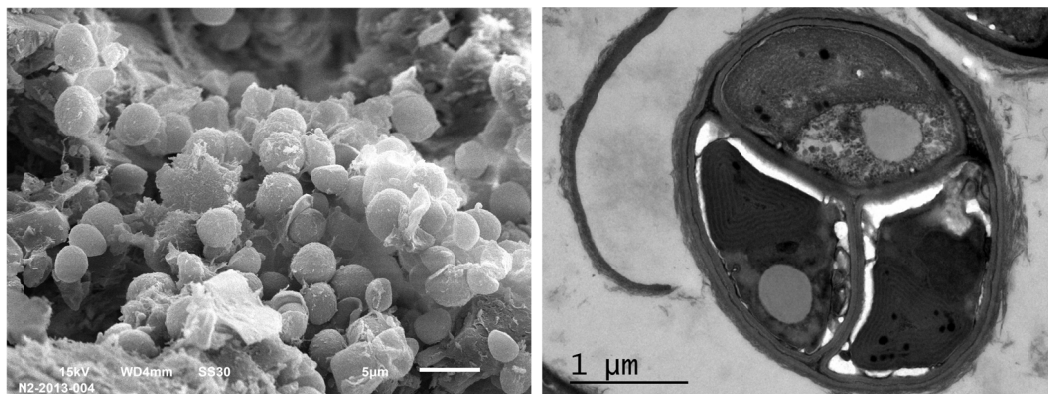


Figura 3. Aspecto de biofilm con *Cyanidium* sp. y restos de vainas maternas (izquierda) y célula de *Cyanidium* sp. con tres autosporas en el plano y gruesa membrana. También se observa un único cloroplasto ovoide, una mitocondria, una vacuola y el núcleo (derecha).

Discusión y conclusiones

La intensidad de la iluminación, natural o artificial y la aparente ausencia de estacionalidad son características que influyen en la distribución y composición de los biofilms fotosintéticos en cuevas naturales y artificiales, junto con la temperatura, la humedad, y la disponibilidad de agua líquida.^{1,12,2}

Las citas del género *Cyanidium*, identificados mediante la morfología y procedentes de hábitats no extremófilos son muy escasas.^{13,14,15} Las primeras morfoespecies del género *Cyanidium* que no habitaban ecosistemas ácidos o calderas volcánicas fueron descritas a partir de muestras procedentes de

cuevas (*C. chilense*)¹⁴ y de fisuras de rocas costeras¹⁵, ambas en Chile. Posteriormente, mediante análisis molecular se han descrito tres especies de *Cyanidium* aerofíticos no extremófilos, dos de ellos *Cyanidium* sp. Monte Rotaro¹¹ y *Cyanidium* sp. Sybil cave,¹¹ habitantes de las cuevas italianas de Monte Rotaro y Sybil Cave y el tercero, *Cyanidium* sp. Atacama,⁴ en una cueva de la costa chilena. La morfoespecie de *Cyanidium* mesófilo descrita en la Cueva de Nerja presentó una similitud del 95 % con las morfoespecies descritas en Monte Rotaro y Atacama. La información sobre la fisiología y requerimientos de los *Cyanidium* extremófilos es abundante.^{16,17} Se conoce que no resisten la desecación, por lo que se consideran organismo relictos que no pueden dispersarse el aire¹⁸ y, en ambientes extremadamente secos, colonizan las capas subsuperficiales. Se desconoce si las morfoespecies de *Cyanidium* no extremófilos comparten las mismas características, aunque es probable en base a la semejanza de los ambientes donde han sido descritos.

En relación con la limpieza de los espeleotemas, el desarrollo casmoendolítico de las morfoespecies descritas en las cuevas de Nerja y Tesoro desaconseja su limpieza mecánica, que destruiría la superficie mineral sin eliminar los organismos de las zonas profundas. Este desarrollo también complica la eficacia de los biocidas, en caso de ser empleados. Por tanto, para conseguir limitar su crecimiento es preciso conocer su relación con el sustrato y la dependencia de los factores ambientales.

¹ P. Albertano, in B.A. Whitton (Ed.), *Ecology of Cyanobacteria II. Their Diversity in Space and Time*, Durham, Springer, **2012**, pp. 317-343.

² M. Roldán, M. Hernández-Mariné, *International Journal of Speleology*, **2009**, *38*, 41-53.

³ P. Albertano, C. Ciniglia, G. Pinto, A. Pollio, *Hydrobiologia*, **2000**, *433*, 137-143.

⁴ A. Azúa-Bustos, C. González, R.A. Mancilla, L. Salas, R.E. Palma, J.J. Wynne, C.P. McKay, R. Vicuña, *Microb. Ecol.*, **2009**, *58*, 485-496.

⁵ H. Ettl, G. Gärtner, *Syllabus der Boden, Luft und Flechtenalgen*, Stuttgart /Jena / New York, G.Fischer, **1995**.

⁶ C. Liñán, Y. del Rosal, F. Carrasco, in J.M. Calaforra, J.J. Durán (Eds.), *Actas del I Congreso Iberoamericano y V Congreso español sobre cuevas turísticas. Iberoamérica subterránea*, Madrid, ACTE, **2014**, pp. 229-238.

⁷ M. Hoyos, V. Soler, J.C. Cañaveras, S. Sánchez, E. Sanz, *Estudio de la delimitación de las áreas de protección de las cuevas del Tesoro-Higuerón-Rincón de la Victoria (Rincón de la Victoria, Málaga)*, informe inédito, **1996**.

⁸ M. Roldán, F. Thomas, S. Castel, A. Quesada, M. Hernández-Mariné, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2004**, *70*, 3745-3750.

⁹ M. Hernández-Mariné, E. Clavero, M. Roldán, *Limnetica*, **2004**, *23(1-2)*, 179-186.

¹⁰ J.C. Cañaveras, A. Fernández-Cortés, J. Elez, S. Cuezva, V. Jurado, A. Zelia Miller, M. A. Rogerio-Candelera, D. Benavente, M. Hernandez-Mariné, C. Sáiz-Jiménez, S. Sánchez-Moral, *Science of the Total Environment*, **2015**, *518-519*, 65-77.

¹¹ C. Ciniglia, H.S. Yoon, A. Pollio, G. Pinto, D. Bhattacharya, *Mol. Ecol.*, **2004**, *13*, 1827-1838.

¹² M. Hernández-Mariné, E. Clavero, E., M. Roldán, *Arch. Hydrobiol. Algological Studies*, **2003**, *109*, 229-240.

¹³ M.E. García-Fernández, M. Aboal, *Acta Botanica Malacitana*, **2011**, *36*, 164-169.

¹⁴ G.H. Schwabe, *Verhn. Deutsch. Wiss. Ver. Santiago de Chile*, **1936**, *3*, 113-174.

¹⁵ G.H. Schwabe, *Mitt. Ditsch. Ges. Nat.- Völk. Ostasiens*, **1944**, *21*, 129-239 y 240-300.

¹⁶ D.J. Skorupa, V. Reeb, R.W. Castenholz, D. Bhattacharya, T.R. McDermott, *Lett. Appl. Microbiol.*, **2013**, *57(5)*, 459-466.

¹⁷ H.S. Yoon, K.M. Muller, R.G. Sheath, F.D. Ott, D. Bhattacharya, *Journal of Phycology*, **2006**, *42*, 482-492.

¹⁸ D.W. Smith, T.D. Brock. *J. Gen. Microbiol.*, **1973**, *79(2)*, 219-231.

PROCEDIMIENTO BIO-ÓPTICO BASADO EN LOS ESPECTROS DE ACCIÓN DE LA FOTOSÍNTESIS Y LÁMPARAS LEDs PARA EL CONTROL DEL BIODETERIORO POR BIOFILMS DE ALGAS Y CIANOBACTERIAS

Félix L. Figueroa¹, Rafael Guzmán², Félix Álvarez-Gómez¹, Gala González¹, Suliman Mohamed², Paula Celis Plá¹, Yolanda del Rosal⁴, Mariona Hernández-Mariné⁵ y Salvador Merino³

¹Departamento de Ecología y Geología, Universidad de Málaga. Felix_lopez@uma.es

²Departamento de Expresión Gráfica, Diseño y Proyecto, Universidad de Málaga

³Departamento de Matemática Aplicada, Universidad de Málaga,

⁴Fundación Cueva de Nerja, Málaga,

⁵Departamento de Botánica. Universidad de Barcelona

En las cuevas turísticas que cuentan con patrimonio de alto valor cultural, la presencia de luz natural y/o artificial junto con elevados valores de humedad ambiental y de CO₂, pueden inducir el desarrollo colonial de microorganismos fotosintéticos sobre paredes y espeleotemas, que a su vez, producen biodeterioro de la piedra y por lo tanto ponen en riesgo el patrimonio cultural. En la Cueva de Nerja (Málaga) los niveles de CO₂ y la humedad relativa condicionan las tasas de actividad fotosintética y por lo tanto, el crecimiento de algas y cianobacterias. Los niveles de CO₂ oscilan de entre 400-500 ppm en primavera y otoño, hasta 1000-1500 ppm en los periodos verano. Este aumento se relaciona con el incremento en el número de visitantes a la cueva. Las variaciones de CO₂ van a determinar las eficiencias y tasas de producción algal a lo largo del año. Así pues, la monitorización automatizada y no intrusiva de la producción, no solo permitirá tener más conocimiento sobre la ecofisiología de los *biofilms*, facilitando el diseño óptimo de los sistemas de iluminación, sino que además reportará información de gran interés y relevancia científica sobre el impacto del incremento de CO₂ en la fotosíntesis y crecimiento de los biofilms. Se esperan alcanzar valores de 1000 ppm de CO₂ a finales de este siglo en la atmósfera de acuerdo modelos climáticos de escenarios futuros *Bussines as usual*¹.

La fotosíntesis en los biofilms se ha estimado mediante el uso de la fluorescencia *in vivo* de la clorofila *a* asociada al Fotosistema II con el uso de fluorímetros por pulso de amplitud modulada² en espeleotemas de dos estaciones de la Cueva de Nerja (Ne-8 y Ne-ama) localizadas en el área turística y con biofilms con predominio de cianobacterias del género *Chroococidiopsis* (Ne-8) y el algas rojas del género *Cyanidium* (Ne-ama), aunque pueden haber también algas verdes de la especie *Choricystis chodatti* (*Coccomyxa*) y otras especies. Se determinó el rendimiento efectivo en las estaciones Ne-8 y Ne-ama en distintos puntos del gradiente lumínico (Figura 1).

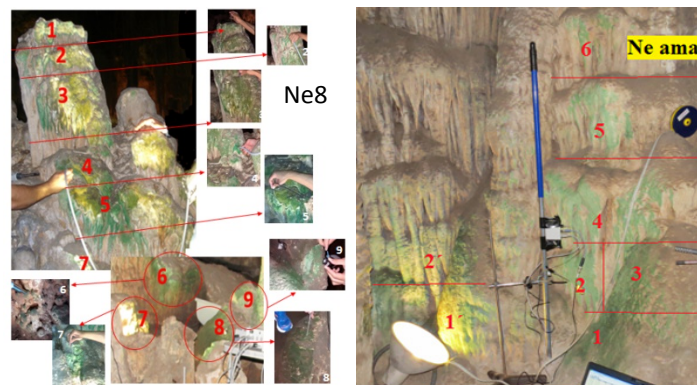


Figura 1. Fotografía de los espeleotemas de las estaciones Ne-8 y Ne-ama de la Cueva de Nerja (Málaga) indicándose los puntos de medida del rendimiento efectivo mediante fluorescencia *in vivo* de la clorofila asociada al Fotosistema II (Fluorímetro Diving PAM, Walz) y de la irradiancia activa fotosintética (PAR, 400-700 nm) mediante el uso de un sensor esférico US-SQS (Walz, Alemania).

La tasa de transporte electrónico relativa, estimador de la capacidad fotosintética, se calculó mediante el producto del rendimiento efectivo e irradiancia PAR en los distintos puntos del gradiente lumínico. En Ne-8 se observó que el gradiente lumínico va de 15.63 $\mu\text{mol fotones m}^{-2} \text{s}^{-1}$ a irradiancias muy bajas cercanas a cero en los puntos más alejados de la fuente de luz (Tabla 1). En la estación Ne-ama la irradiancia abarcó desde 4.51 hasta 0.045 $\mu\text{mol fotones m}^{-2} \text{s}^{-1}$. La producción fotosintética (ETR_r) alcanzó valores de 5.6 y 4.5 $\mu\text{mol electrones m}^{-2} \text{s}^{-1}$ en los puntos de mayor irradiancia de las estaciones Ne-8 y valores de 5.6 y 4.5 $\mu\text{mol electrones m}^{-2} \text{s}^{-1}$ en los puntos de mayor irradiancia de las estaciones Ne-8 y Ne-ama, respectivamente (Tabla 1). Las diferencias en los valores de producción de los biofilms pueden ser debidas a la diferente composición específica en los dos biofilms (cianobacterias en Ne-8 y algas rojas y verdes en Ne-ama) como a las diferentes fuentes valores de 5.6 y 4.5 $\mu\text{mol electrones m}^{-2} \text{s}^{-1}$ en los puntos de mayor irradiancia de las estaciones Ne-8 y Ne-ama, respectivamente (Tabla 1) como a las diferentes fuentes de luz de las dos estaciones (Ne-8 con lámpara de descarga de luz blanca fría y temperatura de color de 4845 K y luz de descarga cálida amarilla en el caso de Ne-ama de 2628 K)

Tabla 1. Tasa de transporte de electrones relativa (ETR_r), estimadora de la actividad fotosintética, determinada in situ mediante el uso del fluorímetro Diving-PAM en biofilms de algas y cianobacterias fijados en las estalagmitas de la estación Ne-8 y Ne-ama de la Cueva de Nerja. Medidas realizadas en noviembre de 2014 en los puntos indicados en la Figura 1.

Punto de medida	Ne8		Ne-Ama	
	Irradiancia (PAR) ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	ETR_r ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Irradiancia ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	ETR_r ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
1	0.043	0.024	9.523	4.51
2	0.053	0.029	1.56	0.812
3	0.067	0.039	2.05	0.986
4	1.23	0.712	1.09	0.533
5	1.67	0.909	0.087	0.045
6	11.15	5.161		
7	15.63	5.572		
8	0.003	0.001		

Es de gran interés determinar el efecto de la calidad espectral (además de la irradiancia) sobre la fotosíntesis de algas y cianobacterias en los biofilms pues constituye una información clave para definir con rigor la estrategia de control del crecimiento de los biofilms, esto es, la de incorporar fuentes de luz que disminuyan las tasas fotosintéticas y por lo tanto el crecimiento y expansión de los biofilms sobre las formaciones geológicas de interés (patrimonio natural y cultural). Además, se debe escoger una fuente de luz que disminuya la actividad fotosintética sin comprometer la calidad visual y la seguridad de los visitantes.

El proceso fotosintético junto con la respiración, suministra energía en forma de ATP que es empleado en las reacciones metabólicas del biofilm. Además, la fotosíntesis aporta poder reductor (NADPH) empleado en la asimilación de compuestos inorgánicos como CO_2 , nitrato o sulfatos, entre otros. La tasa de transporte electrónico es por lo tanto, un buen estimador de la fotosíntesis bruta (fotosíntesis neta + respiración) por lo que resulta útil en la estimación de la energía disponible y potencialmente empleada en el crecimiento algal.

La irradiancia efectiva fotosintética de las lámparas se obtiene multiplicando el espectro de irradiancia de las lámparas de las estaciones Ne-8 y Ne-ama por el espectro de acción fotosintética de algas verdes de acuerdo con Lüning y Dring³ para el alga verde *Ulva* sp. y de cianobacterias de acuerdo a Jorgensen et al.⁴ para *Microcoleus* sp. (Figura 2). Queda pendiente el empleo de espectros de acción de algas rojas aplicables a *Cyanidium* sp. dominante en Ne-ama.

Los métodos químicos para reducir los biofilms suelen ser muy agresivos para los materiales endokársticos presentes en cuevas. La aplicación de agua a presión puede incluso producir un mayor desarrollo de algas y hongos. La reducción de los periodos de iluminación puede reducir la proliferación de algas pero no impiden su desarrollo ya que la iluminación no se elimina totalmente. Una alternativa sería aplicar una fuente luminosa que reduzca la actividad fotosintética y que produzca un estrés fisiológico en los organismos presentes. En este estudio se presenta un procedimiento basado en el conocimiento de la bio-óptica y procesos funcionales en las algas y cianobacterias (espectros de acción de la fotosíntesis) para seleccionar las fuentes de luz más efectivas en la disminución de la actividad

fotosintética. El sistema permite adaptar, de un modo sencillo, la calidad e intensidad de la luz empleando combinaciones programables de fuentes LEDs de distinta composición espectral.

El mismo procedimiento de cálculo de la irradiancia efectiva se empleó con diferentes lámparas de diodos emisores de luz o diodos electroluminiscentes (LEDs) que se componen de diodos de diferente temperatura de color y composición espectral (Figura 3): Led-1 de luz cálida amarilla (3003 K), Led-2, rango medio de luz cálida-fría (3785 K) y Led-3 de luz blanca fría (6053 K). El resto de LEDs representados en la Figura 3 se consiguen con la combinación de los tres diodos anteriormente descritos.

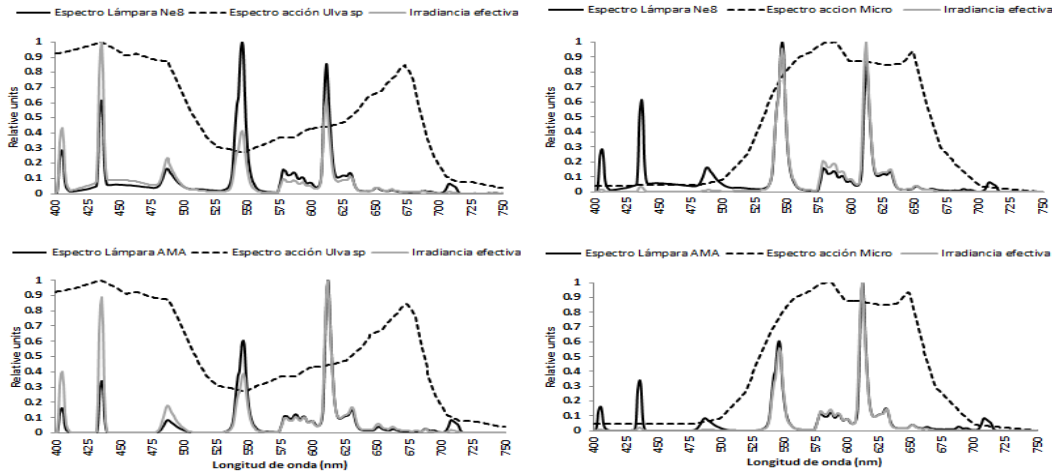


Figura 2. Espectros de las lámparas que iluminan los espeleotemas de la estación Ne-8 y Ne-ama en la Cueva de Nerja, espectros de acción de algas verdes (*Ulva* sp.) y cianobacterias (*Microcoleus* sp.) e irradiancia efectiva de las lámparas.

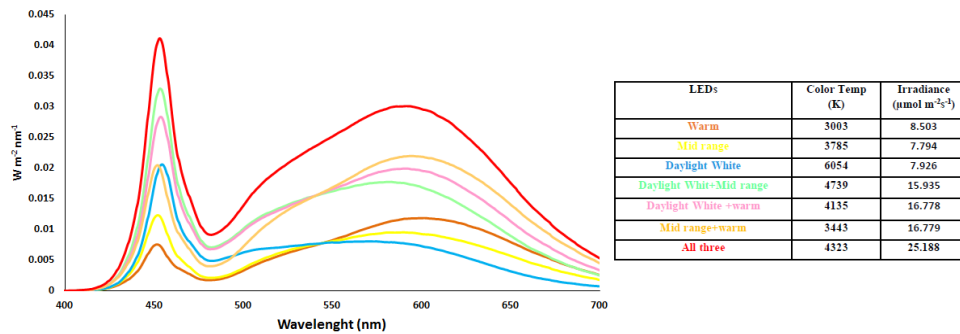


Figura 3. Irradiancia espectral de lámparas de diodos emisores de luz (LEDs) expresada en $\text{W m}^{-2} \text{nm}^{-1}$ de diferente temperatura de color y calidad espectral

Los LEDs representan grandes ventajas tecnológicas como fuentes de iluminación del Patrimonio natural y cultural frente a lámparas de descarga de halogenuros metálicos (vapor de sodio o mercurio) debido a:

- **Eficiencia:** alta eficiencia por tener una alta luminosidad por energía consumida (LEDs de hasta 150 lm/W).
- **Reproducción cromática:** la alta calidad del fósforo permite una gran disipación, incrementando su durabilidad e Índices de Reproducción Cromática (CRI) por encima del 80%. Un CRI por debajo del 80% perjudica la visión, aspecto importante en Cuevas turísticas con Patrimonio cultural. Por otro lado, las zonas expuestas con un CRI por debajo del 80%, no cumplen las exigencias en prevención de riesgos laborales.
- **Gama de colores:** existen una amplia gama de colores, desde 2700 K que brindan una tonalidad cálida de color enriquecido en amarillo mientras que LEDs de temperatura de 6500 K proporcionan tonalidad blanca-fría.
- **Altísima durabilidad:** los LEDs se pueden montar en un encapsulado de alto rendimiento que reduce el calor acumulado en el interior del LED (núcleo) pudiendo disipar entre 250-400 mW aunque los más habituales en el mercado solo disipan 150 mW. En cada diodo LED puede haber

dos puntos de luz o núcleos que permiten un menor consumo y un bajo esfuerzo térmico con lo que se consigue una mayor durabilidad en el producto final (más de 50.000 horas) con unas pérdidas de luminosidad mínimas (30% de caída en 50.000 horas).

- *Encendido-Apagado*: Se pueden programar de forma sencilla, ciclos de encendido y apagado sin comprometer la durabilidad del LED. Esto supone una gran ventaja en cuevas con Patrimonio cultural ya que el sistema de iluminación puede permanecer apagado mientras no haya visitantes.

Con el fin de identificar las fuentes de luz que dan una efectividad fotosintética más baja de acuerdo los espectros de acción de la fotosíntesis de algas verdes y cianobacterias se procedió a determinar las irradiancias efectivas de las lámparas de descarga actualmente empleadas en la Cueva de Nerja (Figura 2) con tonalidad blanca-fría (estación Ne-8) y amarilla-cálida (Ne-ama) así como las diferentes combinaciones de LEDs caracterizados en la Figura 3. Para poder comparar las diferentes fuentes de luz se determinó la proporción de irradiancia efectiva fotosintética (E_{ef}) de la fuente de luz (lámpara de descarga o LEDs) en relación a la irradiancia PAR ($\lambda = 400-700$ nm) que emite (E_{PAR}). Así las fuentes de luz con mayor proporción E_{ef} / E_{PAR} son la que presentan mayor efectividad para la fotosíntesis y lo contrario para la de valores más bajos de esta proporción. Como los espectros de acción de algas verdes y cianobacterias son muy diferentes (Figura 2) se espera distinta efectividad de las fuentes de luz en relación a la especie dominante en los biofilms.

Tabla 2. Relación entre la irradiancia efectiva fotosintética (E_{ef}) de acuerdo al espectro efectivo fotosintético de algas verdes³ y cianobacterias⁴ e Irradiancia en la banda de radiación activa fotosintética (PAR, $\lambda=400-700$ nm) (E_{PAR}) en lámparas de emisión de diodos (LEDs) y lámparas de descarga de baja presión de diferente temperatura de color (K)*.

Lámparas Combinaciones	E_{ef}/E_{PAR} (alga verde)	E_{ef}/E_{PAR} (cianobacteria)	Temperatura de color (K)
LED-1 (0,0,100)	0.4	0.65	3003
LED-2 (0,100,0)	0.42	0.69	3785
LED-3 (100,0,0)	0.46	0.48	6054
LED-4 (100,100,0)	0.44	0.53	4739
LED-5 (100,0,100)	0.43	0.57	4135
LED-6 (0,100,100)	0.41	0.62	3443
LED-7 (100,100,100)	0.43	0.57	4323
Ne-8	0.42	0.58	4845
Ne-ama	0.39	0.7	2628

* Los diferentes LEDs se han conseguido con la combinación de diferentes intensidades de 3 tipos de LEDs. Entre paréntesis se indica el tipo de LED que está encendido (valor de 100) o apagado (0) correspondiendo al primer número dentro del paréntesis de izquierda a derecha al LED-1 (luz blanca fría), el segundo número al LED-2, luz de rango intermedia fría-cálida y el tercer número al LED-3 (luz cálida amarilla). Las dos últimas filas corresponden a las lámparas de descarga empleadas en la Cueva de Nerja en las estaciones Ne-8 y Ne-am y que iluminan a estalagmitas.

En el caso del modelo de alga verde, la radiación más efectiva para la fotosíntesis fue la de lámpara blanca fría (LED-3), seguido de la LED-4, combinación de lámpara fría (LED-3) y lámpara intermedia fría-cálida (LED-2). Por otro lado las menos efectivas son las lámparas cálidas con tonalidad amarilla tanto de descarga (Ne-ama) como LEDs cálidos (LED-1). Si nos fijamos en las temperaturas de color, las más efectivas para la fotosíntesis de algas verdes son las fuente de luz con valores más altos (6054 y 4739 K) y las menos efectivas las de temperatura de color más bajas (2628 y 3003 K). En cianobacterias dominantes en la estación Ne-8 el resultado es el inverso, es decir, las fuentes de luz más efectivas son las cálidas-amarillas (Ne-ama y LED-1) y las de menor efectividad las frías –blancas (LED-3 y LED-2). Este resultado se debe a que en algas verdes, la banda espectral azul (400-450 nm) es más efectiva para la fotosíntesis que la verde o amarilla (500-600 nm) mientras que en cianobacterias ocurre al contrario (Figura 2). Este resultado debe confirmarse con la medida de tasa fotosintética en algas y cianobacterias tanto en cámaras de cultivo bajo condiciones controladas o *in situ* (Cueva de Nerja). De acuerdo a la caracterización bio-óptica, las lámparas frías-blancas reducirían la proliferación de cianobacterias mientras que las lámparas cálidas-amarillas disminuirían las algas verdes. En el caso de algas rojas se espera un resultado similar al de cianobacterias ya que los espectros de acción son similares por la presencia de ficobiliproteínas como pigmentos accesorios³. Se podrían diseñar luminarias compactas con LEDs de diferente composición espectral de modo que se activaran sólo aquellos LEDs que tuvieran menos efectividad fotosintética de acuerdo a la composición específica de los biofilms en un periodo determinado. Esto daría una gran versatilidad y reducción de costes en el control.

Agradecimientos. Apoyado por la Fundación Cueva de Nerja (Contrato 806/44.4282).

¹ T.F. Stocker, D. Qin D, G.K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P.M. Midgley (Eds.), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, **2013**, pp. 37-41.

² F.L. Figueroa, C.G. Jerez, N. Korbee. *Lat. Am. Aquatic Res.*, **2013**, *41*, 801-819.

³ K. Lüning, M.J. Dring. *Mar. Biol.*, **1985**, *87*, 119-129.

⁴ B.B. Jørgensen, Y. Cohen, D.J. des Marais. *Appl. Environ. Microbiol.*, **1987**, *53*, 876-886.

UTILIZACIÓN DE DISTINTAS COMBINACIONES ESPECTRALES E INTENSIDADES LUMÍNICAS DE LÁMPARAS LEDS PARA EL ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOSINTÉTICA EN ALGAS QUE PUEDEN PRODUCIR BIODETERIORO DEL PATRIMONIO CULTURAL

Félix Álvarez¹, Gala González¹, Rafael Guzmán², Suliman Mohamed², Salvador Merino³ y Félix L. Figueroa¹

¹Departamento de Ecología y Geología, Universidad de Málaga.

Felix_alvarez000@hotmail.com

²Departamento de Expresión Gráfica, Diseño y Proyecto, Universidad de Málaga

³Departamento de Matemática Aplicada, Universidad de Málaga,

Las algas y cianobacterias que forman comunidades denominadas biofilms, pueden causar meteorización biológica alterando el patrimonio de interés geológico, arqueológico y cultural. Así pues, es de vital importancia conocer las respuestas fisiológicas de las algas a las variables ambientales para poder así diseñar medidas preventivas y correctoras que disminuyan el impacto que los biofilms generan. La luz, entre otros, es el factor de producción más importante en los organismos fotosintéticos. La irradiancia, calidad espectral, distribución y utilización de la luz en el proceso fotosintético, es un aspecto básico en la producción o disminución del crecimiento a través de la fotosíntesis. El uso de fotodiodos (LEDs) para el crecimiento de organismos fotosintéticos se ha incrementado en los últimos años ya que esta tecnología de iluminación permite crear composiciones o formas espectrales de bandas estrechas, así como combinaciones para aumentar o disminuir el rendimiento fotosintético. Por consiguiente, la característica más deseable de la radiación para disminuir la asimilación fotosintética con LEDs es la de combinar bandas de emisión que no se encuentren entre las bandas espectrales más efectivas para la fotosíntesis y además conocer el efecto de la intensidad de luz (irradiancia) sobre la fotosíntesis de las especies con potencial impacto sobre el patrimonio cultural.

En el presente estudio se investigó la fotosíntesis mediante el uso de la fluorescencia *in vivo* de la clorofila *a* asociada al Fotosistema II en algas aisladas de la Cueva de Nerja (Nerja, Málaga) *Coccomyxa* (*Choricystis chodatti*) bajo dos combinaciones espectrales programables formadas a partir de 3 tipos de LEDs con diferente temperatura de color e intensidad lumínica (6054, 3785 y 3003 K) (Figura 1)

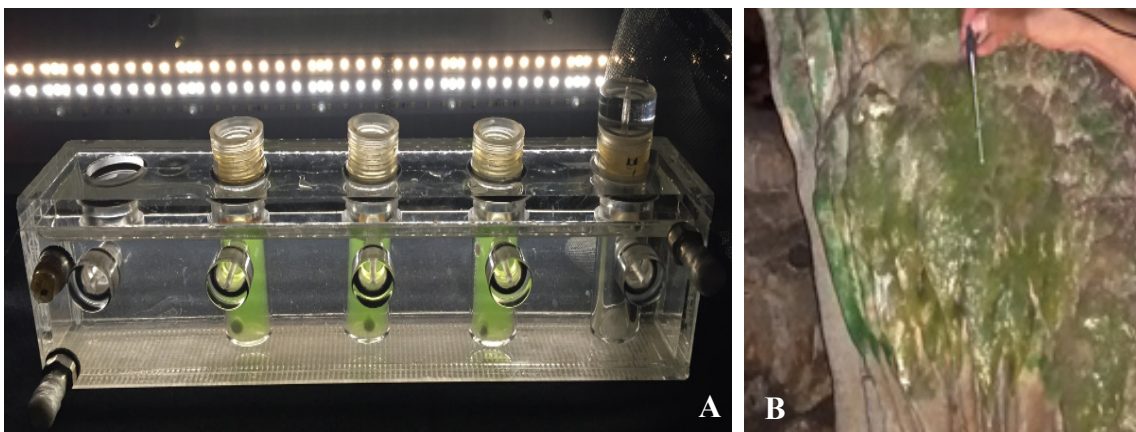


Figura 1. (A) Cámara de incubación donde se realizaron los ensayos fotosintéticos. El cultivo se agitó mediante un agitador electromagnético plano. Al fondo de la imagen se observa la luminaria con 2/3 de las tiras LEDs encendidas. (B) Espeleotema de donde se aisló la comunidad algal.

Los rendimientos efectivos fueron determinados por triplicado en la cámara de incubación mediante el uso del fluorímetro Diving-PAM (Walz GmbH, Alemania) que emplea luz roja como luz de medida y luz halógena como luz actínica y luz para los pulsos de saturación. El rendimiento efectivo (YII) multiplicado por la Irradiancia absorbida (E) permite determinar la Tasa de transporte electrónico (ETR) estimador de la actividad fotosintética expresada en $\mu\text{mol electrones m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Las configuraciones espectrales empleadas se escogieron de entre 9261 combinaciones para conseguir, a nivel teórico y mediante software matemático (Mathlab), la máxima (LED_{max}) y la mínima (LED_{min}) actividad fotosintética teórica. La operación consiste en multiplicar el espectro de irradiancia espectral por el espectro de acción de la fotosíntesis que expresa la efectividad de la fotosíntesis. El nuevo espectro resultante nos da la irradiancia efectiva fotosintética, es decir, la fracción de la irradiancia activa fotosintética incidente (PAR, $\lambda=400\text{-}700 \text{ nm}$) que es empleada de forma efectiva en la fotosíntesis en una especie determinada, en nuestro caso *Choricystis chodatti* (Chlorophyta). Además, para estas mismas lámparas se utilizaron filtros amarillos y verdes (con las 3 tiras LEDS encendidas), así como un rango de irradiancias propio de cuevas turísticas con valor arqueológico. Los picos máximos de emisión fueron, para LED_{max} 449 nm (banda azul), mientras que para LED_{min} el pico máximo se obtuvo a 596 nm (amarillo-naranja). Para el filtro verde y filtro amarillo, los picos máximos de emisión fueron a 513 y 588 nm respectivamente (Figura 2)

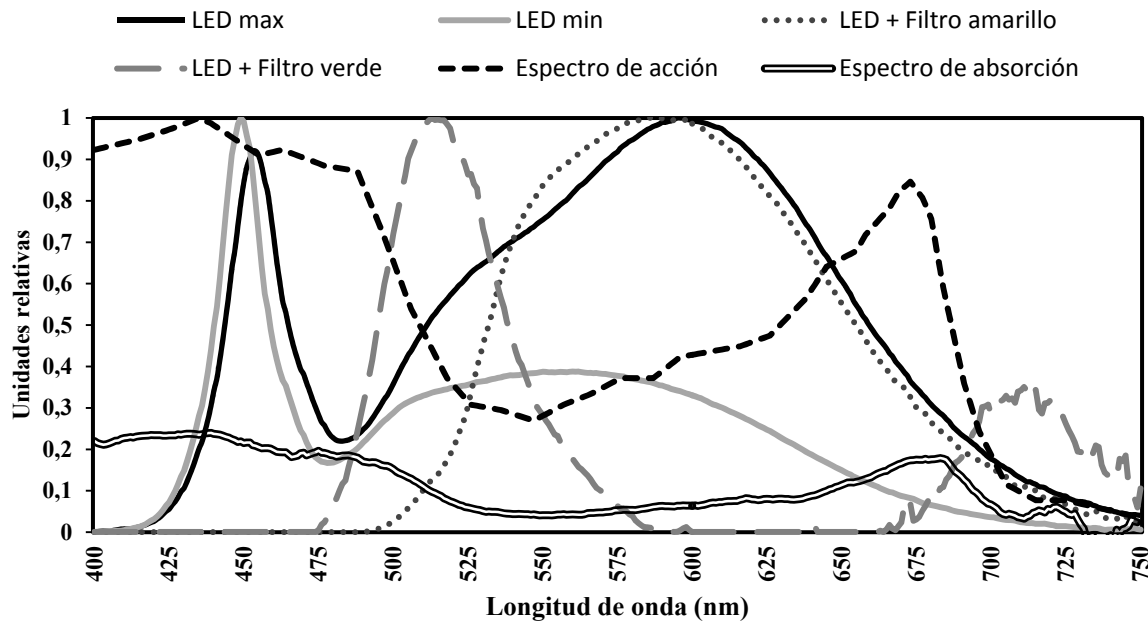


Figura 2. Espectros para LED_{max} , LED_{min} , LED + filtro verde, LED + filtro amarillo y espectros de absorción y acción para *Ulva lactuca* de acuerdo a Lüning & Dring² expresado en unidades relativas (0-1).

El espectro de absorción (absorptancia espectral) se calculó de acuerdo a la bibliografía¹ con la finalidad de obtener la producción en términos absolutos (ETR_a) integrando la energía asociada comprendida entre 400-700 nm. Se midió utilizando un simulador solar colocando 2 ml de cultivo en una cubeta de policarbonato.

El espectro de acción a partir del cual se calculó la irradiancia efectiva (E_{ef}), se obtuvo de la bibliografía² donde determinaron, para el alga verde (*Ulva lactuca*), el espectro de acción de la fotosíntesis el cual se utilizó en este estudio como referencia para el cálculo de la irradiancia efectiva (E_{ef}). La E_{ef} se obtiene multiplicando, para cada longitud de onda, el espectro absoluto de la lámpara a estudiar por el espectro de acción de *Ulva lactuca* expresado en unidades de energía W m^{-2} .

El cultivo con el que se llevaron a cabo los ensayos, estaba constituido en un 90% por *Choricystis chodatii* (determinado por taxonomía molecular) a una densidad de 1740×10^3 células ml^{-1} . Los cultivos se expusieron 15 min a las distintas calidades de luz e irradiancias a fin de determinar el

rendimiento efectivo (YII), a partir del cual, se calculó la producción en términos de producción absoluta (ETR_a) teniendo en cuenta la absorptancia del cultivo (0.706), la irradiancia a una distancia determinada y el valor asociado al PSII (0.5 para algas verdes)³. La producción (ETR_a) aumentó de forma exponencial a medida que aumentó la irradiancia efectiva (E_{ef}). Se observó un 10.9 % más de producción en los cultivos expuestos a LED_{max} que a LED_{min} ($p < 0.01$) para una irradiancia de $\approx 2 \mu\text{mol}$ de fotones $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ó (0.4 W m^{-2}) (Figura 2A). Sin embargo, cuando se emplearon filtros (verde y amarillo), solo se observaron diferencias significativas a irradiancias de $\approx 0.10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($p < 0.05$).

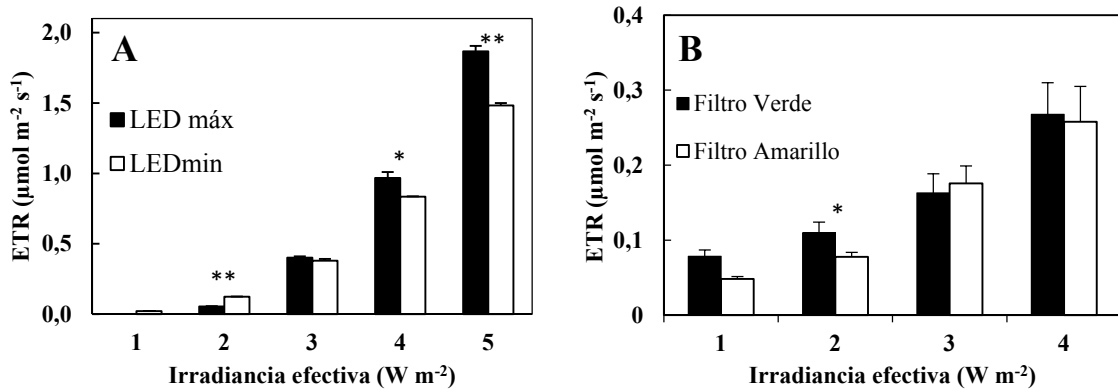


Figura 2. (A) ETR_a . Los números (1-5) corresponden a la irradiancia efectiva (E_{ef}) expresada en W m^{-2} : LED_{max} - 1: 0,00 / 2: 0,05 / 3: 0,40 / 4: 1,0 / 5: 2,04; LED_{min} - 1: 0,02 / 2: 0,13 / 3: 0,40 / 4: 0,89 / 5: 1,62. (B). E_{ef} (W m^{-2}): Filtro verde - 1: 0,07 / 2: 0,12 / 3: 0,21 / 4: 0,40. Filtro amarillo - 1: 0,03 / 2: 0,09 / 3: 0,24 / 4: 0,38. Los ensayos se hicieron por triplicado ($n=3 \pm \text{SE}$). Análisis post-hoc Student Neuman Keuls (SNK) ($n=3$, SE). Los asteriscos (*) indican diferencias significativas a valores de $p < 0.05$ (*) y $p < 0.01$ (**).

Se determinaron las pendientes para cada una de los tratamientos espectrales graficando la producción (ETR_a) con respecto a la irradiancia efectiva mediante un ajuste de regresión lineal. Todos los espectros mostraron un coeficiente de ajuste (R^2) de 0.99. Los espectros con mayor pendiente, presentan una mayor producción a irradiancias más bajas. Estos ajustes pueden llevarse a cabo ya que la producción acontece en intervalos de irradiancia bajos en donde no se alcanza la irradiancia de saturación (E_k), en la cual, se pierde la linealidad al comenzar la fotoinhibición. El espectro más eficiente, en términos de pendiente, resultó ser LED_{max} aunque no se aprecian diferencias significativas con respecto a LED_{min} ($p > 0.05$) (Figura 3.). Por otro lado, la forma espectral con la pendiente más baja resultó ser el LED + filtro verde con valores de 0.12 ± 0.02 .

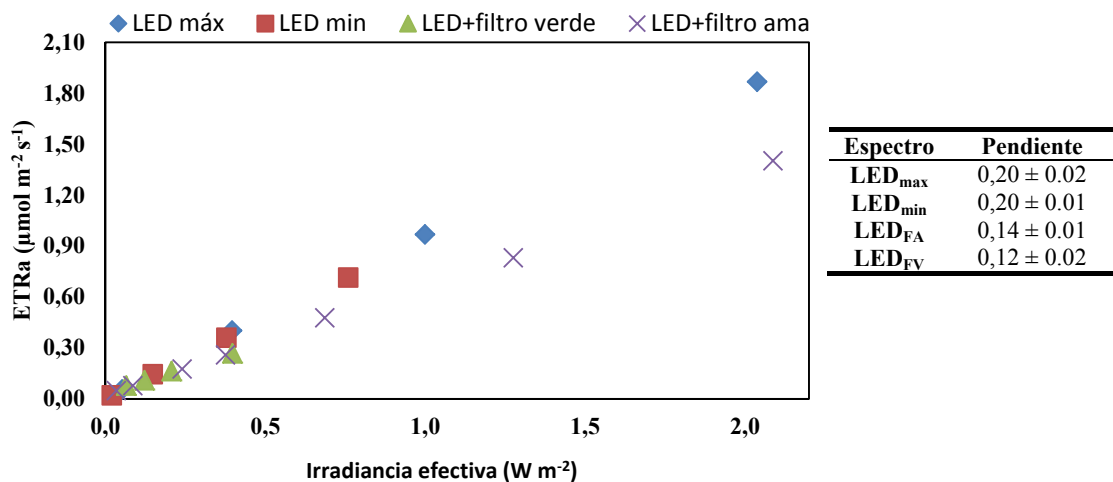


Figura 3. Producción (ETR_a) versus irradiancia efectiva ($n=3$) expresado en $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Pendientes a partir de la ecuación de la recta ($y = mx+b$) para las distintos tratamientos o formas espectrales.

Otra manera de expresar los resultados es el de enfrentar la producción fotosintética a la proporción de irradiancia efectiva e irradiancia PAR incidente (E_{ef}/E_{PAR}). Los valores más cercanos a uno en la proporción E_{ef}/E_{PAR} indican una mayor efectividad fotosintética de la fuente de luz determinada. Se observa que relación E_{ef}/E_{PAR} en LED_{max} y LED_{min} fue idéntica a pesar de tener diferentes espectros lumínicos (Figura 1). Esto se explica porque las diferencias espectrales mayores en estas lámparas se producen en la banda verde-amarilla del espectro (500-600 nm) donde precisamente la efectividad fotosintética es la más baja en algas verdes (ver espectro de acción fotosintético en la Figura 1). En cambio, en la banda azul (400-450 nm) o roja (630-680 nm), donde la contribución espectral en la fotosíntesis es mayor (Figura 1), la diferencia espectral de las lámparas LED_{max} y LED_{min} son muy pequeñas. La relación E_{ef}/E_{PAR} en los LEDs filtrados con filtros verdes y amarillos presenta valores más bajos pues se redujo con los filtros la irradiancia efectiva en la banda espectral azul (400-450 nm) manteniendo las de menor efectividad fotosintética en las bandas verdes y amarillas

En contraste con los resultados en términos de pendiente de las funciones de ETR_a -Irradiancia efectiva (Figura 3) en donde no se apreciaron diferencias significativas entre las lámparas LED_{max} y LED_{min} , cuando se enfrentan los valores de ETR_a frente a la proporción E_{ef}/E_{PAR} , sí se aprecia una diferencia de un 12.4 % de mayor producción en LED_{max} que en LED_{min} . Sin embargo, en el resto de lámparas no hubo diferencias significativas entre ellas a pesar de que los filtros amarillos y verdes tenían una relación E_{ef}/E_{PAR} menor que LED_{min} .

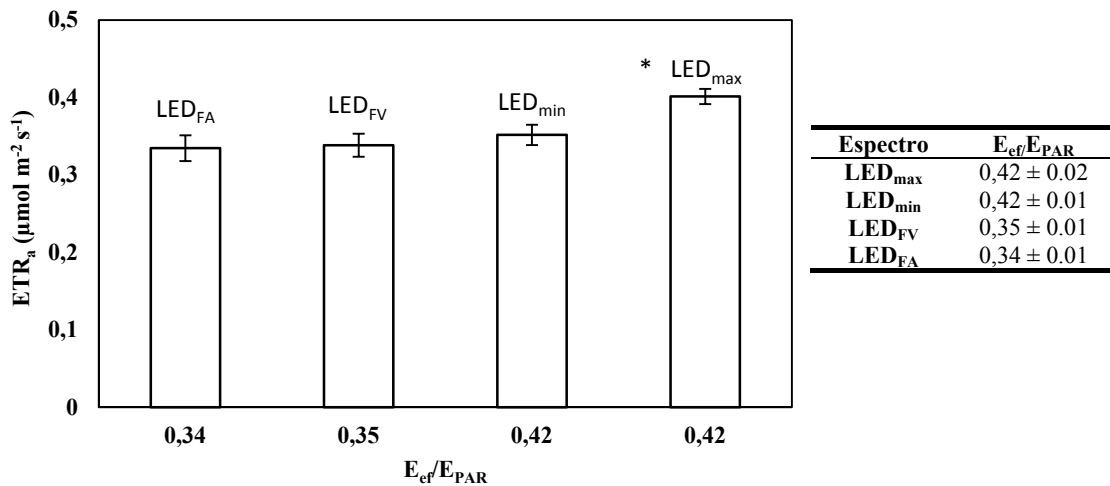


Figura 4. Valores de ETR_a a una misma irradiancia efectiva (0.4 W m^{-2}) con respecto a la relación E_{ef}/E_{PAR} para los tratamientos LED_{FA} (filtro amarillo), LED_{FV} (filtro verde). One-way ANOVA. Análisis post-hoc Student Neuman Keuls (SNK) ($n=3$, SE). Los asteriscos (*) indican diferencias significativas a valores de $p < 0.05$.

Así pues, el hecho de que a valores idénticos de E_{ef}/E_{PAR} en LED_{max} y LED_{min} la producción fotosintética sea más alta en LED_{max} , nos indica que la calidad espectral de la fuente LED_{max} , favorece positivamente la tasa de transporte de electrones no estrictamente relacionados con el espectro de acción de la fotosíntesis empleado. Un incremento en la proporción de luz azul frente a luz roja puede estimular la incorporación de nitrato lo que produce un incremento de la actividad fotosintética por incremento de los niveles de sustratos fotosintéticos consumidores de ATP y NADPH en el proceso de asimilación o reducción de nitrato⁴. Con este estudio se demuestra empíricamente que la tasa fotosintética máxima y mínima se corresponden con calidades espectrales de menor efectividad a irradiancias efectivas de 0.4 W m^{-2} y se demuestra una relación lineal con la irradiancia efectiva. De acuerdo a los resultados, la fuente de luz LED + filtro amarillo es la combinación más adecuada para la reducción de la tasa fotosintética y por lo tanto el crecimiento de algas verdes. Además, es una fuente de luz cálida con temperatura de color de 4928 K de buena calidad para la iluminación del Patrimonio arqueológico. El procedimiento descrito en este estudio permite la selección de fuentes espectrales más apropiadas para el control del crecimiento de los biofilms de algas y cianobacterias, agentes potenciales de biodeterioro y meteorización biológica del patrimonio arqueológico en cuevas turísticas iluminadas. Es necesario determinar la efectividad fotosintética a las irradiancias PAR que se alcanzan en los espeleotemas de la Cueva de Nerja con interés arqueológico y valorar el riesgo de colonización por algas y cianobacterias basado en la bio-óptica y los espectros de acción de la fotosíntesis. El procedimiento descrito en este estudio sería aplicable a cualquier

patrimonio cultural sometido a radiación artificial con potencialidad de ser colonizado por organismos fotosintéticos.

¹ U. Schreiber, T. Endo, H. Mi, K. Asada, *Plant Cell Physiol.*, **1995**, 36, 873-882.

² K. Liining, M.J. Dring, *Marine Biology*, **1985**, 87, 119-129.

³ J. Grzymiski, G. Johnsen, E. Sakshaug, *J. Appl. Phycol.*, **1997**, 33, 408-414.

⁴ W. Rüdiger, F. López-Figueroa, *Photochem. Photobiol.*, **1992**, 55, 949-954.

ESTIMACIÓN DE LA BIOMASA FOTOSINTÉTICA EN EL ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE TRATAMIENTOS BIOCIDAS SOBRE SUSTRATOS PÉTREOS

A.M. Tirado Hernández, M. Sameño Puerto y J.M. Velázquez

*Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Sevilla,
España*

Introducción y objetivos

Durante los trabajos de conservación-restauración de los paneles decorativos del Salón de Abd Al-Rahman III (Salón Rico) del conjunto arqueológico Medina Azahara, se han realizado una serie de estudios con el objetivo de obtener el diagnóstico de los factores biológicos de alteración y el asesoramiento sobre los tratamientos de conservación.

Puesto que en los trabajos de restauración se ha usado el Biotin T como biocida, dando como resultado la disgregación del material pétreo, el objetivo de esta investigación es el de valorar y determinar otros productos con la misma o mayor capacidad de eliminar estos organismos fotosintéticos que éste y que sea causante de un menor daño o interacción con el sustrato.

Así pues, se han evaluado distintos productos con el fin de seleccionar el más adecuado para eliminar las especies biológicas, especialmente líquenes, que se encontraban en los atauriques debido a su exposición prolongada a la intemperie. Para ello, se ha puesto a punto una metodología para evaluar la efectividad de distintos productos biocidas. El método estudiado consiste en la estimación de la biomasa fotosintética mediante espectrometría UV-visible. Con este fin, se usó dimetilsulfóxido (DMSO) como extractante de la clorofila existente en distintas áreas tratadas con las soluciones biocidas y con agua destilada.

Materiales y método

El material sobre el que se ha realizado el estudio es la piedra de unas piezas de ataurique encontradas en el suelo de las inmediaciones del Salón Rico del conjunto arqueológico de Medina Azahara. La piedra que compone los fragmentos de ataurique es una caliza fosilífera de grano fino, compuesta mayoritariamente por CaCO_3 (calcita).

Los organismos que recubren las piezas, casi en su totalidad, son líquenes mayoritariamente de color pardo negruzco y algunos talos, de menor tamaño, blancos, amarillos y verdes. Por otro lado, también se han detectado briofitos, concretamente musgos, y algas verdes y cianobacterias.

Los biocidas presentes en el estudio, Preventol Ri80, New Des, Biotin T y Biotin R son compuestos de amonio cuaternario. Las ventajas con las que cuentan este tipo de producto es su efectividad a bajas concentraciones, su ausencia de olor y color, su alta estabilidad y su doble acción biocida y detergente. Sin embargo, muestran baja actividad a largo plazo y no matan a las esporas y su actividad se ve reducida ante la presencia de sales o de cationes^{1,2,3}. La utilización de biocidas se suele llevar a cabo analizando su eficacia frente al organismo que se quiere eliminar utilizando como parámetro el grado de desaparición de dicho organismo. Las muestras del ataurique se sometieron a diversos ensayos con biocidas para comprobar la efectividad de los mismos y los efectos que producía su interacción con el material pétreo. Estos se aplicaron sobre el sustrato colonizado por distintos tipos de organismos mediante pincel y por inmersión, dependiendo del tipo de ensayo efectuado.

Estimación de biomasa fotosintética por espectrofotometría de UV-visible

Una forma de analizar la efectividad de los biocidas es comparando la cantidad de biomasa antes y después de su aplicación. La cantidad de biomasa se mide indirectamente mediante la cantidad de clorofila presente gracias a la espectrofotometría UV-Visible. Para ello, se realiza la extracción de clorofila con dimetilsulfóxido (DMSO)^{4,5,6} tras la aplicación de los biocidas y en un blanco (agua destilada). El procedimiento seguido en el ensayo es el siguiente:

- Aplicación de los tratamientos biocidas con pincel. Al cabo de una semana se recogen las muestras fotosintéticas de la superficie pétreo de manera mecánica y con cuidado de arrastrar el mínimo sustrato posible.
- Extracción de la clorofila (Chl *a*). A cada muestra anterior, previamente triturada, se le añaden 2 ml de extractante (DMSO) por cada mg de muestra. Se calienta a 65°C durante 1 hora y se filtra mediante el uso de filtros ALBET 145 el tiempo necesario.
- Cuantificación de la clorofila. El procedimiento es el siguiente:
 - Medir absorbancia del extracto obtenido a 665nm y 750nm.
 - Acidificar con HCl en la relación: 5µl HCl / 1ml muestra.
 - Esperar 10 minutos y volver a medir absorbancia a 665nm y 750nm.
 - Aplicar la fórmula de Vollenweider:

$$\mu\text{g Clorofila } a = 28'917 * V * (\Delta\text{Abs} - \Delta\text{Abs}') / L$$

siendo: V= Volumen del extractante usado, $\Delta\text{Abs} = (\text{Abs}665 - \text{Abs}750)$ antes de acidificar, $\Delta\text{Abs}' = (\text{Abs}665' - \text{Abs}750')$ después de acidificar y L= longitud de la cubeta de medida en cm.

Se realizó una puesta a punto para evaluar el efecto que la cantidad de volumen de DMSO produce en la extracción de clorofila, comparando resultados con 50 y 100 ml de este extractante. Tras este estudio, se considera que aplicar 2ml DMSO/mg de muestra fotosintética es lo más oportuno, así pues, el volumen del extractante es diferente en cada caso.

Estudio de la interfase líquen-sustrato mediante observación al SEM

Para este estudio, la aplicación de los distintos productos fue por inmersión de la zona colonizada del sustrato durante treinta minutos. Estas muestras cubiertas por organismos, concretamente por líquenes, fueron observadas al microscopio electrónico de barrido (SEM). Se analizó la interfase del líquen con el sustrato pétreo, previamente tratado, para ver en qué medida afecta el biocida a las hifas de este organismo. Las muestras con los distintos biocidas se compararon con la muestra control tratada con agua destilada. Además, se observó si los tratamientos afectaban a las propiedades del material pétreo y si existían productos de neoformación o una disolución de constituyentes minerales tras la aplicación de los mismos. La principal ventaja de este método se basa en la posibilidad de realizar microanálisis, en una zona o punto previamente seleccionados, mediante un detector de espectrometría de energía dispersada (ICR-CNR, 1981).

Resultados

Estimación de biomasa fotosintética por espectrofotometría UV-visible

Se observa que empleando tanto 50 ml como 100ml de DMSO, es decir, modificando sólo el volumen del extractante, los resultados no son fiables puesto que deberían ser referenciados en cada caso a la masa de la muestra. Por lo cual, tras la puesta a punto, se considera adecuado aplicar 2ml DMSO/mg de muestra fotosintética, siendo pues, el volumen del extractante diferente en cada caso.

Tabla 1. Cálculo de clorofila a tras aplicación de biocidas para evaluación de su efectividad.

Muestra	mg biomasa	ml DMSO	A665	A750	ΔAbs	A'665	A'750	$\Delta\text{Abs}'$	$\Delta\text{Abs} - \Delta\text{Abs}'$	$\mu\text{g Chl } a$	$\mu\text{g Chl } a/\text{mg biomasa}$
Preventol Ri80	23	46	0,0277	0,0173	0,0104	0,0131	0,0113	0,0018	0,0086	11,44	0,497
New Des	33,8	67	0,0305	0,0132	0,0173	0,0099	0,0019	0,0080	0,0093	18,02	0,533
Biotin T	27,8	55	0,0269	0,0154	0,0115	0,0086	0,0049	0,0037	0,0078	12,41	0,446
Biotin R	29,6	60	0,0224	0,016	0,0064	0,0016	0,0000	0,0016	0,0048	8,33	0,281
Control	36,8	73	0,178	0,074	0,104	0,0091	0,0078	0,0013	0,1027	21,68	0,589

Como resultado del ensayo se puede determinar que el biocida New Des es el menos eficaz puesto que, una vez aplicado, la cantidad de Clorofila a presente en la muestra es mayor al resto de biocidas. De la misma manera se determina que el Biotin R, es el que posee mayor efecto biocida, puesto

que la cantidad de clorofila presente al final de todo el procedimiento es menor que en el resto de agentes estudiados.

Estudio de la interfase liqen-sustrato mediante observación al SEM

Se observó la interfase del liqen *Verrucaria nigrescens* (Ochsner)^{7,8} con el sustrato pétreo para ver en qué medida afectan estos productos a las hifas del liqen. Las hifas del liqen se han observado en todas las muestras penetrando entre los microfósiles (globigerinas) que componen la piedra. Se pueden ver redondeadas y turgentes en la muestra control mientras que en las muestras tratadas con biocidas aparecen colapsadas y delgadas (Figura 1). Así se puede comparar, a distintos aumentos, el grado de deterioro sufrido por las hifas en las muestras tratadas con los diferentes biocidas.

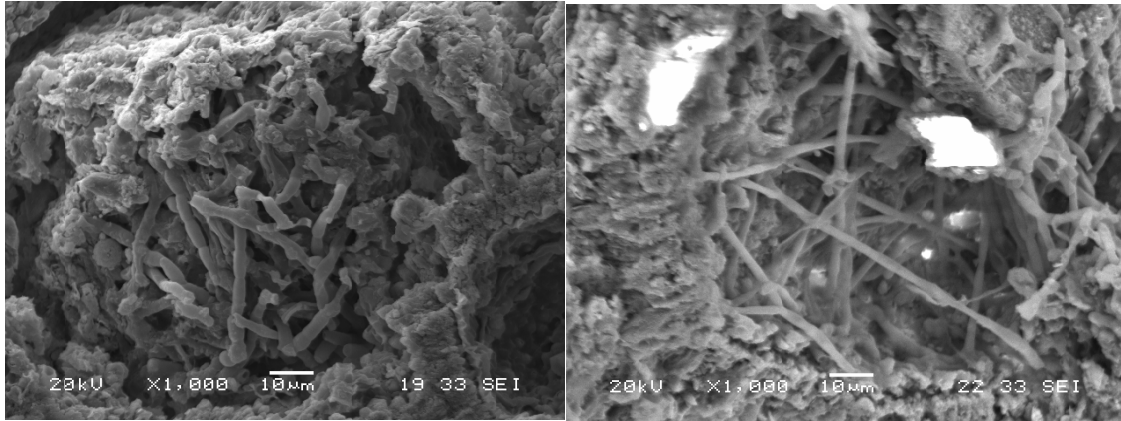


Figura 1. Hifas de *Verrucaria nigrescens* penetrando en el sustrato sin tratar (izquierda) y tratado con Biotin R (derecha). Microscopio electrónico de barrido, 1000X.

Las observaciones realizadas con el microscopio electrónico de barrido no han mostrado una alteración muy evidente de la piedra tras la impregnación por inmersión, excepto en el caso del producto Biotin T. Simultáneamente a la observación al microscopio electrónico de barrido, se han realizado distintos análisis, obteniendo el espectro EDX de puntos o áreas de las muestras para obtener su composición elemental. En estos análisis se observa la presencia de cloro (Cl), lo cual indica la interacción que el biocida presenta con la superficie del ataurique, ya que este elemento no se encuentra en la muestra de referencia tratada con agua destilada.

A raíz de los resultados obtenidos, se puede afirmar que, de entre todos los biocidas estudiados, el Biotin T es el que provoca mayor disgregación del material pétreo del ataurique, tal y como cabía esperar. Esto se hace presente en la observación al SEM, donde se puede comprobar la pérdida de material cementante y la mayor distinción de globigerinas fósiles (Figura 2).

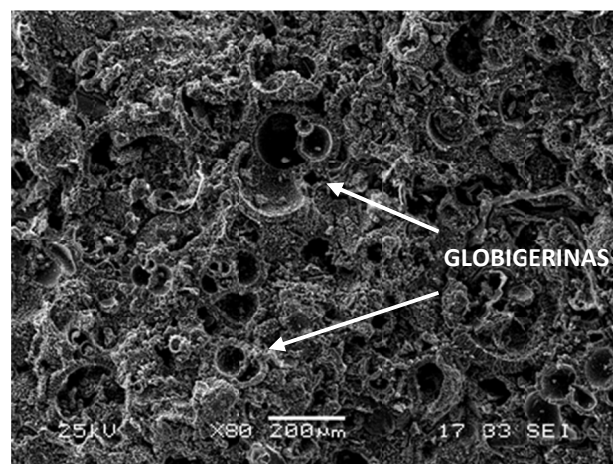


Figura 2. Globigerinas en la muestra tratada con Biotin T. Microscopio electrónico de barrido. 80x.

Conclusiones

En el estudio de estimación de la biomasa fotosintética mediante espectrofotometría UV-visible, tras la aplicación de los distintos productos, se determinó que el biotin R, es el que posee mayor efecto biocida, puesto que la cantidad de clorofila presente al final de todo el procedimiento fue menor que en el resto de agentes estudiados.

En cuanto a la observación al SEM-EDX de la interfase del líquen *V. nigrescens* con el sustrato pétreo tras su inmersión en las soluciones biocidas, se observa una mayor eficacia del Biotin R, es decir las hifas se muestran más colapsadas, fracturadas y delgadas que aquellas tratadas con los otros productos estudiados.

El estudio realizado mediante SEM-EDX evidencia el efecto corrosivo que produce el Biotin T sobre el cemento carbonatado de la piedra, dejando algunas de las cámaras de globigerinas sin cohesión y quedando el material sin apenas cementación.

Así pues, los resultados de todos estos ensayos son determinantes a la hora de tomar una decisión sobre qué producto aplicar y cual desaconsejar. Tanto por su eficacia como por su baja interacción con el material pétreo estudiado, se recomienda la aplicación del Biotin R o, en su defecto, Preventol RI80.

Como conclusión final, se extrae que el Biotin T, tras observar su baja eficacia frente al biotipo crustáceo de los líquenes estudiados unido al comportamiento que tiene con este tipo de piedra, es completamente desaconsejable en este caso concreto.

Finalmente, se debe poner de manifiesto que siempre es necesario efectuar estudios previos de determinación de especies biológicas y de evaluación de tratamientos, tanto de su efectividad como de su compatibilidad con los materiales que forman parte de los bienes culturales en estudio.

Agradecimientos. Manuel Hervás Morón, Instituto de Bioquímica Vegetal y Fotosíntesis, cicCartuja, Universidad de Sevilla-CSIC.

¹ A. Ríos, J. Wierzechos, C. Ascaso, S. Pérez, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **2012**, 67, 64-72.

² G. Caneva, M.P. Nugari, O. Salvadori, *La biología en la restauración*. NEREA / Junta de Andalucía, Sevilla, **2000**.

³ Grupo Español de Conservación. International Institute for conservation of historic and artistic works [en línea] < <http://www.ge-iic.com/> >

⁴ B.K. Burnison, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **1980**, 37, 729-733.

⁵ L. Shinano, I. Kawamukai, T. Koike, *Photosynthetica*, **1996**, 32, 409-415.

⁶ A. Calatayud, M.J. Sanz, E. Barreno, S. del Valle-Tascón, *Studia Botanica*, **1994**, 13, 123-128.

⁷ V. Wirth, R., Düll, X. Llimona, R. Ros, O. Werner, *Guía de campo de los líquenes, musgos y hepáticas*. Ediciones Omega, Barcelona, **2004**.

⁸ P.L. Nimis, D. Pinna, O. Salvadori, *Licheni e conservazione dei monumenti*, Clueb, Bolonia, **1992**.

ORIGEN Y EVOLUCIÓN DE DESPLACADOS Y DESCAMADOS EN EL GRANITO DE LA PLAZA MAYOR DE MADRID

D.M. Freire-Lista y R. Fort

Instituto de Geociencias IGEO (CSIC, UCM), Madrid, y CEI Campus Moncloa, UCM-UPM y CSIC. Calle José Antonio Novais, 12. 28040 Madrid, España (d.freire@igeo.ucm-csic.es, rafael.fort@csic.es)

Introducción

A lo largo de la historia de la Humanidad, todas las grandes civilizaciones han construido templos, palacios, iglesias, murallas, monolitos y casas tallando sillares de granito. Estos sillares suelen sufrir deterioros, concretamente desplazados y descamados.

Los granitos de la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español), denominados Piedra Berroqueña, han sido un material de construcción muy utilizado en fachadas, muros o zócalos de edificios, bases de grandes estructuras o pedestales de estatuas¹. La colocación de la piedra en los edificios en base a su anisotropía² definirá el comportamiento mecánico y durabilidad ante procesos de deterioro, especialmente cuando están sujetas a cambios de temperatura^{3,4,5} y existe presencia de agua o sales.

El objetivo de este estudio es la identificación del deterioro en columnas de granito de la Plaza Mayor de Madrid comparándolas con el granito fresco de la zona de procedencia que corresponde al granito de Alpedrete¹. Esta piedra ha sido ampliamente utilizada como material de construcción en sillares y esculturas de edificios históricos⁶ por sus características petrofísicas y de durabilidad. También por su estética, homogeneidad y posibilidad de distintos acabados.

La cartografía detallada de los sillares permite la identificación del deterioro y determinar su distribución espacial en la superficie del sillar, mientras que la comparación microscópica entre láminas delgadas de granito extraído de sillares y de cantera histórica, permite establecer los mecanismos de deterioro del granito. Las microfisuras⁷ en sillares de monumentos tienen gran importancia, ya que pueden funcionar como vías de entrada de agentes de deterioro como agua o sales².

Materiales y métodos

Alpedrete es un monzogranito de tamaño de cristal medio, hipidiomórfico, equigranular y ha sido utilizado en la construcción de importantes edificios históricos de Madrid. Este granito de construcción ha sido nominado como *Global Heritage Stone Resource*^{8,9} por su importancia en el patrimonio tangible e intangible de la Comunidad de Madrid.

Se han seleccionado muestras de granito fresco orientadas según los planos de corte en una cantera de Alpedrete (40°39'45.1"N 4°00'49.8"W) para la elaboración de láminas delgadas de 30 × 20 ± 3 mm y 30 µm de espesor a baja velocidad de corte (120 rpm) para minimizar la generación de fisuras. También se han estudiado láminas delgadas orientadas de acuerdo a las caras de cuatro sillares de las columnas que forman los soportales de la Plaza Mayor de Madrid. Estas láminas se han impregnado con fluoresceína. La petrografía se ha estudiado mediante observación microscópica (microscopía petrográfica-PM) con un microscopio de luz polarizada Olympus BX 51 (PM) equipado con una cámara fotográfica DP 12 (6 V/2.5 Å) y software Olympus DP-Soft (version 3.2). Las microfisuras se han caracterizado con el mismo equipo, utilizando un microscopio de fluorescencia con lámpara de mercurio Olympus U-RF-T.

La cartografía de los sillares inferiores del fuste de las columnas de la Plaza Mayor de Madrid se ha realizado *in situ* sobre fotografías de cada una de las cuatro caras de las cuatro columnas seleccionadas. Una vez realizada la cartografía del deterioro, se ha calculado el área que ocupan los desplazados en el sillar con el software JMicrovision versión 1.2.7.

Resultados

La cartografía del deterioro en el fuste de cuatro columnas de granito de la Plaza Mayor de Madrid indica que los desplazados se localizan en la parte inferior de los sillares (Figura 1). Estos desplazados tienen un espesor de hasta 4 mm y ocupan un 4,45 % de la superficie total del sillar. Si tenemos en cuenta la superficie con escamado este valor de deterioro asciende al 19,23 %.

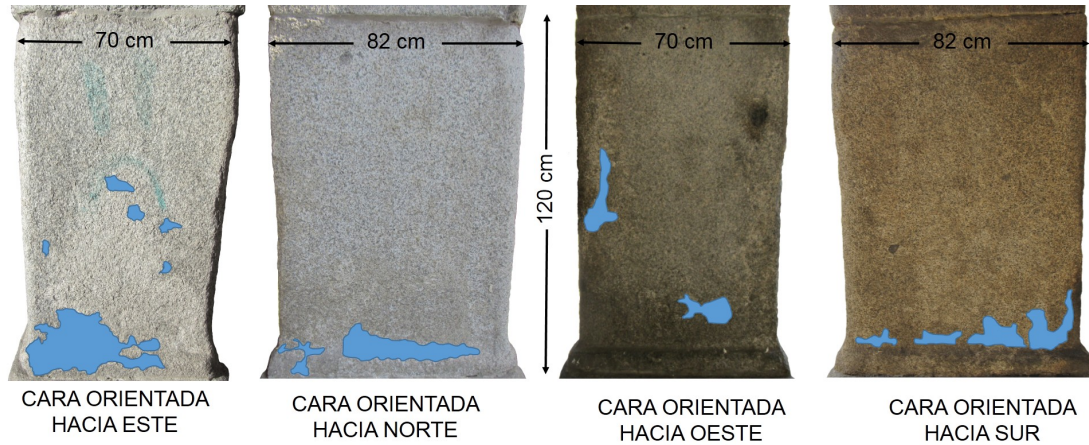


Figura 1. Cartografía de los desplazados en las caras del primer sillar del fuste de una columna de la Plaza Mayor de Madrid.

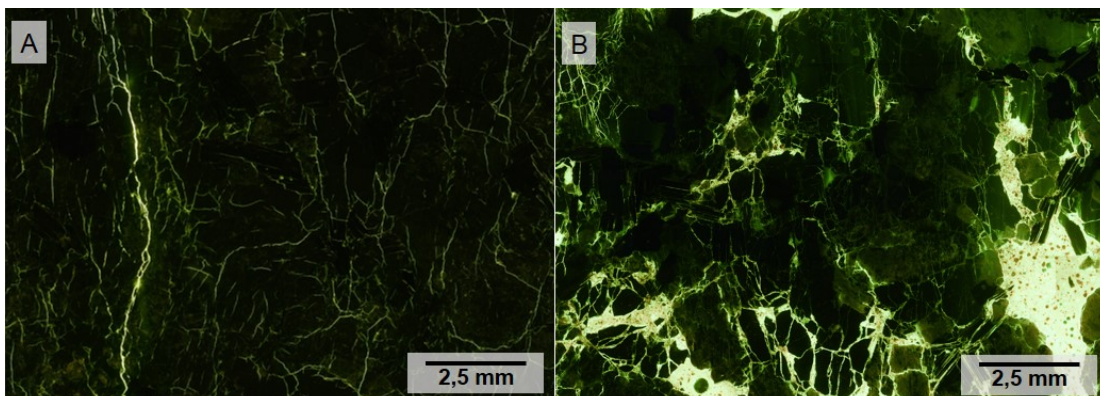


Figura 2. Micrografía del granito de Alpedrete. (A) Con microscopía de fluorescencia, extraído de cantera histórica. (B). Micrografía con microscopía de fluorescencia del granito, extraído de sillar del fuste de la columna de la Plaza Mayor de Madrid.

La comparación microscópica de fracturas entre láminas delgadas de muestras extraídas en cantera histórica y de los sillares de granito de la Plaza Mayor de Madrid ha permitido observar un importante aumento en la anchura de las fisuras (Figura 2). El porcentaje de volumen que ocupan las fisuras en el granito fresco es de 2,48 % mientras que las microfisuras de la superficie del sillar ocupan un 16,45%.

Discusión

Los cambios térmicos sobre el granito generan un aumento de la densidad y grosor de las microfisuras^{4,5}. Además la circulación de agua por capilaridad, cristalización de sales y diversos daños sufridos por el uso de la Plaza Mayor de Madrid a lo largo de la historia favorece el desplazado que ha sufrido.

Los desplazados se producen con mayor frecuencia en la zona inferior de los sillares, esto puede ser debido al ascenso capilar favorecido por una disposición vertical de las fracturas observada en lámina delgada. La zona superficial de los sillares está muy afectada por microfisuras debidas a factores extrínsecos al granito de Alpedrete, como es la labra y golpes sufridos.

El agua y la polución en contacto con la superficie del granito será más penetrativa cuanto más microfisurado esté el granito. Las microfisuras funcionarán como vías que aceleran el deterioro químico de los minerales y del conjunto de la roca. Los feldespatos microfisurados son mucho más susceptibles al deterioro debido a la meteorización química, que forma minerales de arcilla en granitos⁵.

La cristalización del agua en las microfisuras preexistentes y expansión térmica de minerales crea microfisuración en rocas graníticas que en su mayoría se propagan siguiendo planos microestructurales. Es decir, la microestructura de los feldespatos va a controlar en gran medida la propagación de microfisuras ya sea intercrystalina o intracrystalina, aprovechando defectos cristalográficos o microfisuras preexistentes^{10,11}.

Cuando las microfisuras intracrystalinas se propagan en feldespatos siguiendo planos cristalográficos, lo hacen siguiendo los planos casi ortogonales de exfoliación o las maclas. Cuando las microfisuras intracrystalinas de las plagioclasas se propagan siguiendo su zonación, generan microfisuras pseudoconcéntricas. Además las plagioclasas tienen maclas y exfoliación casi ortogonal, por lo que en estos planos también se propagarán microfisuras. El control microestructural es distinto para cada uno de los minerales constituyentes del granito¹².

La alteración hidrotermal ha producido que los núcleos de las plagioclasas estén seritizados estos núcleos son susceptibles de alojar agua que al congelarse crea tensiones y microfisuras produciendo deterioro. Las plagioclasas zonadas cuentan con mayor número de microfisuras en los núcleos debido a que sus centros más cálcicos son más susceptibles al deterioro⁵.

Si se comparan las Figuras 1 y 2 se puede observar cómo en el granito de cantera muchas de las microfisuras son intercrystalinas. En la Figura 2b se observa un considerable aumento de grosor de las fisuras y una mayor proporción de fisuras transcrystalinas. La propagación de microfisuras en granitos no depende sólo de la mineralogía de la roca, sino también de las condiciones ambientales y del grado de interacción con fluidos.

El deterioro de un sillar está controlado por la porosidad primaria¹³, la cual no afecta a todo el volumen de la roca por igual, siendo normalmente más elevado en la zona superficial, en el entorno donde accede el agua y cristaliza hielo, incrementando las microfisuras preexistentes o porosidad primaria del granito. El aumento del tamaño relativo de microfisuras puede encontrar su causa en la aparición de porosidad secundaria debida a los fenómenos de capilaridad y posterior hielo deshielo o cambios térmicos, sobre todo en la superficie del sillar debido a la expansión térmica de los minerales^{14,15}.

Los sillares de granito de las columnas de la Plaza Mayor de Madrid permiten ver una orientación en sus microfisuras, esta orientación es la responsable de la anisotropía¹⁶ que presenta el granito de Alpedrete con respecto a la velocidad de propagación de ondas de ultrasonido⁴. Esta lineación de las microfisuras contribuye a la generación de desplazados y escamados visibles en los sillares estudiados. Es decir, esta lineación se observa mejor en sillares alterados que sin deteriorar.

Conclusiones

Para entender el deterioro en sillares y esculturas labradas en granito es esencial el estudio de la orientación y distribución de las microfisuras de descompresión que siguen una orientación determinada por la cantera. Las observaciones microscópicas han constatado una orientación preferencial vertical de las microfisuras en las columnas de granito de la Plaza Mayor de Madrid.

La superficie paralela a ellas, será la zona más susceptible de generar deterioro por desplazados y escamados. Estos planos de microfisuración ayudarán al ascenso capilar del agua y contribuirán al deterioro.

Los desplazados y escamados se producen con mayor frecuencia en la superficie inferior de los sillares y tienen un espesor de hasta 4 mm y ocupan un 4,45 % de la superficie total del sillar.

Las propiedades texturales entre el granito de la cantera y el de las columnas de la Plaza Mayor de Madrid son distintas. Las microfisuras preexistentes se han ensanchado y se han creado otras nuevas microfisuras, principalmente de tipo intracrystalinas y transcrystalinas. El granito fresco de cantera

histórica tiene un volumen de microfisuras del 2,48 % mientras que las microfisuras de la superficie del sillar ocupan un 16,45%.

Agradecimientos. Este trabajo fue financiado por la Comunidad de Madrid en el marco del programa GEOMATERIALS-2CM (S2013/MIT-2914). Los autores son miembros del Grupo de Investigación “Alteración y Conservación de los Materiales Pétreos del Patrimonio” (ref. 921349).

Los análisis petrofísicos se realizaron en el Laboratorio de Petrofísica del Instituto de Geociencias IGEO (CSIC-UCM), afiliado al Campus de Excelencia Internacional de Moncloa (UCM-UPM) y a la Red de Laboratorios del Patrimonio (RedLabPat).

¹ D.M. Freire-Lista, R. Fort, M.J. Varas-Muriel, *Episodes*, **2015**, 38(2), 106-113.

² R. Fort, B. Fernández-Revuelta, M. J. Varas, M. Álvarez de Buergo, M. Taborda, *Mater. Construcc.*, **2008**, 58(289-290), 161-177.

³ M. Gómez-Heras, B. J. Smith, R. Fort R. *Environ. Geol.*, **2008**, 56, 547-560.

⁴ D.M. Freire-Lista, R. Fort, M.J. Varas-Muriel, *Cold Regions Science and Technology*, **2015**, 113, 40-51.

⁵ D. M. Freire-Lista, L.S. Gomez-Villalba, R. Fort, *Periodico di mineralogia*. **2015**, en prensa.

⁶ R. Fort, M. Alvarez de Buergo, E.M. Perez-Monserrat, M.J. Varas. *Engineering Geology*, **2010**, 115, 149-157.

⁷ M.H. Anders, S.E. Laubach, C.H. Scholz, *Journal of Structural Geology*, **2014**, 69, 377-394.

⁸ B.J. Cooper, *Episodes*, **2010**, 33(1), 38-41.

⁹ B.J. Cooper, B.R. Marker, I. A. Thomas, *Engineering Materials*, **2013**, 548, 329-335.

¹⁰ T. Reuschlé, S.G., Haore, M. Darot, *Tectonophysics*, **2003**, 370, 95-104.

¹¹ T. Reuschlé, S.G. Haore, M. Darot, *Earth and Planetary Science Letters*, **2006**, 243, 692-700.

¹² M.J. Wilson. *Clay Minerals*, **2004**, 39, 233-266.

¹³ A.C. Íñigo, M.A. Vicente, V. Rives, *Mechanics of Materials*, **2000**, 32, 555-560.

¹⁴ O. Alm, L.L. Jaktlund, S. Kou. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **1985**, 40(3), 161-179.

¹⁵ F.F. Gorbatshevich, *Tectonophysics*, **2003**, 370, 121-128.

¹⁶ R. Fort, M.J. Varas, M. Alvarez de Buergo, D.M. Freire-Lista, *Journal of Geophysics and Engineering*, **2011**, 8, 132-144.

ALTAMIRA: CONSERVAR PARA...

José Antonio Lasheras Corruchaga

*Museo Nacional y Centro de Investigación de Altamira. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. Avda. Marcelino Sanz de Sautuola, s/n 39330 Santillana del Mar, Cantabria.
direccion.maltamira@mecd.es*

La cueva de Altamira es la razón de ser y el principal patrimonio que tiene adscrito el Museo Nacional y Centro de Investigación de Altamira. Su gestión tiene como misión conservarlo, investigar sobre él, divulgar su conocimiento y sus valores y ordenar el acceso al mismo. Desde su descubrimiento siempre se han aplicado los criterios de conservación y uso que se consideraban adecuados en cada momento, lo que ha conformado su estado actual. Desde la creación del museo en 1979 el criterio esencial de conservación aplicado ha sido el análisis de los riesgos en su interior y entorno, para suprimirlos o minimizarlos evitando daños potenciales.

El fin de la conservación es la salvaguarda del Bien, pero también conservamos el patrimonio con fines educativos, recreativos, científicos, incluso identitarios y económicos. El acceso al Patrimonio se produce en dos ámbitos: el intelectual –fomentando la comunicación, el conocimiento y la divulgación de su historia y sus valores–, y el acceso físico –a través de los sentidos–, más personal y emocional, y todo ello como parte de un derecho de los ciudadanos. Conservar el Patrimonio –todo lo contrario a deteriorar, perder o destruir– es imprescindible para su accesibilidad personal e intelectual, para su comunicación y disfrute. El conocimiento científico y su aplicación en la gestión de Altamira es la mejor garantía para su adecuada conservación, uso y accesibilidad presente y futura.

Altamira, su descubrimiento y transformación en monumento turístico

La cueva se halla en lo alto de una de las colinas que rodean Santillana del Mar. Estuvo habitada durante el Paleolítico superior por comunidades de cazadores recolectores que durante más de veinte mil años pintaron, grabaron o dibujaron motivos abstractos y figuras de animales en sus paredes y techos, donde destaca el conjunto de bisontes realizados hace 16000 años en el “techo de los policromos” (Figura 1). Hace 13000 años se derrumbó la gran boca de entrada y la cueva quedó cerrada.



Figura 1. Vista general del techo de policromos en la cueva de Altamira. © Museo de Altamira y P. Saura.

La cueva de Altamira se halla en la parte más alta y senil de un karst y está en fase de colapso desde el Paleolítico. Los sucesivos derrumbes de bloques del techo, desde entonces hasta mediados del siglo XX, así lo demuestran. La preocupación por el riesgo a nuevos colapsos explica que se realizaran obras de gran envergadura para intentar evitarlos a principios del siglo XX (entibados y muros de refuerzo para el techo) (Figura 2). El techo de policromos quedó aislado del resto de la cueva. Lo que se consideró entonces beneficioso para las pinturas, hoy sabemos que es un factor que agrava los problemas que afectan a las pinturas y compromete su conservación.



Figura 2. Entibado de madera en la Sala de Policromos. © Fototeca IPCE.

Entre la conservación y la explotación turística la cueva alcanzó su estado actual en 1971, con las pinturas inmersas en unas condiciones ambientales muy distintas de las que tenían cuando fueron pintadas hace milenios, muy distintas de las que tenían mientras la cueva estuvo cerrada hasta su descubrimiento y muy distintas, a su vez, de las que han tenido durante los distintos periodos de visita pública durante el siglo XX: más de cien mil personas cada año desde 1964; hasta 175,000 visitantes en 1973. De haber seguido con ese régimen de visita, los bisontes habrían llegado a desaparecer, a morir de éxito, y de codicia.

Desde el descubrimiento se empiezan a detectar graves deterioros debido a la filtración y la condensación del agua en el techo. Concretamente Breuil y Obermaier¹ señalan las fuertes variaciones apreciables en tres bisontes en un periodo de treinta años. Y a la vez, consideraban positivo los cambios realizados, consistentes en rellenar desde el exterior con cemento las grietas de la roca para impedir la filtración de agua. Finalmente, el problema se reconoció y J.M^a. Cabrera², director del Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte del Ministerio de Cultura, propuso hacer un diagnóstico aplicando metodología científica a la conservación basado en estudiar la estabilidad de la pintura (mediante puntos de seguimiento macrofotográfico) y en el estudio termohigrométrico de los factores naturales y artificiales que le afectan para integrarlo todo en un modelo.

El Museo Nacional y Centro de Investigación de Altamira

En 1979 el Ministerio de Cultura crea el Museo Nacional y Centro de Investigación de Altamira para la gestión de la cueva. De acuerdo con la definición de museo, se le encomendaba investigar, conservar y divulgar los valores de la cueva y su exposición, que en este caso –más si cabe– debe entenderse como el acceso ordenado de los ciudadanos al bien, a la propia cueva.

El Ministerio, siguiendo el planteamiento de Cabrera, promovió un convenio con la Universidad de Cantabria, lo subvencionó y lo dotó con equipamiento de la más alta tecnología. El trabajo fue dirigido por Eugenio Villar³ que creó un modelo físico en relación a parámetros ambientales y propuso un número máximo de personas para un régimen de visita⁴ aplicado entre 1982 y 2002.

En 1992, con base en la reunión de Colombres, analizamos los riesgos medioambientales naturales y antrópicos, reales y potenciales, que había en el entorno inmediato de la cueva. De acuerdo con lo anterior, en 1992 el Patronato del museo aprobó nuestra propuesta museística de afrontar simultáneamente la investigación arqueológica, la conservación y divulgación del conocimiento y valores de la cueva^{5,6}. La conservación quedaba explícitamente señalada en el objetivo general del proyecto⁷, junto con satisfacer la gran demanda sobre su conocimiento. Sobre esto último se basó la realización de la reproducción facsímil, la Neocueva, integrada como una sala especial en la exposición estable del nuevo museo. Y se aplicaron criterios de conservación preventiva en el desarrollo de los objetivos específicos, de la gestión global del proyecto, de las obras proyectadas y de su ejecución. En definitiva, las medidas adoptadas en Altamira encajan a la perfección con la definición de conservación preventiva adoptada años más tarde por el Comité de Conservación del ICOM: *Todas aquellas medidas y acciones que tengan como objetivo evitar o minimizar futuros deterioros o pérdidas. Se realizan sobre el contexto o el área circundante al bien, o más frecuentemente un grupo de bienes, sin tener en cuenta su edad o condición.*

Estas medidas o acciones son indirectas-no interfieren con los materiales y las estructuras de los bienes. No modifican su apariencia (ICOM-CC 2008)⁸.

El Proyecto de construcción del Museo de Altamira y ordenación del entorno para la conservación preventiva de la cueva⁶ incluía las siguientes acciones, realizadas entre 1997 y 2001 (Figura 3):

- Adquisición de toda la superficie en la vertical de la cueva. La propiedad del museo pasó de 60,000 m² a 180,000 m², que incluyen el área impluvial del techo de los policromos y buena parte de la de toda la cueva.
- Adquisición y eliminación de tres viviendas y de sus instalaciones agropecuarias anejas existentes a 50 m. de la cueva para acabar con los vertidos y con toda actividad residencial o agropecuaria contraria a la conservación.
- Supresión del camino que discurría en la vertical de la cueva y paralelo a ella.
- Construcción de una nueva carretera local, fuera del área impluvial y alejada para evitar las vibraciones del tráfico.
- Erradicación de un depósito de abastecimiento público de agua, un tendido eléctrico y un transformador de electricidad existentes en la vertical de la cueva.
- Eliminación de un pabellón del museo contiguo a la cueva y del aparcamiento construidos en 1965-70. Esto permitió restituir el marco natural de la boca de la cueva.
- Construcción del edificio actual del museo y su aparcamiento fuera del área impluvial.

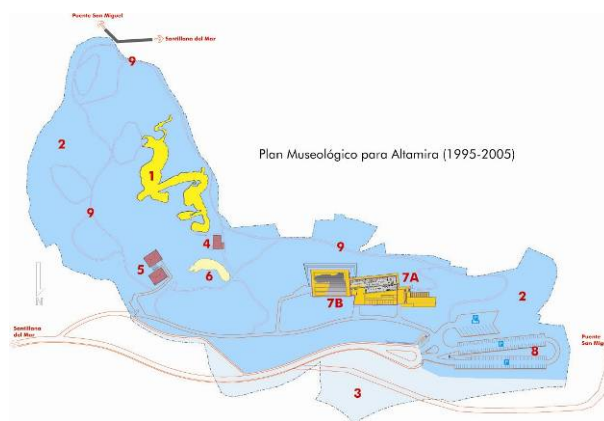


Figura 3. Superficie del Museo, servicios e infraestructuras tras la realización del Proyecto museológico para Altamira (1996-2001). 1 Cueva de Altamira. 2 Parcela del Museo dentro del recinto vallado. 3 Superficie del Museo fuera del recinto vallado. 4 Edificio para primer museo y casa para el guía/guarda de la cueva (construido en 1924). 5 Instalaciones para la recepción de visitantes (construidas en 1971). 6 Cueva de Las Estalactitas. 7 Actual museo (inaugurado en 2001). 8 Aparcamiento. 9 Senderos peatonales.

Todas las obras se hicieron con un exigente control de vibraciones que, además, se aplica desde entonces en las obras próximas a la cueva.

La nueva sede del museo fue inaugurada en julio de 2001; tres millones y medio de personas lo han visitado. La Neocueva fue proyectada como un instrumento de divulgación, como un medio de acceder al conocimiento de Altamira para un gran número de personas interesadas en ella, y de hacerlo de una manera sintética, sin apenas palabras. La reproducción de Altamira no es un elemento activo ni preventivo en la conservación del original; su existencia no afecta en modo alguno a su conservación, al igual que la existencia de reproducciones –copias o fotografías– de cualquier cuadro o pintura no contribuye a su mejor conservación. La Neocueva es un instrumento de comunicación, como un libro abierto, con poco texto y mucha información científica, como si fuera una ilustración en tres dimensiones reales en la que el visitante entra y se sumerge (Figura 4).



Figura 4. Sala de Policromos en la Neocueva de Altamira. © Museo de Altamira y Víctor Gascón.

La conservación y el cierre de la cueva desde 2002

En 1993 detectamos el desarrollo de colonias microbianas en el vestíbulo de la cueva y en el pasillo que lleva a la sala de policromos. Desde entonces, y más aún a partir de 2002 con la presencia de nuevas manchas verdes, la actividad microbiológica es uno de los riesgos más preocupantes para las pinturas por tres cuestiones:

- No se conoce aún algo análogo a una barrera, una vacuna o un biocida que pueda aplicarse preventivamente.
- Una infestación o la simple proliferación de microorganismos carece de tratamiento curativo aplicable.
- La presencia de cada una de las colonias de bacterias sobre los pigmentos es un daño irreversible y, por tanto, grave.

En enero de 2002, poco después de inaugurar el museo actual, detectamos en el techo de los policromos la existencia de pequeñas manchas verdes, algas cuya proliferación estaba en relación con fallos en el sistema eléctrico que ocasionaban autoencendidos de la iluminación. En consecuencia propusimos el cierre inmediato de la cueva que fue acordado en la Dirección General de Bellas Artes del Ministerio de Cultura:

- Como una medida preventiva urgente ante la evidencia de riesgo y daño grave para las pinturas por proliferación de algas (graves antecedentes en Lascaux –mal verde– en 1963 y por proliferación de hongos –*Fusarium solani*– en 2000).
- Por la necesidad de registrar los parámetros ambientales de la cueva sin la perturbación de visitas, tal como estaba previsto como segunda fase del proyecto del museo con el CSIC, objeto de convenio en 1993, y para conocer de forma actualizada los parámetros ambientales naturales.
- Para realizar un nuevo proyecto de investigación sobre los parámetros ambientales y la conservación de las pinturas que integrara el trabajo de años anteriores y los problemas y riesgos microbiológicos detectados.

En 2003/2005 y 2007/2009 la Dir. Gral. de BBAA financió sendos convenios con el CSIC para analizar íntegramente los parámetros de conservación de la cueva y del arte rupestre. El informe final entregado en diciembre de 2009⁹ integraba los datos y trabajos realizados por el CSIC desde los años 90 (1997-98; 2004-05 y 2008-09), quedando la cueva definida y caracterizada respecto a sus parámetros ambientales, y caracterizaba también las comunidades microbiológicas. El equipo del CSIC analizó el impacto de las personas en relación con la condensación y con otros efectos en el techo de los policromos concluyendo que la presencia de un grupo de seis personas provoca, a partir de estar cinco minutos en la sala de los policromos, un aumento de la temperatura y del CO₂ que origina la condensación sobre el techo y la acción corrosiva de esta agua ácida. Finalmente proponía monitorizar la cueva de modo permanente, continuar algunas líneas de investigación para la conservación y, como mejor estrategia de conservación, sugería mantener la cueva cerrada a la visita.

En agosto de 2012 el Patronato aprobó la propuesta del Ministerio de Educación Cultura y Deporte (en adelante MECD) de realizar el Programa de investigación para la conservación preventiva y régimen de acceso de la cueva de Altamira (en adelante PCPA) liderado por el IPCE, organismo del propio MECD, dirigido por Gaël de Guichen, asesor del Director General del Instituto Central de Conservación de Roma (ICCROM). El programa se ordenaba en cinco proyectos: tres de ellos – seguimiento ambiental, control del biodeterioro y conservación del soporte y policromía– fueron dirigidos por el IPCE; el proyecto de accesibilidad fue dirigido por profesores de las universidades de Cantabria y del País Vasco, y el proyecto sobre el valor social de Altamira lo realizó el Instituto de Ciencias del Patrimonio (en adelante INCIPIT) del CSIC. La investigación tiene como objetivo determinar el impacto que la presencia humana tiene sobre la conservación de las pinturas rupestres de Altamira y elaborar un plan de conservación preventiva para la cueva con el fin de decidir si es compatible su adecuada conservación con un régimen de acceso a la misma (documento para el Programa redactado por el IPCE).

Durante los trabajos del Programa, en abril de 2013 y en abril de 2014, los conservadores del museo observaron manchas de pigmento rojo en el suelo bajo el techo de los policromos. El agua ácida en el techo, de condensación, arrastraba el pigmento y lo precipitaba al suelo provocando la desaparición de áreas milimétricas de pintura en cuestión de días. Durante este proceso de destrucción de las pinturas eran visibles a simple vista partículas rojas de pigmento retenidas, en suspensión, en cada gota de agua en varios puntos o pequeñas áreas del techo (Figura 5); se trata de un proceso observado desde entonces en distintos momentos y puntos. La distinta interpretación y valoración del proceso por parte del museo fue objeto de fuerte debate en el seno del Programa; el museo informó al patronato de Altamira en enero de 2014 de estas pérdidas de pinturas. El debate al respecto ha seguido en la Comisión de seguimiento del Plan de conservación preventiva. Nos parece que la condensación puede ser en parte “natural”, pero se ve agravada o incrementada por la presencia de personas al menos durante el semestre más cálido. Es el último proceso constatado que afecta gravemente a la conservación de las pinturas y produce daños irreparables en ellas. Es lógico suponer que los procesos de deterioro y alteración generados por el agua de filtración y condensación sobre las pinturas se habrán producido en mayor o menor medida desde el mismo momento de su realización, con un ritmo desconocido y en unas circunstancias que sólo conocemos de forma aproximada en los últimos cien años. Sus efectos ya fueron reconocidos en las primeras publicaciones señalando el deterioro de muchas figuras, la desaparición parcial de algunas y la casi total de otras. En la bibliografía hay alusiones a la desaparición de pinturas, pero en ningún caso llegó a constarse directamente. El equipo de la Universidad de Cantabria dirigido por E. Villar no detectó pigmento en sus análisis del agua del techo, pero sí el CSIC en los suyos. La novedad es que ahora este proceso se ha observado en directo, mientras se producía, viendo en cada gota de agua condensada una partícula roja procedente de las figuras pintadas durante el Paleolítico, y constatando el pigmento caído al suelo.



Figura 5. Detalle de la zona afectada por la pérdida de pigmento (2 mm²). © Museo de Altamira.

El 14 de junio de 2013 en la reunión del Patronato del museo, el director del PCPA destacó que *las pinturas no corren peligro y evolucionan según el proceso natural de la cueva* (nota de prensa del MECD). En septiembre de 2014, se entregó al Patronato el informe final del PCPA. La información concluía que la cueva sólo está sujeta a procesos naturales de alteración y deterioro, y en las declaraciones recogidas en los medios se destacaban las palabras de director del programa, Gaël de Guichen, diciendo

que los efectos de las visitas experimentales eran casi inapreciables respecto a la conservación de las pinturas. Desde abril de 2015 la cueva es visitada por un grupo de cinco personas acompañadas por un guía del museo, un día a la semana.

Los riesgos y daños naturales sobre las pinturas, como el producido por el agua de filtración o por la actividad microbiológica, pueden analizarse para encontrar las causas y determinar si son inevitables o si se pueden neutralizar o ralentizar. En todo caso, se trata de asumir o de impedir que algunos factores naturales de alteración sean críticamente influidos y agravados, poco o mucho, por la presencia de personas, por las visitas. Es preciso decidir qué grado de riesgo y de deterioro estamos dispuestos a asumir en el caso de las pinturas de Altamira, nada diferente de lo que ocurre y se asume con mayor o menor consciencia para otros bienes del patrimonio histórico, para otras obras de arte.

Puede discutirse si la conservación es el fin o sólo es el medio para el acceso pues, tal como dice la Ley de Patrimonio Histórico Español, su fin último es el acceso de los ciudadanos a la cultura y al patrimonio común. Sólo se puede acceder a lo que se conserva y la conservación es, por tanto, imprescindible, pero el acceso al patrimonio es un imperativo deontológico aunque el acceso directo y personal no sea el único posible (la Neocueva es un medio de acceso intelectual, cultural a Altamira).

Suele hacerse una analogía entre la conservación de la cueva y una persona aquejada de distintas dolencias y necesitada de atención permanente. Pues bien, el Plan de Conservación Preventiva y su aplicación por el museo es la estrategia de atención a este venerable paciente, una tarea intrínseca de la misión del museo.

¹ H. Breuil, H. Obermaier, *La Cueva de Altamira en Santillana del Mar*, Tipografía de Archivos, Madrid, **1935**.

² J.M Cabrera, in *Altamira Symposium*, Ministerio de Cultura, Madrid, **1980**, pp. 621-642.

³ E. Villar, *Proyecto científico-técnico elaborado para la conservación de las pinturas de la cueva de Altamira*, Ministerio de Cultura, Madrid, **1981**.

⁴ E. Villar (Coord.), *Cueva de Altamira: estudios físico-químicos de la sala de policromos: influencia de la presencia humana y criterios de conservación*. Ministerio de Cultura, Madrid, **1984**.

⁵ J.A. Lasheras, C. de las Heras, *International Newsletter of Rock Art*, **1999**, 22, 26-30. J.A. Lasheras, C. de las Heras, *Coalition*, **2006**, 12, 7-13.

⁶ J.A. Lasheras, C. de las Heras, *Coalition*, **2006**, 12, 7-13.

⁷ J.A. Lasheras, Proyecto de construcción del Museo Nacional y Centro de Investigación de Altamira y de ordenación del territorio para la conservación preventiva de la cueva, **1997**. Documento inédito.

⁸ ICOM-CC, *Terminología para definir la conservación del patrimonio cultural tangible*. 15ª Conferencia Trienal, New Delhi, 22-26 de septiembre de **2008**. [en línea], <https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CCcQFjABahUKEwjB-Nj-4aXHAhVIbhQKHQCFDp0&url=https%3A%2F%2Fwww.icom-cc.org%2F54%2Fdocument%2Ficom-cc-resolucion-terminologia-espanol%2F%3Faction%3DSite_Downloads_Downloadfile%26id%3D748&ei=B2bMVYHZF8jcUYCKuugJ&usq=AFQjCNEvp0n44vjox0D1TV-L4cqI8LcQIA&bvm=bv.99804247,d.d24&cad=rja>

⁹ S. Sanchez-Moral (Dir.), *Estudio integral del estado de conservación de la cueva de Altamira y sus representaciones artísticas paleolíticas. Perspectivas futuras de conservación*. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, Madrid, **2015**.

R.		A.M.		Velázquez, J.M.	184
Sierra-Fernandez, A.	154	Triguero, D.	70	Veneranda, M.	86, 123
Sigüenza, B.	119			Villafranca Jiménez,	1
		V		M.M.	
T		Vázquez Moliní, D.	17, 66	Villegas, M.A.	98, 142
Tirado Hernández,	184	Vázquez, E.	115, 138		

Estudio y Conservación del Patrimonio Cultural recoge cuarenta y nueve ponencias presentadas al Congreso Nacional “Estudio y Conservación del Patrimonio Cultural”, celebrado en Málaga entre los días 16 y 19 de noviembre de 2015. El congreso, organizado por el Nodo “Arqueometría-Raman-UMA” (U38) dentro del marco de la iniciativa TechnoHeritage, continúa la labor de los tres congresos ya celebrados hasta ahora por TechnoHeritage: Congreso Nacional sobre Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural, Madrid, 2011; International Congress Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage, Santiago de Compostela, 2012; y Second International Congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage, Sevilla, 2014. El congreso se organizó en torno a cinco temas: (1) Monitorización y evaluación ambiental del Patrimonio Cultural; (2) Gestión del Patrimonio Cultural; (3) Desarrollo de nuevos instrumentos, tecnologías no invasivas y protocolos para el análisis, protección y conservación del Patrimonio Cultural; (4) Nuevos productos y materiales para la conservación del Patrimonio Cultural; y (5) Agentes y mecanismos de deterioro del Patrimonio Cultural

