UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES



TESIS DOCTORAL

Diseño y evaluación de tratamientos tradicionales y novedosos para la eliminación de depósitos calcáreos en cerámica arqueológica

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Águeda Sáenz Martínez

DIRECTORAS

Margarita San Andrés Moya
Mónica Álvarez de Buergo Ballester
Marta Pérez Estébanez

© Águeda Sáenz Martínez, 2022

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES



TESIS DOCTORAL

Diseño y evaluación de tratamientos tradicionales y novedosos para la eliminación de depósitos calcáreos en cerámica arqueológica

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Águeda Sáenz Martínez

DIRECTORAS

Margarita San Andrés Moya
Mónica Álvarez de Buergo Ballester
Marta Pérez Estébanez

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE BELLAS ARTES
PROGRAMA DE DOCTORADO EN BELLAS ARTES

UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

TESIS DOCTORAL

Diseño y evaluación de tratamientos tradicionales y novedosos para la eliminación de depósitos calcáreos en cerámica arqueológica



MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

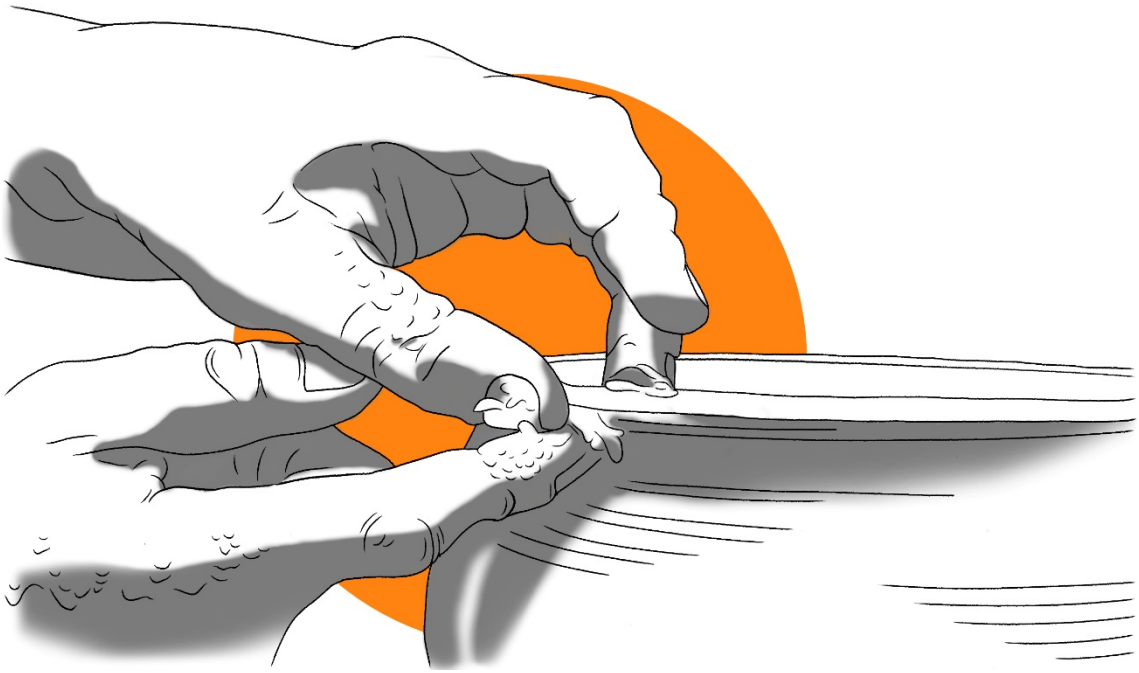
Águeda Sáenz Martínez

Directoras
Dra. Margarita San Andrés Moya
Dra. Mónica Álvarez de Buergo Ballester
Dra. Marta Pérez Estébanez

Madrid, 2022

"When you hold a pot in your hands, when you go over its walls with your fingers,
you feel the hands of the potter, her fingermarks, her touch.
You may not know who she was or what she looked like, but handling the pot,
be it hundreds or thousands of years old, you can still feel the imprint of her hands.
It is this fact about a pot that makes it so endearing, so very personal.
It makes the physical handing of a pot such an important part of its appreciation,
as important as its visual impact, and at times even more so".

Gertrud and Otto Naztler, 1973.



Ronmel Seminario Gálvez ©

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis directoras, porque a falta de una, han sido tres. Gracias a la Dra. Margarita San Andrés Moya por haber confiado siempre en mí, por haberme impulsado y haberme dado alas. Gracias a la Dra. Mónica Álvarez de Buergo Ballester por tu fe ciega, por tu cariño y cercanía, por tus palabras de aliento y apoyo infinito. Por último, pero no por ello menos importante, gracias a la Dra. Marta Pérez Estébanez, que antes de ser directora fue compañera. Gracias por tu ayuda, tu paciencia, tu apoyo incondicional y tus sabios consejos. Sin vosotras, nada de esto habría sido posible, así que gracias por haberme dado esta oportunidad y haberme acompañado en el camino, siendo las mejores referentes que podría haber tenido.

Agradezco también a la Universidad Complutense de Madrid y el Banco Santander el contrato predoctoral que me ha permitido dedicar estos últimos años a la investigación recogida en esta Tesis Doctoral. Así como al Ministerio de Ciencia e Innovación por la beca concedida para llevar a cabo dicha investigación por un periodo de un año en el inigualable entorno de la Residencia de Estudiantes. Gracias también a los proyectos Gomateriales-2 y Top-Heritage, de la Comunidad Autónoma de Madrid, que han sufragado gran parte de la investigación. También a la Fundación Palarq por la financiación para el estudio de las cerámicas procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar. Así como a Juan Manuel Rojas y a Marcelino Patiño, por haberme abierto las puertas del yacimiento, y haber facilitado toda la información necesaria y el material cerámico analizado e intervenido en la investigación. Gracias por vuestra disposición, generosidad, vuestra confianza y cercanía.

Gracias a los grupos de investigación que me han apoyado en el desarrollo de este proyecto: Técnicas de documentación, conservación y restauración del patrimonio y Petrología aplicada a la conservación del patrimonio. Así como a los miembros de los centros implicados, el Laboratorio de Materiales de la Facultad de Bellas Artes (UCM) y el Laboratorio de Petrofísica del Instituto de Geociencias (CSIC-UCM). Gracias Ruth, Bea, Silvia, Isabel, Sonia, Rafael, Natalia, Mª Carmen, Cristina, María José, Blanca, Du, Silvia, Arancha, Javi, Íñigo, Cristian, Ada… Gracias por acogerme y ayudarme a hacer esto posible. Gracias también a mis compañeras y compañeros del Doctorado, que han hecho este camino menos solitario. Habéis sido un apoyo imprescindible. En la misma línea, agradecer al Dr. Piero Baglioni, y a todos los miembros del CSGI por haber hecho de Florencia mi segunda casa y tercer laboratorio. *Grazie Vanessa, Teresa, Andrea, Rosangela, Ilaria, Benedetta, Davide, Giovanna, Michele, Gavino... e tutti quanti c'éravate là per darmi una mano sempre, a livello proffesionale e personale. Grazie anche al Dr. Antonio Bianchi per il suo aiuto.*

Quiero agradecer también el inestimable soporte de los Centros de Apoyo a la Investigación (CAIs) de la Universidad Complutense de Madrid, al Centro de Investigaciones Científicas de la Universidad de Granada, a los laboratorios del IGEO, y al IGME, pero sobre todo a los técnicos, puesto que sin su trabajo la investigación no sería posible. Gracias especialmente a Xabi, Paco, Marián, Julián, Enrique, Mariona, Olga, Alfredo, Ana, Mª Isabel y Eva por su paciencia y ayuda en la interpretación de los resultados.

Gracias a Rubén Martín Gimeno, por su valiosa ayuda en el diseño y tratamiento de datos del cuestionario realizado. Así como a todas las personas que dedicaron parte de su tiempo para rellenarlo. Gracias a la Dra. Milagros Buendía Ortuño, por su colaboración, sus ánimos y confianza. Gracias a Esperanza Martín Hernández, por haberme dado la oportunidad de formar parte de la campaña arqueológica de Dessobriga 2019. Gracias también a Esperanza Martín Hernández y Ronmel Seminario Gálvez por su arte en forma de ilustraciones.

Gracias a todas mis amigas y amigos, por vuestro acompañamiento, comprensión y ánimos, que han sido indispensables durante estos años.

Gracias a mi familia, por haberme apoyado siempre. Gracias a mis padres, Mayte y Jesús, por enseñarme que los sueños se pueden hacer realidad y ayudarme a conseguirlo, a mi hermano Daniel, por su ejemplo de tenacidad y valentía, a mis abuelos Antonio, Teresa, Arsenio y Carmen, por su apoyo incondicional.

Gracias a todas las personas que de una u otra manera habéis aportado vuestro granito de arena a este proyecto, que ha sido un proceso de aprendizaje académico, profesional y personal. Un pedacito de esta tesis es también vuestra. Gracias, gracias, gracias.

Alle Mie MaMMe

ÍNDICE

Resumen/*Abstract* **1**

Capítulo I. Introducción **5**
1. La cerámica 7
    1.1. Componentes de la cerámica 7
    1.2. Proceso de elaboración 9
    1.3. Propiedades de los materiales cerámicos 15
    1.4. Historia de los materiales cerámicos 16
    1.5. La cerámica arqueológica y su estudio 18
2. El deterioro de la cerámica arqueológica 18
    2.1. Deterioro físico 19
    2.2. Deterioro químico 21
3. La conservación-restauración de material arqueológico 23
    3.1. Definiciones vinculadas a la conservación-restauración 23
    3.2. Historia y criterios de la conservación-restauración 23
    3.3. Tratamientos de conservación-restauración de cerámica arqueológica 25
4. Uso de geles físicos y químicos en Conservación-Restauración 31
5. Caso de estudio: yacimiento arqueológico de Guarrazar 37
6. Referencias 44

Capítulo II. Estado del Arte, hipótesis de investigación y objetivos/ *State of the art, research hypothesis and objectives* **55**
1. Estado del arte 57
    1.1. Diseño del cuestionario 57
    1.2. Resultados del cuestionario 60
2. Hipótesis de investigación 70
3. *Research hypothesis* 72
4. Objetivos 73
5. *Objectives* 74
6. Referencias 75

Capítulo III. Metodología y técnicas instrumentales **77**
1. Elaboración de probetas cerámicas 79
    1.1. Modelado 80
    1.2. Secado y deshidratación 80
    1.3. Proceso de cocción 80
    1.4. Proceso de carbonatación 81
2. Selección de muestras arqueológicas 84
3. Tratamientos de limpieza 84
    3.1. Agentes de limpieza y métodos de aplicación 84
    3.2. Tiempos de aplicación 91
    3.3. Eliminación de restos tras la limpieza 92
4. Caracterización. Técnicas instrumentales y métodos de ensayo 93
    4.1. Análisis de la composición 94
        4.1.1. Análisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) 94

4.1.2. Análisis por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente 97
4.1.3. Análisis por microsonda electrónica 98
4.1.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido con dispersión de energía de rayos X 100
4.1.5. Análisis por difracción de rayos X de polvo 102
4.1.5.1. Método de agregados orientados 105
4.1.6. Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada 106
4.1.7. Análisis por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier microscópica 108
4.1.8. Análisis por termogravimetría–calorimetría diferencial de barrido 110
4.1.9. Análisis por cromatografía iónica 112
4.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas 114
4.2.1. Observación de la superficie por microscopía óptica 114
4.2.2. Análisis del color por espectrofotometría 115
4.2.3. Análisis de la rugosidad por micro-rugosimetría óptica 118
4.2.4. Análisis de las propiedades hídricas mediante ensayo de saturación al vacío 120
5. Estudio de las condiciones ambientales de almacenamiento 121
6. Referencias 124

Capítulo IV. Resultados y discusión. Parte I: Probetas cerámicas 141
1. Caracterización previa 143
1.1. Caracterización de la materia prima 143
1.1.1. Composición química y mineralógica 143
1.2. Caracterización de las probetas cerámicas 146
1.2.1. Composición química y mineralógica 146
1.2.2. Propiedades físico-hídricas 164
1.3. Conclusiones 168
2. Tratamientos por inmersión 169
2.1. Prueba con agua desionizada 170
2.1.1. Análisis del color 171
2.2. Limpieza con ácido acético 175
2.2.1. Análisis de la composición química y mineralógica 177
2.2.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas 188
2.3. Limpieza con ácido nítrico 198
2.3.1. Análisis de la composición química y mineralógica 199
2.3.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas 209
2.4. Limpieza con el agente quelante EDTA 218
2.4.1. Análisis de la composición química y mineralógica 219
2.4.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas 226
2.5. Conclusiones 234
3. Tratamientos con gel físico 238

3.1. Prueba con agua desionizada 238
3.1.1. Análisis del color 239
3.2. Limpieza con ácido acético 244
3.2.1. Análisis de la composición química y mineralógica 246
3.2.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas 253
3.3. Limpieza con ácido nítrico 262
3.3.1. Análisis de la composición química y mineralógica 264
3.3.2. Propiedades físico-hídricas 268
3.4. Limpieza con agente quelante del EDTA 277
3.4.1 Análisis de la composición química y mineralógica 278
3.4.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas 283
3.5. Conclusiones 291
4. Evaluación de la seguridad de los tratamientos en probetas sin depósitos calcáreos 294
4.1. Conclusiones 303
5. Tratamientos con geles químicos 304
5.1. Estudios preliminares con los geles químicos 304
5.1.1. Estabilidad física de los geles químicos 304
5.1.2. Tiempos de carga y aplicación de los geles químicos 305
5.1.3. Eliminación de sales solubles 309
5.1.4. Limpieza de probetas cerámicas 311
5.2. Resultados de los tratamientos con los geles químicos 311
5.2.1. Estabilidad física de los geles químicos 311
5.2.2. Tiempos de carga y aplicación de los geles químicos 314
5.2.3. Eliminación de sales solubles 327
5.2.4. Limpieza de probetas cerámicas 334
5.3. Conclusiones 342
6. Referencias 345

Capítulo IV. Resultados y discusión. Parte II: Cerámicas arqueológicas 351
7. Caracterización previa 353
7.1. Descripción y estudio de las cerámicas seleccionadas 353
7.2. Análisis de la composición química y mineralógica de las cerámicas 357
7.3. Análisis del color y de la micro-rugosidad 382
8. Tratamientos de limpieza por inmersión 388
8.1. Análisis de la composición química y mineralógica de las cerámicas 390
8.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas 399
9. Tratamientos de limpieza con gel físico 414
9.1. Análisis de la composición química y mineralógica de las cerámicas 416
9.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas 426
10. Estudio de las condiciones ambientales de almacenamiento 439
11. Tratamientos con geles químicos 441
12. Conclusiones 454
13. Referencias 459

Capítulo V. Conclusiones finales/*Final conclusions* **463**
1. Conclusiones finales 465
2. *Final conclusions* 478

Capítulo VI. Aportaciones/*Contributions* **481**
1. Publicaciones científicas/ *Scientific publications* 483
2. Participación en conferencias/ *Participation in conferences* 483
3. Proyectos de investigación/ *Research projects* 484

Capítulo VII. Bibliografía **485**

Anexos **517**
Anexo I. Glosario de términos y abreviaturas 519
Anexo II. Cuestionario: Eliminación de sales insolubles en cerámica arqueológica 525
Anexo III. Metodología: Fluorescencia de rayos X portátil 535
Anexo IV. Fichas técnicas 539
Anexo V. Resultados 561

RESUMEN

Los depósitos calcáreos en cerámicas arqueológicas constituyen una de las principales alteraciones tanto en piezas de procedencia terrestre como subacuática. Los tratamientos utilizados para su eliminación han incluido un sinfín de productos químicos: desde ácidos fuertes, como el clorhídrico o el fluorhídrico, agentes quelantes como la sal tetrasódica del EDTA, el hexametafosfato sódico y, más recientemente, las resinas de intercambio iónico. Estos productos se han aplicado comúnmente por inmersión, debido a la sencillez del método así como a su eficacia. Aunque también se han puesto en práctica métodos indirectos, como papetas (pulpa de celulosa, arcillas, etc.) y medios espesados o geles físicos (agar-agar, goma xantano, etc.).

Dada la similitud entre la composición de los depósitos calcáreos y las pastas cerámicas, que son en mayor o menor medida calcáreas dependiendo de la materia prima de partida y de los aditivos, es importante, desde el punto de vista de la conservación, tener en cuenta la posibilidad de que los tratamientos de limpieza afecten asimismo al material cerámico. Esto en sí mismo se trata de una contradicción, ya que una acción que tiene como fin último preservar las piezas intervenidas, se acaba convirtiendo en una amenaza. A pesar de haberse realizado estudios puntuales acerca de cómo estos tratamientos afectan a las cerámicas arqueológicas, no se había realizado hasta la fecha una investigación sistemática y completa de las variaciones de la composición ni de las propiedades físico-hídricas de las mismas, con las implicaciones que estos cambios pueden tener en la preservación de las piezas a corto, medio y largo plazo. Además, no se da en el ámbito un consenso sobre las concentraciones de los productos ni los tiempos de aplicación, así como tampoco se tiene en cuenta la composición del material a intervenir, como han demostrado los resultados del cuestionario realizado. Todo ello dota a estos tratamientos de una incertidumbre que puede estar pasándole factura al patrimonio cerámico, ya que se desconoce el grado de afectación de los productos y métodos de aplicación aún en uso.

De esta necesidad surge la presente investigación en forma de Tesis Doctoral, con el objetivo de dar seguridad a quienes realizamos estas intervenciones, garantizando la preservación de las cerámicas, en base a un método científico. Así, el objetivo general se plantea como el diseño de unos tratamientos que sean eficaces y, al mismo tiempo, seguros para la cerámica arqueológica, es decir, que no supongan un riesgo para la conservación de las piezas intervenidas.

De este modo, se ha desarrollado y aplicado una metodología para la evaluación sistemática de varios tratamientos de limpieza, sobre probetas cerámicas y muestras arqueológicas. Por un lado, se ha creado una metodología para la elaboración de las probetas simulando cerámica arqueológica, y se han generado los depósitos calcáreos a eliminar. Por otro, se han diseñado distintos tratamientos de limpieza, basados en tres productos, dos ácidos y un agente quelante, un método de aplicación directo (inmersión) y dos indirectos (gel físico de goma xantano y geles químicos, acuosos y de acción mecánica). Para la caracterización previa y

posterior a los tratamientos de las piezas se han utilizado diversas técnicas, complementarias entre sí, siendo algunas de ellas no destructivas o mínimamente destructivas. Los resultados obtenidos, han permitido realizar un análisis exhaustivo y minucioso sobre los cambios sufridos por las cerámicas, respecto a su composición y propiedades físico-hídricas.

Gracias a dicha metodología, los resultados obtenidos indican que los tratamientos diseñados son eficaces, tanto en la eliminación de depósitos calcáreos artificialmente generados sobre probetas cerámicas, como en muestras cerámicas del yacimiento arqueológico de Guarrazar. La mayoría de las técnicas de análisis han resultado útiles en la caracterización de las piezas intervenidas. En general, las variaciones identificadas tras los tratamientos de limpieza, no han resultado significativas, por lo que dichos tratamientos son, además de eficaces, seguros. No obstante, gracias a este estudio, podemos afirmar que la limpieza por inmersión no es recomendable en la intervención de cerámicas con baja consistencia física, bien por su baja temperatura de cocción o por su estado de conservación. Por otro lado, se han evaluado varios métodos para la desalación posterior a los tratamientos, de tal manera que la inmersión y el gel acuoso *Peggy 5 (Nanorestore Gel®)* con agua desionizada, han resultado eficaces, en las intervenciones por inmersión y geles químicos, respectivamente.

De acuerdo a la investigación desarrollada, se han diseñado diferentes tratamientos para la eliminación de depósitos calcáreos, que establecen ciertos criterios a seguir, y arrojan luz en la eficacia y seguridad de dichas intervenciones, en base a un método científico sistemático.

ABSTRACT

Calcareous deposits on archaeological ceramics constitute one of the main alterations in pieces of both terrestrial and underwater origin. The treatments used for their removal have included a myriad of chemical products: from strong acids, such as hydrochloric or hydrofluoric acid, chelating agents such as EDTA tetrasodium salt, sodium hexametaphosphate and, more recently, ion exchange resins. These products have been commonly applied by immersion, due to the simplicity of the method as well as its efficacy. However, indirect methods such as slurries (cellulose pulp, clays, etc.) and thickened media or physical gels (agar-agar, xanthan gum, etc.) have also been implemented.

Given the similarity between the composition of calcareous deposits and ceramic matrix, which are to a greater or lesser extent calcareous depending on the starting raw material and additives, it is important, from a conservation point of view, to take into account the possibility that cleaning treatments may also affect the ceramic material. This, in itself, is a contradiction, since an action whose ultimate aim is to preserve the intervened pieces ends up becoming a threat. Although specific studies have been carried out on how these treatments affect archaeological ceramics, to date there has been no systematic and complete research of the variations in the composition and physical-hydric properties of the ceramics, with the implications that these changes may have on the preservation of the pieces in the short, medium and long term. In addition, there is no consensus in the field on product concentrations and application times, nor is the composition of the material taken into account, as shown by the questionnaire results. All this implies uncertainty around these treatments, as both products and application methods may be affecting ceramic materials.

From this need arises the present research in the form of a Doctoral Thesis, with the aim of giving security to those who carry out these interventions, guaranteeing the preservation of the ceramics, on the basis of a scientific method. Thus, the general objective is to design treatments that are effective and, at the same time, safe for archaeological ceramics, i.e. that do not pose a risk to the conservation of the intervened pieces.

Thus, a methodology has been developed and applied for the systematic evaluation of various cleaning treatments on ceramic specimens and archaeological material. On the one hand, the methodology has been created for the preparation of ceramic specimens simulating archaeological ones, and the calcareous deposits to be removed have been generated. On the other hand, the cleaning treatments, based on three products, two acids and a chelating agent, a direct application method (immersion) and two indirect methods (physical gel of xanthan gum and chemical gels, aqueous and mechanical action), have been designed. For the pre- and post-treatment characterisation of the pieces, various complementary analytical techniques were used, some of which were non-destructive or minimally destructive. An exhaustive and meticulous analysis of the

changes undergone by the ceramics after the application of the cleaning treatments, in terms of composition and physical-hydric properties, has been carried out.

Thanks to this methodology, the results obtained indicate that the treatments designed are effective, both in the elimination of artificially generated calcareous deposits on ceramic specimens and on real sherds from the archaeological site of Guarrazar. Most of the analytical techniques have proved useful in the characterisation of the intervened pieces. In general, the variations identified were not significant, so the treatments are not only effective but also safe. However, the obtained results indicate that immersion is not recommended in the intervention of ceramics with low physical consistency, either because of their low firing temperature or their state of conservation. On the other hand, several methods have been evaluated for post-treatment desalination, in such a way that immersion and Peggy 5 aqueous gel (Nanorestore Gel®) with deionised water have proved to be effective in the interventions by immersion and chemical gels, respectively.

According to the research carried out, different treatments have been designed for the removal of calcareous deposits, which establish certain criteria to be followed, and shed light on the efficacy and safety of these interventions, based on a systematic scientific method.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

"La cerámica, la arcilla modelada y cocida, es así el
reflejo de una realidad diferente, interesante e importante,
porque es la realidad de otros pueblos, la mayoría ya desaparecidos
pero que de alguna manera, y
por su propia voluntad, viven todavía
a través de ella".

Emma Sánchez Montañés, 1988.

1. La cerámica

El concepto de cerámica procede del griego *κεραμικός, keramikós,* se traduce como "lo relativo a arcilla quemada", y se define como el arte de fabricar objetos elaborados con arcilla endurecida por la acción del calor, así como los objetos en sí mismos (Cano Piedra, 2017:15). En esta definición ya se indica la importancia del calor en el proceso de elaboración de la cerámica, ya que son las transformaciones minerales que ocurren durante el proceso de cocción las que distinguen la arcilla, la materia prima, de la cerámica, el material resultante.

1.1. Componentes de la cerámica

Las pastas cerámicas son una masa homogénea formada por uno o varios minerales de arcilla, que presentan las características adecuadas para ser modeladas. Su composición incluye elementos plásticos (minerales de arcilla), elementos no plásticos o desgrasantes (naturales o añadidos), y fundentes, que facilitan la cocción al disminuir el punto de fusión de la mezcla, también presentes de manera natural o como aditivos (Muñoz Ibañez & San Nicolás Pedraz, 2010:190). Además, también pueden contener sustancias colorantes, de manera natural, como impurezas, o añadidos durante su preparación. Si las pastas contienen una alta cantidad de minerales arcillosos, se identifican como "grasas", frente a las "magras" (Olaetxea Elosegi, 2000).

La arcilla está compuesta por una mezcla de rocas feldespáticas disgregadas que, al añadir agua, adquiere plasticidad, y al calentarse pierde agua, disminuye su volumen y aumentan su dureza y fragilidad. Asimismo, se caracteriza por su elevado contenido en minerales de la arcilla, de estructura laminar, y por el reducido tamaño de sus partículas (<2 μm) (Peterson & Peterson, 2003:22).

Desde el punto de vista mineralógico no hay una sola arcilla, sino diversas (Millot, 1964). Los minerales arcillosos tienen en común una composición química de base, en la que intervienen los siguientes elementos: el silicio, el aluminio, el oxígeno y grupos hidroxilo, que obedecen a la siguiente fórmula general ($nSiO_2 \cdot mAl_2O_3 \cdot xH_2O$). Pertenecen al grupo de filosilicatos, y son aluminosilicatos hidratados, constituidos por una estructura laminar resultado de la superposición de capas de tetraedros de sílice (SiO_2), con un átomo de silicio en el centro rodeado de cuatro átomos de oxígeno, y octaedros de alúmina (Al_2O_3) o de hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$], con el aluminio en el centro rodeado por seis átomos de oxígeno o grupos hidroxilo. Cada estructura se une entre sí mediante enlaces covalentes (-O-Si-O-Si-O-; -O-Al-O-Al-O-), dando lugar a planos cristalinos. Estas láminas comparten grupos hidroxilo (OH^-) entre las que se intercalan iones positivos o cationes (ej. Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^+, Na^+), lo cual permite que las moléculas de agua puedan introducirse entre las láminas, y separarlas debido a su carácter polar, provocando el deslizamiento de unas sobre otras (fig. 1.1). Este fenómeno es lo que externamente se traduce en la plasticidad, que permite el modelado de diversos objetos con arcilla. Además, los iones que quedan retenidos entre las láminas

pueden intercambiarse con otros procedentes de sustancias externas con las que entran en contacto, siendo mayor el intercambio, a menor tamaño de partícula, debido a una mayor superficie específica de contacto.

Los compuestos resultantes de la unión del silicato y la alúmina en distintas proporciones, así como los sustituyentes (cationes metálicos), dan lugar a una gran variedad de minerales arcillosos (caolinitas, illitas, esmectitas y cloritas), cuya configuración varía según la fase mineralógica, así como el contenido de agua de adsorción, lo que les confiere diferentes grados de plasticidad, siendo la montmorillonita la más plástica, frente a la caolinita, que es la menos plástica (Olaetxea Elosegi, 2000).

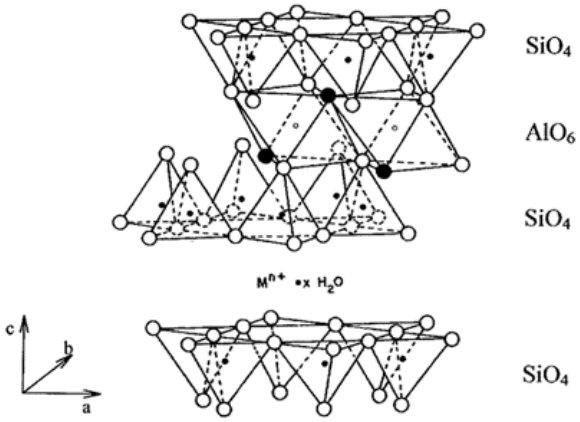


Figura 1.1. Estructura ideal de una esmectita. ○ Átomos de oxígeno, ● grupos $–OH^-$, ● átomo de silicio y ○ átomo de aluminio. Reproducción de "Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades", (fig. 3), por Pergher *et al*., 1999, *Química Nova*, 22 (5).

Dependiendo de su origen, las arcillas se clasifican como primarias o secundarias. Las primarias se caracterizan por una alta pureza y composición homogénea, son muy porosas, con un tamaño de partícula grueso y, por ende, escasa plasticidad. Su secado es lento y se agrietan en la cocción. Por su parte, las secundarias, durante su transporte han ido tomando impurezas que aumentan su plasticidad, favoreciendo su modelado y la resistencia a altas temperaturas. Por ello, han sido las más utilizadas para elaborar cerámica (Rye, 1981:15; Sentance, 2005). Entre las impurezas que presentan se incluyen formas hidratadas de sílice, alúmina y óxidos (hierro, manganeso…), minerales ligeros y pesados, constituyentes de arenas, carbonatos en dispersión de diversa granulometría, sales solubles y materia orgánica. Dependiendo de la tipología y proporción de las impurezas de las arcillas secundarias, se distinguen: las ferruginosas, con un alto contenido de hierro, porosidad alta y de tonos rojizos; las calcáreas que contienen carbonato cálcico y hierro, también porosas, y de tonos amarillentos; y las silíceas, con mayor elasticidad por el componente silíceo, y colores rojizos (Muñoz Ibañez & San Nicolás Pedraz, 2010:188).

Además de las impurezas o inclusiones que presentan las arcillas en la naturaleza, también pueden agregarse aditivos, para modificar alguna de sus propiedades, especialmente, tales como la plasticidad, con desgrasantes, y la

temperatura normal de cocción, añadiendo fundentes como feldespatos, ceniza de huesos, vidrio molido o minerales con un punto de fusión bajo (carbonato sódico) (Peterson & Peterson, 2003:22). El tamaño de estas partículas es mayor al de las arcillas (> 2 μm) y determina la granulometría de las pastas: de grano fino, medio o grueso.

Dado que estos aditivos varían las propiedades y el comportamiento de la arcilla, es necesario controlar su concentración, ya que reducen el contenido de agua necesario en la mezcla, lo que disminuye la merma durante el proceso de secado y cocción, así como también acortan el tiempo de dicho proceso, incluso pueden influir en la textura final de las piezas (Orton *et al.*, 1997:135). Dichos aditivos pueden ser de origen mineral (cuarzo, calcita), orgánico (principalmente vegetal, como paja, semillas, raíces o ramas), bio-mineral (conchas, hueso, corteza quemada), y artificial (chamota o arcilla cocida fragmentada) (Rye, 1981:16). Entre ellos destacan especialmente el carbonato de calcio, que aporta dureza, y se recomienda en la elaboración de piezas para la cocina, al presentar una expansión diferencial similar a las arcillas y buena conductividad térmica (Olaetxea Elosegi, 2000); también son importantes la chamota y el material orgánico. La cerámica cocida y triturada, o chamota, procede de residuos de cerámicas de deshecho (fragmentadas, con faltas y de asentamientos previos), y se caracteriza por su accesibilidad y fácil trituración. Mientras que el material orgánico añadido procede de residuos de la agricultura y ganadería. Los poros que se crean tras su cocción interrumpen las grietas de retracción que aparecen como consecuencia del choque térmico durante su uso, por lo que también se recomiendan en la elaboración de útiles de cocina (Matson, 1963).

En cuanto a los fundentes, se añaden normalmente silicatos, como la sílice (cuarzo, arenas silíceas, sílex), y feldespatos, compuestos por sílice, alúmina, álcalis y metales alcalinos y alcalinotérreos (sodio, potasio, calcio, etc.), que pueden formar parte, al igual que el cuarzo, de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Al añadirse a las pastas arcillosas disminuyen su temperatura de fusión y su acción aumenta conforme lo hace la temperatura de cocción, así como al combinarse con carbonato de calcio.

Otro tipo de aditivos que se pueden utilizar en la elaboración de la cerámica son los colorantes, entre los que se encuentran, comúnmente, los óxidos de hierro (tonos rojizos y amarillentos), el óxido de cobre, el óxido de manganeso, de cobalto y de níquel (Peterson & Peterson, 2003:25).

1.2. Proceso de elaboración

Durante el proceso de elaboración de piezas cerámicas aparecen un gran número de variables sobre las que se puede actuar (materias primas, características de la cocción, decoración, etc.) que resulta en una alta diversidad de objetos. Es por ello imprescindible tener presente cada una de las fases y los materiales que intervienen antes de cualquier tratamiento de conservación-restauración (Berducou, 1990:79-82).

a) Obtención de los materiales

Tradicionalmente, la arcilla debía extraerse de un yacimiento o cantera, cercano al alfar. Aunque la arcilla es muy común, encontrar un yacimiento que sirva para la producción de cerámica no lo es tanto, por lo que para determinar su utilidad, se pueden realizar una serie pruebas que están tipificadas (composición, plasticidad, absorción, etc.) (Peterson & Peterson, 2003).

b) Preparación de las pastas

Dado que la arcilla natural contiene un gran número de impurezas, es necesaria la preparación de las pastas de manera previa al modelado. En primer lugar, se lleva a cabo una depuración de la arcilla, por decantación y/o tamizado, para eliminar los materiales no deseados de mayor tamaño. Dependiendo de la función de la cerámica que se vaya a elaborar, se pueden agregar a las pastas desgrasantes, fundentes y colorantes (Orton *et al.*, 1997:137).

c) Mezcla, amasado y modelado

Una vez purificada la arcilla, se procede a la mezcla de la pasta y su posterior amasado para homogeneizarla y eliminar el aire de su interior que puede provocar tensiones y roturas posteriores en las piezas (Muñoz Ibañez & San Nicolás Pedraz, 2010:189). Existen tres técnicas básicas de modelado: a mano, con moldes y a torno.

Una bola o pella de arcilla se puede trabajar con tres técnicas básicas de modelado a mano (fig. 1.2). El vaciado es la más simple y consiste en ahuecar la bola reduciendo el grosor de su pared con los dedos, dejando un hueco en el interior. La técnica de churros o "colombines" consiste en la elaboración de tiras de arcilla redondeadas de un grosor uniforme, que se superponen en vertical, para incrementar la altura de la pieza. Y la técnica de placas, que se basa en realizar planchas lisas y homogéneas, mediante presión, normalmente con un rodillo de madera (Berducou, 1990). Otra opción es utilizar moldes, mediante la aplicación de la arcilla por presión o colada (pastas en estado semilíquido) (Leach, 1981; Orton *et al.*, 1997:138).

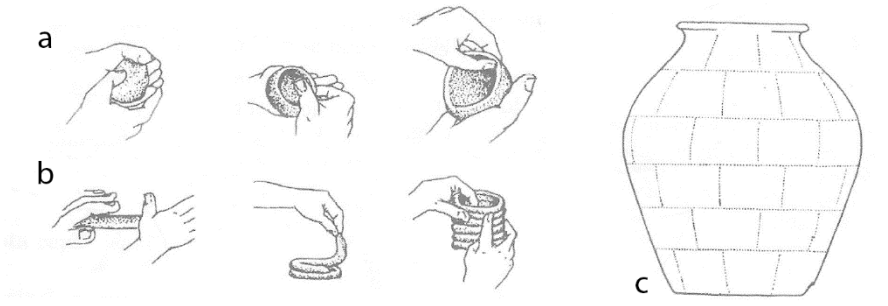


Figura 1.2. Técnicas de modelado a mano: **a)** vaciado o pellizco, **b)** churros o "colombines", y **c)** placas. Adaptación de *La cultura material como fuente esencial de conocimiento en Arqueología* (p. 192, fig. 5), por F. J. Muñoz Ibáñez & M. P. San Nicolás Pedraz, 2010, UNED.

El modelado también se puede realizar a torno, bien simple o con rueda doble El torno rápido agiliza el modelado de la arcilla al tener las dos manos libres, ya que la rueda de abajo es la que aporta velocidad de rotación al conjunto. Su uso consiste en colocar una bola de arcilla centrada sobre el plato giratorio para agregarle presión y así, la pasta va creciendo en altura y disminuyendo en grosor y, con presiones sucesivas, se proporciona la forma deseada al recipiente. El uso del torno queda patente en el interior de las piezas mediante líneas horizontales paralelas entre sí, y si aparecen huellas digitales, el modelado se ha producido a mano. No obstante, es común la combinación de varias técnicas para elaborar una sola pieza (Orton *et al.*, 1997:143).

d) Secado

Durante el proceso de secado, se libera el agua contenida en las piezas mediante evaporación. El secado implica una retracción o encogimiento de las piezas. Las cerámicas sin cocer suelen ser frágiles y se deforman e incluso pueden agrietarse ante mucha tensión. Las consecuencias se agravan si, además, el proceso de secado es demasiado rápido y heterogéneo (Reed, 1995:549). Cuando el porcentaje de contracción es muy alto, así como la presión ejercida por las partículas de arcilla, aparecen grietas, que pueden llegar a reflejar las técnicas empleadas en su modelado (fig. 1.3) (Rye, 1981:66).

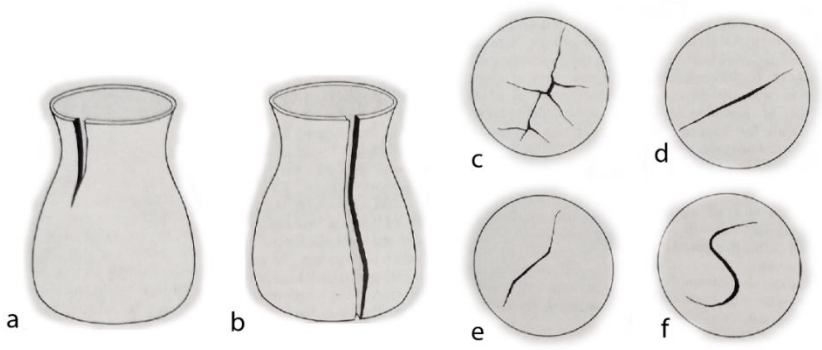


Figura 1.3. Grietas de secado típicas, con la escala aumentada: **a)** desde el borde hacia abajo, **b)** desde el borde hasta la base, **c)** patrón de agrietamiento en la base de cerámicas redondas, **d)** grieta que indica cierta presión en la elaboración, **e-f)** grietas en S en la base de cerámicas realizadas a torno. Adaptación de *Pottery technology: principles and reconstruction* (p. 66, fig. 46), por O. Rye, 1981, Taraxacum.

e) Cocción

Durante la cocción se produce la transformación irreversible de los minerales de la arcilla (500-700 ºC), lo que le confiere las características propias de la cerámica: dureza, porosidad y estabilidad físico-química (Reed, 1995:583; Rye, 1981:16). Si no se alcanza este rango de temperaturas, las cerámicas contendrán aún arcilla en su composición, por lo que conservarán su capacidad plástica y se verán afectadas en contacto con el agua. Por ello, las cerámicas de baja temperatura de cocción son menos resistentes y estables que las de alta.

En el proceso de cocción intervienen diferentes variables. Por un lado, la velocidad de calentamiento, preferiblemente lenta para permitir las transformaciones químicas y mineralógicas; la temperatura máxima de cocción y su mantenimiento, de la cual dependerán las transformaciones ocurridas, y que tampoco debe excederse, ya que puede provocar deformaciones por exceso de vitrificación; y la atmósfera, que contiene los gases que reaccionan con los componentes de la pasta arcillosa. Se distinguen tres tipos de atmósfera: oxidante si hay exceso de oxígeno, que aporta tonalidades rojizas a las cerámicas, reductora si hay exceso de monóxido de carbono, que las dota de tonos negruzcos, y neutra si predomina el dióxido de carbono (Rye, 1981:98).

Por otro lado, también influye el método utilizado para la cocción. La cocción abierta, característica de los contextos más antiguos, se distingue porque el combustible y las piezas se colocan juntas y carece de estructuras permanentes, que resulta en un proceso muy rápido, pero poco mantenido en el tiempo (Tite, 2008). En general, las piezas obtenidas son poco uniformes, con manchas grisáceas y negruzcas (Shepard, 1956:92), debido a la falta de homogeneidad de la cocción de las piezas y el contacto directo con el combustible. La aparición del horno permitió un mayor control del fuego, un aumento de las temperaturas máximas, y el control de la atmósfera de cocción. Aunque tardan más en alcanzar la temperatura máxima, esta se mantiene durante más tiempo.

En *The principles of ceramics processing* (Reed, 1995), se distinguen tres etapas en el proceso de cocción: primero ocurren las reacciones previas a la sinterización (descomposición de material orgánico y la eliminación de productos gaseosos); después la sinterización o unión de las partículas y, por último, el enfriamiento. Al someter los minerales de la arcilla a un proceso de calentamiento, ocurren una serie de transformaciones que van desde la deshidratación, hasta la aparición de la fase vítrea que supone el final de la cocción, pasando por la deshidroxilación o descomposición del agua química, la destrucción de la estructura cristalina inicial y la formación de nuevas fases minerales (Linares *et al.*, 1983). Las temperaturas recogidas a continuación son las mínimas a las cuales pueden comenzar las transformaciones indicadas, que dependen, a su vez, de otros factores. El resumen está basado en las publicaciones de varios autores (Berducou, 1990; Buys & Oakley, 1993; Cronyn & Robinson, 1990; Cultrone *et al.*, 2001; J. S. Johnson *et al.*, 1988; Linares *et al.*, 1983; Olaetxea Elosegi, 2000; Rye, 1981).

- Entre **100 y 150 ºC**, se evaporan el agua adsorbida e intersticial, localizada en los poros de la arcilla. Si este proceso es demasiado rápido, la pieza podría colapsar y romperse.

- A partir de **200 ºC**, comienza la descomposición de los compuestos orgánicos, pero su combustión no se completa hasta los 650-750 ºC. En el proceso aparecen poros y, en algunas condiciones también pueden dejar residuos de carbono que resultan en el ennegrecimiento de las pastas.

❖ A partir de **400 ºC**, la magnetita (Fe_2O_4) de color negro, se oxida en atmósfera oxidante, y se transforma en hematites (Fe_2O_3), aportando a las pastas una coloración rojiza. Por el contrario, la reducción de la hematites a magnetita ocurre en atmósfera reductora y, a altas temperaturas, se transforma en wüstita (FeO), ennegreciendo las cerámicas. Los cambios en el color dependerán de la cantidad de los óxidos de hierro, así como de la presencia de fases calcáreas, que aclaran los tonos finales.

❖ Entre **450 y 700 ºC**, se produce la transformación del caolín en metacaolín y se elimina el agua química que forma parte de la estructura molecular de las arcillas, lo que une las partículas y consolida las pastas (fig. 1.4). Este proceso es progresivo y las temperaturas mínimas varían según los minerales de arcilla. Se recomienda una velocidad de calentamiento cercana a 100 ºC/h para evitar que ocurran cambios demasiados brucos que afecten a la integridad de las piezas. En este estado, la pérdida de agua química, o deshidroxilación, hace que las pastas presenten el mayor grado de porosidad. De hecho, una exposición continuada a humedades altas de una pieza cocida en este rango de temperaturas provocará la rehidratación del metacaolín a caolín. Mientras que si la temperatura continúa aumentando hasta alcanzar al menos 700 ºC, la resistencia de la pasta se verá incrementada debido al inicio de la vitrificación por acción de los fundentes.

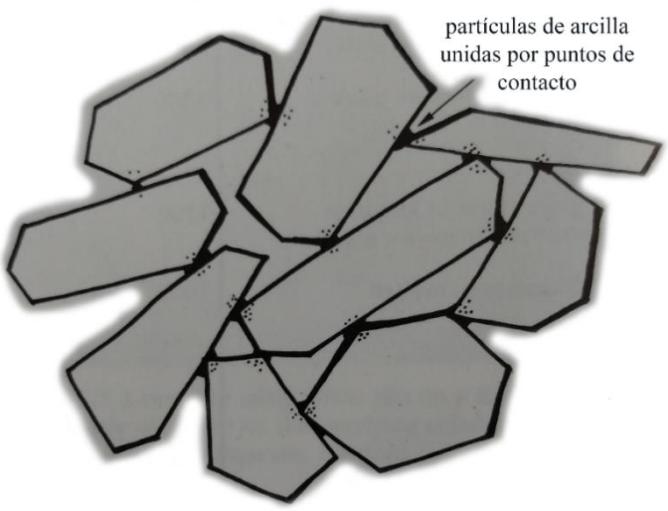


Figura 1.4. Proceso de sinterización o unión de las partículas de arcilla por diversos puntos de contacto. Adaptación de *The conservation and restoration of ceramics* (p. 10, fig. 1.11), por S. Buys & V. Oakley, 1993, Routledge.

❖ A **573 ºC**, se produce la inversión del cuarzo; que cambia de α-cuarzo a β-cuarzo. Se trata de una alteración reversible que implica una reorganización molecular de la estructura cristalina, que resulta en un leve incremento o encogimiento del volumen (1-2 %). Este cambio, unido a un enfriamiento demasiado rápido (> 50 ºC/h), puede provocar el agrietamiento de las piezas. Aunque normalmente no suele ocurrir, ya que a esta temperatura las pastas presentan una alta porosidad y pueden amortiguar el cambio de volumen.

❖ Entre **650 y 800 ºC** el carbonato cálcico ($CaCO_3$), presente de forma natural o como aditivo, se transforma en óxido de calcio o cal viva (CaO) liberando dióxido de carbono (CO_2). No obstante, si la pieza se seca en ambientes húmedos, se puede producir la rehidratación del CaO en $Ca(OH)_2$, que implicará un aumento de su volumen y el colapso de la misma. Asimismo, puede volver al estado de carbonato, por la fijación de dióxido de carbono de la atmósfera, lo que también supondría un aumento del volumen y su rotura, normalmente alrededor de las partículas formadas. Si sigue aumentando la temperatura de cocción (> 890 ºC), el CaO se recombina con otros minerales dando lugar a silicatos cálcicos, que constituyen la base de la cerámica y, al no contener fracción carbonatada, no reaccionan con los ácidos, aumentando su resistencia.

❖ A temperaturas superiores a los **700 ºC**, el metacaolín se descompone para dar lugar a espinela ($Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$) y sílice muy fragmentada que se combina con fundentes, especialmente CaO y FeO, dando lugar a la vitrificación. Este proceso consiste en la formación de una fase muy viscosa y amorfa, que poco a poco recubre las partículas sólidas, las cuales va integrando para formar una pasta vítrea. Incluso aunque se produzca de manera parcial, esta fase supone la consolidación de la pasta, al disminuir la porosidad de las mismas. La temperatura a partir de la cual comienza la vitrificación, depende del tipo de arcilla y de los fundentes que contenga la pasta, siendo menor en las arcillas comunes (850-1000ºC), respecto al gres y la loza (1000-1300 ºC) y la porcelana (> 1300 ºC).

❖ Entre los **700 ºC y 900 ºC**, el carbono y el azufre procedentes de las impurezas del barro se descomponen dando lugar a diferentes gases (CO, CO_2, SO, SO_2, SO_3). Su total descomposición es muy importante porque de otro modo, las burbujas remanentes podrían provocar el hinchamiento y la aparición de ampollas en la matriz vítrea que se está formando.

❖ A partir de **950 ºC**, comienza la formación de espinelas, óxidos dobles de varios metales (Mg, Fe, y Al), procedentes de la pasta arcillosa, pero alrededor de los 1000 ºC son absorbidos por la pasta vítrea formada. No obstante, su identificación aporta información clave acerca de la temperatura de cocción de una pieza.

❖ A temperaturas superiores a **1000 ºC**, continúa el proceso de vitrificación, por el cual los componentes fusibles de la pasta continúan fundiéndose, rellenando los poros y disolviendo las partículas que los rodean. A partir de 1150 ºC, en arcillas gres y porcelana aparece la mullita o porcelanita ($3Al_2O_32SiO_2$) por la descomposición de minerales arcillosos, formada por cristales aciculares (forma de aguja), que aportan resistencia a la estructura. Superados los 1300 ºC, esta transformación se completa y no sufrirá cambios aunque la temperatura siga aumentando.

❖ Entre **1100 y 1300 ºC**, se produce la formación de cristobalita a partir de la sílice que aún no ha vitrificado. Esta fase presenta unas características de

dilatación-contracción elevadas y su efecto es acumulativo, por lo que en piezas que se van a exponer a altas temperaturas no interesa que aparezca. Para ello, han de añadirse fundentes que hagan vitrificar toda la sílice a temperaturas más bajas. A estas temperaturas el proceso de vitrificación se ha completado y las pastas presentan una elevada resistencia y baja porosidad.

f) Tratamientos superficiales

La decoración de las piezas cerámicas añade valores artísticos, funcionales y aporta información sobre aspectos culturales (Rye, 1981). Los tratamientos superficiales se pueden llevar a cabo tanto antes de la cocción como después. Peterson & Peterson (2003) distinguen entre tratamientos decorativos sin el uso de pigmentos o colorantes y realizados antes de la cocción (alisado, bruñido, incisión, acanaladura, excisión, horadado, impresión, aplicaciones en volumen), y decoración con colorantes, aplicados antes de la cocción (engobe, esgrafiado sobre engobe, óxidos) y entre dos cocciones (vidriados, esmaltes, reflejos metálicos y decoraciones mixtas).

1.3. Propiedades de los materiales cerámicos

Las principales propiedades de los materiales cerámicos incluyen la porosidad, la estabilidad química, la resistencia mecánica y térmica. Lo porosidad es la cantidad de poros en un volumen sólido y depende, en gran medida, de la temperatura de cocción, así como de la granulometría de las impurezas y aditivos, siendo mayor a granulometrías más altas. Las piezas más porosas están cocidas justo por encima de la temperatura a la cual comienza la sinterización (500-700 ºC) y, conforme aumenta la temperatura y avanza el proceso de vitrificación, la porosidad disminuye (fig. 1.5). La porosidad comúnmente estudiada es la accesible o abierta, constituida por los poros comunicados entre sí y con el exterior, por lo que condiciona los intercambios con el medio. Mientras que la porosidad cerrada influye en las propiedades mecánicas de las cerámicas. No obstante, en cerámicas prehistóricas manufacturadas, la porosidad cerrada es mínima respecto a la abierta, por lo que esta última se puede equiparar a la real (Shepard, 1956). Por otro lado, la estabilidad química, entendida como la tendencia o capacidad de una sustancia o sistema a conservar su composición química, también depende de la temperatura de cocción. A mayor temperatura, mayor resistencia al ataque químico. La resistencia mecánica, definida como la capacidad de los materiales a soportar las fuerzas aplicadas sin romperse varía con la porosidad. De este modo, una baja porosidad (alto grado de vitrificación), así como inclusiones de tamaño de grano fino, la presencia de pastas silíceas y formas semicirculares, favorecen una alta resistencia mecánica (Orton *et al.*, 1997:248). A su vez, la resistencia térmica o la facilidad de un material a ser atravesado por calor, depende de la resistencia mecánica y la capacidad de adaptación del material al choque térmico. Este choque depende a su vez de la expansión térmica de cada cerámica, vinculado también a la porosidad. A menor porosidad, menor coeficiente de expansión térmica y mayor resistencia al choque térmico.

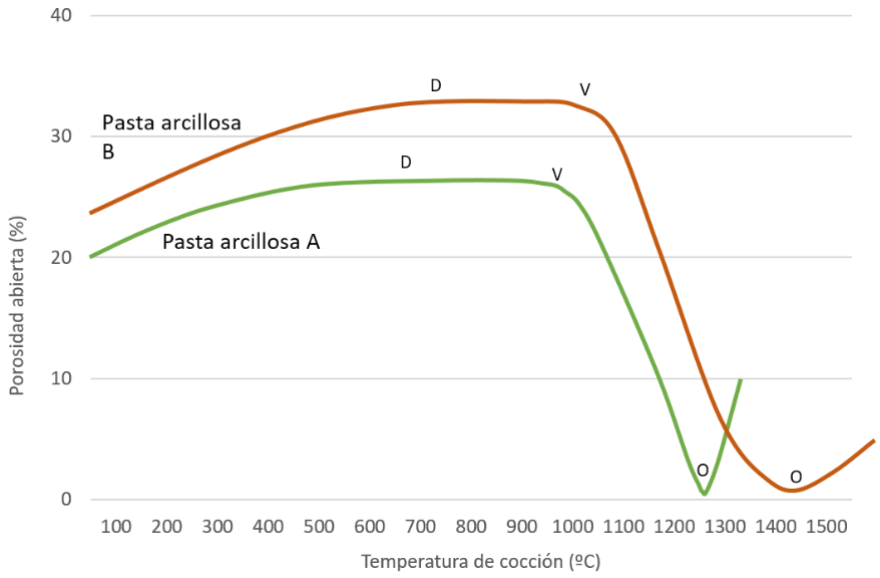


Figura 1.5. Representación gráfica de la relación entre la porosidad abierta y la temperatura de cocción en dos pastas arcillosas hipotéticas (A y B). Donde D, alude a la descomposición de los minerales de arcilla, V, al proceso de vitrificación y O, el punto en el cual la porosidad abierta alcanza el valor 0. Adaptación de *Pottery technology: principles and reconstruction* (p. 122, fig. 110), por O. Rye, 1981, Taraxacum.

1.4. Historia de los materiales cerámicos

La aparición de la cerámica se ha vinculado tradicionalmente al Neolítico, junto a otras transformaciones como el sedentarismo y la agricultura, en base a la teoría desarrollada por Gordon Chile (1936) (Budja, 2016; Gibbs & Jordan, 2016), según la cual la cerámica resulta de la primera aplicación consciente de una transformación química. Desde entonces, la cerámica se ha interpretado como signo del progreso económico y tecnológico, en términos evolutivos (Budja, 2016).

Las piezas más antiguas son figurillas de yacimientos paleolíticos datadas entre 31000-27000 cal AP[1]., como la venus de Dolní Věstonice en la República Checa (fig. 1.6). De cronologías posteriores son los primeros recipientes cerámicos, datados entre 20000-18000 cal AP, procedentes de cuevas del Sur de China (Xianrendong y Yuchanyan) (Gibbs & Jordan, 2016), y vinculados a sociedades cazadoras-recolectoras de movilidad reducida o semi-sedentarias (Gibbs, 2015). Más tarde, aparecen recipientes del periodo Jōmon Incipiente en Japón (fig. 1.6), datados cerca de 16800 cal AP, usados como contenedores de alimentos (Craig *et al.*, 2013). De la misma época, proceden los primeros recipientes hallados en Rusia. En base a estas nuevas dataciones, las teorías más recientes distinguen dos centros independientes de surgimiento de la cerámica, uno desde el Este de Asia, hacia Rusia, y Europa, y otro desde el Norte de África, hacia próximo Oriente y Europa (Budja, 2016). Sin embargo, no hay consenso en lo que respecta al porqué de su aparición, al vincularse tanto a las mejoras en el procesado y almacenamiento de

[1] El término “cal” significa que la datación aportada ha sido obtenida y corregida mediante las técnicas disponibles. La abreviatura “AP” indica antes del presente (del inglés, *before present*, BF), entendido el año 1950 como el origen en la datación por radiocarbono.

alimentos, como a usos rituales; desvinculándose así de las transformaciones socioeconómicas ocurridas en el Neolítico.



Figura 1.6. A la izquierda, Venus de *Dolní Věstonice*, (República Checa) 29000-25000 a.e.c. (antes de la era común). Museo de Moravia en Brno. Reproducción de Flickr, por History Stack. A la derecha, vasija cerámica del período Jōmon medio (Japón) 3500-2500 a.e.c., Museo Nacional de Tokamachi (Japón). Reproducción de Flickr, por Jean-Pierre Dalbéra.

La cerámica prehistórica inicial se caracteriza por modelado a mano, técnicas decorativas sencillas y baja consistencia, fruto de cocciones abiertas. La aparición del torno en el Próximo Oriente y su posterior difusión (IV milenio a.e.c.), implicó un avance técnico en el proceso de fabricación, dando lugar a nuevas formas y mayores tamaños, (Muñoz Ibañez & San Nicolás Pedraz, 2010:196). En la Edad del Bronce, las cerámicas presentan mayor resistencia y homogeneidad, asociadas a mayores temperaturas de cocción, alcanzada gracias a las primeras estructuras cerradas u hornos (> 800 ºC) (Calvo Trías, *et al.*, 2004).

Las siguientes innovaciones tecnológicas incluyeron la producción de cerámica vidriada en el Próximo Oriente, gres y posteriormente porcelana, en China y Europa, así como porcelana de pasta blanda en el mundo Islámico (Buys & Oakley, 1993). Dichas innovaciones están vinculadas a la aparición del vidrio, alrededor del II milenio a.e.c., en Mesopotamia (Escudé González, 2017). En el mismo periodo, aparece en China por primera vez el gres. Esta producción se caracteriza por pastas vitrificadas, prácticamente impermeables y muy resistentes, elaboradas entre 1200 ºC y 1300 ºC. Similar al gres es la loza, fabricada también con arcilla blanca, pero cocida a menor temperatura (900-1100 ºC), por lo que presenta una porosidad ligeramente mayor (García Heras, 2020).

Entre los siglos VI y VII, comienza la producción de porcelana en el Norte de China, también con arcillas refractarias, pero a mayores temperaturas que el gres (> 1300 ºC), por lo que su grado de vitrificación es mayor, llegando incluso a ser transparentes. Las porcelanas aparecen en Europa a partir del siglo XV, importadas desde China. Mientras que la primera porcelana elaborada en el continente europeo data del Renacimiento, siglo XVI, y se realizó en Italia, bajo los *Medici* (Tite, 2008). La primera producción de porcelana europea se estableció cerca de París a finales del siglo XVII, casi veinte siglos después de su aparición en el Norte de China.

1.5. La cerámica arqueológica y su estudio

Al considerar la cerámica como el primer material artificial realizado por el ser humano (Rado, 1990), su aparición o no en los yacimientos sirve para la clasificación de las culturas. Así, la Arqueología distingue diferentes civilizaciones: "acerámica", cuando la cerámica no se conoce, "protocerámica", cuando aparece como producción menor o secundaria, pero sin desarrollo posterior, y "civilización cerámica", cuando en el material se aprecia un claro manejo del proceso tecnológico y aparece de manera omnipresente en el contexto arqueológico (Berducou, 1990:78).

Dependiendo de su función (ritual, cerámica de mesa, útiles de cocina, decorativa, arquitectónica, etc.), el estudio de cerámicas, al margen de los valores artísticos que se le atribuyen, aporta una información muy relevante para la reconstrucción de los contextos en los que aparecen. Tanto es así, que hasta un pequeño fragmento puede ser clave en la interpretación de un contexto arqueológico. De este modo, las cerámicas pueden dar información acerca de la cronología, el lugar de su fabricación y distribución, si se establece su centro de producción a partir del estudio de las pastas y los yacimientos arcillosos de origen, así como la procedencia de algunas inclusiones. Lo cual, combinado con datos sobre la distribución de piezas similares, permite establecer redes de intercambio entre diferentes pueblos (Gibson & Woods, 1997:5-8). Asimismo, los restos del uso de las piezas pueden determinar su función en el contexto de los yacimientos en las que se encuentran.

No obstante, hay que tener en cuenta la pérdida de información que sufre la cerámica desde su elaboración hasta que se excava, ya que durante su fabricación y uso se producen procesos de descarte que impiden su conservación (Berducou, 1990:31). Dado que, no todas las actividades humanas dejan restos materiales y, de estos, no todos sobreviven a su uso, al enterramiento y la excavación posterior, teniendo en cuenta el carácter destructivo de la metodología arqueológica (Gibson & Woods, 1997:15). Además, las piezas recuperadas se analizan con las herramientas y teorías del momento, excluyendo enfoques imprescindibles para una aproximación más completa. Un buen ejemplo de ello es la Arqueología de Género, que analiza el pasado con perspectiva feminista, incluyendo grupos comúnmente invisibilizados en las interpretaciones arqueológicas, como la infancia, las personas de mayor edad y las mujeres (Sánchez Romero, 2018a, 2018b; Torija López & Baquedano Beltrán, 2020; Vidal Piñeyro, 2014).

2. El deterioro de la cerámica arqueológica

Muñoz Viñas (2010), define el deterioro como una alteración material del objeto, con connotaciones negativas y que implica una pérdida de valor, o disminuye la posibilidad de uso o de uso potencial, frente a la alteración, que se trata de una variación natural del material (Muñoz Viñas, 2010:105-107).

La alteración de los materiales que conforman los objetos patrimoniales, comienza con su elaboración, como resultado de los compuestos y procesos utilizados, así como de factores ambientales, y/o una interacción de ambos. Aunque las cerámicas arqueológicas se recuperan en relativo buen estado de conservación debido a su resistencia físico-química, pueden sufrir degradación mecánica y química, como resultado de la interacción con el medio en el que quedaron depositadas tras su uso, bien en contexto terrestre o subacuático. Estas alteraciones, que afectan tanto a sus valores artísticos como a sus propiedades mecánicas y composición, dificultan asimismo su interpretación y preservación (Berducou, 1990:19). No obstante, una vez alcanzado el equilibrio entre las piezas y el contexto de enterramiento, dichos cambios desaparecen, pero el ciclo de readaptación comienza de nuevo cuando el equilibrio se rompe con la excavación (Dowman, 1970; Guichen, 1984). Aunque existen otras teorías que interpretan el equilibrio como un proceso dinámico, transitorio, según el cual la excavación sería una ruptura más del proceso (Berducou, 1990:19). Los choques con el nuevo medio incluyen un conjunto de transformaciones que pueden suponer un riesgo para la preservación de las cerámicas. Destacan las nuevas presiones mecánicas (suelo circundante, manipulaciones, abrasión por agentes climáticos); las nuevas condiciones físicas, normalmente más inestables (luz y temperatura); el nuevo entorno químico (atmósfera con otros gases y partículas, la humedad relativa) y el nuevo entorno biológico (fauna, flora, microorganismos) (Berducou, 1990:21).

En general, los agentes de alteración se distinguen entre intrínsecos y extrínsecos, dependiendo de su origen (Guevara Muñoz, 2001). Los primeros forman parte de la pieza e incluyen tanto los materiales como la metodología utilizada en su elaboración (exceso de inclusiones, secado y cocción demasiado rápida, temperatura de cocción inadecuada, etc). Mientras que los extrínsecos, proceden del exterior: el contexto de enterramiento, las condiciones ambientales, el almacenamiento, actividades antrópicas y las catástrofes naturales. Dependiendo del mecanismo de alteración, el deterioro se distingue entre deterioro físico y deterioro químico. No obstante, ciertos agentes pueden clasificarse, al mismo tiempo, como físicos y químicos, por ejemplo, el agua.

2.1. Deterioro físico

Dada la fragilidad de las cerámicas arqueológicas, la alteración mecánica es uno de los deterioros físicos más comunes, que ocurren habitualmente durante su uso o su manipulación y como consecuencia de los factores ambientales (agua, viento, temperatura, radiación y vibraciones). Engloba desde las abrasiones, grietas, pérdida de material, hasta la completa fragmentación de la pieza. Dentro del deterioro físico generado por agentes extrínsecos, se incluyen daños por impacto (uso, manipulación, desastres naturales, excavación, exceso de presión, etc.), abrasiones, más acusadas en cerámicas de baja temperatura o con poca cohesión en las pastas (uso, agentes abrasivos del aire o del agua) (O'Brien, 1990; Skibo & Schiffer, 1987), choque térmico (uso doméstico, fuego, fluctuaciones), deterioro causado por las raíces de plantas, alteraciones causadas por sales solubles y deterioro por rehidratación y congelación.

Las sales solubles, proceden tanto del ambiente, como de su uso, aunque también pueden aparecer como producto de algunos tratamientos de conservación (limpieza con ácidos, álcalis y lejía), así como ser consecuencia de un almacenamiento con materiales inadecuados (Linnow *et al.*, 2007; Paterakis, 1990; Wheeler & Wypyski, 1993). Como componentes de estas sales destacan los siguientes iones: HCO_3^-, Na^+ y Cl^- del agua de mar; PO_4^{3-} de estiércol, restos óseos o fertilizantes; NO_3^- de deshechos humanos y animales; Ca^{2+}, K^+, Na^+, SO_4^{2-} y HCO_3^-, de cenizas; y SO_4^{2-} de la contaminación (Cronyn & Robinson, 1990:21). Dichas sales se introducen en las cerámicas en ambientes húmedos, según su porosidad y, al disminuir la humedad, recristalizan aumentando su volumen en el interior de los poros, lo que provoca altas presiones que, de no ser soportadas por las piezas, supondrán su fragmentación (Buys & Oakley, 1993:23; Doehne, 2002). Su cristalización comienza en el interior de las pastas, en forma de criptoeflorescencias, desde donde migran hacia las superficies dando lugar a eflorescencias o depósitos blanquecinos de diversa forma (polvo fino, agujas, filamentos, etc.). Su aparición puede agrietar los revestimientos superficiales (engobes, vidriados…) y suponer la disgregación y fragmentación de las pastas (Johnson, 1998; López-Arce *et al.*, 2013; Pessoa *et al.*, 1996). Los daños dependerán tanto de la higroscopicidad de las sales, así como de la capacidad para cambiar su grado de hidratación, la porosidad de las piezas y la humedad del medio. Todos los nitratos y la mayoría de cloruros, sulfatos, bicarbonatos y acetatos se consideran muy solubles, en comparación con los silicatos, fosfatos y carbonatos (Cronyn & Robinson, 1990:21; Paterakis, 1987).

Por otro lado, en el marco del deterioro físico, se incluyen la suciedad superficial y manchas que pueden aparecer sobre las superficies cerámicas, aunque no supongan un deterioro físico *per se*, ya que afectan a los valores estéticos de las mismas. Aunque normalmente se restringen a las superficies, dependiendo del producto y de la porosidad de las piezas, pueden también introducirse e impregnar las pastas cerámicas, dificultando su eliminación. Se distinguen: manchas de alimentos, manchas por oxidación de elementos metálicos, manchas por contacto con fuego, manchas por intervenciones de restauración, por crecimiento biológico, y depósitos de sales insolubles. Estas alteraciones además de afectar a la apreciación y estudio de las superficies, pueden suponer un foco para ulteriores deterioros.

Los depósitos superficiales de sales insolubles suelen ser carbonatos de calcio, sulfatos de calcio y silicatos, que se caracterizan por bajos valores del producto de solubilidad[2] (K_{PS} ($CaCO_3$) = $3{,}36\times10^{-9}$), (K_{PS} ($CaSO_4$) = $4{,}93\times10^{-5}$) (Haynes, 2014). No obstante, la solubilidad varía con diversos factores, como el pH. Así los carbonatos y sulfatos son más solubles a pH bajo mientras que los silicatos aumentan su solubilidad a valores altos de pH. Además, los carbonatos

[2] El producto de solubilidad o constante del equilibrio es el producto iónico de las concentraciones molares de los iones presentes en una disolución saturada del compuesto (D. A. Skoog et al., 2015:204).

también aumentan su solubilidad con altas concentraciones de dióxido de carbono (Cronyn & Robinson, 1990:22).

Aparecen normalmente en las superficies (fig. 1.7), pero pueden formarse también en el interior de las pastas como calcita secundaria (calcita micrítica), por alteración de la calcita original (Fernández Ibáñez, 2003). Su dureza impide eliminarlas mediante los mismos tratamientos que se aplican para las sales solubles (Cronyn & Robinson, 1990:22). Generalmente son de color blanco, aunque pueden mostrar otras tonalidades si, durante el enterramiento, se han contaminado con otros compuestos. Según la porosidad de las piezas, las sales se depositan en la superficie, si las pastas son poco porosas, o en el interior si presentan mayor porosidad, del mismo modo que con las sales solubles. Sin embargo, dado que la cristalización de estas sales es más lenta, respecto a las más solubles, es menos probable que provoquen la fragmentación de las piezas (Buys & Oakley, 1993:25). No obstante, pueden dar lugar a otros cambios, como la ocultación de información tal como decoraciones, sellos o inscripciones, modificando o dificultando su interpretación.

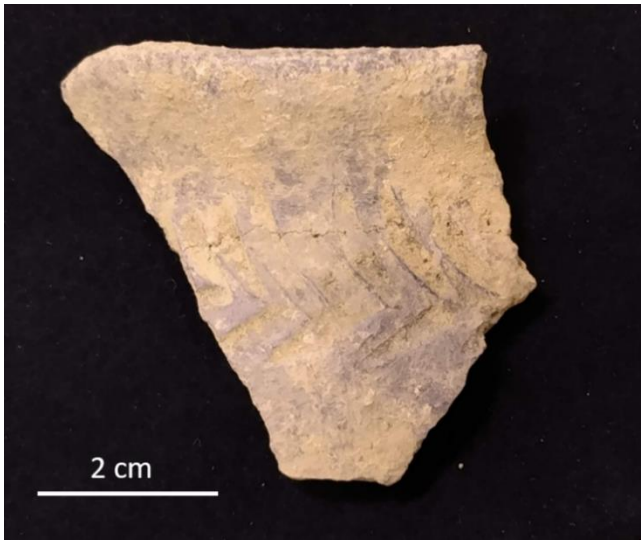


Figura 1.7. Borde cerámico modelado a mano, con decoración incisa en espiga y cocción reductora, cubierto por concreciones calcáreas. De época vaccea, prerromana, procedente del Yacimiento arqueológico de Dessobriga (Palencia).

2.2. Deterioro químico

El deterioro químico implica una variación en la composición de las cerámicas, normalmente por pérdida o lixiviación de componentes ajenos a las piezas. Frente al deterioro físico, se produce en condiciones extremas de enterramiento (alta humedad, medio ácido o básico), o como consecuencia de los tratamientos de restauración aplicados, basados en productos como agentes secuestrantes, ácidos y álcalis (Buys & Oakley, 1993:26). También por exposición a altas temperaturas causadas por fuego, las pastas y los vidriados se verán afectadas, de igual manera que toda decoración que no haya sido sometida al proceso de cocción (engobes).

Las soluciones acuosas del contexto arqueológico son las principales causantes del deterioro químico de las cerámicas. Por sí misma, el agua puede disolver e hidrolizar ciertos componentes y arrastrarlos al exterior de las piezas. El yeso o sulfato cálcico hidratado, y el carbonato cálcico, que se encuentran en las pastas como desgrasantes naturales o añadidos, se disolverán en agua si las cerámicas se encuentran en ambientes húmedos, en mayor medida si el agua es circulante. La disolución del carbonato de calcio es más lenta respecto al yeso (K_{PS} ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) = $3{,}14 \times 10^{-5}$) (Haynes, 2014), aunque si el agua contiene dióxido de carbono, el carbonato cálcico se trasforma en bicarbonato, lo que aumenta su solubilidad (Cronyn & Robinson, 1990:21). Por otro lado, el agua también puede aportar compuestos ajenos, naturalmente presentes en el medio o contaminantes, como resultado de actividades antrópicas (agricultura), fuente de sales solubles. En general, a mayor porosidad, mayor facilidad de las disoluciones para penetrar en las pastas (Fort, 1996:228).

Si el agua que entra en contacto con las piezas presenta valores bajos de pH, la fracción carbonatada de las mismas se verá gravemente afectada, tanto si forma parte de las pastas, como si ha sido añadida como desgrasante o si forma parte de la decoración (como enlucidos de cal y creta) (Cronyn & Robinson, 1990:94). Esta pérdida provocará el aumento de la porosidad, por la pérdida de dichos compuestos, así como disminuirá su cohesión y su densidad. En el caso de que la disolución sea alcalina, las pastas vitrificadas y las piezas vidriadas son las más susceptibles de verse afectadas, debido a la lixiviación de los álcalis de la matriz vítrea y, en casos extremos, la disolución de la sílice. Esto provoca la laminación de la superficie y, en último término, su exfoliación. Al mismo tiempo que aparece el fenómeno de la iridiscencia por los residuos de las sales metálicas en las superficies (Buys & Oakley, 1993:27).

Otra alteración de tipo química proviene de la capacidad de intercambio iónico que las cerámicas conservan (a nivel de elementos traza), derivada de la rehidratación parcial de las piezas, incluso tras su cocción hasta los 1000 ºC (Hedges & Mclellan, 1976). Esta capacidad es mayor a menor temperatura de cocción, dada la alta proporción de matriz arcillosa conservada, frente a la pasta vítrea.

Además, en condiciones anaerobias y la presencia de bacterias sulfato-reductoras, aparecen manchas de color negro, como resultado del ennegrecimiento de vidriados de plomo, por la reacción de los iones de plomo con sulfuro de hidrógeno (Cronyn & Robinson, 1990:27).

En conclusión, ha quedado patente la influencia tanto de las propiedades tecnológicas, composicionales y funcionales de las cerámicas, como de las condiciones del contexto arqueológico, y las actividades humanas, en la gran diversidad de interacciones que pueden finalmente resultar en el deterioro de las piezas cerámicas, por cambios físicos, químicos o ambos. Por ello, abordar dichas problemáticas desde una perspectiva que integre, al mismo tiempo la conservación

y la perspectiva arqueológica, será la clave para el estudio e interpretación de estos objetos.

3. La conservación-restauración de material arqueológico

3.1. Definiciones vinculadas a la conservación-restauración

La figura del conservador-restaurador se corresponde con la de "un profesional que tiene el entrenamiento, el conocimiento, las habilidades, la experiencia y la comprensión para actuar con el objetivo de preservar el patrimonio cultural para el futuro", según una serie de consideraciones (ECCO, 2002). De este modo, su principal función es la de preservar el patrimonio cultural para las presentes y futuras generaciones,

En base a las diversas normativas y definiciones publicadas a lo largo del siglo XX y XXI, dentro del ámbito de la restauración se distinguen tres categorías de acciones: preservación o conservación ambiental, también identificada como indirecta o periférica; conservación o conservación directa; y restauración. La conservación indirecta o preventiva, se define como las acciones indirectas realizadas con el objetivo de adecuar las condiciones ambientales de un objeto para retardar su deterioro y prevenir el daño (manipulación, transporte, almacenamiento, exposición y facsímiles). A diferencia de la conservación directa, que interviene directamente sobre el bien, alterando o mejorando sus características, para estabilizarlo y que experimente la menor cantidad posible de alteraciones. Dichas acciones pueden modificar los valores estéticos de las piezas, aunque ese no sea el objetivo de las intervenciones. Mientras que la restauración incluye todas las acciones directas que tienen como fin devolver los rasgos perceptibles de un objeto a un estado anterior, para facilitar su apreciación y comprensión, pero respetando sus valores estéticos, históricos y físicos originales (ECCO, 2002).

3.2. Historia y criterios de la conservación-restauración

La cerámica es un material muy antiguo, que nos acompaña desde el Paleolítico, en forma de objetos rituales, utilitarios y decorativos. Su importancia en la interpretación y reconstrucción del pasado es un hecho ahora incuestionable, aunque no siempre se haya considerado al mismo nivel que otras artes, como la pintura o la escultura. Aunque se desconoce cuándo surgió la restauración de cerámica, seguramente nació de la necesidad de devolverle su función tras una rotura. Las piezas más antiguas restauradas datan de la Edad del Bronce y de cronología ibérica, y presentan una o varias fracturas con perforaciones laterales para "coser" los fragmentos entre sí con grapas o lañas metálicas (fig. 1.8) (Carrascosa Moliner, 2009:58). Mientras que otro tipo de objetos (metálicos, de madera) se intervenían con los mismos materiales usados en su elaboración, las particularidades de la cerámica, especialmente las transformaciones que ocurren

durante la cocción, lo impedía, por lo que se elegían otros diferentes, según la intervención (Buys & Oakley, 1993:63).



Figura 1.8. Fuente de loza intervenida con lañas metálicas y adhesivo. Reproducción de *Caring for ceramic and glass objects (fig. 11),* por *Canadian Conservation Institute (CCI), Governmet of Canada,https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/preventive-conservation/guidelines-collections/ceramics-glass-preventive-conservation.html.*

En cada época los criterios vinculados al ámbito de la preservación de los objetos han ido cambiando, según los intereses del momento. Durante el helenismo, comenzó la acumulación de los objetos artísticos en los templos y edificios, primando la parte artística y estética de los mismos, que se asociaba a un rango social. No obstante, tal y como indican los tratados de Plinio y Vitrubio, ya existía un interés por su conservación (Carrascosa Moliner, 2009:20).

En época medieval se rechazaron y destruyeron los objetos de épocas anteriores, mientras que durante el Renacimiento y el Barroco se recuperó el interés por el mundo clásico, las ideas de antigüedad y autenticidad. Asimismo, aumentó el coleccionismo, lo que fomentó la restauración de piezas fruto de la compra-venta. Aunque eran artesanos y artistas quienes se encargaban de dichas intervenciones, procurando que fueran imperceptibles En este mismo periodo se recuperaron en Europa los museos, aunque con un marcado carácter privado, fruto del coleccionismo y mecenazgo de la nobleza (Lorente, 2012). A lo largo del siglo XVIII los vestigios del pasado, resultado de la evolución del ser humano y la cultura volvieron a ser de interés y la preocupación por conservar restos y objetos arqueológicos a partir de los descubrimientos de Herculano (1711) y Pompeya (1748) (Carrascosa Moliner, 2009:21-22).

Durante el siglo XIX las intervenciones fueron profesionalizándose y, de la mano del francés Viollet-le-Duc y del inglés John Ruskin, nacieron las primeras teorías, opuestas entre sí, sobre la restauración de patrimonio arquitectónico, así como una perspectiva intermedia desarrollada por Camilo Boito (Rhoden, 2018). La *Carta de Boito* (1883), manifiesta los principios para la intervención de los monumentos que sirvieron para la posterior redacción de las recomendaciones que se fueron sucediendo a lo largo del siguiente siglo (Rhoden, 2018; Villaseñor Alonso, 2015). En la *Carta de Atenas* (1931), y la posterior *Carta del Restauro*

(1932), se incluyeron las bases para los conceptos de conservación preventiva y curativa del patrimonio arquitectónico, así como la justificación de añadidos, el mantenimiento de los usos originales de los edificios y la conservación de los añadidos históricos (Carrascosa Moliner, 2009:22; VVAA, 1931, 1932). A partir de este momento se fueron desarrollando diversas recomendaciones y normativas, entre las que destacan la *Carta de Venecia* (1964), en la que se establecen los límites de la restauración; y la *Carta del Restauro* (Roma, 1972), en la que se concretan los conceptos de salvaguardia y restauración, e introduce el concepto de retratabilidad. Asimismo la *Teoría de la Restauración,* de Cesari Brandi (1963), que reflexiona acerca del objeto de restauración, otorgando mayor trascendencia a los valores artísticos, así como asienta le respeto por la autenticidad, retomado y, ligeramente modificado, en recomendaciones venideras (Villaseñor Alonso, 2015). Más adelante, se redactó la Carta italiana de 1987 de la *Conservación y restauración de los objetos de arte y cultura*, cuyas instrucciones renuevan y pretenden sustituir las enunciada en 1972. Todos estos documentos sirvieron de base para las legislaciones a nivel internacional que actualmente regulan las intervenciones en patrimonio, así como su defensa y protección, como la Ley del Patrimonio Histórico Español de 1985 (Ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español, 1985) que, entre otros, incluye el Patrimonio Arqueológico y Etnográfico (Macarrón Miguel, 2008).

3.3. Tratamientos de conservación-restauración de cerámica arqueológica

En este apartado se han englobado todas las acciones, desde la conservación indirecta o preventiva, la directa y la restauración, bajo el término de conservación-restauración (CR, en adelante), en aras de evitar posibles errores y malinterpretaciones.

Tal y como indican Cronyn y Robinson (1990), la conservación-restauración es inherente al proceso de excavación, ya que sin ella parte de la información arqueológica se perdería, no llegaría a descubrirse o sería malinterpretada (Cronyn & Robinson, 1990:4). Antes de una excavación es necesario establecer los materiales y la infraestructura necesarios, en base a la cronología del yacimiento, las condiciones de enterramiento (terrestre, subacuático, pH, condiciones ambientales, actividades agrícolas, etc.), los tipos y cantidad de objetos que pueden aparecer en el proceso dependiendo del contexto y la duración de la campaña (Berducou, 1990:29). Por otro lado, de manera previa a cualquier intervención es imprescindible desarrollar estudios previos de todas las piezas, para determinar la importancia de cada objeto, así como los materiales utilizados en su elaboración, el proceso y posibles usos y función. Estos estudios permiten establecer el grado de deterioro y los consiguientes tratamientos (Carrascosa Moliner, 2009:29; ICOM-CC, 1984). Sin dejar de lado la información que aporta el contexto, tanto para la interpretación como para entender la degradación que ha sufrido cada objeto.

A continuación se recogen los principales tratamientos que se realizan sobre cerámicas arqueológicas: la limpieza, la consolidación de las piezas, el montaje y la reintegración. Así como recomendaciones para la conservación preventiva.

g) Limpieza

Los tratamientos de limpieza consisten en la eliminación de todo material ajeno a las piezas que no forman parte de su fabricación y afectan a sus valores estéticos y su interpretación. Es un tratamiento muy común y, al mismo tiempo, complejo, ya que es irreversible (Caple, 2000). No se llevará a cabo si dichos materiales se consideran parte de la pátina o si añaden valor (huellas de uso, restos de alimentos, etc.) (Buys & Oakley, 1993:84). Las cerámicas cocidas a baja temperatura, pueden verse más alteradas por los tratamientos de limpieza, tanto en lo que respecta a las pastas, como a la pérdida de las decoraciones (Berducou, 1990:30). Además, si presentan alta rugosidad y porosidad, el tratamiento será más complicado, frente a cerámicas de alta temperatura y vidriadas (Buys & Oakley, 1993:24).

Eliminación de manchas y adhesivos

Si las manchas y adhesivos son superficiales, se eliminan mecánicamente, pero si han migrado al interior de las piezas, el tratamiento suele ser químico y térmico para la eliminación de adhesivos de alta resistencia (resinas epoxídicas). Aunque a veces simplemente se enmascaran (Berducou, 1990:139). Destacan las manchas por contacto con hierro y cobre y el ennegrecimiento por sulfuro de plomo (Buys & Oakley, 1993:74; Olive & Pearson, 1975).

Eliminación de sales solubles

El método más común para la eliminación de sales solubles es la inmersión estática en agua corriente (o agua de mar, según la procedencia), aunque con baños dinámicos, ultrasonidos, o circulación forzada el proceso se ve acelerado (Berducou, 1990:97). El tratamiento se controla realizando medidas de la conductividad del agua, al inicio y tras cada cambio de agua, cada 24 horas. El mismo tratamiento se repetiría con agua desionizada. Tradicionalmente, este proceso se ha dado por finalizado cuando las medidas se acercaban al valor inicial, o cuando los valores se encentraban entre 75 y 100 μS/cm (Olive & Pearson, 1975; Paterakis, 1987). Sin embargo, publicaciones más recientes han desarrollado un método más rápido, eficaz y, al mismo tiempo más seguro, ya que los largos tiempos de inmersión suponían la degradación de las piezas cerámicas más frágiles por la disolución de ciertos componentes, como los óxidos de hierro (Unruh, 2001). Este nuevo método se basa en la normalización de las medidas de conductividad, teniendo en cuenta el volumen de agua utilizado y la variación de la conductividad en función del tiempo y la masa de la pieza (Unruh, 2001; White *et al.*, 2010).

Alternativamente a la inmersión, se utilizará un material absorbente y húmedo, lo que permitirá que el agua penetre en los poros por capilaridad,

disolviendo las sales y haciendo que migren hacia el material absorbente aplicado (pulpa de celulosa, sepiolita…).

Eliminación de sales insolubles

Los depósitos de sales de baja solubilidad en agua, o insolubles, como el carbonato cálcico y el sulfato cálcico, aparecen sobre las superficies de las cerámicas tanto durante su enterramiento como su inmersión. Su eliminación puede llevarse a cabo de forma mecánica, química, o una combinación de ambas. Para la eliminación mecánica es común el uso de bisturí, escalpelo, y el micro torno para depósitos de mayor dureza y tamaño. No obstante, resulta muy complejo controlar la intervención sin dañar la superficie de las piezas intervenidas, en forma de pequeñas abrasiones e incisiones. Dicho riesgo se ve acrecentando cuando se trata de cerámicas con baja cohesión en las pastas, bien por degradación o por bajas temperaturas de cocción. De hecho, en muchas ocasiones la dureza de los depósitos es mayor que la de las propias cerámicas, y se encuentran más adheridos a decoraciones superficiales (engobes o vidriados), que estos a las cerámicas. En estos casos, un tratamiento mixto, constituido por una primera fase de reblandecimiento de los depósitos con medios químicos seguido de una eliminación con medios mecánicos, se considera el tratamiento más adecuado.

La limpieza química se basa en la capacidad de algunos productos de transformar las sales insolubles en complejos solubles (Berducou, 1990:101). Entre los más comunes destaca el uso de ácidos, agentes secuestrantes, mezclas como la papeta AB-57 y la pasta mora, y, más recientemente, las resinas de intercambio iónico (Carrascosa Moliner, 2009:92; Casaletto *et al.*, 2008; Osca Pons, 2003), y las disoluciones con dióxido de carbono (Coladonato *et al.*, 2013; Fernández Ibáñez, 2003).

Tradicionalmente, se han utilizado ácidos para las concreciones calcáreas. Entre los cuales destacan el ácido clorhídrico, el ácido nítrico, el acético y el fórmico, en una gran variedad de concentraciones, 10- 20 %, por inmersión o aplicación puntual. Aunque recomendaciones más recientes sitúan los porcentajes de las disoluciones por debajo del 10 % para ácidos débiles y del 3 % para ácidos fuertes (Carrascosa Moliner, 2009:97). La principal problemática, es que estos productos no son selectivos, no distinguen entre los compuestos calcáreos de los depósitos y los originales de las pastas cerámicas. Además, incluso aunque las pastas tuvieran un bajo contenido en compuestos carbonatados, la efervescencia procedente del dióxido de carbono que se genera durante la reacción entre los ácidos y el carbonato cálcico de los depósitos, puede suponer una alteración física al actuar como abrasivo de la superficie (Buys & Oakley, 1993:22), como han demostrado algunas investigaciones con disoluciones de HCl, CH_3COOH y HNO_3 (5 % v/v) (Johnson *et al.*, 1995) y HNO_3 (2,5 % y 5 % v/v) (Sáenz-Martínez, 2017). Los depósitos de silicatos se han eliminado habitualmente con ácido nítrico y clorhídrico tanto concentrados (Gedye, 1968), como en disoluciones del 20 % (Davison y Jackson, 1988). Dado su alto riesgo, tanto para las piezas como para quienes realizan las intervenciones, las recomendaciones actuales indican el uso de

medios mecánicos, acompañados con la aplicación de hexametafosfato de sodio (Carrascosa Moliner, 2009:92).

Por otro lado, los agentes quelantes forman complejos estables con los iones metálicos (calcio, magnesio, aluminio, hierro). Los más comunes son el hexametafosfato de sodio (Calgón) y las sales sódicas del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). Estos productos se componen de moléculas polares con grupos químicos capaces de generar enlaces de coordinación con metales a través de cargas netas negativas o pares de electrones sin compartir, este es el caso, por ejemplo de los grupos amino ($-NH_2$), carboxilo (−COOH) e hidroxilo (−OH) (Berducou, 1990:101). En el caso del EDTA, normalmente se utilizan sus sales sódicas, que pueden ser mono-, di-, tri- o tetrasódica dependiendo del número de átomos de sodio (Na^+) que sustituyen al protón (H^+). Todas ellas son más hidrosolubles que el ácido EDTA y el pH de sus disoluciones varía y aumenta al hacerlo su contenido en Na^+. El pH modifica la fuerza del agente quelante, de tal manera que solo si el pH es alcalino se formarán los complejos metálicos. Para llevar a cabo un tratamiento de limpieza con agentes quelantes, se recomienda una proporción del volumen de la disolución respecto a la pieza de 1:20 (Berducou, 1990:101). En general, los agentes quelantes presentan una acción menos drástica y más fácil de regular y controlar que los ácidos, por lo que pueden facilitar la limpieza química.

La papeta AB-57, desarrollada originalmente para la limpieza de pintura mural (Mora et al., 1984), a veces se utiliza también para la limpieza de cerámica. Resulta de la combinación de bicarbonato de sodio y de amonio y del agente quelante EDTA, diluidos en agua, a la que se puede añadir un tensoactivo. Como alternativa, la pasta mora presenta menos riesgos dadas las menores concentraciones de los productos, respecto a la mezcla AB-57 (Carrascosa Moliner, 2009:92).

Todos los productos se pueden aplicar tanto de forma directa mediante baños, como indirecta por medio de papetas y espesantes. El tiempo de aplicación dependerá del producto, del método de aplicación y del depósito a eliminar, se recomiendan duraciones entre 5 y 60 minutos (Carrascosa Moliner, 2009:97). En todos los casos, de manera previa a la limpieza se llevará a cabo una inmersión en agua para saturar los poros y disminuir así la penetración de los productos. Asimismo, tras los tratamientos se realizará una eliminación de los residuos, en base al tratamiento para la eliminación de sales solubles, con agua desionizada o desmineralizada por inmersión o con materiales absorbentes, controlando el proceso con medidas de la conductividad y el pH. Tras el aclarado, las piezas deberán secarse de forma lenta y progresiva y, a ser posible, controlada, para evitar una rápida recristalización de sales si no se hubieran eliminado todas durante el aclarado.

Aunque no existen numerosos estudios al respecto (Harrison, 2008; Johnson, *et al.*, 1994; Johnson, et al, 1995; Hidayat Aprilita, *et al.*, 2014; Olive & Pearson, 1975), los resultados de algunas investigaciones por medio de diferentes

técnicas instrumentales como la espectrometría de fluorescencia de rayos X y la difracción de rayos X, han demostrado los riesgos derivados del uso de los productos previamente comentados, especialmente de los ácidos, por la lixiviación de diversos elementos que componen las pastas cerámicas. En esta línea, Harrison (2008), identificó una pérdida de peso en cerámicas de la Edad de Bronce intervenidas con ácido clorhídrico (4 % v/v) y ácido nítrico (4 % v/v) por inmersión durante 10 minutos, sin limpieza mecánica, así como la lixiviación de diversos elementos (Ca, P, K, S y As) mediante FRX. Mientras que el contenido en Cl aumentó, como resultado del tratamiento de limpieza con HCl, a pesar de la desalación realizada. Olive & Pearson (1975) ya habían identificado la disolución de óxidos de hierro mediante DRX. No obstante, otras investigaciones han determinado una alta eficacia en la limpieza y baja alteración de las cerámicas con disoluciones de la sal tetrasódica del EDTA (2 % m/v) combinada con un tensoactivo (Fernández & Seva, 2003; Gibson, 1971).

A pesar de que desde hace algunas décadas se aboga por limitar el uso de estos productos, tanto por el riesgo que suponen para las piezas, como para quienes realizan los tratamientos, estos siguen presentes en las campañas de excavación y laboratorios.

Eliminación de materiales procedentes de intervenciones anteriores

Con el paso del tiempo los materiales aplicados en otras intervenciones envejecen, lo que modifica sus propiedades originales y pude implica la pérdida de su función original (reintegración volumétrica o pictórica, adhesión, consolidación, etc.). Para su eliminación se utilizan preferiblemente medios mecánicos y, alternativamente, los disolventes adecuados (Buys & Oakley, 1993:74).

h) Refuerzo, consolidación y fijado

Las piezas cerámicas pueden presentar alteraciones mecánicas que disminuyen su cohesión matérica y pueden, en último término, suponer su colapso. Con el objetivo de evitar que dichas alteraciones aumenten, se pueden llevar a cabo diversos tratamientos que incluyen: el refuerzo temporal con soportes externos, el vendaje en seco, la extracción en bloque con la tierra circundante y la consolidación, de carácter más permanente, aunque técnicamente reversible (Buys & Oakley, 1993:99-118).

La consolidación consiste en aportar una mayor cohesión a cerámicas alteradas, friables o descamadas, en aras de soportar las tensiones inherentes y preservar su forma, mediante la introducción en la pasta cerámica de un material con propiedades consolidantes (resinas orgánicas e inorgánicas). En ocasiones este tratamiento también se realiza para que puedan soportar las tensiones provocadas durante otros tratamientos posteriores, como la limpieza o el montaje. La diferencia entre la consolidación y el fijado radica en que el segundo es puntual y superficial, y se aplica sobre un material parcialmente desprendido o con pulverulencia,

mientras que la consolidación afecta a la matriz de la pieza, aunque también pueda realizarse de manera puntual previa a una adhesión (Berducou, 1990:104-105).

i) Montaje

El montaje, adhesión o ensamblaje, supone la unión de fragmentos de una misma pieza para reestablecer su apariencia, bien con el objetivo de devolverle su función, o bien para restaurar su forma y, por ende, sus valores estéticos e históricos. Al mismo tiempo que se disminuye la posibilidad de deslocalizar algunos fragmentos y de que se dañen los bordes (Berducou, 1990:35).

j) Reintegración volumétrica y cromática

Con la reintegración volumétrica se busca ensamblar fragmentos que no presentan zonas de unión entre sí, aportando solidez al conjunto y mejorando al mismo tiempo la lectura de la pieza al rellenar las lagunas. Cuando priman los valores estéticos se rellenan todas las faltas, mientras que si se antepone la conservación curativa, solo se reintegran las imprescindibles (Berducou, 1990). El material seleccionado debe presentar resistencia mecánica y densidad similar a las piezas, así como durabilidad y reversibilidad, junto a una expansión térmica similar. Actualmente se usa escayola a la que se añaden resinas.

Por otro lado, la reintegración cromática se lleva a cabo para disimular las lagunas reintegradas, o manchas, ajustando las tonalidades a las del resto de la pieza, en aras de restaurar los valores estéticos de las piezas, evitando que dichas zonas destaquen sobre el fondo. No obstante, las reintegraciones deben ser discernibles y reversibles (Carrascosa Moliner, 2009).

k) Conservación preventiva

La conservación de las cerámicas arqueológicas no termina con su intervención y estudio, ya que depende en gran medida de las condiciones ambientales a las que se almacene. Una de las principales dificultades para la conservación de la cerámica arqueológica es la gran cantidad de material que se recupera (Berducou, 1990).

En lo que respecta a las condiciones ambientales (humedad relativa, HR; temperatura, T; y radiación), lo más importante es que estas sean estables, con las menores fluctuaciones posibles, ya que un estrés continuado puede resultar en el agrietamiento de las piezas por fatiga (Michalski, 2009b). En general, la HR para las cerámicas estables se considera adecuada entre un 30-60 %, y entre 20-40 % si contienen sales solubles. Si además las piezas se han intervenido, las recomendaciones se ajustan a valores entre 30-45 % de HR (Carrascosa Moliner, 2009:215). La temperatura se deberá ajustar a 20-25 ºC (Michalski, 2009b). La iluminación estará puntualmente restringida para las consultas y no sobrepasará los 300 lux para los objetos menos sensibles y 150 o 50 lux para los sensibles (cerámica pintada y vidriados con exudación). La cantidad de luz ultravioleta aceptable está fijada en 70 µW/ lumen (Berducou, 1990; Michalski, 2009a).

4. Uso de geles físicos y químicos en Conservación-Restauración

El uso de disolventes en el ámbito de la CR puede implicar riesgos para la salvaguarda de las piezas, por lo que la intervención más correcta debería ser totalmente selectiva, por ello, una de las mejores estrategias para alcanzar este fin es aislar dichos disolventes en una matriz que los libere gradualmente hacia el sustrato (Cremonesi, 2013).

Un gel es una mezcla disolución espesada con un polímero u otro material de alto peso molecular. El gel es el vehículo que carga y transporta los productos limpiadores. Si se tratan de disoluciones acuosas (disolvente polares y microemulsiones), darán lugar a hidrogeles o geles acuosos; y si son disolventes orgánicos, se denominan organogeles o geles orgánicos (Kahndekar, 2004). Para modificar la viscosidad de una disolución y controlar así su penetración en el material a intervenir, se pueden utilizar distintos materiales. Por un lado, existen productos inertes, que no reaccionan con la disolución, pero generan una masa viscosa, comúnmente denominadas como papetas o apósitos (pulpa de celulosa, algodón, arcillas y sílice), frente a los espesantes que son sólidos solubles de alto peso molecular que interaccionan con la disolución para dar lugar a mezclas espesas. Dependiendo del tipo de unión que se genere, estos geles se pueden considerar físicos o químicos. Los geles físicos, también denominados conocidos como geles débiles, por las interacciones que los unen (fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno y dipolo-dipolo), con el tiempo se terminan solubilizando. Además, no poseen una forma fija y se disuelven con calor.

Entre los años 80 y 90 hubo un gran desarrollo de este tipo de geles con los denominados *solvent gels* (Barros García, 1998; Warda *et al.*, 2007; Wolbers, 2000). Para la formulación de los geles físicos destaca el uso de ácidos poliacrílicos (carbopol), así como los éteres de celulosa también han sido ampliamente utilizados (agar, *gellan gum*, goma xantano) (fig. 1.9) (Anzani *et al.*, 2008; P. Baglioni *et al.*, 2009; Campani *et al.*, 2007; Carretti *et al.*, 2008; Cremonesi, 2013; Stulik *et al.*, 2000; Varghese *et al.*, 2019; Warda *et al.*, 2007).

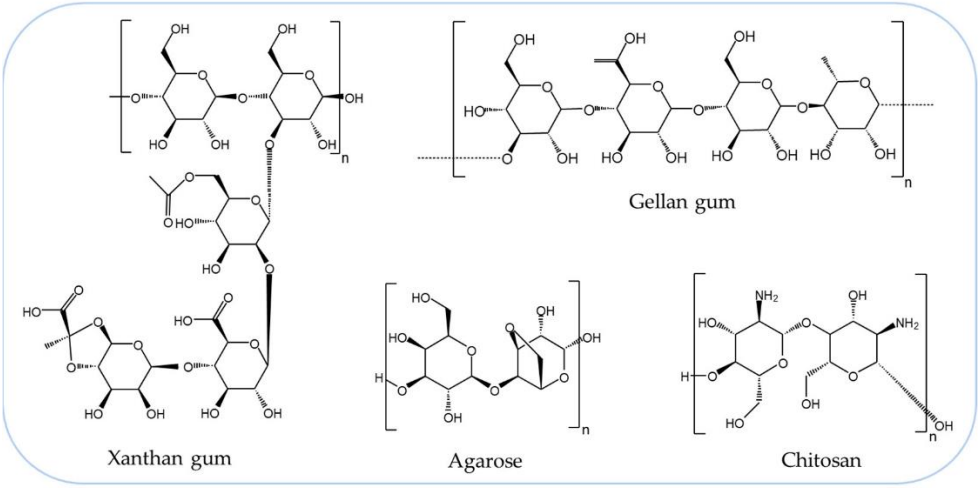


Figura 1.9. Fórmula estructural de varios bio-polímeros utilizados en la formulación de geles acuosos en patrimonio cultural: goma xantano, goma gelana, agarosa y quitosán. Reproducción de "Biologically Derived Gels for the Cleaning of Historical and Artistic Metal Heritage", (p.4, fig. 1), por Passaretti *et al*., 2021, *Applied Science,* 11 (3405).

El ácido poliacrílico gelifica como consecuencia de su neutralización, por lo que es imprescindible la adición de una base para que la reacción se produzca. Comúnmente se utilizan aminas etoxiladas (*Ehtomeen® C12* para disolventes apolares, y *Ethomeen® C-25* para disolvente polares). Esto provoca la desprotonación del grupo carboxilo en las cadenas ácidas, dando lugar a redes tridimensionales, que confinan el disolvente (P. Baglioni *et al.*, 2015). La viscosidad de la mezcla gelificada depende del pH y es estable a valores entre 5 y 9 (Warda *et al.*, 2007).

La acción gelificante de los éteres de celulosa se consigue a partir de la formación de cadenas de dobles hélices. En el caso del agar y del *gellan gum* (goma gelana), es necesario su calentamiento para que desarrollen esta acción, son geles termorreversibles. Una vez disueltos a temperatura ambiente, se calienta la mezcla hasta los 80 ºC, formándose espirales que se reagrupan dando lugar a las cadenas de dobles hélices unidas entre sí por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, una vez la temperatura disminuye por debajo de 40 ºC (Campani *et al.*, 2007; Iannuccelli & Sotgio, 2010). Este proceso genera una estructura gelificada tridimensional y porosa de cadenas de dobles hélices termorreversibles unidas por puentes de hidrógeno (fig. 1.10), cuya viscosidad, absorción y dispersión puede modificarse según la concentración del espesante en la mezcla (Scott, 2012).

Por su parte, la preparación del gel de goma xantano, extraída de la bacteria *Xanthamonas Campestris*, solo necesita de agitación para que las cadenas se dispongan de manera ordenada en hélices, se trata por lo tanto, de un gel tixotrópico. Los tres espesantes o gelificantes indicados son estables a valores de pH ácidos y alcalinos (2-12), por lo que permiten la adición de diversos productos, aunque sus propiedades variarán respecto a la formulación neutra (Cassanelli, *et al.*, 2018; Kanth, *et al.*, 2017; Sansonetti *et al.*, 2020). Se pueden aplicar como una papeta,

con pincel o brocha o como un gel rígido, dependiendo de la viscosidad de la mezcla.

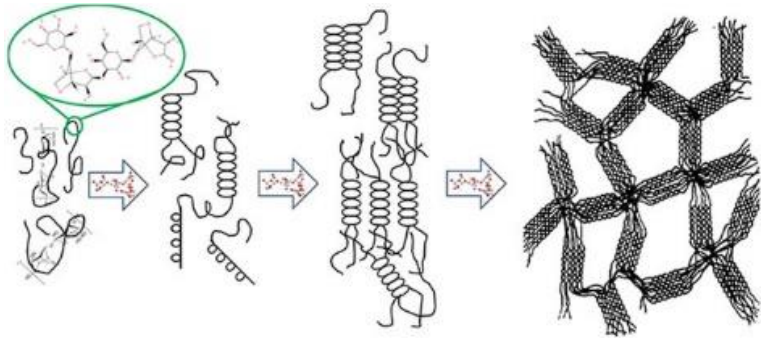


Figura 1.10. Mecanismo de formación del gel de agarosa, por los puentes de hidrógeno y fuerzas electrostáticas que mantienen unidas las cadenas de doble hélice. Reproducción de "A Novel Electroactive Agarose-Aniline Pentamer Platform as a Potential Candidate for Neural Tissue Engineering", (p.17188, fig. 1), por Zarrintaj, *et al*., 2011, *Scientific Reports*, 7 (1).

Bajo la denominación de geles químicos se incluyen aquellos que son el resultado de la formación de enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas, dando lugar a una red estable. Dada la irreversibilidad de las uniones, aunque se hinchan, estos geles no se llegan a solubilizar, poseen forma fija y son termoestables. Gracias a dicha cohesión de la red generada, la principal ventaja que presentan frente a los geles físicos es que no dejan residuos (Chen, 2019; Stulik & Dorge, 2004). Esto supone garantizar que la intervención finaliza al retirar el gel y que además no se van a generar focos de degradación biológica por los residuos. Comparativamente, el procedimiento habitual para eliminar los residuos de los geles físicos consiste en aplicar el mismo disolvente utilizado con un hisopo humedecido, que es precisamente lo que se quiere evitar con el uso de los geles. Además, los productos residuales de degradación del *Ethomeen*, surfactante añadido al gel del ácido poliacrílico, no se evaporan completamente, y sus efectos a largo plazo aún no han sido totalmente caracterizados, aunque algunos estudios indican que posee una influencia sinérgica en los procesos de degradación por envejecimiento (Baglioni *et al.*, 2015).

Por ello, investigaciones recientes se han centrado en la formulación de sistemas alternativos que pueden eliminarse fácil y completamente de las capas intervenidas, disminuyendo y evitando la presencia de residuos sólidos (Baglioni, *et al.*, 2018; Bonelli, *et al.*, 2016; Pianorsi *et al.*, 2017).

A comienzos del siglo XXI se inició la investigación sobre geles con el proyecto *Gels Cleaning Research*, realizado por *The Getty Conservation Institute* (1998-2003) (https://www.getty.edu/conservation/our_projects/science/gels/index.html), al que le sucedieron dos proyectos de investigación europeos *Nanomaterials for the conservation and preservation of movable and immovable artworks, NANOFORART* (2012-2015) (http://www.nanoforart.eu) y *Nanomaterials for the Restoration of Works of Art, NANORESTART* (http://www.nanorestart.eu) (2015-2018), liderados por diversas universidades y centros de investigación, que han

permitido el desarrollo de diferentes geles, así como su aplicación en obra real. Algunas formulaciones, concretamente las desarrolladas por el *Consorzio interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase - Center for Colloid and Surface Science* (CSGI), centro coordinador de ambos proyectos, se comercializan como *Nanorestore Gels*® (http://www.csgi.unifi.it/products/gel.html).

Las primeras formulaciones desarrolladas consisten en geles reoreversibles, cuya viscosidad puede ser modificada con diversos agentes. Estos se componen de redes tridimensionales de poliamina (PAA), polietileimina (PEI) gelificadas mediante la adición de dióxido de carbono (CO_2), a los que tras su aplicación, que puede durar unos minutos, se añaden unas gotas de una disolución de ácido acético poco concentrada, para deshacer el gel y eliminarlo con hisopo (Carretti, *et al.*, 2004). Estos geles, cargados con disoluciones acuosas y disolventes orgánicos (alcoholes) (Baglioni *et al.*, 2015), se han utilizado con éxito en la eliminación de barnices y repintes con tiempos de contacto inferiores a 10 minutos, sin alterar las superficies intervenidas (Carretti *et al.*, 2008; Carretti, *et al.*, 2010).

Más adelante, se desarrollaron unos geles con capacidades magnéticas, con redes de acrilamida y nano partículas metálicas, para evitar la intervención durante su eliminación, al poder utilizar un imán, favoreciendo una retirada sencilla y rápida (Bonini *et al.*, 2008). Están especialmente indicados para superficies con baja cohesión o pulverulencia que puedan verse alteradas por estrés mecánico.

Entre las diversas formulaciones destacan asimismo las dispersiones poliméricas de alta densidad (HVPDs). En este caso, el término "dispersiones poliméricas" se considera más correcto que gel o sistema gelificado, ya que estos sistemas no pueden clasificarse como geles en base a su comportamiento reológico, incluso aunque tengan una apariencia de gel (Angelova *et al.*, 2011). No obstante, habitualmente se conocen como geles de acción mecánica o *peelable*, por su gran elasticidad, que permite su retirada en un solo paso tirando de los mismos, sin dejar residuos que puedan ser detectados (Carretti, *et al.*, 2010). Las HVPDs pueden estar compuestas por polivinil alcohol (PVA) o por polivinilacetato parcialmente hidrolizado (PVAc), cuyas cadenas están reticuladas por bórax. Las redes resultantes son termodinámicamente estables y muestran propiedades interesantes, al adaptar su forma para maximizar el contacto con el sustrato a intervenir. Además, permiten la adición de disoluciones acuosas y disolventes orgánicos (acetona, alcoholes, ciclohexanona, etc.), por lo que pueden servir para eliminar una gran variedad de materiales (Carretti *et al.*, 2009; Natali *et al.*, 2011). Aunque este tipo de gel no se comercializa, su formulación está disponible para poder reproducirla (Guaragnone, *et al.*, 2020).

Sucesivamente, las investigaciones se han centrado en sistemas más retentivos para la intervención de obras altamente sensibles a disoluciones acuosas y con baja cohesión. Con este objetivo se desarrollaron hidrogeles basados en redes semi-interpenetradas de cadenas libres de polyvinilpirrolidona (PVP) insertas en la red formada por poli(2-hidroxietil metacrilato) [p(HEMA)]. Estos sistemas

combinan la resistencia mecánica del p(HEMA) con la hidrofilicidad del PVP. En particular tanto la ratio p(HEMA)/PVP como la cantidad de agua usadas en la preparación afecta a las propiedades finales de los geles, que pueden modificarse dependiendo de los objetivos. Los geles p(HEMA)/PVP son altamente retentivos, lo que es una característica crucial para garantizar una limpieza controlada. De hecho, la liberación de las disoluciones es muy reducida en comparación con los geles físicos (agar-agar, goma gelana, goma xantano) (Domingues, *et al.*, 2014). Su aplicación y retirada son sencillas, por la alta resistencia mecánica que presentan, y mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se ha comprobado que no dejan residuos. Esta formulación se comercializa como *Nanorestore Gel® Dry* en forma de láminas de aproximadamente 2 mm de grosor, y presenta dos variaciones según su capacidad retentiva, en base a modificaciones del tamaño de los poros y la red polimérica generada: *High Water Retention*, con menor difusión de los disolventes, frente al *Medium Water Retention* (fig. 1.11).

Debida a la alta rigidez de estos últimos geles, se desarrolló una formulación alternativa, con menor capacidad retentiva, pero más flexible, con redes de polivinilalcohol (PVA), que se adhiere a superficies rugosas e irregulares (Segel *et al.*, 2020). De igual manera que el anterior, existen dos variantes comercializadas como *Nanorestore Gel® Peggy*, también en base a la retención y flexibilidad que presentan: *Peggy 5* y *Peggy 6*. El gel *Peggy 5* presenta una mayor capacidad retentiva frente al *Peggy 6*, pero una menor flexibilidad. Además, en este caso se han elaborado diversos formatos que incluyen láminas delgadas, así como formas rectangulares y más gruesas (*Gum*) (fig. 1.11); y con forma alargada, similar a un lapicero o bolígrafo (*Pen*).



Figura 1.11. A la izquierda, limpieza superficial con una lámina de los geles *Nanorestore Gel® Dry*, y a la derecha, con el formato goma *(Gum)* de los geles *Nanorestore Gel® Peggy.* Reproducción de CSGI (Universdid de Florencia), http://www.csgi.unifi.it/products/gel_ita.html.

Según las indicaciones recogidas en las fichas técnicas de los geles comercializados (ver anexo IV), los tratamientos con estos productos consisten, en primer lugar, en añadir el disolvente a utilizar (disoluciones acuosas, disolventes orgánicos y sistemas micelares), durante al menos 12 horas. Seguidamente, se retira el líquido sobrante con un papel absorbente y se coloca sobre la superficie a

intervenir, cubierta a su vez de manera opcional con un *film* plástico para reducir aún más el grado de evaporación. El tratamiento puede durar desde unos minutos hasta horas, dependiendo tanto del material a eliminar, el grado de adherencia a la superficie, y el tipo de disolvente y su concentración añadidos al gel. Una vez finalizada la limpieza, se retira el gel y, si el material a eliminar no se ha quedado completamente adherido al gel, se eliminan sus restos mecánicamente con un hisopo de algodón. Los geles acuosos pueden ser reutilizados siempre que la matriz no se haya visto modificada durante la intervención. Si se van a utilizar productos no incluidos en las fichas técnicas correspondientes, es necesario realizar pruebas para determinar la estabilidad de los geles con la adición de los productos seleccionados. Incluso con los productos ya testados, se recomienda llevar a cabo pruebas previas a la intervención, tanto de la estabilidad de los geles ante la adición de las disoluciones, de los tiempos necesarios, así como de la adecuación del tipo de gel al sustrato a intervenir. Ya que cada formulación presenta unas propiedades diferentes que no se ajustan por igual a las necesidades de cada material y tipo de degradación (Baglioni *et al.*, 2015).

En la actualidad las investigaciones se centran en geles químicos más respetuosos con el medio ambiente, formulados con polímeros naturales, como el almidón, la agarosa y la agaropectina, en combinación con PVA (Rosciardi, *et al.*, 2022).

A modo de resumen de los recogido en los párrafos anteriores, en general, las principales ventajas de los sistemas gelificados incluyen (Carretti, *et al.*, 2010):

- ✓ Difusión más lenta y controlada del disolvente añadido.
- ✓ Mayor control de la difusión lateral, el área expuesta al tratamiento se ajusta al área de aplicación.
- ✓ Disminuye la evaporación, reduciendo la toxicidad de las intervenciones.
- ✓ En el caso de los geles químicos, no dejan residuos.

Los geles físicos y químicos han supuesto un avance en los métodos de aplicación utilizados en los tratamientos de limpieza para la CR de diversos objetos patrimoniales, especialmente para aquellos que presentan una alta sensibilidad a las disoluciones acuosas. No obstante, su uso aún no está tan extendido, y depende del ámbito, siendo más común en superficies pictóricas (lienzo, pintura mural, escultura), pétreas y en documento gráfico, frente a otros materiales, como los tejidos y los de procedencia arqueológica (Giraud *et al.*, 2021). Sin embargo, la amplia diversidad de sistemas gelificados los hace bastante accesibles y favorece su uso en más intervenciones, con una mayor seguridad en los tratamientos de limpieza, tan comunes en conservación-restauración y, al mismo tiempo, tan arriesgados.

5. Caso de estudio: yacimiento arqueológico de Guarrazar

El yacimiento arqueológico de Guarrazar (ss. VI-IX), se conoce como tal desde 1858, cuando el tesoro homónimo fue descubierto de manera fortuita. Se localiza a 10 km al suroeste de Toledo (España), en el término municipal de Guadamur (fig. 1.12). El tesoro está compuesto por diversas piezas, más de una veintena de coronas votivas de oro y piedras preciosas, junto con varios cálices y otros objetos de carácter religioso (fig. 1.13). Algunas de las coronas habían sido ofrendas de reyes, como Suintila y Recesvinto, lo que concedió una gran relevancia al hallazgo, pero dejó de lado el estudio arqueológico del contexto al centrar las hipótesis sobre la procedencia del tesoro en las iglesias de la ciudad de Toledo, por su relevancia. Tanto es así que, desde la primera intervención, realizada por José Amador de los Ríos en 1859, no volvió a realizarse ningún tipo de investigación arqueológica hasta el año 2002. Fue entonces el arqueólogo alemán Christoph Eger quien tomó el relevo, con un proyecto que incluyó varios sondeos arqueológicos, análisis geomagnético y de georradar de gran parte del yacimiento.

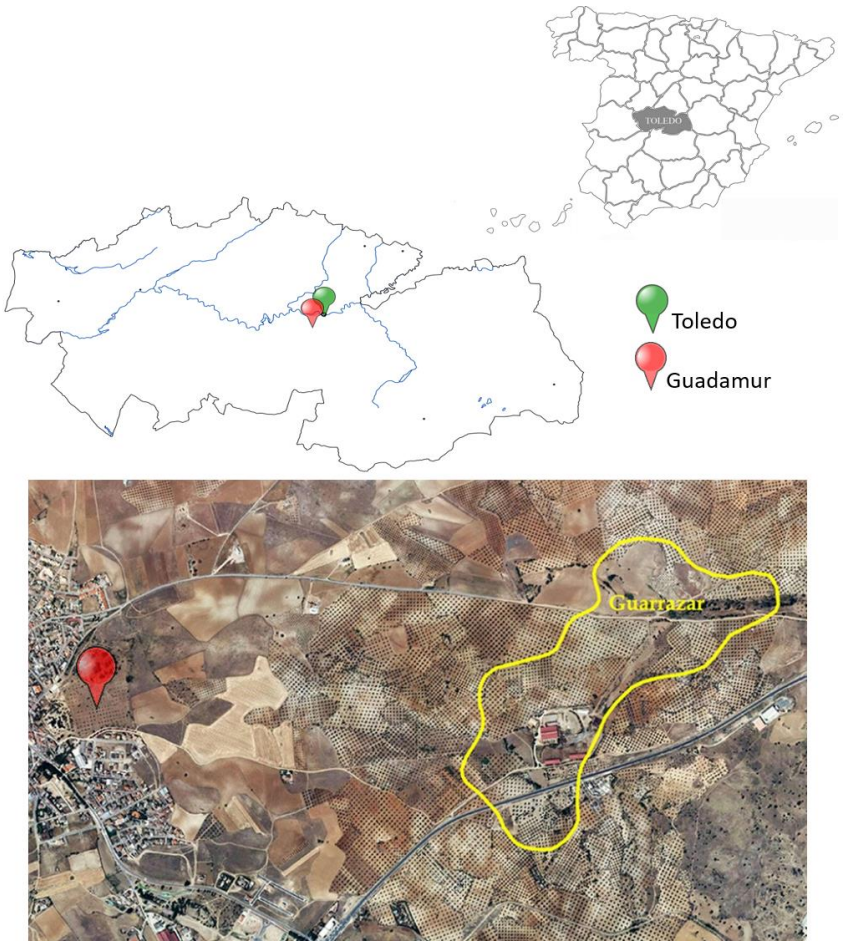


Figura 1.12. Localización de la provincia de Toledo, la localidad de Guadamur y del yacimiento de Guarrazar. Adaptacións de Guarrazar (www.guarrazar.com) y Dmaps (https://d-maps.com/m/europa/spain/toledo/toledo44.pdf).



Figura 1.13. Parte del tesoro de Guarrazar, constituido por diversas piezas de orfebrería elaboradas con oro, y elementos decorativos como piedras preciosas, perlas, nácar, etc. El tesoro se encuentra repartido entre tres sedes: el Museo Arqueológico Nacional y el Palacio Real (Madrid) y el *Musée National du Moyen Age* (París). Reproducción de Museo Arqueológico Nacional (MAN). (http://www.man.es/man/en/coleccion/catalogo-cronologico/edad-media/guarrazar.html).

Los primeros datos arqueológicos de 1859 se obtuvieron en la zona próxima al lugar donde se descubrió el tesoro y al manantial. En la publicación resultante, *El arte latino-bizantino en España y las coronas visigodas de Guarrazar: ensayo crítico*", se menciona la existencia de más restos arqueológicos en la colina situada al norte de donde excavaba (de los Ríos y Serrano, 1861). Asimismo, durante esa intervención arqueológica descubrió los restos de un edificio y una tumba en su interior de un presbítero[3] que había muerto en el año 693, a la vez que pudo documentar un cementerio aledaño que había sido expoliado por los descubridores del tesoro, ávidos de encontrar más joyas enterradas.

La existencia de dichos restos arqueológicos hallados en la colina, es ratificada por Pedro de Madrazo, quien además planteó la hipótesis de que las tumbas halladas y el manantial pudieran estar vinculados con un monasterio hispanovisigodo (Madrazo, 1879). En el año 2002, con la llegada de Christoph Eger, becado por el Instituto Arqueológico Alemán de Madrid, dio comienzo un proyecto que se alargaría hasta el 2005. El nuevo proyecto de investigación se centró en la colina previamente comentada, donde realizó los análisis de geomagnetismo y georradar, así como varios sondeos arqueológicos (Eger, 2007). Los resultados pusieron de manifiesto restos arquitectónicos de edificios de grandes dimensiones, lo que le llevó a sugerir que alguno pudiera tratarse de una iglesia (Eger, 2009).

Desde entonces y hasta el año 2013, se da otro vacío en las investigaciones del yacimiento, pero el interés se revitaliza con el proyecto *Guarrazar: Arqueología y nuevos recursos* (www.guarrazar.com), aún vigente, por iniciativa

[3] Según el Diccionario de la lengua española: "En el catolicismo, eclesiástico al que se le ha conferido , por el sacramento del orden , el segundo grado de la jerarquía eclesiástica" (Real Academia Española, 2022)

del Ayuntamiento de Guadamur y la dirección del arqueólogo Juan Manuel Rojas (Rojas Rodríguez-Malo, 2014). Los resultados de las investigaciones, además de aportar nuevas hipótesis, han confirmado las previamente planteadas. Hasta el año 2022, se han abierto cinco áreas de excavación (fig. 1.14), en las que se han identificado restos de estructuras de varias edificaciones interpretadas como una basílica (Rojas *et al.*, 2018), un *delubrum* o edificio de baños rituales (Rojas *et al.*, 2018; Rojas Rodríguez-Malo, 2016), un *xenodochium* o asilo/hospital de peregrinos (Rojas *et al.*, 2018). Además, en la zona más alta de la colina donde se sitúa una de las partes más importantes del yacimiento, se ha identificado un posible palacio-monasterio, correspondiente al área 5 de la excavación (Rojas Rodríguez-Malo *et al.*, 2017). Estos hallazgos sugieren que el conjunto de los edificios ya excavados, junto a los que posiblemente queden aún por descubrir, pudieran haber formado parte de un importante santuario mariano, que habría mantenido una estrecha relación con la monarquía visigoda. De acuerdo a las dimensiones de los edificios, se estima la acogida de un importante número de peregrinos, lo que al mismo tiempo, sugiere que el tesoro descubierto en 1858 pertenecía a la basílica de ese santuario, y no a una iglesia de Toledo, como se había supuesto en su hallazgo. La ocultación del tesoro se interpreta como consecuencia de la derrota del ejército visigodo en Guadalete en el año 711, y de la posterior invasión árabe de la Península. Esta hipótesis se ve reforzada por los datos arqueológicos que indican el abandono del santuario en la misma época. Sin embargo, el registro arqueológico, por ahora, carece de datos que indiquen que se produjera una ocupación por parte de los invasores, sino que sería una comunidad mozárabe la que habría reocupado las instalaciones de ese lugar, al menos, durante los siglos VIII y IX, si bien, parece que Guarrazar se mantendría ocupado hasta finales del siglo XI o, incluso, hasta la primera mitad del XII (Rojas Rodríguez-Malo, 2022).



Figura 1.14. Distribución de las cinco áreas de excavación del yacimiento arqueológico de Guarrazar. Reproducción de Guarrazar (www.guarrazar.com).

Descripción del contexto arqueológico

Atendiendo al contexto estratigráfico del material recuperado se trata de edificios de fundación visigoda reocupados durante los primeros siglos del periodo andalusí, posteriormente expoliados tras su abandono. Estas circunstancias han originado una estratigrafía variable que condiciona la interpretación. No obstante, gracias a los restos cerámicos se ha obtenido una información cronotipológica fiable y útil para establecer las diferentes fases de ocupación. Por otro lado, los edificios se han fechado gracias a las piezas arquitectónicas labradas en piedra encontradas en su interior, mientras que las cronologías de los contextos estratigráficos interiores se han establecido mediante el material cerámico recogido en los rellenos identificados, asociados a las fases de reocupación de los espacios que conformaban dichos edificios. Esto ha llevado a la identificación de dos fases de ocupación de época emiral, a partir de un contexto constructivo de época visigoda (Rojas Rodríguez-Malo *et al.*, 2017).

Concretamente, el edificio que habría albergado el tesoro habría sido una gran y suntuosa basílica, hallada en el área 3, situada en la ladera oriental del cerro en el que se ubicaría la mayor parte del complejo que formaba este santuario. Esa basílica, de la que, por ahora, se han descubierto cinco grandes basas de mármol, y varias cimentaciones de muros construidos con sillares de granito, tenía una anchura interior de 14,70 metros y, probablemente, algo más de 29 metros de largo, a lo que habría que añadir, al menos, un ábside central (Rojas *et al.*, 2018).

En el área 1-2 se han descubierto los restos de un edificio con dos crujías, dispuestas en L, cuyos espacios interiores alcanzan 83 y 63 m^2, respectivamente, aunque todo apunta a la existencia de una planta superior que duplicaría dicho espacio. Su ubicación, a apenas 15 metros al noreste de la basílica, plantea la posibilidad de que se tratara de un asilo-hospital de peregrinos (*xenodochium*). A unos 50 metros al este de la basílica, y en la parte más elevada del cerro (área 5), se ha iniciado la excavación de un espacio que presenta, según el estudio geomagnético realizado por Eger en 2002, la planta de un edifico rectangular de más de 1.800 m^2, posiblemente con una función palacial relacionada con la realeza visigoda (Rojas Rodríguez-Malo, 2022).

En el área 4, lugar de descubrimiento del tesoro, la necrópolis y el manantial ya indicados ya por J. Amador de los Ríos. Destaca que gran parte del manantial surge del espacio interior de los restos de un edificio de planta rectangular que, originalmente pudo haber medido unos 7 metros de ancho por unos 30 metros de largo. Su función como baptisterio y lugar de abluciones (*delubrum*), pudo resultar un potente lugar de peregrinación para miles de creyentes de la sociedad de los siglos VI al VIII.

El espacio en el que se desarrollan los trabajos de investigación arqueológica y que es mostrado al público ocupa una extensión de unas cuatro hectáreas, en las que, además de los restos de época visigoda, se encuentran vestigios de época romana y andalusí (ss. VIII-XI), si bien, los hallazgos de épocas prerromana,

romana y visigoda de extienden a lo largo de una superficie de unas cuarenta hectáreas.

1. Fase 1 - Visigoda. Siglos VI-VII

La fase visigoda incluye varios edificios, pero especialmente el área de la basílica. Esta deducción se ha hecho gracias a los paralelos estilísticos y tipológicos de las piezas arquitectónicas decoradas encontradas en los derrumbes que colmataban el interior del edificio, cuya caracterización se encuadra, cronológicamente, en torno a los siglos VI y VII. Según los datos ya publicados (Alonso Revenga, 1999; Caballero *et al.*, 2004; Retuerce Velasco, 1998), el repertorio de cerámicas del período visigodo se caracteriza por piezas fabricadas a torno con arcillas bien decantadas y depuradas, que muestran coloraciones anaranjadas y de tonos ocres, en los que destaca la presencia de desgrasantes muy finos de cuarcita con presencia de mica plateada.

2. Fase 2 - Emiral. Primera mitad siglo VIII

Las cerámicas encontradas en el interior de las habitaciones presentan características morfológicas que revelan la incipiente influencia estilística de las primeras cerámicas del siglo VIII. El contexto estratigráfico documentado en el interior de los edificios visigodos es claramente emiral, en base a restos de vasijas de cerámica con una tipología característica de la primera mitad del siglo VIII que evidencian la reocupación del edificio del *xenodochium* (áreas 1-2) en los primeros decenios tras la invasión del año 711 (Gómez Laguna & Rojas Rodríguez-Malo, 2009).

3. Fase 3 - Emiral. Finales siglo VIII primera mitad siglo IX

La segunda fase de ocupación emiral corresponde a los restos de hábitat documentados tanto en el edificio del *xenodochium* u hospital de peregrinos (áreas 1-2), como en el de la basílica (área 3). El *xenodochium* corresponde a un asentamiento que se llevó a cabo sobre los restos del derrumbe del tejado sobre los restos de la primera fase de ocupación emiral (principios del s. VIII), mientras que en el edificio de la basílica la ocupación del siglo IX se produce después de haber expoliado los suelos originales, así como importantes elementos arquitectónicos (Rojas Rodríguez-Malo *et al.*, 2017).

Contexto arqueológico del área 5

El contexto de donde proceden las piezas cerámicas utilizadas en esta investigación corresponde a las unidades estratigráficas 5006 y 5007, localizadas en la área 5 de la excavación (fig. 1.15), situada en la parte más elevada de la colina donde se asienta la zona central del yacimiento, por encima del espacio ocupado por los restos interpretados como la basílica y el hospital de peregrinos o *xenodochium* (Rojas *et al.*, 2018).El interés por esta zona fue fomentado por las estructuras ya identificadas en el estudio geomagnético de Eger. Los resultados de la excavación arqueológica han corroborado que los espacios en los que se

encontrarían esas supuestas crujías del edificio aparecen subdivididas por muros construidos en fases posteriores a la original; al igual que, en cada recinto o zona de habitación, también se encuentra una gran cantidad de restos pertenecientes a fases de ocupación que se suceden entre los siglos X y XI. Precisamente, la mayoría de los restos cerámicos obtenidos entre los sedimentos de la UE 5006 y UE 5007, parecen tener su origen en restos de recipientes domésticos que acompañan a otro tipo de objetos, así como a desperdicios de huesos de animales y de cenizas de desecho doméstico.



Figura 1.15. Vista en planta de parte del área 5, que incluye las UUEE 5006 y 5007, de donde se han seleccionado los materiales cerámicos para la presente investigación. Reproducción de la dirección del yacimiento, por Juan Manuel Rojas Rodríguez-Malo.

Un gran número de pequeños fragmentos cerámicos, suele indicar que su lugar de hallazgo no fue el de su depósito primigenio, sino que son resultado de otros movimientos, habitualmente de un vertedero. Este parece ser el caso de los fragmentos cerámicos encontrados en las UUEE 5006 y 5007, aunque con diferencias que parecen bastantes significativas a pesar de que se encuentran dentro de un mismo espacio de habitación. La UE 5006 estaba compuesta por sedimentos de tierra de color marrón con algunas piedras de pequeño tamaño y su contenido en materiales cerámicos era bastante bajo; mientras que la UE 5007 tenía una composición de tierra de color gris oscuro, un mayor número de piedras (en su mayoría pequeñas, aunque algunas superaban los 25 cm de diámetro) y también un mayor número de fragmentos de vasijas y de huesos de animales. Las diferencias significativas a las que se ha hecho referencia antes no se reducen solamente a la composición de los sedimentos de ambas unidades estratigráficas, sino también al supuesto origen de los mismos y a las características de los restos de las vasijas de cerámica halladas en cada una de ellas (Rojas Rodríguez-Malo, 2022).

En la actualidad, en el marco del proyecto iniciado en 2013, *Guarrazar: Arqueología y Nuevos Recursos* (www.guarrazar.com), el yacimiento está abierto al público, con visitas guiadas, y un gran número de actividades de divulgación y ocio, como visitas y talleres para escolares en el arqueódromo del que dispone, y conciertos al aire libre. El proyecto, que tiene como objetivo recuperar y divulgar el bien patrimonial de Guarrazar y sus implicaciones históricas, ha logrado trascender los valores patrimoniales, forjando un estrecho vínculo con la sociedad, teniendo presentes los valores medioambientales, su relación con el paisaje cultural y, por encima de todo, el valor pedagógico. Prueba de ello, es el premio *Hispania Nostra* "a las buenas prácticas en la conservación del Patrimonio Cultural y Natural' concedido por la asociación que lleva el mismo nombre en el año 2020, en la categoría del patrimonio como factor económico y social (Hispania Nostra, 2020). Además, recientemente, a finales de 2021, se ha constituido la Fundación Guarrazar, para la conservación del yacimiento (Vega, 2021). Estos avances se suman a la declaración como Bien de Interés Cultural con la categoría de Zona Arqueológica en el año 2016 (Acuerdo de 01/03/2016, del Consejo de Gobierno, por el que se declara Bien de Interés Cultural el Yacimiento de Guarrazar en el municipio de Guadamur (Toledo), con la categoría de Zona Arqueológica. [2016/2594], 2016). Todo ello viene a afianzar la relevancia de este yacimiento, tanto a nivel histórico como social, lo que no hace sino aumentar el interés desde todos los ámbitos que conforman la investigación en patrimonio cultural.

6. Referencias

Alonso Revenga, P. A. (1999). Cerámicas decoradas de la Taifa de Toledo en Guarrazar. *Tulaytula: Revista de la Asociación de Amigos del Toledo Islámico*, *4*, 77-85.

Angelova, L. V., Terech, P., Natali, I., Dei, L., Carretti, E., & Weiss, R. G. (2011). Cosolvent Gel-like Materials from Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate)s and Borax. *Langmuir*, *27*(18), 11671-11682. https://doi.org/10.1021/la202179e

Anzani, M., Berzioli, M., Cagna, M., Campani, E., Casoli, A., Cremonesi, P., Fratelli, M., Rabbolini, A., & Riggiardi, D. (2008). Use of Rigid Agar Gels for Cleaning Plaster Objects. En *Il prato: Quaderni Cesmar 7* (Vol. 6). Il Prato: Cesmar 7.

Baglioni, M., Domingues, J. A. L., Carretti, E., Fratini, E., Chelazzi, D., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2018). Complex Fluids Confined into Semi-interpenetrated Chemical Hydrogels for the Cleaning of Classic Art: A Rheological and SAXS Study. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *10*(22), 19162-19172. https://doi.org/10.1021/acsami.8b01841

Baglioni, P., Chelazzi, D., & Giorgi, R. (2015). Cleaning of easel paintings. En *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage*. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9303-2

Baglioni, P., Dei, L., Carretti, E., & Giorgi, R. (2009). Gels for the Conservation of Cultural Heritage. *Langmuir*, *25*(15), 8373-8374. https://doi.org/10.1021/la900961k

Barros García, J. M. (1998). Un examen crítico de las técnicas de Richard Wolbers. *XII Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. alicante, del 28 al 31 de Octubre de 1998*, 561-574.

Berducou, M. C. (Ed.). (1990). *La Conservation en archéologie: méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*. Masson.

Bonelli, N., Chelazzi, D., Baglioni, M., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2016). Confined Aqueous Media for the Cleaning of Cultural Heritage: Innovative Gels and Amphiphile-Based Nanofluids. En *Nanoscience and Cultural Heritage* (pp. 283-311). Atlantis Press. https://doi.org/10.2991/978-94-6239-198-7_10

Bonini, M., Lenz, S., Falletta, E., Ridi, F., Carretti, E., Fratini, E., Wiedenmann, A., & Baglioni, P. (2008). Acrylamide-Based Magnetic Nanosponges: A New Smart Nanocomposite Material. *Langmuir*, *24*(21), 12644-12650. https://doi.org/10.1021/la802425k

Budja, M. (2016). Ceramics among Eurasian hunter-gatherers: 32000 years of ceramic technology use and the perception of containment. *Documenta Praehistorica, XLIII*. https://doi.org/10.4312\dp.43.2

Buys, S., & Oakley, V. (1993). *The conservation and restoration of ceramics*. Butterworth-Heinemann.

Caballero, L., Retuerce, M., & Sáenz, F. (2004). Las cerámicas del primer momento de Santa María de Melque (Toledo), construcción, uso y destrucción. Comparación con las de Santa Lucía del Trampal y El Gatillo (Cáceres). En Luis Caballero Zoreda & Pedro Mateos CruzManuel Retuerce Velasco (Eds.), *Cerámicas tardorromanas y Altomedievales en la Península Ibérica, II Simposio de Arqueología. Mérida 2001: Vol. XXVIII* (pp. 225-272).

Calvo Trías, M., fornés Bisquerra, J., García Roselló, J., & Juncosa Vecchierini, E. (2004). Propuesta de cadena operativa de la producción cerámica prehistórica a mano. *PYRENAE. REVISTA DE PREHISTORIA I ANTIGUITAT DE LA MEDITERRÁNIA OCCIDENTAL , 35*, 75-92.

Campani, E., Casoli, A., Cremonesi, P., Saccani, I., & Signorini, E. (2007). Use of agarose and agar for preparing rigid gels. En *Quaderni del Cesmar 7* (pp. 31-51).

Cano Piedra, C. (2017). *Apuntes para una historia de la cerámica decorada*. ExLibric.

Caple, C. (2000). *Conservation skills : judgement, method and decision making*. Routledge.

Carrascosa Moliner, B. (2009). *La conservación y restauración de objetos cerámicos arqueológicos*. Tecnos.

Carretti, E., Bonini, M., Dei, L., Berrie, B. H., Angelova, L. V., Baglioni, P., & Weiss, R. G. (2010). New frontiers in materials science for art conservation: Responsive gels and beyond. *Accounts of Chemical Research, 43*(6), 751-760. https://doi.org/10.1021/ar900282h

Carretti, E., Dei, L., Macherelli, A., & Weiss, R. G. (2004). Rheoreversible Polymeric Organogels: The Art of Science for Art Conservation. *Langmuir, 20*(20), 8414-8418. https://doi.org/10.1021/la0495175

Carretti, E., Dei, L., Weiss, R. G., & Baglioni, P. (2008). A new class of gels for the conservation of painted surfaces. *Journal of Cultural Heritage, 9*(4), 386-393. https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.10.009

Carretti, E., Grassi, S., Cossalter, M., Natali, I., Caminati, G., Weiss, R. G., Baglioni, P., & Dei, L. (2009). Poly(vinyl alcohol)−Borate Hydro/Cosolvent Gels: Viscoelastic Properties, Solubilizing Power, and Application to Art Conservation. *Langmuir*, *25*(15), 8656-8662. https://doi.org/10.1021/la804306w

Carretti, E., Natali, I., Matarrese, C., Bracco, P., Weiss, R. G., Baglioni, P., Salvini, A., & Dei, L. (2010). A new family of high viscosity polymeric dispersions for cleaning easel paintings. *Journal of Cultural Heritage*, *11*(4), 373-380. https://doi.org/10.1016/J.CULHER.2010.04.002

Casaletto, M. P., Ingo, G. M., Riccucci, C., de Caro, T., Bultrini, G., Fragalà, I., & Leoni, M. (2008). Chemical cleaning of encrustations on archaeological ceramic artefacts found in different Italian sites. *Applied Physics A*, *92*(1), 35-42. https://doi.org/10.1007/s00339-008-4519-x

Cassanelli, M., Prosapio, V., Norton, I., & Mills, T. (2018). Acidified/basified gellan gum gels: The role of the structure in drying/rehydration mechanisms. *Food Hydrocolloids*, *82*, 346-354. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.024

Chen, Y. (2019). Properties and development of hydrogels. En *Hydrogels Based on Natural Polymers* (pp. 3-16). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00001-X

Coladonato, M., Di Odoardo, B., & Prunas, E. (2013). Removal of Calcareous Concretions from Natural and Manufactured Stone Archaeological Artefacts through the Use of CO2 Water Solutions. *Procedia Chemistry*, *8*, 65-71. https://doi.org/10.1016/j.proche.2013.03.009

Acuerdo de 01/03/2016, del Consejo de Gobierno, por el que se declara Bien de Interés Cultural el Yacimiento de Guarrazar en el municipio de Guadamur (Toledo), con la categoría de Zona Arqueológica. [2016/2594], Diario Oficial de Castilla-La Mancha- DOCM 5695 (2016).

Craig, O. E., Saul, H., Lucquin, A., Nishida, Y., Taché, K., Clarke, L., Thompson, A., Altoft, D. T., Uchiyama, J., Ajimoto, M., Gibbs, K., Isaksson, S., Heron, C. P., & Jordan, P. (2013). Earliest evidence for the use of pottery. *Nature*, *496*(7445), 351-354. https://doi.org/10.1038/nature12109

Cremonesi, P. (2013). Rigid Gels and Enzyme Cleaning. *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference. Universidad Politécnica de Valencia*, 179-183.

Cronyn, J. M., & Robinson, W. S. (1990). *The elements of archaeological conservation*. Routledge.

Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., & De La Torre, M. J. (2001). Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, *13*(3), 621-634. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0621

D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, & S. R. Crouch. (2015). *Fundamentos de Química Analítica*. McGraw Hill.

de los Ríos y Serrano, J. A. (1861). *El arte latino bizantino en España y las coronas visigodas de Guarrazar : ensayo histórico crítico*. Imprenta Nacional.

Doehne, E. (2002). Salt weathering: a selective review. *Geological Society, London, Special Publications*, *205*(1), 51-64. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2002.205.01.05

Domingues, J., Bonelli, N., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2014). Chemical semi-IPN hydrogels for the removal of adhesives from canvas paintings. *Applied Physics A*, *114*(3), 705-710. https://doi.org/10.1007/s00339-013-8150-0

Dowman, E. A. (1970). *Conservation in field archaeology*. Methuen & Co.

ECCO. (2002). *Directrices profesionales de ECCO: la profesión y su código ético*.

Eger, C. (2007). Guarrazar (Provinz Toledo). Bericht zu den Untersuchungen 2002 bis 2005. (trad. «Guarrazar (provincia de Toledo).» Informe de las investigaciones 2002 a 2005.). *Madrider Mitteilungen (trad. Comunicaciones Madrid)*, *48*, 267-305.

Eger, C. (2009). Guarrazar: tesoro y lugar del hallazgo. *I Jornadas Visigodas, junio de 2008.*

Escudé González, J. (2017). Técnicas analíticas aplicadas a la caracterización de la fayenza egipcia . *Moleqla. Revista de ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, 69-72.

Fernández, C., & Seva, R. (2003). Avance al análisis de un modelo de limpieza a base de álcalis para la cerámica arqueológica. *Sautuola: Sautuola: Revista del Instituto de Prehistoria y Arqueología*, *9*, 471-482.

Fernández Ibáñez, C. (2003). Las sales y su incidencia en la conservación de la cerámica arqueológica. *Monte Buciero, ISSN 1138-9680*, *9*, 303-325.

Fort, R. (1996). Análisis del sistema poroso de las rocas. En F. Mingarro Martín (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 227-236). Editorial Complutense S.A.

García Heras, M. (2020). La disciplina arqueométrica y la investigación de las sociedades del pasado a través de la cerámica. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Granada*, *30*(0). https://doi.org/10.30827/cpag.v30i0.15371

Gedye, G. (1968). Cerámica y vidrio. En *La Conservación de los bienes culturales*.

Gibbs, K. (2015). Pottery invention and innovation in East Asia and the Near East. *Cambridge Archaeological Journal*, *25*(1), 339-351. https://doi.org/10.1017/S0959774314001139

Gibbs, K., & Jordan, P. (2016). A comparative perspective on the 'western' and 'eastern' Neolithics of Eurasia: Ceramics; agriculture and sedentism. *Quaternary International*, *419*, 27-35. https://doi.org/10.1016/j.quaint.2016.01.069

Gibson, A., & Woods, A. (1997). *Prehistoric pottery for the archaeologist* (2nd ed.). Leicester University Press.

Gibson, B. M. (1971). Methods of Removing White and Black Deposits from Ancient Pottery. *Studies in Conservation*, *16*(1), 18. https://doi.org/10.2307/1505515

Giraud, T., Gomez, A., Lemoine, S., Pelé-Meziani, C., Raimon, A., & Guilminot, E. (2021). Use of gels for the cleaning of archaeological metals. Case study of silver-plated copper alloy coins. *Journal of Cultural Heritage*, *52*, 73-83. https://doi.org/10.1016/j.culher.2021.08.014

Gómez Laguna, A. J., & Rojas Rodríguez-Malo, J. M. (2009). El yacimiento de la Vega Baja de Toledo. Avance sobre las cerámicas de la fase emiral. *Actas del VIII Congreso Internacional de Cerámica Medieval en el Mediterráneo, Ciudad Real, tomo II*, 785-804.

Guaragnone, T., Casini, A., Chelazzi, D., & Giorgi, R. (2020). PVA-based peelable films loaded with tetraethylenepentamine for the removal of corrosion products from bronze. *Applied Materials Today*, *19*, 100549. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100549

Guevara Muñoz, M. E. (2001). Conservación preventiva de objetos cerámicos en excavaciones arqueológicas. En F. Schneider Glantz (Ed.), *Conservación «in situ» de materiales arqueológicos : un manual* (pp. 89-100). Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH).

Guichen, G. de. (1984). Object intirred, object disinterred. En S. Price (Ed.), *Conservation on archaeological excavations* (pp. 21-28). ICCROM.

Harrison, A. (2008). Effects of Acid Treatment on Ceramics from Kaman-Kalehöyük. *Anatolian Archaeological Studies*, *18*, 271-280.

Haynes, W. M. (Ed.). (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95.ª ed.). CRC Press.

Hedges, R. E. M., & Mclellan, M. (1976). On the cation exchange capacity of fired clays and its effect on the chemical and radiometric analysis os pottery. *Archaeometry*, *18*(2), 203-207. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1976.tb00161.x

Hidayat Aprilita, N., Tri Wahyuni, E., Mahirta, Yulita Putri Yuani, F., & Deborah, R. (2014). Assessment of Chemical Dissolution Method for Conservation of Underwater Archaeological Ceramics. *American Journal of Applied Chemistry*, *2*(5), 85. https://doi.org/10.11648/j.ajac.20140205.14

Hispania Nostra. (2020). *Premios Hispania Nostra 2020*. https://www.premios.hispanianostra.org/premio-hispania/yacimiento-arqueologico-de-guarrazar/

Iannuccelli, S., & Sotgio, S. (2010). Wet Treatments of Works of Art on Paper with Rigid Gellan Gels. *The Book and Paper Annual*, *29*, 25-39.

ICOM-CC. (1984). *The Conservator-Restorer: a definition of the profession*.

Ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español, BOE núm. 155, de 29/06/1985 (1985).

Johnson, J. S. (1998). Soluble Salts and Deterioration of Archeological Materials. *Conserve O Gram*, *6*(5), 1-4.

Johnson, J. S., Clark, J., Miller-Antonio, S., Robins, D., Schiffer, M. B., & Skibo, J. M. (1988). Effects of firing temperature on the fate of naturally occurring organic matter in clays. *Journal of Archaeological Science*, *15*(4), 403-414. https://doi.org/10.1016/0305-4403(88)90038-6

Johnson, J.S., Erickson, H. M., & Iceland, H. (1994). Identification of chemical cleaning of ceramics. En P. Vandivier, J. Druzik, & I. Freestone (Eds.), *Materials Issues in Art and Archaeology. MRS* (pp. 831-837).

Johnson, Jessica S., Erickson, H. M., & Iceland, H. (1995). Identification of Chemical and Physical Change During acid Cleaning of Ceramics. *MRS Proceedings*, *352*, 831-837. https://doi.org/10.1557/PROC-352-831

Kahndekar, N. (2004). Gelled systmes: Thoery and early application. En V. Dorge (Ed.), *Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art* (pp. 5-7). The Getty Conservation Institute.

Kanth, A., Singh, M., & Pandey, S. C. (2017). An explorative study of cleaning acrylic painted surfaceswith concentrated polyelectrolytic xanthan hydrogels. *International Journal of Engineering & Science Research*, *7*(12), 176-185.

Leach, B. (1981). *Manual del ceramista*. Blume.

Linares, J., Huertas, F., & Capel, J. (1983). La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Granada*, *8*(0), 479-490. https://doi.org/10.30827/cpag.v8i0.1224

Linnow, K., Halsberghe, L., & Steiger, M. (2007). Analysis of calcium acetate efflorescences formed on ceramic tiles in a museum environment. *Journal of Cultural Heritage*, *8*(1), 44-52. https://doi.org/10.1016/J.CULHER.2006.09.004

López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gomez-Villalba, L., Pérez-Monserrat, E. M., Alvarez de Buergo, M., Vivar, G., & Fort, R. (2013). Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments: Influence of firing temperature on salt crystallization decay. *Journal of the European Ceramic Society*, *33*(10), 2031-2042. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.009

Macarrón Miguel, A. M. (2008). *Conservación del Patrimonio Cultural*. Editorial Síntesis.

Madrazo, P. (1879). Orfebrería de época visigoda. Coronas y cruces visigodas del tesoro de Guarrazar. En *Monumentos arquitectónicos de España: provincia de Toledo* (pp. 1859-1886).

Matson, F. R. (1963). Some Aspects of Ceramic Technology. En D. Brothwell & E. Higgs (Eds.), *Science in Archaeology* (pp. 489-498). Thames and Hudson.

Michalski, S. (2009a). *Luz visible, radiación ultravioleta e infrarroja*.

Michalski, S. (2009b). *Temperatura incorrecta*.

Millot, G. (1964). *Géologie des argiles : altérations, sédimentologie, géochimie*. Masson.

Mora, P., Mora, L., & Philippot, P. (1984). *Conservation of wall paintings*. Butterworths.

Muñoz Ibañez, J., & San Nicolás Pedraz, P. (2010). Cerámica. En *La cultura material como fuente esencial de conocimiento en Arqueología* (pp. 183-230). Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Muñoz Viñas, S. (2010). *Teoría contemporánea de la Restauración*. Editorial Síntesis.

Natali, I., Carretti, E., Angelova, L., Baglioni, P., Weiss, R. G., & Dei, L. (2011). Structural and Mechanical Properties of "Peelable" Organoaqueous Dispersions with Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate)-Borate Networks: Applications to Cleaning Painted Surfaces. *Langmuir*, *27*(21), 13400-13400. https://doi.org/10.1021/la203452e

O'Brien, P. (1990). An experimental study of the effects of salt erosion on pottery. *Journal of Archaeological Science*, *17*(4), 393-401. https://doi.org/10.1016/0305-4403(90)90004-O

Oakley, V. (2002). *Essentials in the care and conservation of historical ceramic objects / Victoria L. Oakley and Kamal K. Jain. - Version details - Trove*. Archatype.

Olaetxea Elosegi, C. (2000). La tecnología cerámica en la Protohistoria vasca. *Munibe. Antropologia-Arkeologia*, *Suplemento 12*, 1-211.

Olive, J., & Pearson, C. (1975). The conservation of ceramics from marine archaeological sources. *Studies in Conservation*, *20*(sup1), 63-68. https://doi.org/10.1179/sic.1975.s1.011

Orton, C., Tyers, P., & Vince, A. G. (1997). *La cerámica en arqueología*. Crítica.

Osca Pons, J. (2003). Restauración de la decoración pictórica exterior de la Iglesia de San Roque en Oliva (Valencia). *Restauración & Rehabilitación*, *75*, 46-51.

Paterakis, A. B. (1990). A Preliminary Study of Salt Efflorescence in the Collection of the Ancient Agora, Athens, Greece. En K. Grimstad (Ed.), *Preprints of International Council of Museums Comittee for Conservation 0th Triennial Meeting, Dresden* (pp. 675-679). Getty Conservation Institute.

Paterakis, A. B. (1987). The deterioration of ceramics by soluble salts and methods for monitoring their removal | University College London. En J. Black (Ed.), *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts, Institute of Archaeology Jubilee Conservation Conference Papers* (pp. 67-72). Summer Schools Press. University of London.

Pedro Lorente, J. (2012). *Manual de historia de la museología*. Ediciones Trea.

Pessoa, J. C., Antunes, J. L. F., Figueiredo, M. O., & Fortes, M. A. (1996). Removal and Analysis of Soluble Salts from Ancient Tiles. *Studies in Conservation*, *41*(3), 153. https://doi.org/10.2307/1506530

Peterson, S., & Peterson, J. (2003). *Trabajar el barro*. Blume.

Pianorsi, M. D., Raudino, M., Bonelli, N., Chelazzi, D., Giorgi, R., Fratini, E., & Baglioni, P. (2017). Organogels for the cleaning of artifacts. *Pure and Applied Chemistry*, *89*(1), 3-17. https://doi.org/https://doi.org/10.1515/pac-2016-0908

Rado, P. (1990). *Introducción a la tecnología de la cerámica*. Ed. Omega.

Real Academia Española. (2022). *Definición de presbítero*. Diccionario de la lengua española. https://dle.rae.es/presbítero

Reed, J. S. (1995). *Principles of ceramic processing*. Wiley.

Retuerce Velasco, M. (1998). *La cerámica andalusí de la meseta* (CRAN (Ed.)).

Rhoden, L. F. (2018). Las contribuciones teóricas de Camillo Boito y de Gustavo Giovannoni y sus posibles aplicaciones en Brasil. *Conversaciones con*, *4*, 217-230.

Rojas, J. M., Vicente, A., & Eger, C. (2018). La basílica de Guarrazar desde los hallazgos arqueológicos. *X Jornadas Visigodas de Guadamur (Guadamur, mayo de 2017)*, 57-86.

Rojas Rodríguez-Malo, J. M. (2022). *Síntesis sobre el yacimiento arqueológico de Guarrazar. Sin publicar*.

Rojas Rodríguez-Malo, J. M. (2014). Guarrazar: Arqueología y nuevos recursos. Un proyecto con un siglo y medio de retraso. *VI Jornadas de Cultura Visigoda (Guadamur, mayo de 2013)*, 31-51.

Rojas Rodríguez-Malo, J. M. (2016). Nuevos descubrimientos arqueológicos en Guarrazar y adecuación del yacimiento para ser visitado. *VII Jornadas de Cultura Visigoda*, 35-63.

Rojas Rodríguez-Malo, J. M., García L., Catalán, R., & Eger, C. (2017). Guarrazar: Arqueología y Nuevos Recursos. Investigación y divulgación de un espacio monumental del reino visigodo de Toledo. En M. Perlines & P. Hevia (Eds.), *La Meseta Sur entre la Tardía Antigüedad y la Alta Edad Media, Toledo* (pp. 399-420). Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha.

Rosciardi, V., Chelazzi, D., & Baglioni, P. (2022). "Green" biocomposite Poly (vinyl alcohol)/starch cryogels as new advanced tools for the cleaning of artifacts. *Journal of Colloid and Interface Science*, *613*, 697-708. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.145

Rye, O. S. (1981). *Pottery technology: principles and reconstruction*. Taraxacum Inc.

Sáenz-Martínez, Á. (2017). *Estudios preliminares para la eliminación de depósitos de carbonatos mediante métodos químicos en cerámica ibérica policromada. Trabajo Fin de Máster sin publicar*. Universidad de Granada.

Sánchez Romero, M. (2018a). Care and Socialization of Children in the European Bronze Age. En S. Crawford, D. M. Hadley, & G. Shepherd (Eds.), *The Oxford Handbook of the Archaeology of Childhood* (pp. 338-351). Oxford University Press. https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780199670697.013.18

Sánchez Romero, M. (2018b). Cuerpos, infancias e identidades: una mirada particular a las poblaciones prehistóricas . *Revista de Arqueologia*, *31*(2), 134-146.

Sansonetti, A., Bertasa, M., Canevali, C., Rabbolini, A., Anzani, M., & Scalarone, D. (2020). A review in using agar gels for cleaning art surfaces. *Journal of Cultural Heritage*. https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.01.008

Scott, C. L. (2012). The use of agar as a solvent gel in objects conservation. *AIC Objects Specialty Group Postprints, 19*, 71-83.

Segel, K., Brajer, I., Taube, M., Martin de Fonjaudran, C., Baglioni, M., Chelazzi, D., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2020). Removing Ingrained Soiling from Medieval Lime-based Wall Paintings Using Nanorestore Gel® Peggy 6 in Combination with Aqueous Cleaning Liquids. *Studies in Conservation*, *65*(sup1), P284-P291. https://doi.org/10.1080/00393630.2020.1790890

Sentance, B. (2005). *Cerámica: Sus técnicas tradicionales en todo el mundo*. Nerea.

Shepard, A. O. (1956). *Ceramics for the archaeologist. Publication 609*. Carnegie Institute of Washington.

Skibo, J. M., & Schiffer, M. B. (1987). The effects of water on processes of ceramic abrasion. *Journal of Archaeological Science*, *14*(1), 83-96. https://doi.org/10.1016/S0305-4403(87)80008-0

Stulik, D., & Dorge, V. (2004). *Solvent gels for the cleaning of works of art: the residue question*. Getty Conservation Institute.

Stulik, D., Dorge, V., Khanjian, H., Khandekar, N., Tagle, A. de, Miller, D., Wolbers, R., & Carlson, J. (2000). Surface cleaning: quantitative study of gel residue on cleaned paint surfaces. *Contributions to the Melbourne Congress, 10-14 October 2000. Tradition and Innovation: Advances in Conservation*, *45*(sup1), 188-194. https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.Supplement-1.188

Tite, M. S. (2008). Ceramic production, provenance and use. A review. *Archaeometry*, *50*(2), 216-231. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2008.00391.x

Torija López, A., & Baquedano Beltrán, I. (2020). *Tejiendo pasado: patrimonios invisibles, mujeres portadoras de memorias*. Comunidad de Madrid, Dirección General de Patrimonio Cultural.

Unruh, J. (2001). A Revised Endpoint for Ceramics Desalination at the Archaeological Site of Gordion. *Studies in Conservation*, *46*(2), 81-92. https://doi.org/10.2307/1506839

Varghese, S. A., Rangappa, S. M., Siengchin, S., & Parameswaranpillai, J. (2019). Natural polymers and the hydrogels prepared from them. En *Hydrogels Based on Natural Polymers* (pp. 17-47). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00002-1

Vega, M. (2021, diciembre 12). La Fundación Guarrazar blinda el futuro del yacimiento. *ABC*.

Vidal Piñeyro, A. S. (2014). *Cerámica y sociedad: la producción alfarera neolítica en el sur de la Península Ibérica*. Universidad Complutense de Madrid.

Villaseñor Alonso, I. (2015). Cambio y continuidad en los criterios para la conservación del patrimonio cultural. Un análisis de los documentos normativos. *PALAPA*, *3*(2), 3-14.

VVAA. (1931). *Carta de Atenas*.

VVAA. (1932). *Carta del Restauro (Carta de Roma)*.

Warda, J., Brückle, I., Bezúr, A., & Kushel, D. (2007). Analysis of Agarose, Carbopol, and Laponite Gel Poultices in Paper Conservation. *Journal of the American Institute for Conservation*, *46*(3), 263-279. https://doi.org/10.1179/019713607806112260

Wheeler, G. S., & Wypyski, M. T. (1993). An Unusual Efflorescence on Greek Ceramics. *Studies in Conservation*, *38*(1), 55. https://doi.org/10.2307/1506392

White, C., Pool, M., & Carroll, N. (2010). Short Communication: A Revised Method to Calculate Desalination Rates and Improve Data Resolution. *Journal of the American Institute for Conservation*, *49*(1), 45-52. https://doi.org/10.1179/019713610804500564

Wolbers, R. (2000). *Cleaning painted surfaces: aqueous methods*. Archetype Publications.

CAPÍTULO II

ESTADO DEL ARTE, HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN Y OBJETIVOS

STATE OF THE ART, RESEARCH HYPOTHESES AND OBJECTIVES

1. Estado del arte

A partir de la revisión bibliográfica efectuada en el capítulo anterior, se contempló la necesidad de explorar el estado actual de la investigación, en el ámbito español de la Conservación-Restauración. Así, se diseñó un cuestionario con el objetivo de establecer, entre otros puntos, los tratamientos que se utilizaban para eliminar los depósitos calcáreos en cerámicas arqueológicas; incluyendo los productos, concentraciones y métodos de aplicación, así como las acciones que se llevan a cabo antes y tras los tratamientos (desalación y análisis). Esto permitió ampliar la perspectiva actual en las instituciones españolas encargadas de la conservación de los materiales arqueológicos. Con ello, se pretendía aunar los datos bibliográficos y los resultados del trabajo de campo para diseñar una investigación que tuviera aplicación en este momento, y así resolver científicamente problemáticas vigentes del ámbito de la CR. Los datos recopilados incluyen información relacionada con los tratamientos aplicados en el pasado y en la actualidad, pero siempre con la mirada puesta en el futuro, con la intención de mejorar y establecer tratamientos eficaces y con el menor riesgo posible, tanto para las piezas como para las y los profesionales que los realizan.

1.1. Diseño del cuestionario

En primer lugar, se llevó a cabo una revisión bibliográfica para establecer los objetivos de la encuesta y poder diseñar las preguntas y modelos de respuesta de acuerdo a los mismos. En base a los resultados obtenidos, se diseñó un primer cuestionario, a través de la plataforma *Google Forms*®, que fue doblemente revisado, de forma interna por la dirección de la investigación y, externamente, por la Restauradora del Museo Nacional de Arqueología Subacuática (ARQUA), Milagros Buendía Ortuño. Una vez hechas las modificaciones pertinentes, se eligió la muestra de estudio y se envió el cuestionario por correo electrónico. Además, para alcanzar un mayor número de respuestas, se difundió el cuestionario entre algunas de las instituciones vinculadas al ámbito de la CR en España. Tras varios reenvíos y contactos telefónicos se dio por terminado el muestreo para continuar con el análisis de los resultados. Así, la metodología seguida puede unificarse bajo las siguientes fases:

1. Revisión bibliográfica.
2. Diseño del cuestionario.
    a. Validación interna y externa del cuestionario.
    b. Modificación del cuestionario.
    c. Diseño definitivo del cuestionario.
3. Selección de la muestra de estudio.
4. Envío del cuestionario por correo electrónico.
5. Difusión del cuestionario entre instituciones del ámbito de la CR (Grupo Español del *International Institute for Conservation of historic and artistic work*, GE-IIC; *Youth in Conservation of Cultural Heritage*, YOCOCU España red inactiva en la actualidad; y la Asociación Profesional de Conservadores Restauradores de España, ACRE).

6. Reenvío del cuestionario en dos ocasiones.
7. Contacto telefónico con los museos de los que no se había obtenido respuesta.
8. Fin del trabajo de campo. Análisis de los resultados.

Los objetivos establecidos se pueden englobar en tres:

- Objetivo 1: conocer los principales tratamientos actuales en CR para la eliminación de sales insolubles en cerámica arqueológica, incluyendo los productos, concentraciones y métodos de aplicación, además de la eliminación de residuos tras las intervenciones (desalación, neutralización).

- Objetivo 2: determinar si se realizan estudios de las piezas antes y después de las intervenciones y, en caso positivo, qué tipo de estudios, y si se evalúan los riesgos de los tratamientos dependiendo de la pieza a tratar.

- Objetivo 3: analizar la posible relación entre los tratamientos, la formación de los profesionales y las instituciones a las que se vinculaban (museos nacionales, provinciales, municipales, centros de investigación, universidades, etc.).

En cuanto a la población seleccionada para el estudio, la muestra incluyó los museos arqueológicos estatales, provinciales/regionales y municipales, con un total de 235 entidades contactadas. El cuestionario se envió adjunto por correo electrónico a las direcciones disponibles de los museos, preferentemente al servicio de CR o investigación y, si no se localizaba, a uno general. Además, se realizaron difusiones vía redes sociales (*Facebook*®) y correo electrónico a través de distintas entidades vinculadas al ámbito de la CR (GEIIC, YOCOCU España y ACRE). De este modo, se recibieron respuestas de otras entidades que no se habían contemplado, tales como direcciones generales de las provincias, instituciones privadas y centros formativos y de investigación (escuelas superiores, universidades…). Un mes después se volvió a enviar el cuestionario, esta vez solo a los museos estatales y provinciales y, pasados quince días, se insistió contactando vía telefónica a aquéllos que no habían respondido, un 60 % del total. Finalmente, se decidió prescindir de los museos municipales, teniendo en cuenta que muchas de las direcciones daban error y que, debido a los bajos presupuestos, no suelen contar con servicio de CR, tal como indicaron muchos de ellos. Por lo tanto, el total de la muestra inicial disminuyó hasta las 35 instituciones. Transcurridos dos meses desde el primer envío del cuestionario, se dio por finalizado el trabajo de campo con un total de sesenta y tres respuestas.

Así, la duración total del trabajo de campo vinculado al cuestionario fue de tres meses (noviembre 2018-febrero 2019), contando desde el envío del cuestionario hasta la finalización de la recogida de datos. Las dificultades fueron numerosas, primero la falta de personal interno de CR en los museos, la

externalización y la alta temporalidad de este ámbito obstaculizó en gran medida la obtención de respuestas válidas. Además, las cuestiones sociodemográficas y profesionales no siempre se rellenaban correctamente, por lo que hubo que contactar de nuevo para recabar los datos faltantes, ralentizando el proceso. En total, de las 35 instituciones contactadas, el 40 % no disponía en ese momento de servicio de CR o nunca lo había tenido, por lo que externalizaban las intervenciones. Esto implica una falta de continuidad y homogeneidad en los criterios de cada institución. Es por ello que, en futuras investigaciones se tendrá presente incluir a las y los profesionales que actúan como personal autónomo y a las empresas, aunque la inestabilidad propia del ámbito pueda influir en los tratamientos, añadiendo una variable más al estudio.

Respecto a los museos municipales, muchas de las direcciones no estaban actualizadas, la gran mayoría no respondió y los que lo hicieron informaron que remitían el cuestionario al museo provincial correspondiente. En cuanto a los museos provinciales, de los 28 contactados, se obtuvieron 8 respuestas al cuestionario (29,6 %), asimismo, 11 respondieron por correo electrónico o vía telefónica alegando que no disponían de servicio de CR por lo que no podían rellenar el cuestionario (39,3 %) y los 9 restantes no respondieron (32,1 %). A su vez, de los 7 museos estatales contactados, solo 3 (42,8 %) rellenaron el cuestionario, otros 3 alegaron no poder contestar por falta de servicio de CR, y 1 (14,3 %) no respondió. En total, de las instituciones contactadas, la tasa de respuesta fue del 31,4 %.

No obstante, gracias a la difusión a través de diferentes instituciones se amplió la muestra de estudio. Algunos eran profesionales que formaban o habían formado parte de alguna institución pública, pero otros eran trabajadores por cuenta propia que habían dado servicio a instituciones públicas de forma puntual. De las 63 respuestas recibidas, se eliminaron 9 casos al no estar incluidos dentro de la muestra seleccionada (instituciones españolas), por lo que entre los servicios de los museos y el resto de objetivos contactados, se obtuvieron 54 respuestas válidas. De este modo, solo el 20,4 % de las respuestas obtenidas procedieron de los museos estatales y provinciales contactados, debido a la falta de servicios y puestos específicos. Aunque *a priori* no se consideraría una tasa representativa, la realidad de la CR española es que, en su mayoría, no se ejerce desde los servicios de las instituciones públicas, sino que las actuaciones se externalizan, lo que dificulta acceder a la información. No obstante, el resto de objetivos alcanzados a través de otras vías de difusión, completaron y dotaron de representatividad estratégica a la muestra para poder analizar las tendencias en los tratamientos de eliminación de depósitos de sales insolubles en cerámica arqueológica (tabla 2.1).

Tabla 2.1. Ficha técnica del cuestionario realizado entre 2018 y 2019.

- Población de estudio: profesionales de la Conservación-Restauración de material arqueológico.
- Nivel de representatividad: búsqueda de tendencias en el ámbito de estudio. Los datos de la encuesta no son extrapolables al conjunto de la población.
- Método de recogida: encuesta online.
- Tipo de muestreo: bola de nieve a partir de distribución por correo electrónico y redes sociales.
- Tamaño de la muestra: 54 personas.
- Ejecución de los trabajos de campo: noviembre 2018-febrero 2019.

1.2. Resultados del cuestionario

La encuesta diseñada y difundida se ha incluido como anexo (ver anexo II). Los puntos recogidos en el cuestionario se pueden englobar en tres apartados:

1. Características sociodemográficas y profesionales de la muestra

En este apartado, de las 54 respuestas válidas, la mayoría corresponde a mujeres (78 %), con edades comprendidas entre 18 y 44 años (52 %). Esto da cuenta de la feminización del sector de la CR, así como del incremento en la formación e incorporación de las mismas a dicho ámbito, a partir de los años 80 (Quirosa García & Gómez Robles, 2010). En lo que respecta a la situación laboral, la mayoría de las personas encuestadas han indicado pertenecer al cuerpo de funcionarios, seguido por autónomos, y otras figuras como estudiantes y becarios. El puesto de trabajo se ha vinculado a ayuntamientos, museos y otras instituciones públicas en un 61 %, y a centros de investigación y universidades en un 22 %, siendo el porcentaje de puestos autónomos del 17 %. En cuanto a los centros formativos en CR, la mayoría se ha formado en universidades (43 %), seguidas de las escuelas superiores (EESS) (28 %), aunque también hay quienes se decantaron por ambas instituciones con formaciones mixtas (17 %) (fig. 2.1). Específicamente, respecto a la formación elegida, predomina la Diplomatura de las EESS en Conservación-Restauración, seguida de la Licenciatura Universitaria en Bellas Artes con especialización en Conservación-Restauración y un título de posgrado (Máster y/o Doctorado Universitario), y solo la Licenciatura. Por último, el Grado Universitario en Conservación-Restauración, la opción ofertada más recientemente (fig. 2.2). Al margen de estos datos, las respuestas han sido muy heterogéneas dadas las posibilidades formativas, teniendo también en cuenta los cambios en los planes educativos de los últimos años. No obstante, las cifras coinciden con las edades previamente comentadas, ya que los estudios de Grado y Máster oficiales se empezaron a ofertar a partir de 2010, tras la aprobación del denominado Proceso o Plan Bolonia (Real Decreto 1393/2007, de 29 de octubre, por el que se establece la ordenación de las enseñanzas universitarias oficiales., 2007), por lo que, hasta entonces, las licenciaturas y diplomaturas eran las únicas opciones formativas disponibles. Por otro lado, la experiencia en el sector de las personas encuestadas

ha sido alta, siendo igual o superior a los 10 años en un 63 % y, un 20 % cuenta con entre 3 y 5 años de experiencia en el ámbito de la CR. Además, casi un 75 % de las encuestadas se declaraba especialista en CR de material arqueológico. Estos datos avalan los resultados obtenidos y comentados a continuación.

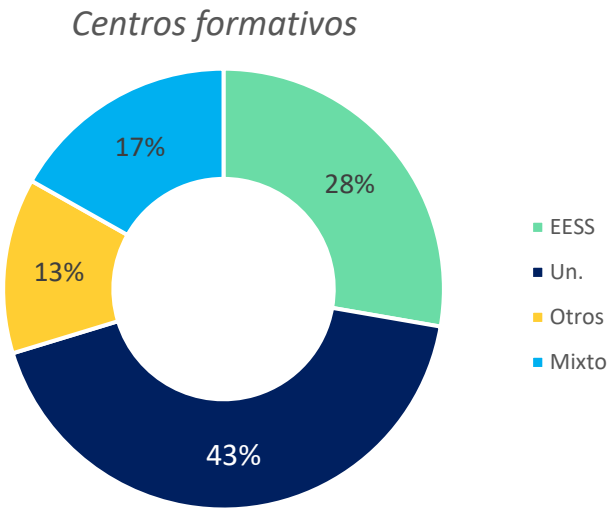


Figura 2.1. Representación gráfica de los centros formativos elegidos por las personas encuestadas. La formación ofertada por las universidades (Un.) y las escuelas superiores (EESS) son las más comunes.

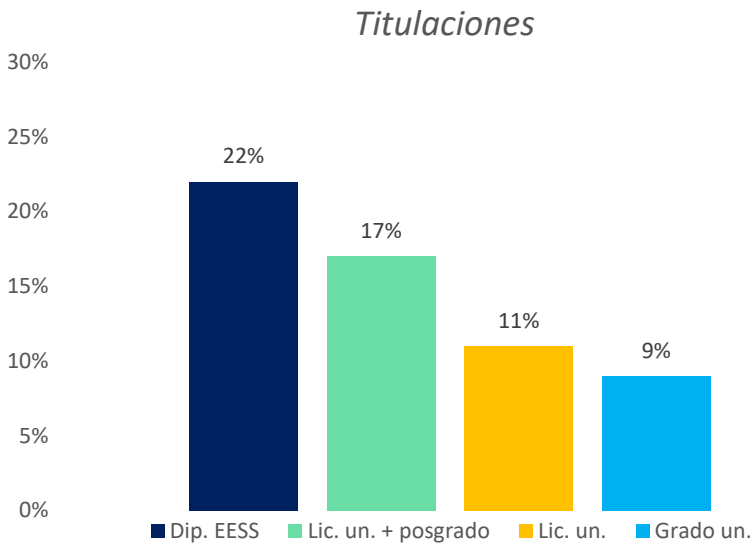


Figura 2.2. Representación gráfica de la formación recibida en Conservación-Restauración por las personas encuestadas.

2. Análisis previos de las sales insolubles

En lo que respecta a la frecuencia de aparición de sales insolubles en material cerámico de origen arqueológico, un 52 % ha afirmado que aparecen en bastantes intervenciones, seguido de un 33 % que ha declarado que aparecen en pocas de ellas. Mientras que un 7 % ha indicado que no aparecen nunca, y otro 7 % que aparecen siempre. Además, tampoco hay un acuerdo en cuanto a la frecuencia

en la realización de ensayos o análisis para conocer la tipología de las sales, ya que la mitad ha apuntado que lo hacen siempre o con bastante frecuencia, frente a la otra mitad que no lo hace nunca o casi nunca. Esto podría estar vinculado a la heterogeneidad de las problemáticas, así como a la falta de un criterio unificado. Sin embargo, de las personas que sí realizan dichas pruebas, un poco más de la mitad ha indicado que utiliza el método por goteo de un ácido, normalmente clorhídrico, sobre una muestra de los depósitos de las sales a eliminar, o directamente sobre estas. El resto de ensayos previos, engloban las técnicas ópticas, analíticas (espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR; difracción de rayos X, DRX y microscopía electrónica de barrido y microanálisis por dispersión de energía de rayos-X MEB-EDX) y medidas de la conductividad como los elegidos de manera más homogénea (fig. 2.3).

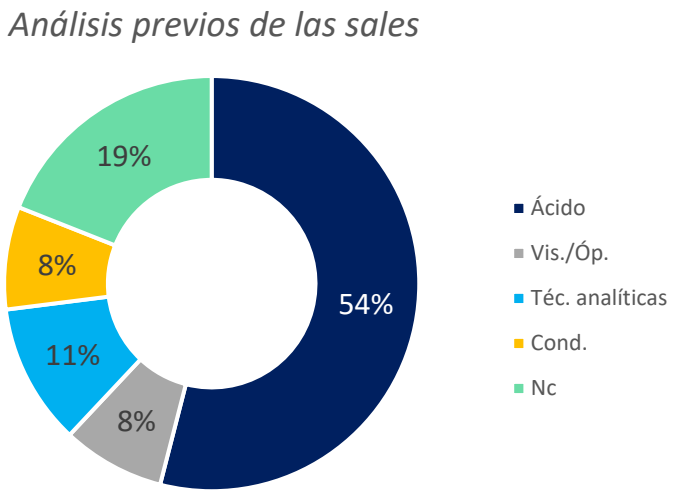


Figura 2.3. Representación gráfica de los métodos elegidos para los análisis previos de las sales a eliminar. La prueba con un ácido es el más común, junto a la aplicación de técnicas analíticas. Nc: no contesta.

Por otro lado, se ha analizado de manera conjunta la relación entre el puesto de trabajo que ocupan las personas encuestadas y la frecuencia con la que realizan análisis de las sales a eliminar. Como resultado, se ha identificado una ligera tendencia al alza en las universidades y centros de investigación, frente a los ayuntamientos, museos y otras instituciones públicas, y el personal autónomo, aunque no se puede considerar especialmente significativa, dados los valores (fig. 2.4).

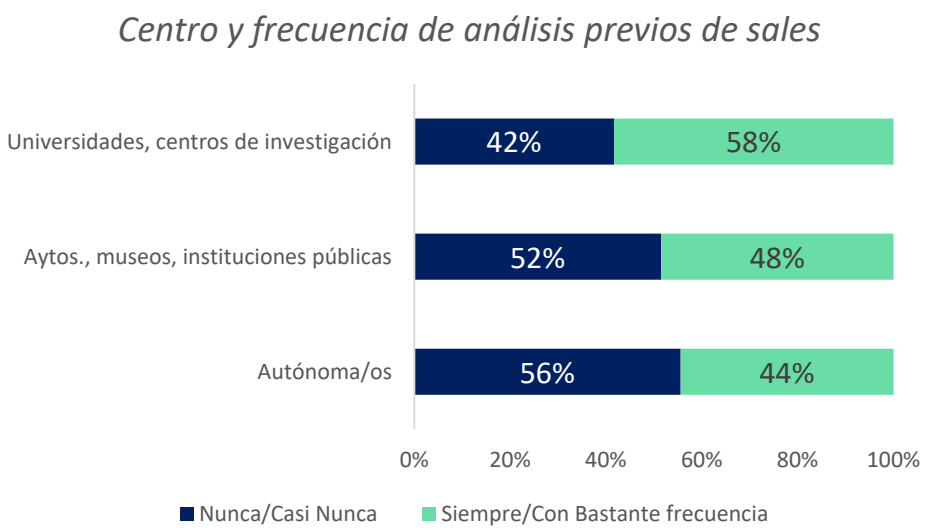


Figura 2.4. Representación gráfica de la relación entre la frecuencia en la realización de análisis previos de las sales a eliminar, y el centro de trabajo al que pertenecen las encuestadas.

3. Eliminación de sales insolubles y tratamientos posteriores

En cuanto a los tratamientos de limpieza, el más común es, según un 87% de las personas encuestadas, el mixto, que aúna los tratamientos químicos y los mecánicos. En lo que respecta a los tratamientos químicos, la mayoría ha indicado que utiliza agentes quelantes como producto de limpieza, seguidos por las disoluciones ácidas y, por último, las resinas de intercambio iónico. Además, un pequeño porcentaje utiliza otros agentes de limpieza diferentes a los previamente indicados (fig. 2.5). Estos datos revelan una gran homogeneidad en cuanto a la selección de los productos para los tratamientos químicos, siendo más comunes los tradicionales (disoluciones ácidas y agentes quelantes).

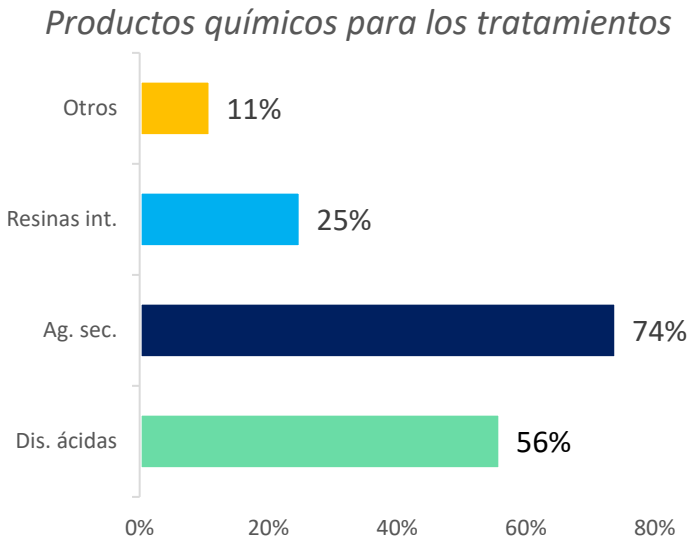


Figura 2.5. Representación gráfica de los agentes de limpieza utilizados para la eliminación de sales insolubles. Los agentes quelantes y las disoluciones ácidas siguen siendo los productos más empleados.

En lo que respecta a las concentraciones de cada producto (fig. 2.6), las disoluciones ácidas destacan por su uso a muy bajas concentraciones (0,5-2 %), frente a quienes las preparan a concentraciones bajas (2-4 %) y medias (4-6 %). En el uso de los agentes quelantes se dan concentraciones medias con mayor frecuencia (4-6 %), seguidas por concentraciones bajas (2-4 %), y muy bajas (0,5-2 %). Igualmente, las resinas de intercambio iónico, se preparan a concentraciones muy bajas (0,5-2 %), así como medias (4-6 %) y, en menor medida, a concentraciones bajas (2-4 %). Por lo tanto, la tendencia general en la preparación de dichos productos es a concentraciones bajas y medias, por debajo del 6 %, en los tres casos. Siendo más bajas en el caso de los ácidos y medias en los agentes quelantes. No obstante, un porcentaje importante de las personas encuestadas (46 %), prepara las disoluciones ácidas a concentraciones medias (4-6 %).

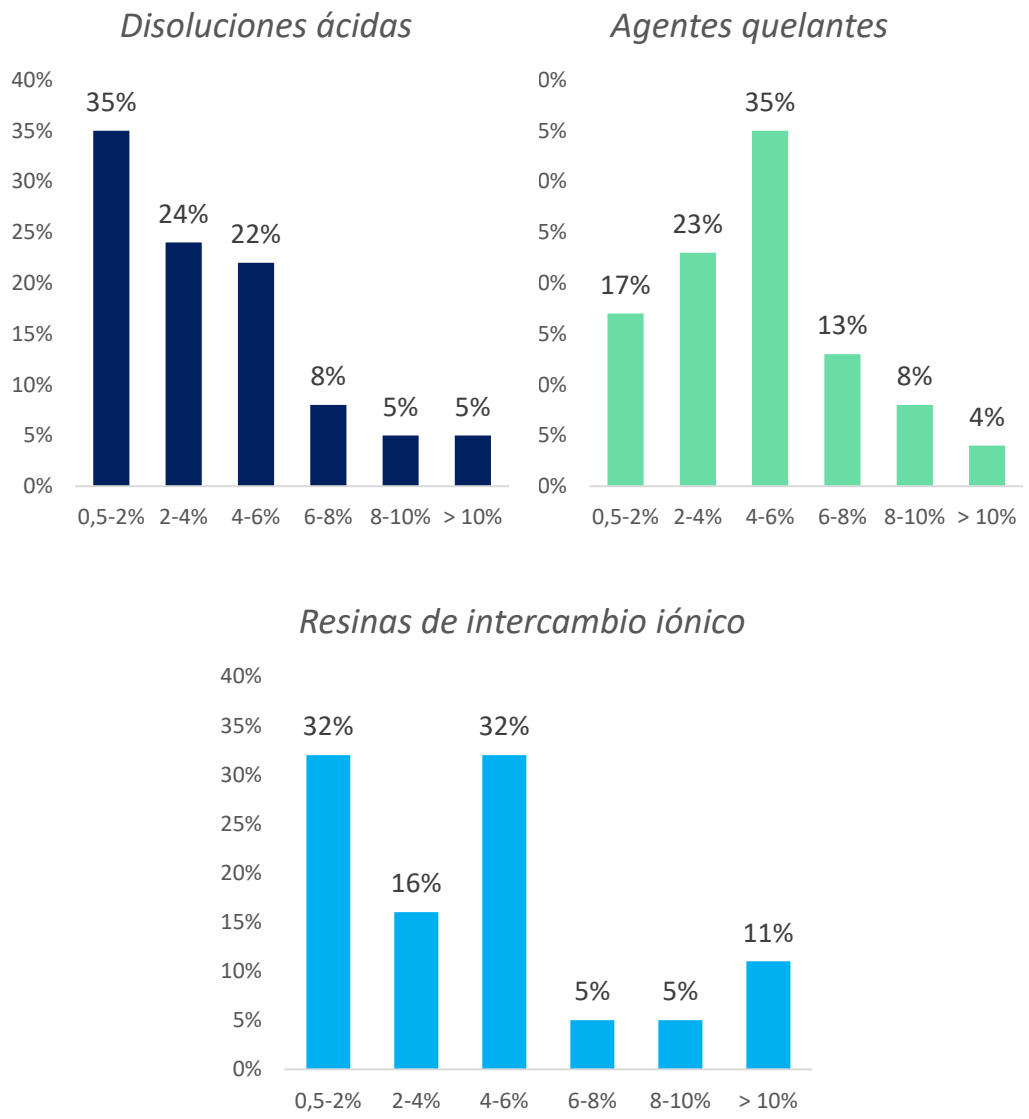


Figura 2.6. Representación gráfica de las concentraciones a las cuales se preparan los agentes de limpieza seleccionados para los tratamientos químicos, incluyendo disoluciones ácidas, agentes quelantes y resinas de intercambio iónico.

Entre los métodos de aplicación más comunes (fig. 2.7), destacan las papetas y la inmersión, de la cual la tipología más habitual es la estática (68 %), frente a la dinámica (32 %). Con menor frecuencia, se usan geles y espesantes como método de aplicación, tensoactivos y brochas y espátulas. Por otro lado, nunca o casi nunca se acompañan dichos tratamientos de una aplicación de calor, según el 87 % de las respuestas obtenidas.

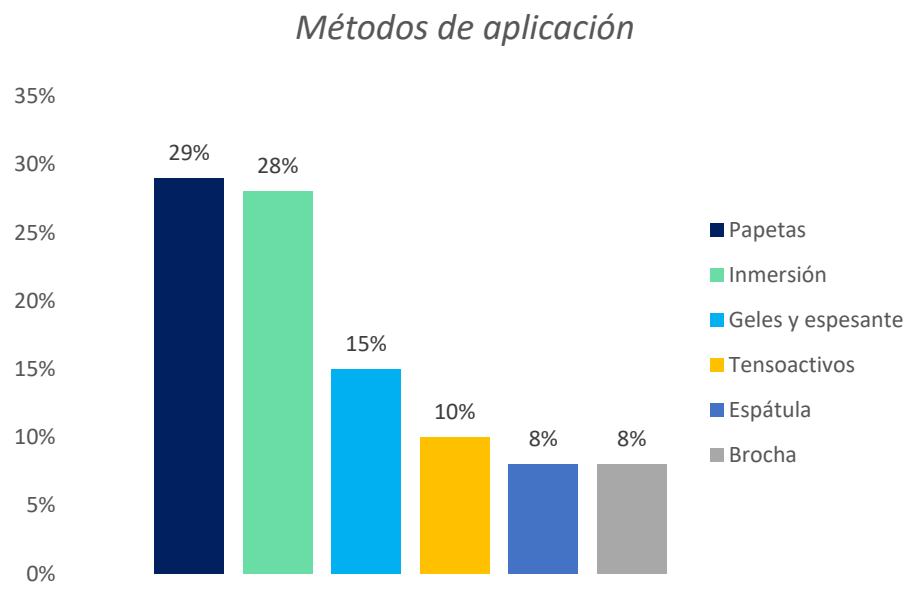


Figura 2.7. Representación gráfica de los métodos de aplicación utilizados, siendo las papetas y la inmersión, tanto estática como dinámica, los más comunes.

Además, el 87 % de las encuestadas, siempre lleva a cabo una eliminación posterior de los residuos procedentes de los tratamientos, y un 7 % lo realiza con bastante frecuencia. Entre quienes la realizan, el método más utilizado es un baño o aclarado con agua destilada o desionizada, elegido por la mayoría, frente a un pequeño porcentaje que añade al agua modificadores del pH (alcohol, *buffers*, bases, etc.) (fig. 2.8). Por el contrario, solo un 6 % prescinde de un tratamiento posterior.

Por otro lado, la mayoría de quienes aplican los tratamientos químicos llevan a cabo estudios posteriores de las piezas intervenidas, aunque con distinta asiduidad: un 33 % no lo hace casi nunca, un 20 % con bastante frecuencia y, solo un 9 %, siempre. Mientras que el 37 % nunca lo hace. Entre quienes realizan dichos estudios, independientemente de la frecuencia, la mayoría elige el examen organoléptico o visual, seguido de técnicas ópticas y medidas de la conductividad eléctrica y pH (fig. 2.9).

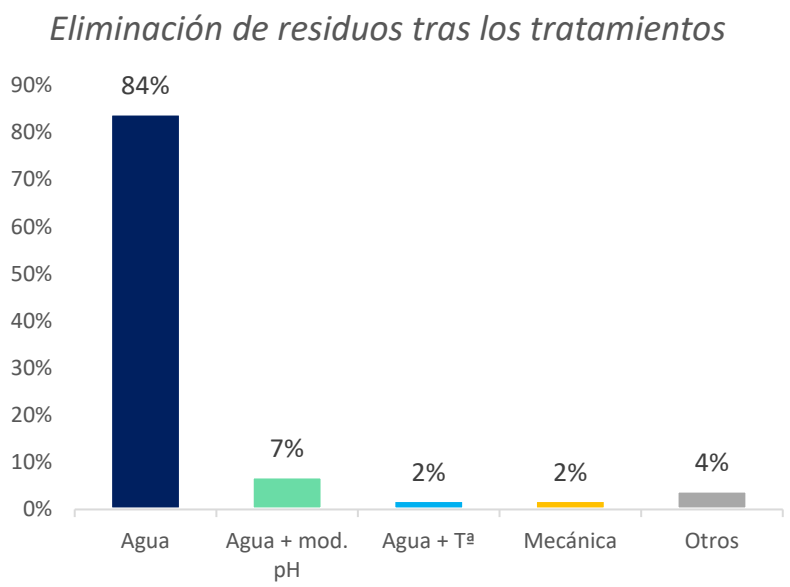


Figura 2.8. Representación gráfica de los métodos elegidos para la eliminación de residuos tras los tratamientos de limpieza, basados mayoritariamente en baños o aclarados con agua destilada o desionizada.

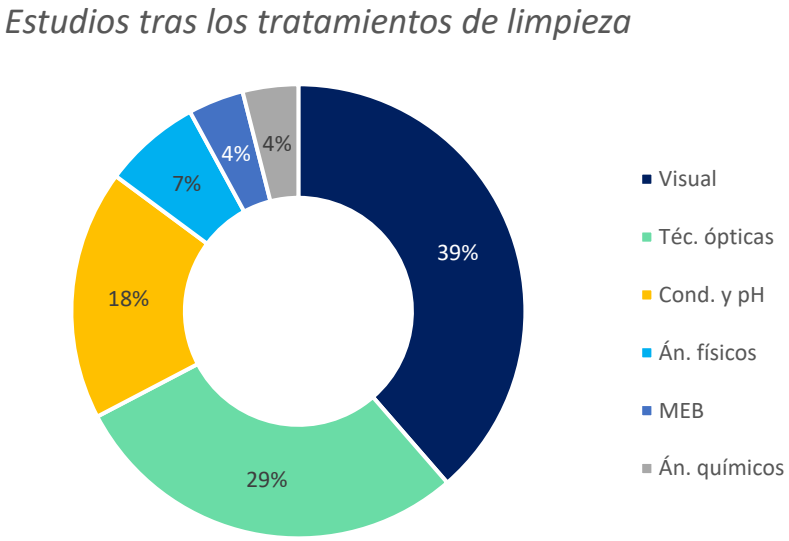


Figura 2.9. Representación gráfica de los estudios que se realizan en las piezas tras su intervención para eliminar los depósitos de sales insolubles.

Al mismo tiempo, se ha observado que, a mayor frecuencia de realización de estudios posteriores a los tratamientos, disminuye la complejidad de la técnica utilizada (tabla 2.2). Así el 75 % de quienes siempre realizan estudios posteriores, lleva a cabo un examen organoléptico o visual y el 25 % utiliza técnicas ópticas. Sin embargo, quienes lo hacen con bastante frecuencia, diversifican las técnicas y utilizan tanto las dos anteriores como medidas de conductividad y pH (36 y 27 %, respectivamente). Entre quienes casi nunca realizan estudios posteriores, se da una mayor heterogeneidad, aunque siguen predominando las más sencillas. De este

modo, en general, el examen organoléptico o visual es el estudio más común (39 %), seguido de las técnicas ópticas (29 %), y los análisis de conductividad y pH (18 %). Por lo tanto, a partir de los datos se puede inferir una preferencia generalizada por los estudios más sencillos y, conforme disminuye la frecuencia, aumenta su complejidad. Esto se puede deber a los criterios de intervención seguidos y el presupuesto disponible. Así, cuando se realizan estudios posteriores más complejos, estos son puntuales, quizás porque responden a una necesidad específica de la pieza. Y, cuando se generalizan, estos son más sencillos puesto que no buscan resolver una problemática concreta (fig. 2.10).

Tabla 2.2. Resultados porcentuales de los estudios posteriores a los tratamientos y su frecuencia.

	Casi nunca	**Con bastante frecuencia**	**Siempre**	**Total**
Visual	31 %	36 %	75 %	39 %
Técnicas ópticas	23 %	36 %	25 %	29 %
Análisis químicos	8 %	0 %	0 %	4 %
Cond. y pH	15 %	27 %	0 %	18 %
MEB	8 %	0 %	0 %	4 %
Análisis físicos	15 %	0 %	0 %	7 %
Total	100 %	100 %	100 %	100 %

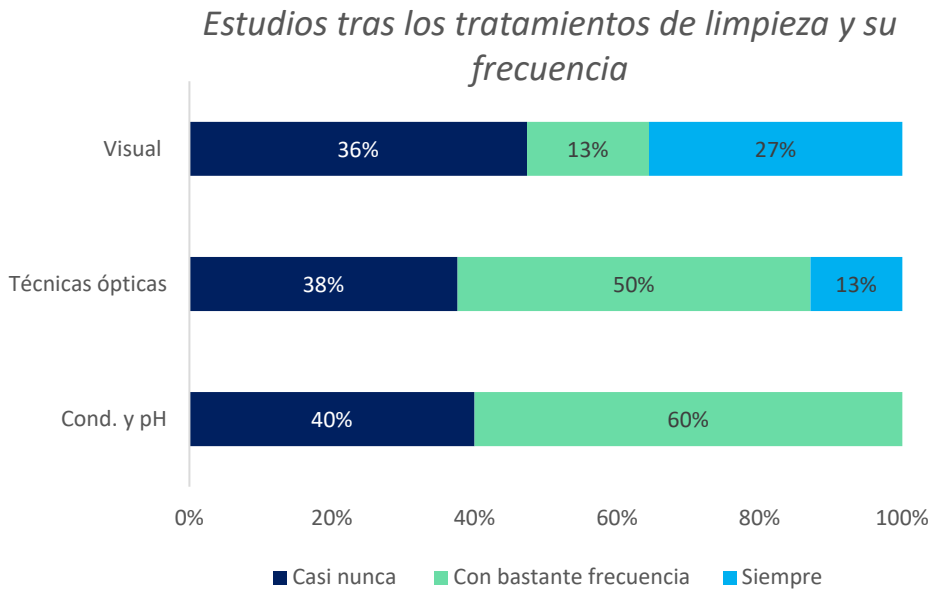


Figura 2.10. Representación gráfica de la relación entre la frecuencia con la que se realizan estudios de las piezas intervenidas y los análisis más representativos que se llevan a cabo.

Por otro lado, un 56 % de las profesionales consideran bastante habituales los tratamientos químicos y, muy habituales, un 11 %. Mientras que el 30 % los considera poco habituales, y nada solo un 4 %. Además, un 78 % los consideran entre moderadamente y totalmente respetuosos, un 74 % entre moderadamente y bastante eficaces, y un 44 %, totalmente eficaces (fig. 2.11). Así, la mayoría lo recomendaría en su ámbito profesional entre moderadamente y bastante. Mientras

que al estudiantado, la mayoría los recomendaría en menor medida, entre poco y moderadamente (fig. 2.12).

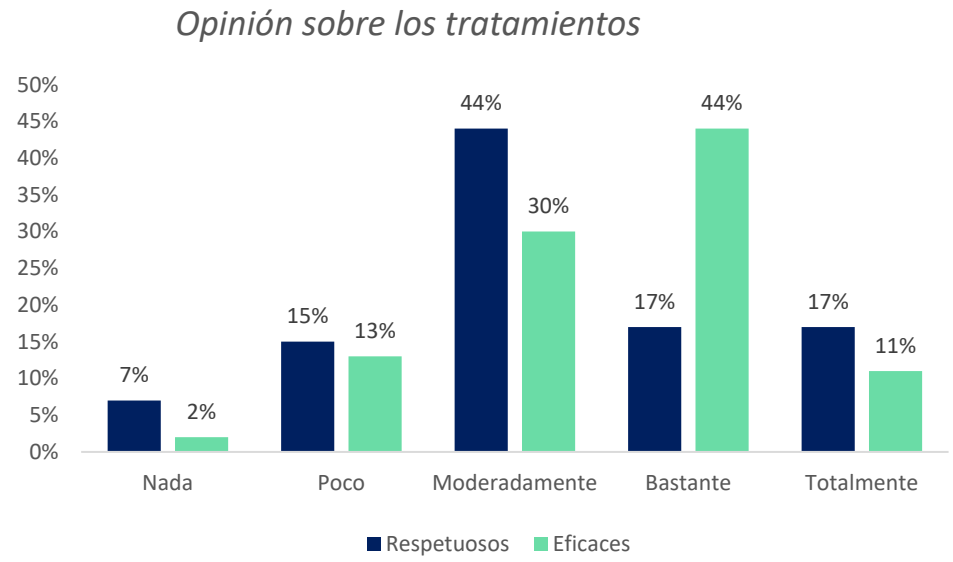


Figura 2.11. Representación gráfica de la opinión que las encuestadas tienen en cuanto a la agresividad y eficacia de los tratamientos químicos que aplican para la eliminación de los depósitos de sales insolubles.

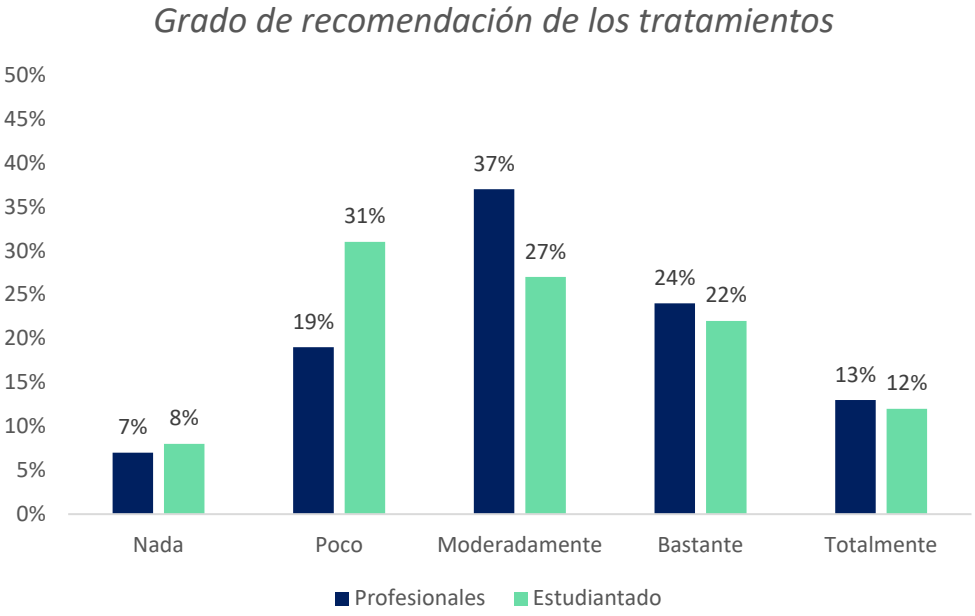


Figura 2.12. Representación gráfica del grado en el que las encuestadas recomiendan a otros profesionales y al estudiantado dichos tratamientos para la limpieza de cerámicas arqueológicas.

A modo de resumen, el cuestionario ha aportado una información representativa en cuanto a tendencias tanto acerca del ámbito de la CR, como de la problemática de los depósitos de sales insolubles y los tratamientos que se aplican para su eliminación. En primer lugar, la baja tasa de respuesta ha constatado la falta de servicios y puestos específicos en la mayoría de museos municipales y

provinciales, lo que implica la externalización de dichos servicios y, por ende, la heterogeneidad en las intervenciones. No obstante, gracias a la difusión complementaria al envío directo del cuestionario a los museos, ha llegado a profesionales que no habían sido previamente considerados. Por otro lado, se ha puesto de manifiesto la feminización del sector, así como la formación mayoritaria en universidades, frente a las escuelas superiores, siendo la licenciatura y la diplomatura los títulos más recurrentes, debido a la reciente aparición de los estudios de Grado y Máster, con la implantación del Plan Bolonia. Además, la experiencia del 63 % de las personas encuestadas supera los 10 años y, casi un 75 %, se considera especialista en la CR de material arqueológico, lo cual respalda la legitimidad de las tendencias observadas.

En lo que respecta a la aparición de sales insolubles sobre las cerámicas arqueológicas, la mayoría la considera una problemática habitual, aunque solo aproximadamente la mitad realiza análisis previos a los tratamientos, comúnmente con un medio ácido. Entre quienes los llevan a cabo, se ha observado una ligera tendencia al alza en las universidades y centros de investigación, frente a museos, otras instituciones públicas y personal autónomo. En cuanto a las intervenciones para su eliminación, los tratamientos mixtos son los más comunes, siendo los agentes quelantes y las disoluciones ácidas los productos más utilizados, aplicados mediante papetas e inmersión. Independientemente del producto elegido, las concentraciones son, generalmente, inferiores al 6 %. Esto indica que no hay unos criterios homogéneos en la preparación de las disoluciones y que no se tienen en cuenta los valores de pH, aunque para las disoluciones ácidas se prefieren concentraciones muy bajas y medias para los agentes quelantes. Esto resultados han puesto de manifiesto la actualidad de la investigación, ya que hoy en día se continúan realizando los tratamientos más tradicionales, en museos y otras instituciones encargadas de la salvaguarda del patrimonio arqueológico, sin una uniformidad clara en los criterios, aunque se den ciertas tendencias. Sin embargo, se ha señalado un alto grado de concienciación en cuanto a la eliminación de restos y residuos procedentes de los tratamientos de limpieza, basados mayormente en baños o aclarados con agua, añadiendo modificadores del pH en algunos casos. Sin embargo, no se ha ahondado en la metodología seguida para establecer el final de dichos tratamientos. Por otro lado, la mayoría de las personas encuestadas ha afirmado analizar las piezas tras su intervención, pero los estudios más usuales son, al mismo tiempo, los más sencillos, como el examen organoléptico y diversas técnicas ópticas. No obstante, también han indicado que utilizan técnicas más complejas de manera puntual (MEB, FTIR), seguramente para resolver problemáticas más específicas. Tiene sentido que a problemas más generales, se apliquen estudios más sencillos, y según aumenta la complejidad de la cuestión, lo haga también la técnica para resolverlo.

Para terminar, las respuestas obtenidas en cuanto a la agresividad y eficacia de los tratamientos, han revelado que son considerados moderadamente respetuosos y bastante eficaces, tanto es así, que la mayoría los recomienda, aunque en menor medida en el ámbito educativo, frente al profesional. Esto supone la continuidad en el uso de los tratamientos químicos como estrategia para eliminar los depósitos de

sales insolubles que aparecen en las superficies cerámicas. Por ende, se ha considerado imprescindible tratar de establecer criterios más homogéneos en cuanto a las concentraciones de los agentes de limpieza, así como los métodos para eliminar los residuos y restos de las intervenciones. Además de determinar, mediante técnicas analíticas complementarias entre sí, los posibles cambios que experimentan las cerámicas, a nivel de composición y propiedades físicas, y así evaluar la validez de los tratamientos, no solo en cuanto a eficacia sino también en cuanto al grado de alteración que pueden implicar en las mismas. De la misma manera, se ha estimado importante sistematizar la realización de estudios posteriores a los tratamientos, ya que, a pesar de su sencillez, pueden suponer la prevención de futuras alteraciones en las piezas intervenidas.

1. Hipótesis de investigación

En base a las tendencias identificadas gracias la interpretación de los resultados del cuestionario realizado, se han extraído tres conclusiones acerca de los tratamientos que se llevan a cabo actualmente para la eliminación de depósitos de sales insolubles en cerámica arqueológica. En primer lugar, los depósitos de sales insolubles, y su eliminación, constituyen una problemática habitual en el ámbito de la CR, por lo que la investigación tiene vigencia. En segundo lugar, aunque se han identificado ciertas tendencias en cuanto a las concentraciones a las que se preparan los agentes de limpieza más utilizados (ácidos, agentes quelantes y resinas de intercambio iónico), no se ha observado un consenso claro. En tercer lugar, a pesar de haber investigaciones que apuntan a la alteración de las cerámicas como consecuencia de estos tratamientos, la realización de estudios posteriores no está implantada en los procedimientos habituales.

Queda patente una falta de homogeneidad en las intervenciones que se llevan a cabo, así como una falta de seguridad de las mismas, dado que, en la mayoría de los casos, no se están evaluando las condiciones finales de las cerámicas. Esto puede deberse a diversas razones, empezando por la inestabilidad laboral, la falta de financiación, la falta de tiempo, la variabilidad de las problemáticas, etc. Sin embargo, no es objeto de esta investigación establecer los motivos que causan dichas faltas, ni de señalar a quienes trabajan día a día por preservar nuestro patrimonio, sino tratar de aportar soluciones relacionadas con la eficacia de los tratamientos y minimizar los riesgos que éstos puedan suponer para las piezas intervenidas.

A pesar de que las recomendaciones más recientes se inclinan por utilizar concentraciones lo más bajas posibles, estas siguen siendo inadecuadas, especialmente en el caso de las disoluciones ácidas. Dada la posibilidad de que dichos agentes, además de solubilizar el carbonato de calcio de los depósitos, afecte también al que compone las pastas, bien como impureza o como desgrasante, su uso puede suponer la modificación de la composición original de las piezas cerámicas, lo que puede terminar repercutiendo en los estudios posteriores a los que

sean sometidos y su interpretación (origen de los materiales, preparación, desarrollo tecnológico del proceso de elaboración, etc.). Sin olvidar el carácter abrasivo de la efervescencia propia de la reacción entre dichos productos y el carbonato cálcico. A esto se suma la inmersión, que sigue siendo un método habitual, al mismo nivel que las papetas, lo que deja en una situación de especial vulnerabilidad a las cerámicas de baja temperatura de cocción, para las cuales un baño con agua en sí mismo ya resulta arriesgado.

Debido a la alta eficacia de los productos, ampliamente probada desde que se inició su uso, renunciar a ellos supone una dificultad añadida a la hora de eliminar los depósitos insolubles. Ya que, aunque los agentes quelantes sean igualmente eficaces, los tiempos de aplicación son por lo general más altos, lo que supone un aumento en la duración total de unos tratamientos que, de por sí, son bastante tediosos.

La hipótesis principal de la investigación es que tanto los productos ácidos como los agentes quelantes, pueden producir modificaciones en la composición y las propiedades físico-hídricas de las cerámicas intervenidas. Dado que la realización de estudios posteriores no se ha sistematizado, y las investigaciones son escasas, se desconoce qué variables influyen en dichos cambios, si es que los hay, así como el grado en el que se producen y cómo esto se puede implantar para dotar de seguridad a los tratamientos que se realizan. Todo ello, prestando especial atención a las intervenciones *in situ*, debido a los inconvenientes que las caracterizan, frente a las realizadas en un laboratorio (falta de infraestructura, de productos, de formación específica en CR, etc.). Por otro lado, los métodos indirectos basados en el uso de geles y espesantes no están tan extendidos, a pesar de la eficacia y ventajas ya demostradas en otros ámbitos de la CR, en lo que respecta al control de la difusión de los agentes de limpieza en las piezas intervenidas. Su uso e implantación en la conservación de cerámicas arqueológicas, podría resultar en alcanzar el equilibrio entre la no renuncia a productos eficaces y la mínima alteración de las piezas intervenidas.

De esta necesidad surge la presente investigación, dirigida a establecer hasta qué punto y de qué manera los diferentes agentes de limpieza y métodos de aplicación modifican las propiedades originales de las cerámicas, que condicionan tanto su interpretación como su conservación posterior al hallazgo.

2. Research hypothesis

Based on the trends identified through the questionnaire, three conclusions can be drawn about the treatments carried out for the removal of insoluble salt deposits on archaeological ceramics. Firstly, insoluble salt deposits, and their removal, are a common problem in the field of CR, so the research is relevant. Secondly, although there are certain trends in the concentrations at which the most commonly used cleaning agents (acids, sequestering agents and ion exchange resins) are prepared, there is no clear consensus. Thirdly, despite the research pointing to the alteration of ceramics as a consequence of these treatments, further studies are not part of standard procedures.

There is a lack of homogeneity in the interventions that are carried out, as well as a lack of safety, since, in most cases, the final conditions of the ceramics are not being evaluated. This can be due to various reasons, starting with job instability, lack of funding, lack of time, variability of the problems, etc. However, it is not the purpose of this research to establish the reasons for these shortcomings, nor to point to those who work every day to preserve our heritage, but rather to try to provide solutions on the efficacy and risks of the treatments.

Although the most recent recommendations favour the use of concentrations as low as possible, these are still inadequate, especially in the case of acidic solutions. Given the possibility that these agents, in addition to solubilising the calcium carbonate in the deposits, also affect the calcium carbonate that conform the ceramic matrix, either as a material in the clay mixture or as an additive, their use can lead to the modification of the original composition of the ceramic pieces, which can end up having repercussions on their interpretation (origin of the materials, preparation, technological development of the production process, etc.). Not to mention the abrasive nature of the effervescence caused by the reaction between these products and the calcium carbonate. In addition to this, immersion is still a common method, on a par with poultices. This leaves ceramics with a low firing temperature, for which a water bath is already risky, particularly vulnerable.

Due to the high efficacy of these products, which has been widely proven since the beginning of their use, it is even more difficult to remove the insoluble deposits without using them. Even if the chelating agents are equally effective, the application times are generally longer, which increases the overall duration of the already tedious treatments.

The main hypothesis of the research is that both acid products and chelating agents can produce modifications in the composition and physical-hydric properties of the intervened ceramics. Given that subsequent studies have not been systematised, and research is scarce, it is not known which variables influence these changes, if any, as well as the degree to which they occur and how this can be implemented to make the treatments safer. Special attention is paid to in situ *interventions, due to the disadvantages that characterise them, compared to a laboratory (lack of infrastructure, products, specific training in CR, etc.). On the*

other hand, indirect methods based on the use of gels and thickeners are not as widespread, despite the effectiveness and advantages already demonstrated in other areas of CR, in controlling the diffusion of cleaning agents in the intervened pieces. Their use and implementation in the conservation of archaeological ceramics could result in achieving a balance between not renouncing effective products and minimising the alteration of the pieces.

The present research arises from this need to establish to what extent and in what way the different cleaning agents and methods of application modify the original properties of the ceramics, which condition both their interpretation and their conservation after the discovery.

3. Objetivos

El objetivo general de la presente investigación se resume en:

- ❖ establecer la idoneidad, en cuanto a eficacia y seguridad, de diversos tratamientos mixtos, resultado de la combinación de productos químicos y limpieza mecánica, para la eliminación de sales insolubles en cerámica arqueológica.

De este objetivo general se derivan los siguientes objetivos específicos:

- ❖ establecer una metodología que permita elaborar probetas cerámicas con depósitos calcáreos que simulen cerámicas arqueológicas procedentes de contextos terrestres, y caracterizarlas, en cuanto a composición y propiedades físico-hídricas. Así como caracterizar muestras arqueológicas originales, procedentes del yacimiento de Guarrazar.
- ❖ diseñar tratamientos mixtos eficaces, incorporando diversos agentes de limpieza y métodos de aplicación directos e indirectos. Estos tratamientos también incluyen la desalación posterior.
- ❖ evaluar los cambios en la composición química y mineralógica y en las propiedades físico-hídricas de las probetas cerámicas y de las muestras originales tras la eliminación de los depósitos con los tratamientos previamente diseñados y aplicados.
- ❖ difundir los resultados en el ámbito científico y de la Conservación-Restauración, para que el colectivo tome conciencia e incorpore los cambios y medidas necesarias que mejoren las intervenciones.

4. Objectives

The main objective of this research is summarised as follows:

- *to establish the suitability, in terms of efficacy and safety, of various mixed treatments, resulting from the combination of chemical products and mechanical cleaning, for the removal of insoluble salts from archaeological ceramics.*

From this main objective, the following specific objectives are derived:

- *to elaborate ceramic specimens with calcareous deposits that simulate archaeological ceramics from terrestrial contexts, and to characterise them in terms of composition and physico-hydrical properties. As well as characterising original archaeological samples from the site of Guarrazar.*
- *to design effective mixed treatments, incorporating a variety of cleaning agents and direct and indirect application methods. These treatments also include subsequent desalination.*
- *to evaluate changes in the chemical and mineralogical composition and physico-hydrical properties of ceramic specimens and original samples after removal of the deposits with the designed treatments.*
- *to disseminate the results in the scientific and Conservation-Restoration spheres, so that the collective becomes aware and incorporates the necessary changes and measures to improve the interventions.*

5. Referencias

Real Decreto 1393/2007, de 29 de octubre, por el que se establece la ordenación de las enseñanzas universitarias oficiales., BOE núm. 260, de 30 de octubre de 2007 44037 (2007).

Quirosa García, V., & Gómez Robles, L. (2010). El papel de la mujer en la conservación y transmisión del patrimonio cultural. *ASPARKÍA*, *21*, 75-90.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES

A lo largo del presente capítulo se describe la metodología desarrollada para el diseño y evaluación de los tratamientos de limpieza, tanto en las probetas cerámicas elaboradas con tal fin, como en los fragmentos arqueológicos procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar (Toledo). De la misma manera, se incluyen las técnicas instrumentales y ensayos, tanto destructivos como no destructivos, utilizados en la caracterización de las piezas, antes y después de los tratamientos. Aunque la metodología descrita para las probetas cerámicas es la base para las muestras arqueológicas, en ocasiones, se han producido modificaciones según los resultados obtenidos en las probetas, así como las características específicas de los fragmentos arqueológicos.

1. Elaboración de probetas cerámicas

De forma previa a aplicar los tratamientos sobre material cerámico arqueológico, fue necesario hacerlo sobre probetas, para diseñar la metodología a aplicar, así como evaluar la eficacia y seguridad de los mismos, y evitar posibles daños en piezas originales. Por ello, se elaboraron probetas cerámicas tratando de simular cerámica arqueológica, buscando siempre la homogeneidad y la mínima intervención durante el proceso, para no causar diferencias significativas que pudieran añadir variables e intervenir en los procesos ulteriores. El uso de probetas permitió reducir la gran variabilidad que presenta el material cerámico arqueológico. De esta manera, los ensayos son reproducibles, permitiendo la experimentación y la comparación entre diversos tratamientos, así como la obtención de unos resultados válidos. La metodología seguida con las probetas cerámicas, incluyó diversas fases, desde su elaboración hasta la caracterización posterior a la eliminación de los depósitos calcáreos generados (fig. 3.1). Mientras que en el caso de las cerámicas arqueológicas, fueron necesarias menos fases, aunque la metodología seguida es la misma, exceptuando la elaboración y el proceso de carbonatación (fig. 3.2).

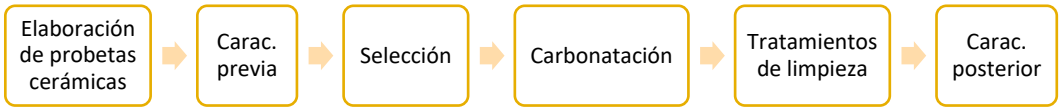


Figura 3.1. Metodología seguida con las probetas cerámicas, desde su elaboración hasta la caracterización posterior a los tratamientos de limpieza.

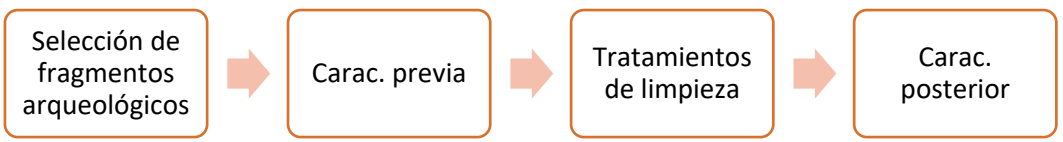


Figura 3.2. Metodología seguida con las muestras cerámicas arqueológicas, procedentes del yacimiento de Guarrazar.

1.1. Modelado

Como materia prima para las probetas cerámicas se seleccionó barro rojo comercial Sio-2® ARGILA (Ceramica Collect S.A.) (ver anexo IV). El barro rojo es el más común, se puede encontrar en casi todos los continentes y, por ello, ha sido el más utilizado para la producción de cerámica a lo largo de la historia (Sentance, 2005). Para obtener probetas de un grosor regular, se realizaron unos soportes de madera con una altura de 1 cm en los laterales. En primer lugar, se cortó la pella de barro en planchas de aproximadamente 1 cm de grosor que se colocaron sobre el soporte de madera hasta cubrir la totalidad de la superficie. Seguidamente, se amasaron ligeramente con un rodillo de madera hasta obtener una superficie regular y adaptada a las dimensiones buscadas. Para terminar, se seccionó cada plancha de barro en piezas cuadrangulares de, aproximadamente, 5 cm de lado con una herramienta cortante.

1.2. Secado y deshidratación

Posteriormente, se separaron las piezas cerámicas entre sí y se introdujeron en una cámara climática (Vötsch Indusrietechnik VCL 4010) a 20° C y 50 % de humedad relativa (HR, en adelante) para favorecer un secado homogéneo y controlado. Transcurridas 5 horas, se les dio la vuelta a todas las piezas, apoyándolas sobre el reverso, favoreciendo la homogeneidad del proceso. Tras 72 horas se dio por finalizado el proceso de secado. A continuación, las probetas fueron introducidas en un horno/ mufla (SNOL 30/1300 L) a una velocidad de calentamiento de 2 ºC/min hasta alcanzar los 120 ºC, manteniendo 5 minutos en esta temperatura, permitiendo que se produjera la deshidratación de la arcilla, eliminando así el agua higroscópica (Buys & Oakley, 1993; Shepard, 1956). Finalmente, se dejaron atemperar en cámara climática a 20 ºC y 50 % de HR.

1.3. Proceso de cocción

Con el objetivo de cubrir cierta variabilidad de la cerámica arqueológica, se realizaron cocciones a diferentes temperaturas, teniendo en cuenta las variaciones en la composición mineralógica y propiedades físico-hídricas que esto supone (Riccardi *et al.*, 1999). Así, el rango de temperaturas máximas seleccionadas abarcaba desde 650 ºC a 1100 ºC (650-700-800-900-1000-1050-1100 ºC), con el fin de reproducir las temperaturas de cocción de cerámicas arqueológicas (Rye, 1981:25). En todos los casos, el proceso de cocción en horno/ mufla (SNOL 30/1300 L) siguió una velocidad de calentamiento de 2 ºC/min, hasta que se alcanzaron cada una de las temperaturas máximas previamente indicadas. En una prueba inicial, una vez alcanzada dicha temperatura máxima de cocción, el horno estaba programado para mantener la temperatura máxima durante 5 minutos para luego ir disminuyéndola paulatinamente. Como resultado de esta metodología, se obtuvieron probetas bastante similares entre sí, en cuanto a color y consistencia, independientemente de la temperatura máxima alcanzada. Vista esta homogeneidad, se dedujo que no se habían dado las transformaciones mineralógicas por la falta de mantenimiento de la temperatura máxima. De este modo, se modificó

dicha variable y se hizo otra prueba manteniendo esta temperatura durante 3 horas para garantizar que ocurrieran las transformaciones minerales en el material cerámico (Bhattarai & Okada, 1993; Garzón *et al.*, 2022; Pontikes & Angelopoulos, 2009; Sánchez-Soto *et al.*, 2021; Tarvornpanich *et al.*, 2008). Una vez finalizado el proceso de cocción, se dejaron en el horno hasta temperaturas inferiores a 100 ºC, para después dejarlas atemperar a condiciones normales de laboratorio, durante 24 horas (fig. 3.3).

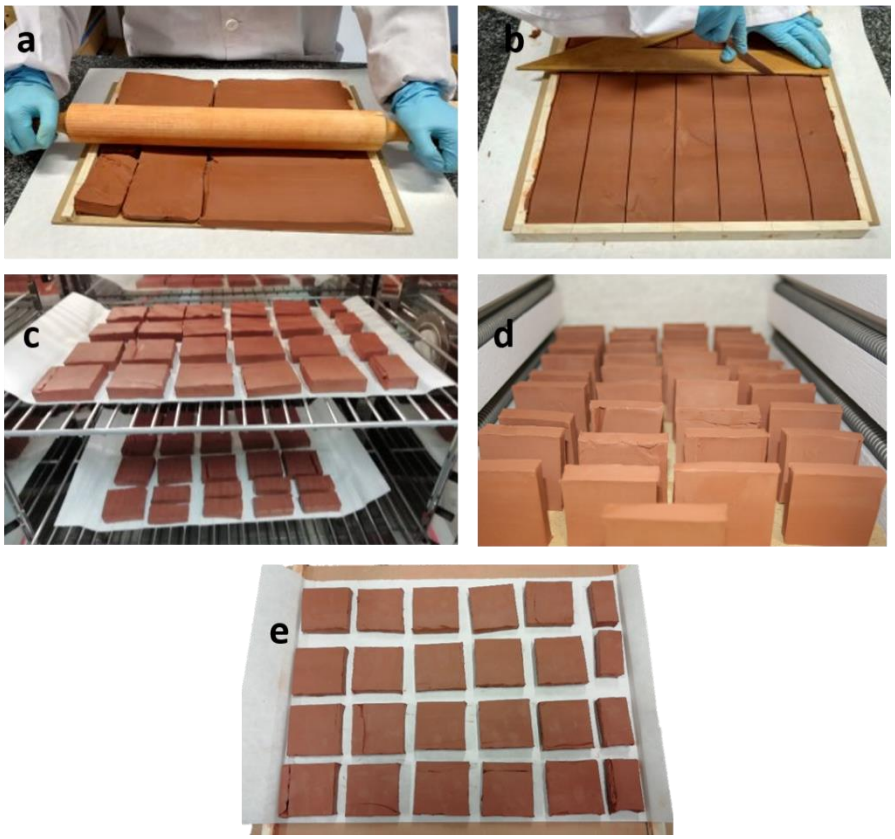


Figura 3.3. Proceso de elaboración de las probetas cerámicas: **a)** alisado de las planchas, **b)** corte de la plancha alisada en secciones cuadrangulares de 5 × 5 × 1 cm, **c)** secado de las probetas en cámara climática, **d)** cocción en horno/ mufla, **e)** atemperamento de las probetas cerámicas tras su cocción. Reproducción de "Efficacy of acid treatments used in archaeological ceramics for the removal of calcareous deposits" (p.4), por Á. Sáenz-Martínez *et al.*, 2021, *The European Physical Journal Plus*, 136:798.

1.4. Proceso de carbonatación

Una vez elaboradas las probetas cerámicas y estudiadas su composición y propiedades físico-hídricas, se seleccionaron distintos grupos de muestras atendiendo a sus características para obtener resultados más completos. Así, se escogieron las probetas cerámicas cocidas a 650, 800, 1000 y 1100 ºC, abarcando un rango de porosidad abierta de entre 28 y 16 %. Además, las probetas cocidas a estas temperaturas presentaban diferencias en la composición mineralógica que permitían distinguirlas. Por otro lado, dentro de cada temperatura de cocción se seleccionaron las probetas más homogéneas en cuanto a rugosidad y espesor y se eliminaron aquellas defectuosas o con marcas, puesto que a lo largo del proceso podrían suponer una variable más a considerar.

Dado que el objetivo de los tratamientos a evaluar era eliminar los depósitos calcáreos, fue necesario generarlos en las probetas cerámicas previamente elaboradas, puesto que las cerámicas arqueológicas ya los presentan. Para ello, se llevaron a cabo varios ensayos en nueve probetas cerámicas (fig. 3.4). La primera prueba (test 1), consistió en la inmersión durante 24 horas en agua de cal, procedente de una cal en pasta de 4 años de maduración, facilitada por Proiescon S.L. La segunda (test 2), incluía colocar un *film* plástico sobre las probetas durante 72 horas, tras la inmersión de 24 horas en el agua de cal. Y la tercera (test 3), consistió en la aplicación de una mezcla de tierra, procedente del yacimiento de Guarrazar (Toledo), con agua de cal (1:3 m/m) aplicada por impregnación con brocha sobre las superficies cerámicas y, cubiertas posteriormente durante 72 horas con plástico *film*. Al añadir suelo procedente del yacimiento, se favoreció el proceso de carbonatación de la mezcla, al mismo tiempo que se representaban las características de los depósitos naturales en yacimientos arqueológicos. Posteriormente, las probetas se introdujeron en una cámara climática (Dycometal CCK -25/81), simulando las condiciones de enterramiento, a 20 ºC, 60 % HR, y una concentración de CO_2 de 1600 ppm, durante 3, 7 y 10 días. Sin embargo, los depósitos obtenidos consistieron en veladuras blanquecinas, y terrosas en el caso de la mezcla con el suelo, pero ninguno de ellos se asemejaba a las concreciones que aparecen en las cerámicas. Consecuentemente, se llevó a cabo otro ensayo (test 4), con una mezcla de suelo y cal en pasta (1:3 m/v) aplicada directamente con espátula sobre tres probetas cerámicas. Estas permanecieron en la cámara climática a las mismas condiciones durante 1, 4 y 7 días. Los depósitos obtenidos tras 7 días presentaban un grosor y adherencia semejante a las propias de las concreciones de las cerámicas arqueológicas.

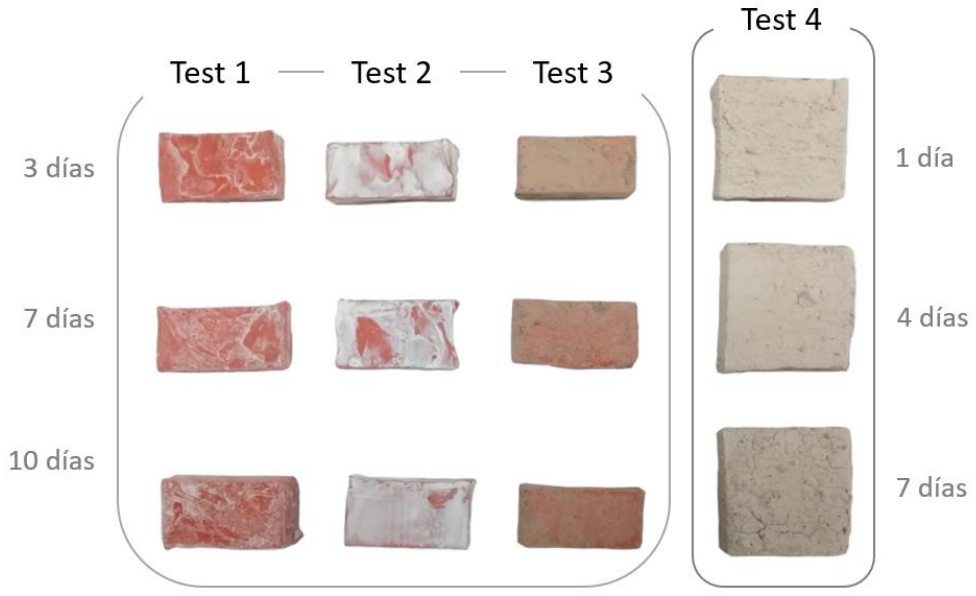


Figura 3.4. Resultados de las pruebas de carbonatación realizadas con agua de cal y carbonatadas durante, 3, 7 y 10 días (test 1, 2, y 3). Concreciones obtenidas en la última prueba (test 4), realizada con la mezcla de cal en pasta y suelo del yacimiento. Adaptación de "Removing of calcium carbonate deposits from archaeological ceramics. Traditional methods under review" (p.110, fig.1), por Á. Sáenz-Martínez *et al.*, 2019, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 19 (3).

No obstante, más adelante se realizó una carbonatación aunando la inmersión en agua de cal y la aplicación de la mezcla de cal en pasta y suelo, esta vez cribado (250-63 µm). En primer lugar, se introdujeron las probetas en un baño de agua de cal durante 7 días. Pasado este tiempo, había aparecido una ligera capa de cal sobre las superficies, aunque no de manera homogénea entre las probetas, ya que lo hizo en mayor medida en las de mayor temperatura de cocción (1000 y 1100 ºC). Sobre esta veladura, se aplicó con espátula la mezcla de cal en pasta y el suelo cribado, y se introdujeron las probetas en la cámara climática durante 10 días, aumentando ligeramente el margen de tiempo previamente probado, pero a las mismas condiciones previamente indicadas. Los depósitos obtenidos tenían un grosor suficiente, pero donde se había generado la veladura calcárea el grado de adhesión del mismo era menor, formando pequeñas grietas (fig. 3.5). Por ello, aunque estas piezas fueron incluidas en la investigación, las siguientes carbonataciones se basaron únicamente en la aplicación de la mezcla de cal en pasta y suelo de Guarrazar, con 10 días en cámara climática, para garantizar la total carbonatación de los depósitos aplicados. Además, de manera previa a la aplicación de la mezcla, las superficies a cubrir fueron humectadas por inmersión durante 5 minutos en agua corriente, habiendo eliminado lo sobrante por contacto con un paño ligeramente humedecido. Esto evitaba una gran diferencia de humedad entre las probetas y la mezcla, de tal modo que no aparezcan grietas durante el proceso de carbonatación.

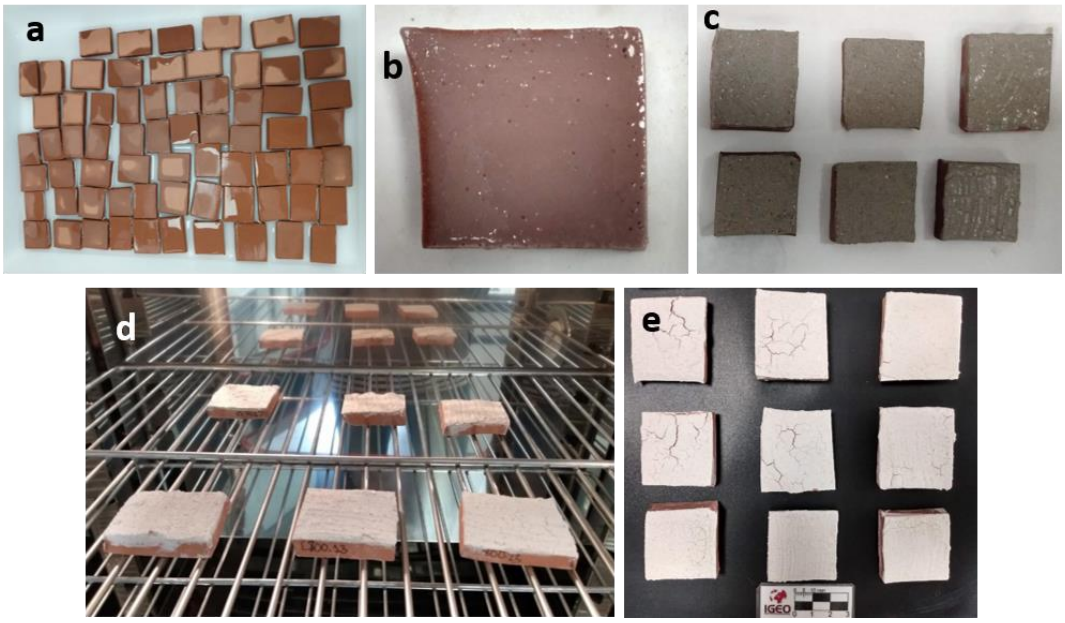


Figura 3.5. Proceso de carbonatación de las probetas cerámicas: **a)** humectación previa por inmersión en agua corriente, **b)** capa resultante de la inmersión en agua de cal durante 7 días, **c)** capa superficial de la mezcla de cal en pasta y suelo del yacimiento, **d)** carbonatación en cámara climática durante 10 días, **e)** depósitos calcáreos generados. Adaptación de "Efficacy of acid treatments used in archaeological ceramics for the removal of calcareous deposits" (p.5, fig.2), por Á. Sáenz-Martínez *et al.*, 2021, *The European Physical Journal Plus*, 136:798.

2. Selección de muestras arqueológicas

La selección de los fragmentos cerámicos se llevó a cabo mediante un examen organoléptico de los mismos *in situ,* en el propio almacén del yacimiento de Guarrazar. Se tuvo en cuenta la unidad estratigráfica (UE) de la cual se recuperaron, lo que podía indicar que formaban parte de la misma pieza, así como del grosor de los fragmentos, el color de las pastas, la cantidad y tamaño de los desgrasantes y el acabo superficial. De los tres conjuntos de fragmentos seleccionados en el almacén, se eligieron seis piezas, dos por grupo, para realizar los distintos tratamientos, teniendo en cuenta la cantidad de depósitos calcáreos superficiales y similitud con el resto de fragmentos del conjunto.

3. Tratamientos de limpieza

Para el diseño de los tratamientos de limpieza, además de la bibliografía correspondiente revisada con anterioridad (ver cap. I, apdo. 6), se siguieron las recomendaciones incluidas en las normativas competentes (UNE 41806 IN parte 1, 5-1 y 5-2) (AENOR, 2009c, 2009d, 2009a). En base a estas recomendaciones se establecieron varios criterios básicos para el diseño de los tratamientos de limpieza:

- mínima concentración del producto,
- mínimo tiempo de tratamiento,
- pH constante,
- mínima intervención de medios mecánicos, y
- sencillez de los tratamientos.

Estos criterios tienen como fundamento la optimización de los recursos en el diseño de los tratamientos, así como la disminución del riesgo, tanto para las piezas como para quienes realizan las intervenciones. La sencillez en los tratamientos se ha buscado para adaptarse a los medios disponibles, ya que en muchas ocasiones, sobre todo durante el trabajo de campo, se da una falta de recursos e infraestructuras que impiden desarrollar intervenciones más complejas (tratamientos en vacío, con calor…). De este modo, se garantiza que los tratamientos puedan llevarse a cabo, incluso en dichas circunstancias.

3.1. Agentes de limpieza y métodos de aplicación

La elección de los productos a utilizar en los ensayos de limpieza se basó en las recomendaciones de la bibliografía más tradicional y actual (ver cap. I, apdo. 6), así como en los resultados del cuestionario (ver cap. II, apdo. 1). En primer lugar, con el objetivo de contrastar la eficacia de los productos seleccionados frente al uso de agua, se hicieron pruebas con agua desionizada. Por otro lado, se evaluaron dos productos ácidos, un ácido fuerte –el ácido nítrico (HNO_3)– y un ácido débil, –el ácido acético (CH_3COOH)–, y un agente quelante –la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético o sal tetrasódica del EDTA ($[CH_2N(CH_2COONa)_2]_2 \cdot 4H_2O$; EDTA-$Na_4$). Además, en las pruebas realizadas

con los geles químicos, se han añadido otros productos, como el agente quelante 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-ácido tetraacético (DOTA; $C_{16}H_{28}N_4O_8.xH_2O$), con el objetivo de determinar su eficacia en comparación con la sal tetrasódica del EDTA (fig. 3.6). El agente quelante DOTA se usa, sobre todo, como radiofármaco y agente de contraste en resonancia magnética nuclear (RMN) (Dai *et al.*, 2018; Nakashima *et al.*, 2021; Sneddon & Cornelissen, 2021).

Por otro lado, el gel de acción mecánica (7420), explicado más adelante, también incluye en su formulación los ácidos cítrico y clorhídrico. No obstante, además del uso de productos comerciales, se han seleccionado productos naturales, como el ácido acético procedente del vinagre y el ácido cítrico del limón. El uso de estos productos tiene como objetivo sustituir a los comerciales en la búsqueda de unos tratamientos menos contaminantes, por lo tanto en línea con una química sostenible o *"green chemistry"*, promulgada entre los objetivos de desarrollo sostenible de las Naciones Unidas (Balliana *et al.*, 2016; Blum *et al.*, 2017; Naciones Unidas, 2020).

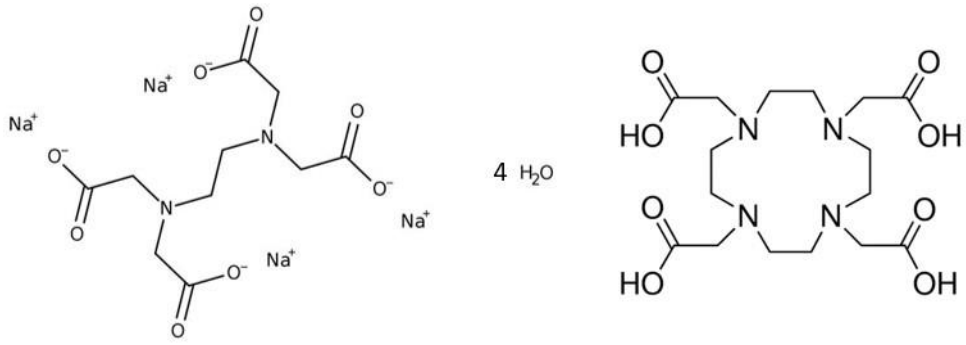


Figura 3.6. A la izquierda, la molécula de la sal tetrasódica del ácido etilendiamino tetraacético tetra hidrato (EDTA; $Na_4C_{10}H_{12}N_2O_8.4H_2O$), y a la derecha la del 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-ácido tetraacético (DOTA; $C_{16}H_{28}N_4O_8.xH_2O$). Reproducción de Fischer Scientific (https://www.fishersci.es/shop/products/ethylenediaminetetraacetic-acid-tetrasodium-salt-hydrate-98-5/p-7023631) y Sigma Aldrich (https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/search/60239-18-1?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=60239-18-1&type=cas_number), respectivamente.

Los ácidos en disolución se encuentran disociados en mayor o menor medida, dependiendo de sus constantes de disociación, en el caso de los ácidos débiles (K_a $CH_3COOH = 1{,}75\times10^{-5}$), ya que los ácidos fuertes, como el ácido nítrico y el clorhídrico, están completamente disociados. Por otro lado, la sal carbonato de calcio en disolución, también se disocia en sus correspondientes iones, pero la reacción tiende al compuesto sólido, dada su baja constante de solubilidad (K_{ps} = $3{,}36\times10^{-9}$) (Haynes, 2014). Sin embargo, al disminuir el pH añadiendo ácido, la concentración de protones en disolución aumenta (H^+), generando la reacción con los iones carbonato, para dar lugar a carbonato ácido y ácido carbónico (dióxido de carbono y agua). Esto hace disminuir la concentración de iones carbonato en disolución, favoreciendo la disolución del carbonato de calcio y la formación de las correspondientes sales solubles: acetato de calcio, nitrato de calcio, citrato de calcio y cloruro de calcio. Además, la presión que ejerce el CO_2 sobre los depósitos provoca un efecto abrasivo, lo que también facilita su eliminación.

$$CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow Ca(CH_3COO)_2 + CO_2 + H_2O$$

$$2HNO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

$$2C_6H_8O_7 + 3CaCO_3 \rightarrow Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 3CO_2 + 3H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Los agentes quelantes, secuestrantes o complejantes como el EDTA y el DOTA, forman complejos estables con el ion calcio, aumentando la solubilidad del carbonato por disminución en disolución de la concentración de iones calcio, dando lugar a sales solubles de carbonato de sodio.

$$Na_4EDTA + CaCO_3 \rightarrow Na_2CaEDTA + Na_2CO_3$$

$$DOTA + CaCO_3 \rightarrow Na_2DOTA + Na_2CO_3$$

La variedad de productos utilizados ha permitido evaluar las diferencias entre la eficacia de los tratamientos dependiendo de la disolución y sus efectos sobre los materiales cerámicos. Siguiendo los criterios previamente expuestos, se prepararon disoluciones de los agentes de limpieza seleccionados a una concentración de 1 % v/v o m/v en agua desionizada. Con la excepción del agente quelante DOTA, que se preparó a una concentración de 0,1 M y se comparó con otra disolución de EDTA-Na_4 a la misma concentración. Ambas disoluciones, así como la del agente quelante del EDTA 1 % m/V, presentaban valores de pH ≅ 11, cerca del valor óptimo de complejación del calcio en el caso del EDTA (Sánchez Batanero & Sanz Medel, 1985:81, fig. 4.9). Además, a ese valor de pH el complejo DOTA-Ca se encuentra a totalmente formado (fig. 3.7) (Bianchi *et al.*, 2000). Por otro lado, también se prepararon disoluciones de los ácidos cítrico y clorhídrico, añadidos al gel de acción mecánica (7420), cuya concentración era del 3 % m/v y 37 % v/v, respectivamente (tabla 3.1).

Tabla 3.1. Datos relativos a los agentes de limpieza seleccionados para su aplicación mediante los diferentes métodos elegidos.

Agente de limpieza	Fórmula	Concentración	pH
Agua desionizada	H_2O	—	6-7
Ácido acético 96 % (Panreac®)	CH_3COOH	1 % v/v	2,5
Ácido acético (vinagre de manzana)		—	2,5
Ácido nítrico 69 % (Panreac®)	HNO_3	1 % v/v	0,5
Ácido cítrico 99,5 % (Panreac®)	$C_6H_8O_7$	3 % m/v	2,0
Ácido cítrico (zumo de limón)		—	2,0
Ácido clorhídrico 37 % (Panreac®)	HCl	—	-1,1
Sal tetrasódica del ácido etyilendiamintetraacético 4-hidrato (EDTA)	$Na_4C_{10}H_{12}N_2O_8.4H_2O$	1 % m/v	10,9
		0,1 M	11,1
Ácido 1, 4, 7, 10-tetraaza ciclo-dodecano-1, 4, 7, 10-tetracético (DOTA) (Sigma Aldrich®)	$C_{16}H_{28}N_4O_8.xH_2O$	0,1 M	11,0

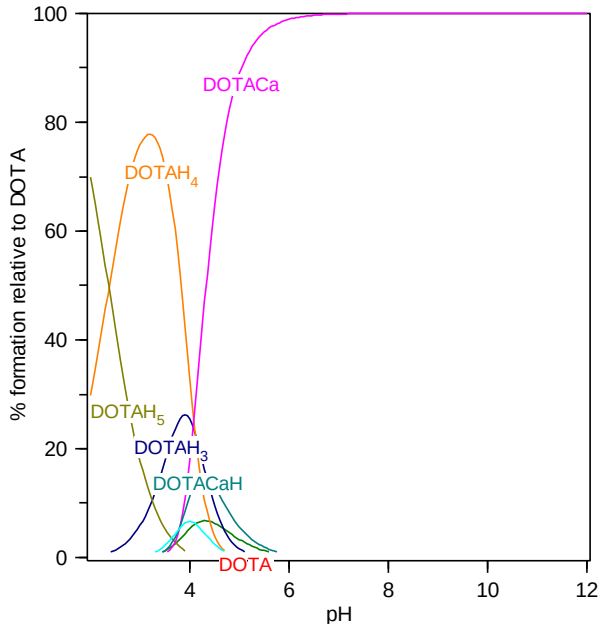


Figura 3.7. Representación gráfica de la formación relativa del complejo DOTA-Ca, con la total complejación a partir de valores de pH superiores a 7. Modelo realizado con el programa HySS (Alderighi *et al., 1999)*.

Los métodos de aplicación de los agentes de limpieza seleccionados incluyeron tanto opciones directas como indirectas, tales como: la inmersión, espesantes o geles físicos y geles químicos. Al comienzo de la investigación, también si hicieron pruebas de limpieza con papetas o apósitos de pulpa de celulosa BC 1000 (ARBOCEL® JRS) (fig. 3.8), dado su uso actual en el ámbito. No obstante, la heterogeneidad de las mezclas y, por consiguiente, de los resultados de la limpieza, supuso su descarte en los tratamientos diseñados.



Figura 3.8. Prueba de limpieza realizada con papeta de pulpa de celulosa aplicada sobre papel japonés como método barrera y cubierta con *film* plástico. Eliminación mecánica de los depósitos reblandecidos con palitos de naranjo.

En el caso más sencillo, la aplicación directa por inmersión, se utilizaron 100 mL de cada disolución previamente preparada en vasos de precipitados (fig. 3.9), de tal forma que al introducir las piezas cerámicas, estas quedaran totalmente cubiertas por las disoluciones.

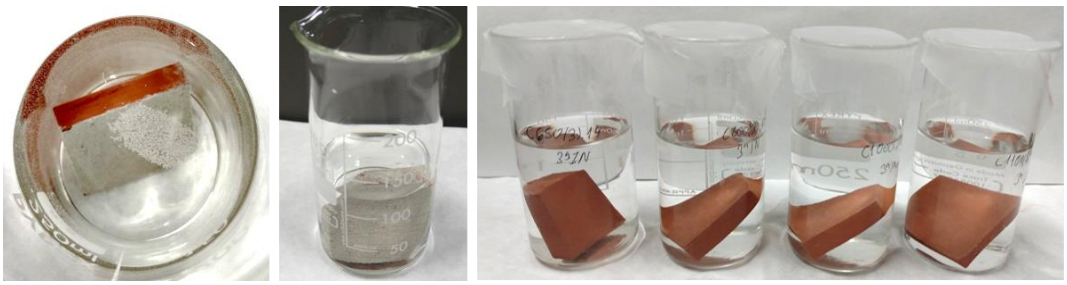


Figura 3.9. Tratamientos de limpieza de las probetas cerámicas carbonatadas realizados por inmersión en las diferentes disoluciones.

Para la aplicación indirecta con los geles físicos preparados con espesante, se utilizó Vanzan NF-C® (CTS España) (ver anexo IV), constituido por goma xantano, un polímero natural o polisacárido extraído de la bacteria *Xanthamonas Campestris*, con una estructura muy similar a la de la celulosa. La tixotropicidad del gel la aporta la ordenación de sus cadenas laterales ácidas en disposición helicoidal. Por tanto, se trata de un fluido pseudoplástico, de tal forma que al aplicar fuerza se rompe parcialmente la disposición helicoidal de las cadenas, disminuyendo su viscosidad, que recupera si se deja reposar. La preparación de la solución espesada es bastante sencilla, ya que se hace a temperatura ambiente con agitación constante, mediante la adición del producto en polvo a la solución acuosa a espesar. El gel formado únicamente por Vanzan NF-C® presenta un pH neutro y se mantiene estable en el rango de pH 2-12, lo que permite espesar tanto soluciones ácidas (pH < 7), como soluciones básicas (pH > 7) dentro de dicho rango. La preparación de las soluciones espesadas se realizó añadiendo el 2 % m/v de la disolución a espesar. Teniendo presente el criterio de pH constante, se realizaron pruebas para comprobar que la adición del espesante en polvo no variaba de forma significativa el pH de las disoluciones. Solo los valores de pH de la disolución de ácido acético 1 % v/v presentaron una variación relevante (medido con un pH meter Delta-Ohm, HD2156.2), por lo que se aumentó la concentración del ácido hasta 10 % v/v para obtener valores de pH similares. Por último, como método barrera entre el producto espesado y la probeta cerámica se colocó un fragmento de papel japonés[1] (60 g/m^2), humedecido con agua desionizada aplicada con pincel o brocha una vez colocado sobre las superficies a tratar. La aplicación del gel se realizó de forma homogénea con espátula, generando una capa de aproximadamente 2-3 mm de grosor, posteriormente recubierta con *film* plástico para ralentizar aún más la evaporación y secado de la mezcla (fig. 3.10).

[1] Papel japonés: "papel satinado, de grueso regular, fibra larga, flexible y de color amarillento, fabricado con la parte interior de la corteza del moral hecha pasta, a la cual se añade una pequeña porción de harina de arroz" (Real Academia Española, 2022).

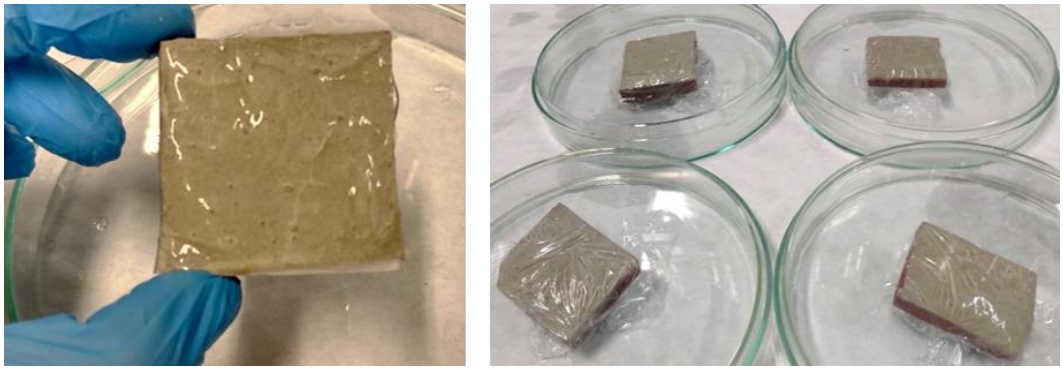


Figura 3.10. A la izquierda, gel físico elaborado con la goma xantano (Vanzan NF-C®) aplicado sobre la superficie carbonatada de una probeta, con el papel japonés como método barrera. A la derecha, varias probetas con el gel y cubiertas con *film* plástico.

De forma previa a la limpieza, tanto para la inmersión como para la aplicación con el gel físico, fue necesaria la humectación de las piezas cerámicas para que sus poros se colmaten con el objetivo de disminuir la penetración de los agentes de limpieza química (UNE 41806-5-2 IN) (AENOR, 2009d). La prehumectación se realizó en todos los casos por inmersión en agua desionizada de la superficie a tratar durante los 5 minutos previos a la intervención, igual que en el proceso de carbonatación (fig. 3.5, a).

En lo que respecta a los geles químicos, se evaluaron diversas formulaciones comerciales (ver anexo IV) y no comerciales (tabla 3.2), diseñadas por el *Consorzio per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase* o *Center for colloids and surface science*, de la Universidad de Florencia (CSGI). Dichos productos han incluido un grupo comercializado como *Nanorestore Gel® dry* compuesto por polihidroxietilmetacrilato y polivinilpirrolidona (pHEMA/PVP), otro grupo basado solo en polivinil alcohol (PVA) y agua, denominado *Nanorestore Gel® Peggy*, y un tercer grupo de PVA, agua y compuestos derivados de la glucosa (almidón de arroz, amilosa y amilopectina), aún sin comercializar. Las diferencias más significativas entre las distintas formulaciones atienden a su flexibilidad, capacidad de retención del producto añadido y la adhesividad a la superficie intervenida (fig. 3.11). Así, los geles secos o *Nanorestore Gel® dry* son los más retentivos, más rígidos y presentan una adhesión media (Bonelli *et al.*, 2019; Domingues *et al.*, 2013; R. Giorgi *et al.*, 2013; Rodorico Giorgi *et al.*, 2017). Dentro de este grupo existen dos formulaciones atendiendo a su capacidad de retención: *High Water Retention (HWR)*, con una retención alta y *Medium Water Retention (MWR)*, con una retención más baja. El grupo denominado como *Nanorestore Gel® Peggy* (Bartoletti, Barker, *et al.*, 2020; Manfredda *et al.*, 2021; Mastrangelo *et al.*, 2020), presenta una mayor flexibilidad, menor capacidad de retención y mayor adhesividad. Estos geles fueron especialmente desarrollados para superficies más rugosas, siendo la formulación denominada como *Peggy 6* la más flexible, en comparación con la *Peggy 5*. En el grupo de los derivados de la glucosa, encontramos tres formulaciones una de PVA y amilosa (*PVA_Amy1*), otra de PVA y amilopectina (*PVA_Pec1*) y la última de PVA y almidón (*Starch 3*). Estas formulaciones son bastante similares a las *Peggy*, ya que ambas están compuestas

por PVA y agua, por lo que sus características son semejantes aunque la adhesividad de los derivados de la glucosa es menor, así como su aspecto es más opaco (Rosciardi *et al.*, 2022). Todos estos geles se presentan en forma de lámina de aproximadamente 2 mm de grosor y 150 cm^2. Además, los geles *Peggy 5* y *Peggy 6* también se comercializan en formato lápiz (8 × 1,5 cm diámetro) y goma (12 cm^3) (CSGI) . Estos formatos también se evaluaron, en el caso de la formulación del *Peggy 5*, ya que presenta una menor flexibilidad siendo su manejo más sencillo.

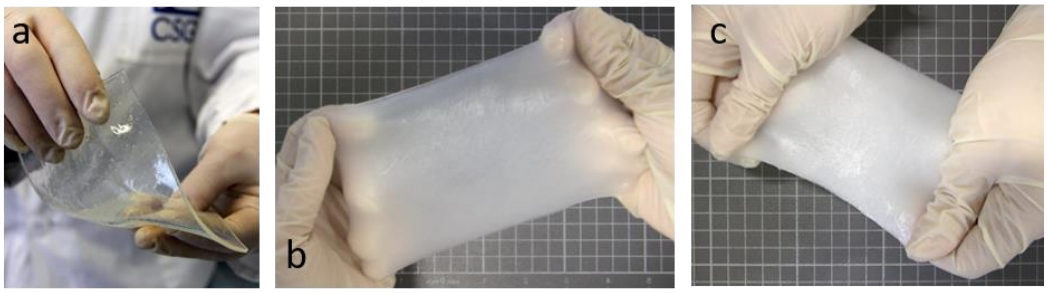


Figura 3.11. Varias formulaciones de los geles químicos acuosos evaluados (CSGI): **a)** *Medium Water Retention (MWR), Nanorestore Gel® dry,* pHEMA/PVP, **b)** *Peggy 5, Nanorestore Gel® Peggy,* PVA **c)** *Starch 3,* PVA/almidón. Fig. 3.11.a. Reproducción de CSGI (http://www.csgi.unifi.it/products/dry.html).

Por otro lado, además de los geles químicos, también se realizaron pruebas con un gel de acción mecánica, que encajaría dentro de los geles físicos (*peelable* ó 7420) (Parisi *et al.*, 2018). Los geles de acción mecánica sustituyen la limpieza mecánica manual realizada comúnmente con otras herramientas, como el escalpelo, bisturí, micromotor y vibroincisor (Carrascosa Moliner, 2009:80-84). La principal ventaja de estos productos es evitar la posible alteración derivada de una mala praxis de la limpieza. El gel seleccionado (7420), se utilizó sin aditivos ─pH 7─, y con agentes de limpieza ácidos, como el ácido cítrico ─pH 5─, clorhídrico ─pH 1-2─, y una combinación de ambos ─pH 1-2─. Este gel consiste en una red de polivinil alcohol (PVA), agua y plastificantes. Aunque no se comercializa, su formulación está disponible para poder elaborarlo (Guaragnone *et al.*, 2020). Para ello se prepara una dispersión polimérica de PVA 87-89 % hidrolizado en agua desionizada (1:3 m/m) a 90 ºC durante 2 horas, en un matraz de tres bocas con un condensador para evitar la evaporación durante el calentamiento. Una vez el polímero se ha solubilizado, se disminuye la temperatura hasta 70 ºC y se añaden los plastificantes (glicerol, dipropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol y poli etilenglicol, Sigma Aldrich®). Pasados 30 minutos se añade etanol (17 % m/m) y la mezcla final se somete a agitación por ultrasonidos durante 1 hora a 55 ºC, hasta que se obtiene una dispersión transparente. Durante todo el proceso es necesaria la agitación a 150 rpm con una paleta de agitación para garantizar la correcta homogeneización de la mezcla (fig. 3.12).

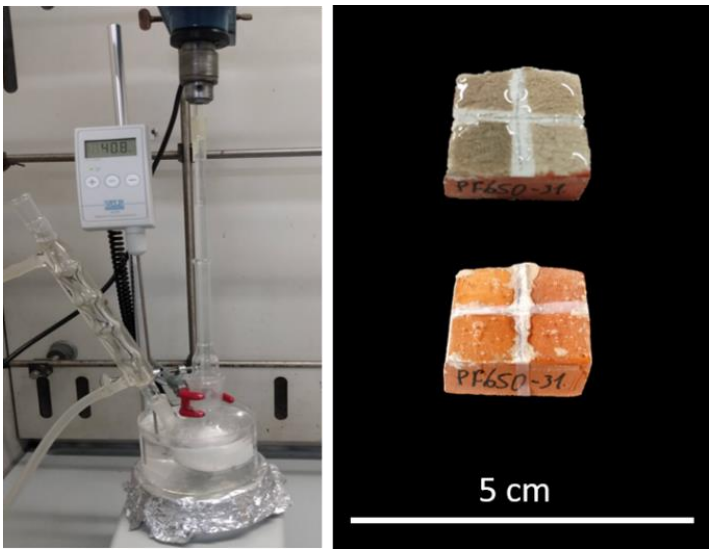


Figura 3.12. A la izquierda, elaboración del gel de acción mecánica o *peelable* (7420), con la paleta de agitación. A la derecha, prueba de limpieza realizada, donde se aprecia la consistencia de la dispersión transparente.

Independientemente del método de aplicación seleccionado, exceptuando el gel de acción mecánica (7420), la acción química se complementó con medios mecánicos (LM) para eliminar los restos de los depósitos calcáreos remanentes tras la primera fase de la limpieza. Siguiendo los criterios previamente establecidos, se utilizaron palitos de naranjo con punta roma por su baja dureza y su acción puntual y controlada, que además tienen un bajo coste.

Tabla 3.2. Características de los geles químicos evaluados, tanto aquellos comercializados como los no comercializados.

Composición	Presentación	Nombre	Comercialización
pHEMA + PVP + H_2O	Lámina	*Dry. Medium Water Retention (MWR)*	*Nanorestore Gel®*
		Dry. High Water Retention (HWR)	
PVA + H_2O	Lámina, goma y lápiz	*Peggy 5*	
		Peggy 6	
PVA + H_2O + amilosa	Lámina	*PVA_Amy1 (C2)*	–
PVA + H_2O + amilopectina		*PVA_Pec1 (C4)*	
PVA + H_2O + almidón		*Starch 3 (S3)*	
PVA + H_2O + plastificantes	Dispersión	Acción mecánica o *peelable* (7420)	

3.2. Tiempos de aplicación

En el caso de la inmersión, el tiempo de aplicación mínimo se estimó, tras haber realizado varias pruebas, en 30 minutos. Cuando este tiempo no fue suficiente para la completa eliminación de los depósitos calcáreos, se repitió el tratamiento con una duración menor, de 10 minutos, para un mayor control. Si el tratamiento

aún no había resultado efectivo, se hubiera repetido durante otros 10 minutos tantas veces como hubiera sido necesario, hasta darlo por válido, en cuanto a eficacia de limpieza se refiere. No obstante, esta metodología no se aplica al agente quelante, ya que fue necesario incrementar los tiempos de aplicación, de forma progresiva cada 30 minutos, hasta 180 minutos, al no haber alcanzado un grado de limpieza satisfactorio. Asimismo, con el agua desionizada también fue necesario aumentar el tiempo de aplicación hasta los 7 días, dada la baja eficacia de limpieza del producto.

En cuanto al gel físico de goma xantano (Vanzan NF-C ®), se siguieron los tiempos de aplicación establecidos para la inmersión, salvo con el agente quelante del EDTA, puesto que en este caso los tiempos de aplicación aumentaron hasta los 300 minutos, progresivamente, de 30 en 30 minutos. Igual que en la inmersión, el caso del agua fue excepcional, con tratamientos de 14 días de duración.

Por último, para establecer los tiempos de aplicación en el caso de los geles químicos se llevaron a cabo numerosas pruebas, recogidas en el capítulo de resultados, dada la envergadura de las mismas (ver cap. IV, apdo. 5.1.2). En línea con los tiempos previamente establecidos con el resto de métodos de aplicación, se comenzó por aplicaciones de baja duración, hasta establecer el tiempo mínimo en 60 minutos, con repeticiones de la misma duración. No obstante, como ocurría por inmersión y el gel físico, la duración de los tratamientos realizados con el agente quelante aumentó significativamente. Mientras que en el caso del agua desionizada, los tiempos fueron más similares a los agentes ácidos.

3.3. Eliminación de restos tras la limpieza

Con el objetivo de eliminar los restos de los productos resultantes de los tratamientos aplicados, así como de limitar sus posibles efectos a corto, medio y largo plazo, en todos los casos se ha llevado a cabo la neutralización de los mismos con agua desionizada (pH ≅ 6-7). Para los tratamientos aplicados directamente por inmersión, dicha eliminación se realizó también por inmersión, y por enjuague para los aplicados indirectamente, con el espesante o gel físico. En el caso de los geles químicos, se realizaron varias pruebas para constatar la validez de la aplicación de uno de los geles previamente evaluado en la limpieza (*Peggy 5*).

El ratio del volumen de agua desionizada utilizada, según la masa de cada probeta, fue aproximadamente de 1:15 mg/ mL (Unruh, 2001). El seguimiento del proceso por inmersión incluyó medidas de la conductividad *K* (µS) con un conductímetro de mano (ECscan 40, Bante Instruments) y un pH-metro/conductímetro (Delta-Ohm HD2156.2), del agua transcurridos 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 minutos desde la introducción de las piezas tratadas. Se utilizó la variable K_{norm} (Unruh, 2001; White *et al.*, 2010) (ec.3.1), que tiene en cuenta la variación en la conductividad, respecto al volumen del agua utilizado, al tiempo y a la masa de la pieza a desalinizar, según la siguiente fórmula:

$$K_{norm} = \frac{\Delta K \times L}{\Delta t \times g}$$

Ecuación 3.1. Fórmula de la variable K_{norm} utilizada para establecer el punto final del proceso de eliminación de restos tras los tratamientos de limpieza. Donde *K* es la conductividad, *L* el volumen del agua del baño en litros, *t* es el tiempo transcurrido desde el inicio del proceso en días y *g* la masa de la pieza en gramos.

Según White *et al.* (2010), este proceso se da por terminado cuando la variable K_{norm} es igual o inferior a 2. No obstante, en el caso que nos ocupa, este valor se alcanzaba mucho antes que en los casos descritos por White *et al.*, por lo que se decidió que, para dar el proceso por finalizado, este valor debía alcanzarse en dos ocasiones consecutivas, la segunda, tras un cambio de agua.

En el caso de la desalación por enjuague superficial para los tratamientos aplicados con el gel físico, se utilizó un frasco lavador vertiendo así el volumen de agua desionizada necesario a baja presión sobre la superficie intervenida. Al ser tratamientos indirectos y superficiales, realizar una neutralización por inmersión no estaba justificado (UNE 41806-5-1 IN) (AENOR, 2009c). Se realizaron tres enjuagues en cada uno de los tiempos establecidos para las mediciones de la conductividad, hasta alcanzar el valor indicado para la variable K_{norm}, y proceder así al cambio del agua.

Por otro lado, se hicieron pruebas para determinar la eficacia de los geles *Peggy 5* y *Starch 3*, en la eliminación de los productos generados durante los tratamientos con los geles químicos. Además, se compararon estos métodos con la inmersión y el enjuague, realizando un seguimiento de sales solubles generadas mediante micro-FTIR. Los resultados de dichas pruebas indicaron que, tanto la inmersión como los geles químicos eran métodos válidos para eliminar las sales solubles generadas, en comparación con el enjuague, ya que, al tratarse de un método más puntual, la eliminación no fue completa, favoreciendo la aparición de eflorescencias (ver cap. IV, apdo. 5.2.3). No obstante, este hallazgo se produjo una vez finalizados los tratamientos de limpieza con el gel físico seguidos del enjuague con agua desionizada. Por lo tanto, en futuras investigaciones se evaluarán otros métodos para eliminar las sales solubles generadas mediante la aplicación con el gel físico, por ejemplo, con el propio gel físico o papetas, con agua desionizada.

4. Caracterización. Técnicas instrumentales y métodos de ensayo

Una vez se elaboradas las probetas cerámicas, se analizó su composición, así como sus propiedades físico-hídricas, con diversas técnicas y ensayos complementarios entre sí. Tras los tratamientos de limpieza se repitieron los estudios para determinar las variaciones, en caso de haberse producido. Dichos análisis se llevaron a cabo tanto en las probetas cerámicas, como en las muestras arqueológicas, aunque no siempre se han aplicaron todas las técnicas en el material

original, ya que algunas fueron descartadas debido a los resultados previamente obtenidos con las probetas. No obstante, esto se ha especificado en cada apartado.

4.1. Análisis de la composición

El estudio de la composición de los materiales cerámicos incluidos en la investigación se ha realizado desde varias perspectivas, con el objetivo de obtener una caracterización completa. Así, se ha analizado su composición a nivel elemental mediante espectrometría por fluorescencia de rayos X (FRX), espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), microsonda electrónica (EPMA), microscopía electrónica de barrido con dispersión de energía de rayos X (MEB-EDX); mineralógico mediante difracción de rayos X en polvo (DRX-P), análisis de agregados orientados (AO) y termogravimetría con calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC); y a nivel iónico mediante cromatografía iónica (CI).

4.1.1. Análisis por espectrometría por fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica cualitativa y semicuantitativa, o cuantitativa si se utilizan patrones, que permite analizar la composición química elemental de una muestra. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X primarios sobre una muestra, y medir la radiación X secundaria o fluorescente resultante de la transición de electrones de capas más externas a capas más internas libres. La identificación de elementos es posible ya que esta radiación presenta una longitud de onda característica relacionada con el número atómico del elemento responsable de la fluorescencia y una intensidad relacionada con su concentración en la muestra (Matteini & Moles, 2001:133-138) (fig. 3.13). Generalmente, los instrumentos de FRX pueden detectar elementos por encima del número atómico 11 (Na). Existen equipos que requieren de toma de muestra (destructivos), y otros que se limitan al análisis de las superficies, siendo por tanto no destructivos (TND) y, además, portátiles. En este último caso, los equipos analizan un área de la muestra de aproximadamente 2 mm de diámetro, el haz penetra entre 30 y 100 micrómetros de profundidad. A pesar de la ventaja de ser no destructiva, esta técnica implica una menor sensibilidad de los equipos, sumado al efecto matriz o interferencia del entorno (matriz), por exceso o por defecto, en el análisis de un átomo (Bowers, 2019; Bustillo Revuelta & Fort González, 1987), que disminuyen la precisión de los resultados respecto a las opciones destructivas y no portátiles (Pessanha *et al.*, 2009). No obstante, se consideran un punto de partida en la identificación de elementos, sobre todo con número atómico alto (metales), aunque no en la cuantificación de los mismos, especialmente adecuadas para objetos patrimoniales. Por el contrario, los equipos fijos necesitan de la preparación de muestra, cuya cantidad varía dependiendo del tipo del análisis (semicuantificación de elementos mayoritarios, minoritarios o trazas). Sin embargo, los resultados obtenidos son más representativos y precisos frente a los equipos no destructivos.

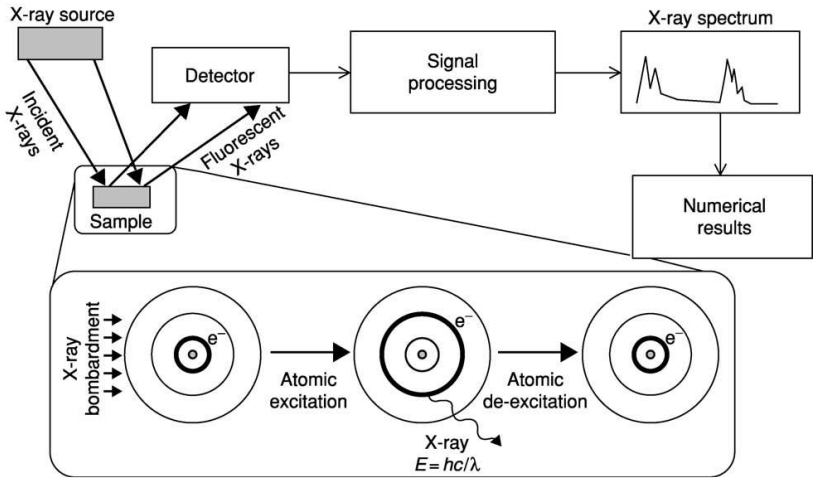


Figura 3.13. Proceso de análisis por FRX, mediante excitación con rayos X primarios de los átomos y detección de la radiación secundaria fluorescente resultante. Reproducción de *Geochemical Analysis (Including X-ray)* (p. 61, fig. 8), por R.H. Worden, 2005, en *Encyclopedia of Geology*, Elsevier.

La FRX ha sido ampliamente aplicada en la caracterización de arcillas (Abdelmalek *et al.*, 2017), material cerámico constructivo (Bonizzoni *et al.*, 2013; Elias & Cultrone, 2019) y cerámicas arqueológicas, para definir, entre otros aspectos, su proveniencia a partir de la composición (Cantisani *et al.*, 2012; Charlton, 2013; Fernández-Ruiz & Garcia-Heras, 2008; M. García Heras *et al.*, 2006; Ion *et al.*, 2010; Liritzis & Zacharias, 2011; Padilla *et al.*, 2006; Vila Socías *et al.*, 2016).

En esta investigación, se ha utilizado para establecer la composición elemental de las probetas y las muestras arqueológicas, antes y después de las pruebas, y así determinar los cambios que ocurren como resultado de los tratamientos de limpieza.

Equipos y condiciones de medida

Por cuestiones logísticas y organizativas, para los análisis FRX se han utilizado dos equipos fijos: uno situado en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada (CIC, UGR), y otro en el Centro de Apoyo a la Investigación de Difracción de Rayos X, sección de Fluorescencia, de la Universidad Complutense de Madrid (CAI, UCM). El primero es un espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva con generador de rayos X de 4 kW de potencia, marca PANalytical, modelo Zetium. Dicho equipo cuenta con un detector de flujo y uno de centelleo desdoblados, y un detector sellado de xenón para mejorar la sensibilidad y los límites de detección de algunos elementos. Dispone igualmente de sistemas de estabilización de temperatura en la cámara espectrométrica, un sistema para la estabilización del flujo de gas, tres colimadores, cinco cristales analizadores y cuatro filtros primarios. El software utilizado para los análisis semicuantitativos es Omnian, de PANalytical. El segundo equipo es también un espectrómetro de longitud de onda dispersiva con generador de rayos X de 4 KW de potencia, marca PANalytical, modelo Axios. Está compuesto por cuatro filtros

primarios, tres colimadores, cinco cristales analizadores, detectores de flujo y de centelleo.

Además, se llevaron a cabo medidas de prueba y puesta a punto con dos equipos portátiles: X Niton, de Thermo Fisher, operando en las siguientes condiciones: modo Minería Cu/Zn, foco reducido 3 mm, 50 kV, 0,040 mA y filtros de 20-20-10-20 segundos, del Laboratorio de Petrofísica del Instituto de Geociencias, IGEO (CSIC-UCM), equipo incluido en la Instalación Radiactiva Central de la Facultad de Medicina (UCM). El otro equipo utilizado, marca Olympus, modelo Vanta, operando en las siguientes condiciones: método Geochem (3-beam), 10-20-20 segundos, del Instituto Geológico y Minero de España, IGME (CSIC). Con ambos se realizaron tres medidas en una probeta sin cocer (SC), de la superficie (SUP) y de la muestra preparada en cápsulas con superficie de polietileno, para identificar el efecto matriz de ambos equipos. Además, se analizaron las probetas de baja temperatura (650 y 800 ºC), antes de la carbonatación y tras los tratamientos ácidos por inmersión. Los resultados diferían entre ambos equipos, así como con respecto a los valores de los equipos no portátiles, por lo que se descartó su uso en la investigación. No obstante, parte de los resultados se han incluido en el anexo III.

El tratamiento de los datos obtenidos ha incluido su normalización, cuando ha sido necesario, transformando el contenido en elementos a los óxidos correspondientes, cuando así se ha requerido. Para las comparaciones en la variación de los elementos detectados, se ha utilizado la concentración (% masa) de cada elemento, antes de la carbonatación y después de los tratamientos de limpieza, a partir de los cuales se ha calculado la variación absoluta y relativa para cada uno. El margen de error se sitúa alrededor del 2 %, en términos absolutos, por lo que solo las variaciones superiores a dicho valor se han considerado significativas.

Estudio de las probetas cerámicas

Se analizaron un total de 16 probetas, antes y después de los tratamientos, así como la arcilla utilizada. En algunas probetas se analizaron solo los elementos mayoritarios con el equipo de la UGR. Para su preparación en perla, se mezclaron 0,6 g con una dilución 1:10 con tetraborato de litio (5,4 g). La perla se preparó en una perladora de la marca Claisse modelo Le Neo Fluxer. Una parte de la muestra fue calcinada a 1000 ºC durante una hora para calcular la pérdida por calcinación (*Loss on Ignition*, LOI.). Una vez preparada la muestra se procedió a su medida. De manera previa, se habían establecido las condiciones óptimas de medida de voltaje, intensidad, colimador, cristal analizador y detector para cada elemento a determinar. Igualmente, se había realizado un calibrado con patrones internacionales, lo más parecidos posibles a las muestras a analizar y, preparados de la misma manera. Una vez obtenida la recta de calibrado para cada elemento, se midió la muestra en las mismas condiciones. La arcilla utilizada para confeccionar las probetas cerámicas se analizó mediante análisis semicuantitativo o *standardless*, también con el equipo de la UGR. La muestra se preparó en forma de pastilla, mezclando 5g en polvo con la resina orgánica Elvacite 2040 diluida en acetona

(dilución 20 %) en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo. Finalmente, se agregó ácido bórico a una cápsula de aluminio, a la cual se había añadido la muestra mezclada con el Elvacite, que se prensó a una presión máxima de 200 kN durante 1 minuto (prensa Herzog). El resto de probetas, fueron analizadas con el equipo de la UCM, incluyendo tanto análisis semicuantitativo (elementos mayoritarios), como cuantitativo (elementos traza). En todos los casos se han utilizado 5 g de muestra en polvo para obtener pastillas prensadas en cápsula de aluminio de 40 mm de diámetro. Para ello, se ha utilizó una fuerza máxima de prensado de 250 kN durante 20 segundos (prensa Herzog HTP40). Cuando la cantidad de muestra en polvo era insuficiente para llenar la cápsula, se colocó un lecho de ácido bórico y sobre él, la muestra, para posteriormente aplicar el programa de prensado.

Estudio de las muestras arqueológicas

Todas las muestras procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar, un total de 56, 38 antes y 18 después de los tratamientos, se han analizado con el equipo de la UCM, mediante análisis semicuantitativo y cuantitativo, siguiendo la misma metodología que la indicada previamente para las probetas.

*4.1.2. Análisis por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (***ICP-OES, Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*)*

La espectrometría óptica de emisión (OES) se basa en la medida de la radiación emitida por los átomos e iones excitados durante la transición al estado fundamental, tras haberle aportado a la muestra una energía generada por una fuente de plasma inducido por acoplamiento inductivo (ICP), capaz de atomizar y excitar sus átomos (Matteini & Moles, 2001:111-116). Cada elemento emite un número de ondas características, según su estructura electrónica, y la intensidad de dicha radiación es proporcional a su concentración, lo que permite establecer la composición elemental y la concentración en la muestra estudiada (Artioli, 2013:37-39). Las principales características de esta técnica son su carácter multielemental, su amplio rango de linealidad y las mínimas interferencias químicas y espectrales que presenta, así como los bajos límites de detección.

Esta técnica de análisis es adecuada para la identificación de elementos, incluso a bajas concentraciones (elementos traza), gracias a su elevada sensibilidad (Matteini & Moles, 2001:115), aunque se aplica especialmente en el estudio de metales y sus aleaciones, también se utiliza como técnica complementaria para el estudio de otros compuestos inorgánicos, entre los que se incluye la cerámica (Mannino & Orecchio, 2011; Mirti *et al.*, 1998; Orecchio, 2013; Sobral *et al.*, 2021; Tsolakidou & Kilikoglou, 2002; Zuluaga *et al.*, 2011).

En esta investigación la ICP-OES se ha aplicado de forma complementaria a la FRX, en el análisis de algunas probetas de baja temperatura antes y después de los tratamientos, para contrastar y validar los resultados obtenidos por FRX.

Equipos y condiciones de medida

Se ha utilizado un espectrómetro ICP-OES modelo ARCOS de la marca SPECTRO, del CAI Ciencias de la Tierra y Arqueometría (Unidad de Técnicas Geológicas), con sistema de nebulización preparado para muestras con ácido fluorhídrico. La configuración óptica es axial y con sistema óptico estanco patentado que permite analizar en el rango del ultravioleta (UV), detectando elementos como el azufre y el fósforo a niveles de traza.

El tratamiento de datos ha incluido el cálculo de la media y la desviación estándar del contenido de cada elemento identificado.

Estudio de las probetas cerámicas

Con esta técnica se analizaron un total de 6 probetas cerámicas (650 y 800 ºC), antes y tras su intervención por inmersión con las disoluciones ácidas. Se tomaron 0,2 g de muestra en polvo, a la que se adicionó 5 ml de ácido nítrico concentrado (Merck®) en reactor de teflón, almacenado en estufa a 100 ºC durante 24 horas. A continuación, se adicionaron 5 ml de ácido fluorhídrico, manteniendo la mezcla también en estufa durante otras 24 horas. Pasadas las 48 horas, se agregó ácido bórico para estabilizar químicamente la solución, enrasando con agua ultrapura a 50 ml en matraz aforado de polietileno. El proceso se realizó por duplicado con cada muestra, como blancos de preparación y trazabilidad de contaminación del proceso. Finalmente, se realizó un barrido secuencial de las muestras, tanto concentradas como en las diferentes diluciones. Una vez confirmados los elementos constituyentes de la muestra, se procedió al análisis semicuantitativo escogiendo las líneas de emisión más sensibles no interferidas y realizando la calibración en el rango de concentración más adecuado.

Dada la similitud entre los resultados de ICP-OES y FRX obtenidos en las probetas cerámicas intervenidas con los tratamientos ácidos por inmersión, se decidió prescindir de los análisis por ICEP-OES para el resto de probetas, teniendo también en cuenta su elevado coste.

Estudio de las muestras arqueológicas

De igual manera que en el estudio de las probetas, se prescindió de dicha técnica en la caracterización de las muestras cerámicas arqueológicas, por su equivalencia con los datos obtenidos por FRX.

4.1.3. Análisis por microsonda electrónica (EPMA, Electron Probe Micro Analizer*)*

La microsonda electrónica permite realizar análisis elementales cualitativos, semicuantitativos y cuantitativos, dependiendo de la preparación de la muestra y las condiciones de trabajo, con excelentes resultados con elementos de número atómico

superior a 5 (B) (Gibson, 2005). Esta técnica, similar a la FRX, consiste en bombardear la muestra a analizar con un haz de electrones focalizados y recoger los fotones de rayos X emitidos por cada elemento. La composición se establece comparando las intensidades de los rayos X generados con patrones. Una de las ventajas del EPMA es que permite escanear áreas y producir mapas elementales de una pequeña área (nivel micrométrico) (Matteini & Moles, 2001:81; Stuart, 2007). Es especialmente útil para la identificación de elementos en muestras cerámicas o metálicas, así como en el estudio de los aditivos que modifican propiedades colorimétricas del vidrio (Gibson, 2005). Las muestras a analizar deben presentar una superficie perfectamente pulida y ser materiales conductores, por lo que serán metalizadas con una fina capa de un elemento conductor, comúnmente carbono.

El análisis por microsonda electrónica es bastante común en los ámbitos de la metalurgia, geología, cerámica y vidrio (Lopez Ruis, 1981), con menos aplicación en el estudio de objetos patrimoniales, aunque desde los años 90 se han acentuado las posibilidades en el estudio de la proveniencia y el proceso de elaboración de las cerámicas arqueológicas (Freestone, 1982; Ionescu *et al.*, 2011; Shoval, 2018; Smirniou & Rehren, 2016; Takeuchi *et al.*, 2009; Tite, 1991).

Equipo y condiciones de medida

El equipo utilizado es un microscopio JEOL Superprobe JXA-8900M, perteneciente a la Instalación Científico-Tecnológica Singular (ICTS) Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME). El instrumento dispone de 5 espectrómetros de dispersión de longitud de onda, donde se alojan los diferentes cristales, así como de detectores de imágenes en modo de electrones secundarios y retrodispersados.

Las condiciones de medida utilizadas han sido: un potencial de 20,0 kV, una intensidad del haz de 50 nA, medidas de 25 ms/punto con un total de 900 × 450 puntos de medida. Se han obtenido imágenes de electrones retrodispersados de la composición elemental de las superficies estudiadas, de aproximadamente 3,5 × 7 cm, así como se ha estudiado la distribución de cuatro elementos representativos (Ca, Fe, Si y Mg). Con el objetivo de mejorar su análisis y comparación, se ha llevado a cabo cierto tratamiento de las imágenes (brillo y contraste).

Estudio de las probetas cerámicas

En las probetas cerámicas estudiadas (650 y 800ºC) esta técnica se ha utilizado para determinar la composición elemental en la sección de las muestras antes y después de la carbonatación, y tras los tratamientos por inmersión, lo que hace un total de 8 probetas. Se analizaron varios cortes transversales de, aproximadamente, 5 mm de espesor, realizado con cortadora de hilo de diamante (Precision Diamond Wire Saw Well 3242, del CNME). Las muestras fueron incluidas a vacío en resina epoxi (EPO-TEK®), dejando la superficie a analizar visible, para permitir su pulido. Este proceso se realizó en tres fases: primero con diamante de 3, 1 y 0,25 μm (DP-Stick, Struers®), seguido de un pulido con alúmina

en polvo de 0,3 μm, para terminar con alúmina de 0,05 μm (Struers®). La preparación de muestras se ha llevado a cabo por el servicio del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias Geológicas (UCM).

Estudio de las muestras arqueológicas

Dados los resultados obtenidos en las probetas cerámicas y el carácter destructivo de los análisis, no se ha considerado oportuno utilizar la microsonda electrónica para analizar las muestras arqueológicas.

4.1.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido con dispersión de energía de rayos X (MEB-EDX)

Esta técnica se basa en la utilización de radiación de electrones para la obtención de imágenes bidimensionales aumentadas de las muestras estudiadas. Consiste en hacer incidir un haz de electrones primarios sobre una muestra realizando un barrido a baja velocidad de tal forma que los electrones secundarios que emergen de cada punto explorado se concentran por un colector y, a través de un tubo de rayos catódicos, se origina la imagen (Matteini & Moles, 2001:76-81). Estas imágenes de alta resolución aportan una información muy relevante en la caracterización de la textura y la morfología de las muestras, especialmente interesante para inclusiones y pastas cerámicas (Tite & Bimson, 1986). Además, el detector de electrones retrodispersados genera contrastes en las imágenes que son resultado de las diferencias en el número atómico de los elementos constituyentes, a mayor numero atómico, mayor será la cantidad de electrones dispersados (Artioli, 2013:66). Por otro lado, los equipos pueden incluir otra técnica basada en incidir rayos X para el análisis elemental de la muestra (EDX), lo que permite generar mapas de la distribución elemental en la muestra (Artioli, 2013:68) (fig. 3.14). Por lo tanto, se trata de una técnica cualitativa y semicuantitativa con toma de muestra. En todos los casos, la superficie ha de ser conductora de los electrones, por lo que las muestras han de ser recubiertas con materiales conductores (oro o carbono), aunque existen microscopios ambientales que no requieren de metalización ni preparación alguna.

En el estudio de la cerámica, esta técnica se aplica para la caracterización de las pastas y las inclusiones, combinando el análisis morfológico de las superficies y los componentes así como su análisis elemental, tanto puntuales y de área, (Dey *et al.*, 2020; Padilla Álvarez *et al.*, 2003; Semiz, 2017; VanValkenburgh *et al.*, 2017; Velraj *et al.*, 2015; Weiss *et al.*, 2016), así como por mapeados (Calparsoro *et al.*, 2019; Kulkova *et al.*, 2021).

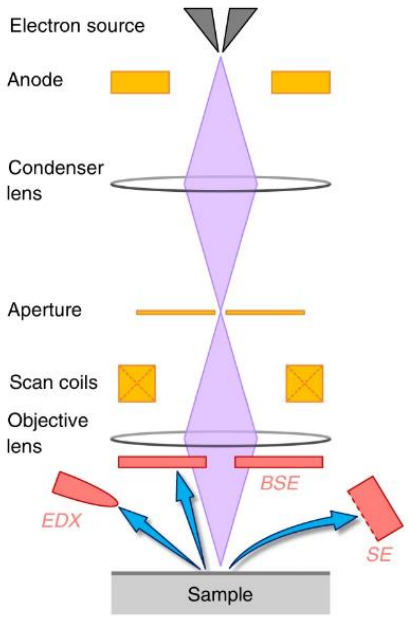


Figura 3.14. Partes de un equipo de microscopía electrónica de barrido (MEB) y las principales señales detectadas: BSE, electrones retrodispersados, SE electrones secundarios y EDX espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. Reproducción de "50 years of scanning electron microscopy of bone—a comprehensive overview of the important discoveries made and insights gained into bone material properties in health, disease, and taphonomy" (fig. 1), por F.A., Shah *et al*, 2019, *Bone Research*, 7 (15).

En la presente investigación, la técnica MEB-EDX se ha utilizado en la caracterización de las probetas antes y tras la carbonatación, así como tras los tratamientos ácidos por inmersión en las probetas de baja temperatura, con un total de 10 probetas, con el objetivo de evaluar respectivamente, el proceso de vitrificación, la carbonatación y los cambios en las superficies y en la composición elemental tras los tratamientos.

Equipo y condiciones de medida

Se han utilizado dos equipos, uno perteneciente al CNME y otro al Servicio Científico Técnico "Servicio de Técnicas No Destructivas" del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN, CSIC). El primero es un equipo JEOL JSM 6335F con un cañón de electrones de cátodo frío de emisión de campo, detectores de electrones secundarios y retrodispersados y analizador elemental cualitativo por dispersión de energía de rayos X (Oxford Instruments X-Max), de 80 mm^2 con una resolución de 127 eV a 5,9 KeV. El voltaje de aceleración del haz de electrones se fijó entre 15 y 20 kV, dependiendo de la muestra, con un tamaño de muestreo de 3 mm. El segundo equipo utilizado es un FEI INSPECT™, con modo de bajo vacío y detector de electrones retrodispersados. Dispone de un sistema de análisis de energía dispersiva de rayos X Oxford Instruments Analytical-INCA, que ha operado con un voltaje entre 20 y 25 kV.

Estudio de las probetas cerámicas

El equipo del CNME se utilizó para la caracterización de las probetas antes (650-1100 ºC) y después de la carbonatación (650 y 1100 ºC), así como de las probetas de baja temperatura (650 y 800 ºC) tras los tratamientos de limpieza por inmersión en las disoluciones ácidas. Para ello, se cortó, con cortadora de hilo de diamante (Precision Diamond Wire Saw Well 3242, del CNME), un fragmento de la superficie de cada probeta de aproximadamente 5 × 5 mm, y otro de dimensiones similares en la zona de la sección transversal a la superficie. Los fragmentos se fijaron a los portamuestras con cinta de carbono de doble cara y se metalizaron con oro. Desde la preparación de las muestras hasta su análisis, estas se mantuvieron en estufa a 50 ºC para evitar que la humedad de la muestra interfiriera en el análisis. En cada muestra se han analizado tres áreas, tanto en superficie como en sección. De cada área, se tomaron imágenes a 15kV y 20kV a 100, 400, 750 y 1500 aumentos. También se llevaron a cabo análisis de área a 100 y 750 aumentos, de aproximadamente 550 × 550 μm, así como puntuales, y a mayores aumentos cuando se consideró necesario.

Por otro lado, con el equipo del MNCN se llevaron a cabo mapeos y análisis puntuales con espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (EDX en cuatro muestras elaboradas a 650 ºC, una de ellas patrón y el resto intervenidas con la disolución del agente quelante añadida a los geles *Medium Water Retention, Peggy 5* y *Starch 3*. En este caso, no fue necesaria la preparación previa de las muestras. Se tomaron imágenes a 100 y 1500 aumentos, así como se realizaron análisis de área en ambos casos, de 3 × 3 mm^2 y 200 × 200 μm^2 respectivamente, y puntuales cuando se consideraron necesarios.

En todos los análisis realizados, los datos obtenidos se han normalizado, en el caso de no estarlo y, cuando se ha analizado más de un área por muestra, se han calculado las medias por cada una, distinguiendo la magnificación de cada medida.

Estudio de las muestras arqueológicas

Debido a las limitaciones de los análisis puntuales realizados por MEB-EDX, así como a las dificultades encontradas, especialmente por los tiempos necesarios para la preparación de las muestras con la cortadora de hilo de diamante, así como en su análisis, con la carga electrónica de las muestras debido a la humedad higroscópica, la gran cantidad de las mismas, y el tiempo de análisis, se decidió no utilizar esta técnica de manera sistemática, solo en casos específicos. Por ello, las muestras arqueológicas no fueron estudiadas con este método.

4.1.5. Análisis por difracción de rayos X de polvo (DRX-P)

La difracción de rayos X en polvo es una técnica cualitativa y semicuantitativa, o cuantitativa si se aplica el método de refinamiento Rietveld, que permite identificar las fases mineralógicas de un compuesto cristalino. Consiste en analizar los cambios en la dirección de un haz de rayos X que es refractado por los átomos de un compuesto cristalino, según la ley de Bragg (fig. 3.15). El ángulo y

la intensidad de la difracción del haz dependen y, son específicos, para cada estructura de la red cristalina, lo que permite su identificación mediante la comparación de los resultados con patrones de posición angular e intensidad (Matteini & Moles, 2001:125-127). Las muestras se analizan en polvo con un tamaño de partícula hasta 30 µm. La interpretación de los patrones de difracción obtenidos puede ser compleja debido a la variedad de compuestos minerales que conforman las cerámicas. Dichos compuestos incluyen las fases primarias (matriz cerámica y aditivos) y las secundarias, formadas por alteración de las primarias, o por contaminación externa (García Heras, 2020). En la actualidad, también existen equipos portátiles que permiten análisis *in situ* de las muestras (Romano *et al.*, 2011).

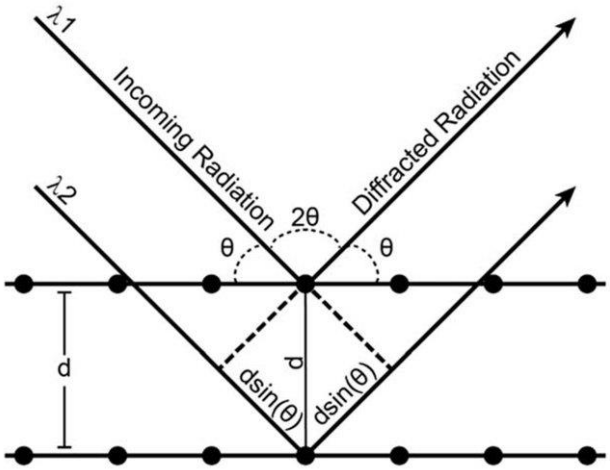


Figura 3.15. Esquema de la ley de Bragg. Reproducción de "X-Ray Diffraction under Extreme Conditions at the Advanced Light Source", (p.19, fig. A.1), por C.V. Stan *et al*., 2018, *Quantum Beam Science*, 2(1).

En el estudio de cerámica, la DRX-P es especialmente interesante en la caracterización de las pastas arcillosas, así como para el análisis de los efectos de la temperatura de cocción en las mismas (Abdelmalek *et al.*, 2017; Andaloro *et al.*, 2011; Bennour *et al.*, 2015; Forte *et al.*, 2020; Grifa *et al.*, 2013; Jordán *et al.*, 2009; Quinn & Benzonelli, 2018; Teoh *et al.*, 2014).

Equipos y condiciones de medida

Para llevar a cabo los análisis por DRX-P se utilizaron varios equipos. Dos de ellos pertenecientes al CAI Unidad de difracción de rayos X (UCM). El primero, un difractómetro modelo X'Pert MPD, de PANalytical, en configuración Bragg–Bretano θ–θ, radiación Cu Kα, 45 kV, 40 mA, rango angular 5° y 70° (2θ), con un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo de contaje de 1 s/paso. Por cuestiones logísticas, este equipo fue sustituido por un difractómetro Bruker D8 ADVANCE A25 con tubo de Cu en configuración vertical θ–θ y óptica Bragg-Brentano, filtro de Ni, y detector sensible a la posición LynxEye SSD160-2. Las medidas fueron realizadas en las mismas condiciones que con el otro equipo. Estos dos equipos se utilizaron de manera sistemática para el análisis de las probetas cerámicas y las

muestras arqueológicas. Asimismo, se utilizó puntualmente, un tercer equipo, el difractómetro de rayos X PW-1752 de Philips Analytical operado a 40kV y 30 mÅ, con tubo de ánodo de cobre, monocromador de grafito y software PC-APD [Q1] (Automated Powder Diffraction), de la Unidad Técnica de Caracterización Física y Química de Materiales y Modelado Análogo del Instituto de Geociencias IGEO (CSIC-UCM). Las medidas fueron realizadas en un rango entre 2 y 68º (2θ), con un intervalo de 2º/min en modo continuo. Por último, se utilizó el equipo del CAI de Ciencias de la Tierra y Arqueometría (UCM), para realizar un estudio semicuantitativo puntual de las muestras arqueológicas. Se trata de un difractómetro Bruker modelo D8 ADVANCE, dotado de una fuente rayos X con ánodo de cobre, de alta estabilidad, y un detector SOL-X de dispersión de energías. El difractómetro trabaja en geometría Bragg-Brentano θ–θ y dispone de un intercambiador de muestras automático. El software utilizado es DIFFRACplus.

En todos los casos, la identificación de fases se realizó utilizando el programa HighScore Plus® 3.0 y la base de datos Powder Diffraction File (PDF-2) del *Internacional Centre of Diffraction Data* (ICDD). La representación gráfica de los datos se ha llevado a cabo utilizando el programa Origin® 2019.

Estudio de las probetas cerámicas

Se analizó la composición mineralógica de la arcilla, así como de las probetas antes de la carbonatación, tras la carbonatación y tras la aplicación de los tratamientos de limpieza, un total de 43 probetas. Asimismo, la composición del depósito calcáreo se estableció a partir de 4 muestras. Se utilizaron del orden de 0,2 g de la muestra tomada y molturada para FRX.

Estudio de las muestras arqueológicas

Las muestras arqueológicas fueron analizadas antes y después de los tratamientos de limpieza (38 y 18, respectivamente), así como los depósitos calcáreos (4 muestras) de los fragmentos seleccionados para su intervención con los tratamientos por inmersión y con el gel físico. Además, los fragmentos seleccionados para los tratamientos por inmersión y gel físico (4 muestras), fueron estudiados mediante semicuantificación de fases minerales por el método Chung (1984), con el objetivo de determinar las temperaturas de cocción equivalentes. No obstante, dado el margen de error de dicho método (5-10 %), los resultados obtenidos se han analizado según las proporciones de las fases minerales identificadas.

Las muestras arqueológicas fueron preparadas de igual manera que las probetas, por molturación en mortero de ágata. Por otro lado, el suelo procedente del yacimiento arqueológico de Guarrazar fue analizado con el equipo del IGEO, con preparación en polvo de la muestra.

4.1.5.1. Método de agregados orientados (AO)

Debido a la relativamente baja cristalinidad de los minerales de arcilla, el análisis por difracción de rayos X por el método en polvo no aporta resultados tan concluyentes como para otros grupos minerales. Por ello, se recurre a métodos de preparación de las muestras que favorezcan una mayor ordenación de dichos minerales. Dicha ordenación extra en las arcillas es posible gracias a que su estructura laminar desarrolla formas bidimensionales que, mediante unas preparaciones específicas, producen picos de difracción relevantes, minimizando los picos máximos de otros minerales (Plana *et al.*, 1982). Dicha preparación consiste en colocar los cristales orientados sobre un soporte, mediante una suspensión de la muestra en polvo.

Equipo y condiciones de medida

El equipo empleado para la obtención de los datos de DRX-AO fue el pertenece al CAI de Ciencias de la Tierra y Arqueometría (UCM), comentado en el apartado previo. Los difractogramas de AO se han tomado en un intervalo angular de 2 a 35º, un paso de 0,02º y un tiempo por paso de 0,8 s. La identificación de los minerales de la arcilla se ha llevado a cabo según la bibliografía disponible y utilizada al respecto (Moore & Reynolds, 1997; Środoń, 1984). Dicha identificación se ha hecho según la posición de la serie armónica (00l) de reflexiones basales en los difractogramas sin tratamiento (AOST), solvatados con etilenglicol (AOEG) y tratados térmicamente a 550 ºC (AOTT). Para la estimación semicuantitativa de cada fase arcillosa se ha utilizado el método de los poderes reflectantes aplicados sobre las áreas medidas en reflexiones características de cada mineral.

Estudio de las probetas cerámicas

El análisis por DRX-P de la arcilla utilizada en la elaboración de las probetas fue complementado con el estudio con el método por AO. La metodología seguida para la preparación de los AO consistió, en primer lugar, en la molienda y tamizado de las muestras (<53 μm), seguida de la extracción de la fracción <2 μm en una suspensión preparada con agua desionizada y dispersada con ultrasonidos. A continuación, se prepararon los agregados orientados pipeteando 1 cm^3 de la suspensión sobre placas de vidrio adaptadas al portamuestras del difractómetro. Seguidamente, se prepararon tres AO de cada una de las muestras. Así, se obtuvieron diagramas sobre el AO secado al aire (AOST), el AO tratado durante 48 horas con atmósfera de etilenglicol a 60 ºC (AOEG) y el AO tratado térmicamente mediante calentamiento a 550 ºC durante al menos dos horas (AOTT).

Estudio de las muestras arqueológicas

Las muestras seleccionadas para los tratamientos por inmersión y gel físico fueron así mismo estudiadas por este método, así como el suelo recogido del yacimiento arqueológico de Guarrazar y utilizado en la mezcla para generar los depósitos calcáreos, un total 5 muestras analizadas mediante DRX-P por el método de AO.

4.1.7. Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR, **Fourier transform infrared spectroscopy - Attenuated total reflectance*)***

Esta técnica espectroscópica permite la identificación de grupos funcionales de materiales orgánicos e inorgánicos, en muestras sólidas y líquidas, en el rango espectral de 400 a 4000 cm^{-1} (IR medio). Consiste en medir la intensidad y la longitud de onda de la energía radiante de los espectros debidos a las transiciones de estados característicos de la materia. Los espectros están formados por bandas específicas de los grupos funcionales generadas por modificaciones en los estados vibracionales y rotacionales de enlaces y átomos de la materia a través de la excitación de los electrones por radiaciones de la zona del infrarrojo (fig. 3.16). Se trata, por tanto, de una técnica cualitativa, o semicuantitativa si se utiliza una curva de calibrado absorbancia/concentración previamente establecida para la misma sustancia. Y puede ser destructiva, del orden de miligramos, cuando la toma de muestra es necesaria, o no destructiva, si se utilizan equipos específicos (Matteini & Moles, 2001:107:109). El principio de la reflectancia total atenuada (ATR) se basa en el fenómeno de la reflexión total interna, y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. En el lado exterior del cristal se coloca la muestra a analizar, de este modo la radiación infrarroja (IR) reflejada que viaja a través del cristal se ve atenuada, y esta reducción permite registrar el espectro de absorción IR de la muestra (Artioli, 2013:45) (fig. 3.17).

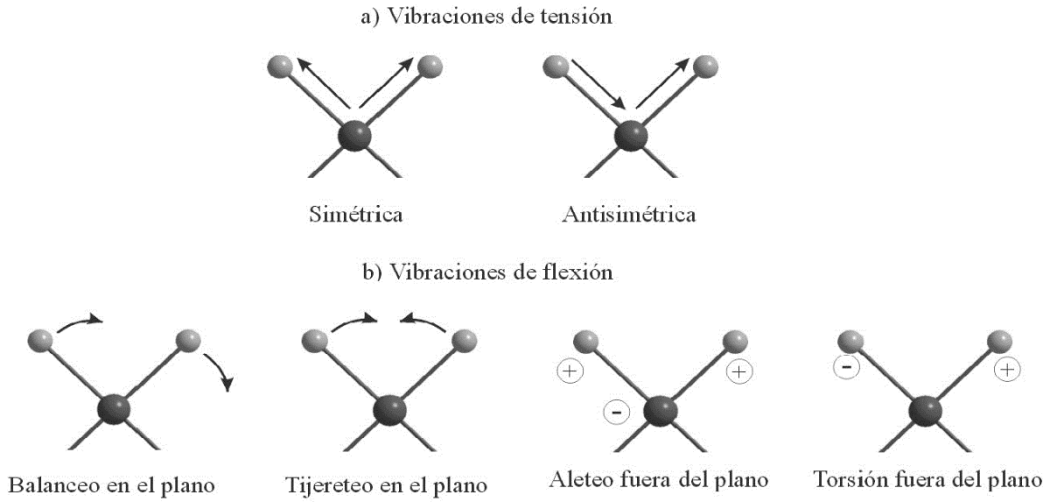


Figura 3.16. Esquema de los tipos de vibraciones moleculares identificadas mediante FTIR. Adaptación de *Hidroxisales de Ni y Zn: Propiedades de intercambio y productos de descomposición* (p.34, fig. 1), por R. Rojas, 2005

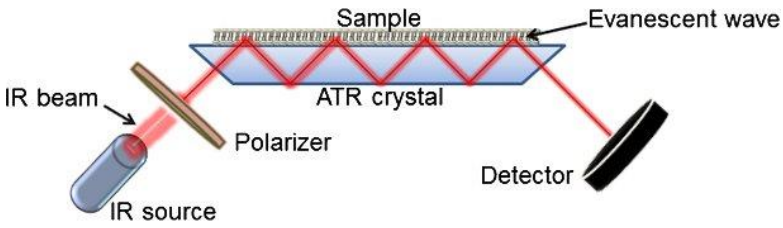


Figura 3.17. Representación esquemática del fenómeno de absorción infrarroja en un análisis por FTIR-ATR. Reproducción de "Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins" (p.160), por A. Ausili *et al.*, 2015, *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, 4 (2).

En el de la cerámica arqueológica, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se utiliza tanto para caracterizar las moléculas que conforman las pastas (Dey *et al.*, 2020; Kaufhold *et al.*, 2012; Măruţoiu *et al.*, 2018; Papakosta *et al.*, 2020), así como para estimar las temperaturas de cocción equivalentes (Yan *et al.*, 2021).

En esta investigación, la FTIR-ATR se ha utilizado en la caracterización de las probetas antes, después de la carbonatación y tras la limpieza, específicamente, para estudiar las variaciones en las bandas asociadas a la calcita.

Equipo y condiciones de medida

Se ha utilizado el espectrómetro FTIR Alpha II con módulo de reflectancia total atenuada (ATR), de Bruker, disponible en el Laboratorio de Petrofísica del IGEO, junto con el programa Opus® para el análisis de los espectros, en un rango de 400-4000 cm^{-1}, con una resolución de 4 cm^{-1}, tiempo de barrido y tiempo de escaneo de 24 medidas. Aunque el equipo permite realizar medidas de forma no destructiva, con ATR los resultados eran más precisos con muy poca cantidad de muestra, del orden de 10 mg. La representación de los espectros se ha realizado con Origin® 2019. Asimismo, los espectros fueron escalados a la banda cercana a 1000 cm^{-1} con el programa OMNIC® 8.2.387 (Thermo Fisher Scientific).

Estudio de las probetas cerámicas

Se ha realizado una medida con toma de muestra en polvo, del orden de 10 mg, de cada probeta cerámica antes de la carbonatación, tras la carbonatación, de los depósitos calcáreos generados y después de los tratamientos de limpieza. Además, también se analizaron muestras de los geles físicos utilizados en la limpieza. En total se han analizado 50 muestras.

Estudio de las muestras arqueológicas

Todas las muestras arqueológicas se analizaron antes de los tratamientos, así como tras los tratamientos de limpieza de inmersión y gel físico, y tras haber depositado los fragmentos en el almacén del yacimiento (Guadamur, Toledo) durante 7 meses. En todos los casos se tomó muestra y se preparó en polvo, igual que en las probetas. De este modo, se analizaron 74 muestras en total.

4.1.8. Análisis por espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier microscópica (micro-FTIR)

La microespectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier es una técnica relativamente reciente, comúnmente utilizada en el análisis de muestras biológicas. Se trata de la combinación de la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier y la microscopía óptica. La imagen visible permite seleccionar un área para realizar el posterior análisis por FTIR, a partir del cual se genera un mapa de la zona analizada, con los correspondientes espectros (Barraza-Garza *et al.*, 2013). Se trata de una técnica no destructiva, con bajos tiempos de análisis, y buenos resultados en la caracterización de muestras heterogéneas.

En el ámbito del patrimonio, esta técnica se ha comenzado a utilizar recientemente, hace menos de diez años, sobre todo en la caracterización de geles poliméricos (Baglioni *et al.*, 2019; Guaragnone *et al.*, 2020; Rosciardi *et al.*, 2022), así como en la evaluación de tratamientos de limpieza y consolidación (Bartoletti, Maor, *et al.*, 2020; Bonelli *et al.*, 2019; Casini *et al.*, 2021; La Russa *et al.*, 2009; Segel *et al.*, 2020).

Equipo y condiciones de medida

El equipo utilizado es un microscopio FTIR Cary 620-670, equipado con un detector de matriz de plano focal (FPA) 128 × 128, de Agilent Technologies, del CSGI (Universidad de Florencia). Los espectros se obtuvieron directamente de la superficie de las muestras en reflectancia, con una apertura y una resolución espectral de 4 cm^{-1}, adquiriendo 128 escaneos para cada espectro. Cada medida realizada sobre la superficie tiene como resultado un mapa de 700 × 700 μm^2 (128 × 128 px), y la resolución de cada mapa es de 5,5 µm (cada pixel tiene unas dimensiones de 5,5 × 5,5 μm^2). Las medidas del fondo se realizaron sobre una lámina de oro.

Estudio de las probetas cerámicas

Las variaciones ocurridas en las piezas cerámicas tras los tratamientos de limpieza, así como su eficacia y la presencia de posibles restos se analizaron mediante esta técnica. Así, los análisis por micro-FTIR se realizaron en algunas de las probetas intervenidas elaboradas a 650 ºC, durante las pruebas de limpieza y los tratamientos diseñados con los geles químicos. En este caso se analizaron las de 650 y 1000 ºC para establecer las diferencias entre una temperatura de cocción baja y otra alta. Se llevaron a cabo medidas en las probetas antes y después de generar los depósitos calcáreos, así como tras los tratamientos, con el objetivo de comparar los resultados en las tres fases. Además, también se realizaron medidas de las pruebas de desalación, para establecer la eficacia de dicho proceso. La metodología seguida incluye uno o varios análisis de la superficie de cada pieza, dependiendo de la homogeneidad de las mismas. Si la imagen observada por el microscopio presentaba una alta homogeneidad, se realizaba un único análisis, mientras que si

era heterogéneo se realizaban varios. En este sentido, se buscaba siempre un punto representativo de cada probeta.

Los mapas resultantes muestran la distribución de las bandas de vibración seleccionadas para cada compuesto estudiado. Para el estudio de la banda del ion carbonato, se seleccionó el rango de bandas entre 2685-2455 cm^{-1}, que incluye la banda combinada cercana a 2500 cm^{-1}, como resultado de las bandas de vibración $\delta_{ip}(CO_3^{2-})$ a 698–745 cm^{-1} y $\nu_{as}(CO_3^{2-})$ a 1425–1590 cm^{-1} (Andersson *et al.*, 2014; Arrizabalaga *et al.*, 2015; Derrick *et al.*, 1999; Weir & Lippincott, 1961; Ylmén & Jäglid, 2013). La banda cercana a 2500 cm^{-1} fue seleccionada frente a $\nu_{as}(CO_3^{2-})$ a 1432 cm^{-1}, a pesar de tener menor intensidad, ya que permite distinguir el carbonato de calcio del acetato de calcio. Mientras que para el acetato se seleccionó el rango entre 1610-1550 cm^{-1}, correspondiente a la banda de vibración asimétrica ν_{as}(C-O) a 1604 cm^{-1} (Musumeci *et al.*, 2007), y para el nitrato el rango entre 1355-1335 cm^{-1}, por la vibración asimétrica $\nu_{as}(NO_3^{-})$ cercana a 1343 cm^{-1} (Gurešić *et al.*, 2020; Vargas, 2020) (tabla 3.3). La escala cromática asignada a cada mapa muestra el aumento progresivo de la absorbancia de las bandas, desde tonos fríos (azul y verde) a cálidos (amarillo y rojo) (fig. 3.18). En total se analizaron 61 probetas.

Tabla 3.3. Rango del espectro seleccionado para representar el ion carbonato, el acetato y el nitrato, así como las vibraciones asociadas y la fuente bibliográfica utilizada.

Compuesto	Ion carbonato	Ion acetato	Ion nitrato
Rango del espectro	2685-2455 cm^{-1}	1610-1550 cm^{-1}	1355-1335 cm^{-1}
Vibraciones asociadas	Combinación de: $\delta_{ip}(CO_3^{2-})$ 698–745 cm^{-1} $\nu_{as}(CO_3^{2-})$ 1425–1590 cm^{-1}	ν_{as}(C-O) 1604 cm^{-1}	$\nu_{as}(NO_3^{-})$ 1343 cm^{-1}
Fuente	Andersson *et al.*, 2014; Arrizabalaga *et al.*, 2015; Derrick *et al.*, 1999; Weir & Lippincott, 1961; Ylmén & Jäglid, 2013	Musumeci *et al.*, 2007	Gurešić *et al.*, 2020; Vargas, 2020

Estudio de las muestras arqueológicas

De igual modo que con las probetas, solo se analizaron los fragmentos arqueológicos intervenidos con los geles químicos, siguiendo la misma metodología que la previamente indicada para las probetas se realizaron un total de 53 medidas.

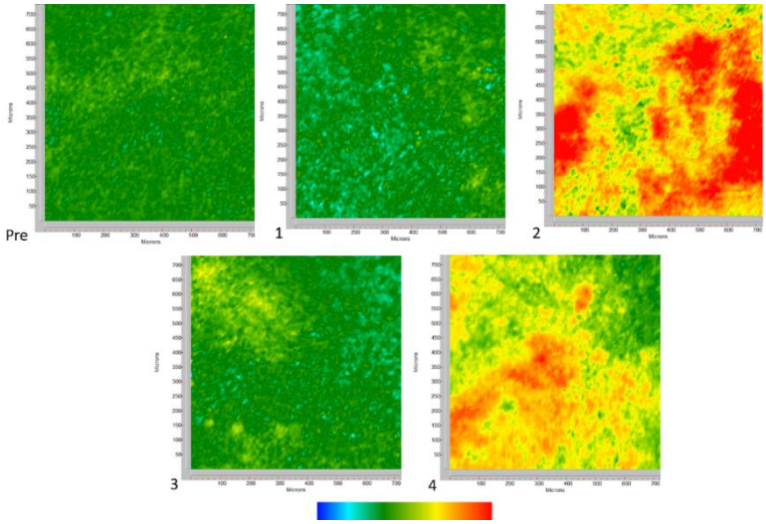


Figura 3.18. Resultados de los análisis por micro-FTIR tras las pruebas de limpieza realizadas sobre la pieza G61 (ver cap. IV, apdo. 11).

4.1.9. Análisis por termogravimetría–calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC, Thermogravimetry-Differential Scanning Ca lorimetry*)*

La termogravimetría (TG) es una técnica cualitativa y cuantitativa que estudia la evolución de la masa de una muestra cuando es sometida a un cambio de temperatura programado en una atmósfera controlada. La medida del aumento o la disminución de la masa se realiza con una termobalanza (Mier, 2005). Para identificar los eventos térmicos que dan lugar a dicho cambio de masa, la termogravimetría se utiliza acoplada a otras técnicas que permiten evaluar la energía requerida en dichos procesos térmicos, como son el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría de barrido diferencial (DSC). El DTA mide la diferencia de temperatura entre la muestra analizada y un material de referencia térmicamente estable, en función del tiempo o de la temperatura alcanzada en cada momento. Se trata de una técnica cualitativa que detecta los procesos endotérmicos o exotérmicos asociados a las transformaciones físico-químicas de la muestra y la temperatura a la que ocurren (Matteini & Moles, 2001:147-151). Por otra parte, la calorimetría de barrido diferencial (DSC) es una técnica cuantitativa que mide la energía que es necesaria suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la de referencia, lo que permite el estudio de procesos con variación entálpica (calor específico, punto de ebullición, cristalización, etc.).

La termogravimetría se aplica en la caracterización de las cerámicas, tanto de los materiales como de los procesos tecnológicos de su elaboración (Drebushchak *et al.*, 2005; Ion *et al.*, 2010; Kingery, 1974; Krapukaitytė *et al.*, 2008; Moropoulou *et al.*, 1995).

La aplicación de estas técnicas en esta investigación ha permitido la identificación del proceso de descarbonatación y la pérdida de masa asociada al mismo. Así, se ha estimado la cantidad original de carbonato presente en las

muestras estudiadas, asumiendo que las pérdidas de masa identificadas se corresponden únicamente al carbonato cálcico ($CaCO_3$). Esto ha permitido analizar la eficacia de los tratamientos en la eliminación de dicho compuesto de los depósitos calcáreos generados.

La descomposición del carbonato de calcio, está asociada a la pérdida de masa del dióxido de carbono que se produce durante la reacción tras el aporte de calor (ec. 3.2) y se sitúa según la bibliografía en un rango entre 600 y 800 ºC (Alvarez *et al.*, 2000; Bonazza *et al.*, 2013; Genestar *et al.*, 2006; Moropoulou *et al.*, 2005). En base a dicha reacción y, teniendo en cuenta el peso molecular de cada compuesto, se ha establecido la relación entre la pérdida de masa del CO_2 y el $CaCO_3$ de partida, estimando el contenido original del mismo en las muestras analizadas.

$$CaCO_3(100{,}1\ g) + Q(J) \rightarrow CaO\ (56{,}1\ g) + CO_2\ (44{,}0\ g)$$

Ecuación 3.2. Descomposición térmica del carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono. La relación entre los pesos moleculares de cada compuesto ha permitido estimar la cantidad de $CaCO_3$ en las muestras.

A partir de los datos obtenidos, se ha calculado la cantidad estimada de carbonato cálcico correspondiente al depósito generado, como la diferencia entre la fase carbonatada (CAR) y la fase previa a la carbonatación (PRE):

$$Depósito\ generado\ \%\ CaCO_3 = CAR - PRE$$

Por otro lado, para los tratamientos por inmersión y con el gel físico, se han calculado los restos de carbonato cálcico tras el tratamiento, como la diferencia en el contenido de $CaCO_3$ de las probetas intervenidas (POST) respecto a la fase previa a la carbonatación (PRE):

$$Restos\ calcáreos\ tras\ los\ tratamientos\ \%\ CaCO_3 = POST - PRE$$

Además, se ha calculado la eficacia del tratamiento, entendida como la cantidad de carbonato de calcio eliminada con el tratamiento (POST) respecto a los depósitos generados (CAR):

$$Eficacia\ \% = \frac{(CAR - PRE) - (POST - PRE)}{CAR - PRE} \times 100$$

Equipo y condiciones de medida

Se ha utilizado un equipo de análisis térmico simultáneo SDT Q600 (TA® Instruments), del CAI Ciencias de la Tierra y Arqueometría, de la Unidad de Técnicas Geológicas (UCM), con cápsula de platino, una velocidad de calentamiento de 10 ºC/minuto, desde temperatura ambiente a 1000 ºC, en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100 ml/min. Los resultados obtenidos se han analizado con el software TA Universal Analysis®.

Estudio de las probetas cerámicas

Se analizó una muestra en polvo, de aproximadamente 10 mg, de todas las probetas antes, tras la carbonatación, los depósitos generados y las probetas tras los tratamientos de limpieza aplicados, 47 muestras en total. Como se ha indicado previamente, se calculó el porcentaje estimado del contenido de carbonato cálcico en cada una y también la diferencia observada entre las muestras limpias y las muestras carbonatadas. Los resultados se han expresado como variaciones absolutas y relativas. Además, se analizaron los depósitos calcáreos generados en una muestra patrón de cada temperatura de cocción.

Estudio de las muestras arqueológicas

Para el estudio de los fragmentos cerámicos se siguió la misma metodología que en las probetas. Se analizaron las muestras antes y después de los tratamientos de limpieza, así como los depósitos que presentaban las probetas intervenidas, con un total de 60 muestras.

4.1.10. Análisis por cromatografía iónica (CI)

La cromatografía iónica permite separar compuestos químicamente cargados, en base al uso de resinas de intercambio iónico. Los componentes de la muestra se separan al atravesar la columna del equipo, y los iones se separan al ser retenidos por la fase fija de las columnas. Tras su separación, la muestra atraviesa un detector de conductividad que registra la señal resultante respecto al tiempo de retención (fig. 3.19). Se trata de una técnica cualitativa y cuantitativa, ya que la posición de cada pico (tiempo de retención) en los cromatogramas permite identificar los iones, y su cantidad se establece a partir del análisis del área de cada pico y la calibración realizada previamente (Stuart, 2007).

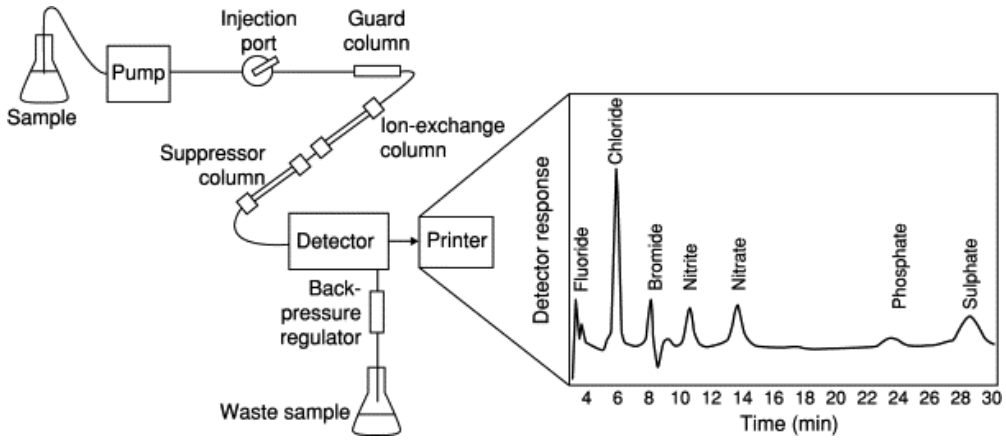


Figura 3.19. Componentes de un equipo de cromatografía iónica. Reproducción de *Geochemical Analysis (Including X-ray)* (p. 70, fig. 19), por R.H. Worden, 2005, en *Encyclopedia of Geology*, Elsevier.

Su aplicación está ampliamente implantada en el análisis de trazas de aniones y cationes, sobre todo en aguas. En el ámbito del patrimonio cultural se utiliza para identificar las sales que aparecen como productos de degradación en

distintos materiales, como el pétreo (Donato *et al.*, 2021; Pintér, 2022; Rovella *et al.*, 2020), morteros (Valeria Comite & Fermo, 2018), también la degradación que se da en objetos de acetato de celulosa (Mazurek *et al.*, 2019), así como los polisacáridos que conforman los aglutinantes en pintura (Colombini *et al.*, 2002).

Equipo y condiciones de medida

El equipo utilizado es un cromatógrafo iónico 761 Compact IC de la casa Metrohm, del Laboratorio de Petrofísica (IGEO), calibrado para medida de cationes (sodio, potasio, calcio y magnesio) en un rango de 1 a 100 ppm. En caso de que la concentración de algún analito esté por encima del rango de calibración, la muestra se diluye en proporción adecuada y se mide de nuevo la concentración. Los valores se proporcionan en mg/L (mg de ion por litro de extracto).

Estudio de las probetas cerámicas

Esta técnica se ha aplicado únicamente en las probetas elaboradas a 650 ºC sin depósitos calcáreos, sobre las cuales se pusieron a prueba los tratamientos por inmersión y gel físico, de manera directa sobre sus superficies. Se analizó el contenido en los cationes sodio, potasio, calcio y magnesio en base a una medida realizada en cada muestra, salvo en las probetas patrón, ya que se analizaron tres piezas para establecer la variabilidad de las muestras antes de ser sometidas a ninguna intervención, por lo que se analizaron un total de 9 muestras. A partir de los resultados obtenidos se calculó el promedio y la desviación estándar en estas muestras. Igualmente se llevó a cabo una comparativa entre las probetas intervenidas y una probeta patrón, calculando la variación absoluta y relativa.

Las muestras se molieron hasta un diámetro inferior a 106 µm y se secaron hasta alcanzar peso constante en una estufa a 70 ºC. De cada muestra se tomaron 0,15 g, a los que se añadieron 15 mL de agua ultrapura (MIILLIPORE modelo Direct Q-3). Para la completa dispersión de las muestras, primero se homogeneizaron durante 10 s en un agitador vortex, y luego se sonicaron en un baño de ultrasonidos (ULTRASOUNDS-H, SELECTA) durante 45 min, a 60 ºC, extrayéndose las sales solubles. A continuación, con el fin de conseguir la sedimentación del residuo sólido, las muestras fueron centrifugadas (LABOFUGE 400, HEAREAUS THERMO) durante 5 min, a 3400 rpm. Por último, se procedió a la filtración de las muestras a través de filtro de 0,45 micras para la total separación del extracto a analizar del residuo sólido.

Estudio de las muestras arqueológicas

Debido a los resultados obtenidos en las probetas cerámicas, se prescindió de esta técnica en el estudio de las muestras arqueológicas, ya que las variaciones identificadas fueron tan bajas que no se consideraron significativas.

4.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas

Entre las propiedades físicas, se ha estudiado el color y la rugosidad superficial, y las hídricas incluyen las vinculadas al volumen, como la densidad, la saturación y la porosidad abierta. También se ha analizado la superficie de las muestras mediante microscopía óptica. En todos los casos se han utilizado métodos y técnicas no destructivas (TND).

4.2.1. Observación de la superficie por microscopía óptica

La microscopía óptica es una técnica que permite el estudio de las muestras a mayores aumentos, sin necesidad de preparación de las mismas. Es una técnica sencilla y ampliamente utilizada en todos los ámbitos, incluyendo el estudio de patrimonio cultural. Los microscopios ópticos constan de una fuente de luz que ilumina las muestras, cuyo reflejo es observado a través de uno o dos objetivos y oculares. Además, los microscopios estereoscópicos se caracterizan por formar dos imágenes distintas en sus dos objetivos, que son enviadas separadamente a los oculares lo que permite percibir el relieve de la muestra, aunque esto solo es posible a bajos aumentos (0-10x). No obstante, en el ámbito del patrimonio cultural, resulta una técnica bastante útil, tanto para estudios preliminares como para monitorizar el progreso de los tratamientos efectuados. Además, la combinación con cámaras digitales permite la toma de imágenes (Matteini & Moles, 2001:37-42).

Equipo y condiciones de medida

El equipo utilizado se trata de un microscopio estereoscópico Leica, modelo MZ 12-5, con cámara digital Leica DC150, del Laboratorio de Materiales (Facultad de Bellas Artes, UCM).

Observación de las probetas cerámicas

Se estudió de manera sistemática la superficie de las probetas antes y después de los tratamientos ácidos por inmersión y espesante, un total de 20 probetas, divididas en 4 secciones. Debido a la poca información aportada, se decidió utilizar esta técnica solo de manera puntual. Las imágenes se realizaron a 10 aumentos.

Observación de las muestras arqueológicas

Las superficies de las muestras arqueológicas fueron estudiadas siguiendo la misma metodología que con las probetas, mediante observación y toma de imágenes a 1 aumento. Todas las muestras fueron analizadas, siendo especialmente interesantes en el estudio de las pruebas realizadas con los geles químicos, debido al tamaño de las mismas.

4.2.2. Análisis del color por espectrofotometría

La espectrofotometría es una técnica cuantitativa no destructiva (TND) que mide cómo los materiales reflejan o transmiten la luz, dentro del rango del espectro visible (360-780 nm). Mediante el uso de un espectrofotómetro se determina la relación entre la luz reflejada o transmitida por la muestra analizada, respecto a la luz que es reflejada o transmitida por una muestra patrón. Los resultados de las mediciones se pueden representar como una curva o como resultado numérico (Johnston-Feller, 2001).

El color se puede caracterizar instrumentalmente o en base a un sistema de color, como el sistema Munsell y otros como el *CIELab* que tiene en cuenta tres parámetros: tono, valor y croma (María Domínguez Soto *et al.*, 2012). El sistema *CIE*, siglas de la Comisión Internacional de Iluminación (*Commission Internationale de l'Eclairage)*, es uno de los más utilizados en el ámbito del patrimonio cultural, tanto en la caracterización de materiales, como de productos de alteración (Andino Pol, 2020; Bayazit *et al.*, 2014; De Bonis *et al.*, 2017; Germinario *et al.*, 2018; Melgosa *et al.*, 2015; Perez-Monserrat *et al.*, 2017; Prieto *et al.*, 2011). Dicho sistema ha varaido desde su creación en 1931 y, actualmente, se utiliza el sistema *CIE L*a*b** (1976). Este se diferencia del sistema *CIE XYZ* (1931) al transformar matemáticamente dicho espacio en uno métrico, pudiendo representar así cada uno de los parámetros con un valor numérico (UNE-EN 15886:2011) (AENOR, 2011). El sistema cromático *CIE L*a*b** (Commission Internationale de l'Eclairage, 2004) establece las siguientes coordenadas cartesianas (fig. 3.20):

- *L** o coordenada de la luminosidad o claridad, cuyos valores van de 0 (negro), a 100 (blanco).

- *a** o coordenada rojo/ verde, cuyos valores comprenden desde -60 (verde) y +60 (rojo). Los valores positivos +a* indican una tendencia hacia el rojo y los valores negativos, -a*, una tendencia hacia el verde.

- *b** o coordenada amarillo/ azul, cuyos valores comprenden desde -60 (azul) y +60 (amarillo). Los valores positivos +b* indican una tendencia hacia el amarillo y los valores negativos, -b*, una tendencia hacia el azul.

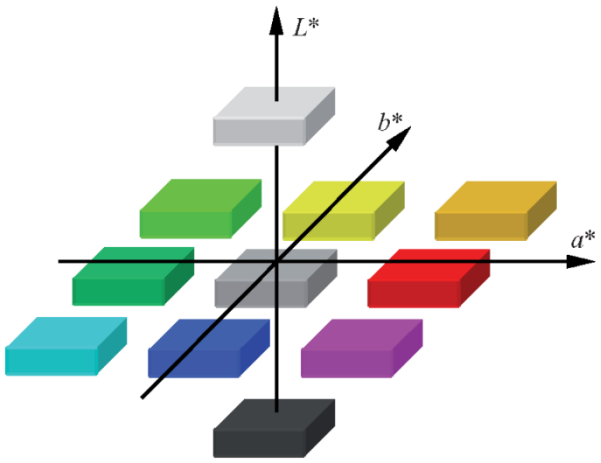


Figura 3.20. Espacio cromático CIE L*a*b*. Reproducción de "UNE-EN 15886 Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo Medición del color de superficies" (p. 7, fig. 1), por AENOR, 2011.

Además de estas tres coordenadas se establecen otros parámetros para definir el color. El parámetro croma C^* se define como el atributo del color que indica la desviación del color con respecto a un gris de la misma claridad y se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$C^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

El término tono hace referencia al atributo cromático según el cual una zona parece similar a uno de los colores rojo, amarillo, verde y azul, o una combinación de pares adyacentes de los mismos. Al considerarlos en un círculo cerrado, se expresa mediante el ángulo de tono h_{ab} y se expresa mediante un valor angular:

$$h_{ab} = \arctan\ (b^*/a^*)^2$$

Dados dos valores de color en el espacio CIE L*a*b* ($L^*_1a^*_1b^*_1; L^*_2a^*_2b^*_2$), se establecen las variaciones en dichos parámetros (Commission Internationale de l'Eclairage, 2004) según las fórmulas:

$$\Delta C^*_{ab} = C^*_{ab.2} - C^*_{ab.1}$$

$$\Delta h_{ab} = h_{ab.2} - h_{ab.1}$$

Como el ángulo de tono se trata de un parámetro angular, para poder compararlo con el resto de parámetro lineales se utiliza la siguiente fórmula de variación de tono:

[2] Si la línea que une los dos colores cruza el eje a* positivo, la ecuación h_{ab} dará un valor fuera del rango ±1800, en este caso, el valor debe ser corregido sumando o restando 360° para llevarlo dentro de este rango (Commission Internationale de l'Eclairage, 2004).

$$\Delta H^*_{ab} = [(\Delta E^*_{ab})^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*_{ab})^2]^{1/2}$$

donde:

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

$$\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1$$

$$\Delta C^*_{ab} = C^*_{ab.2} - C^*_{ab.1}$$

También se establece la diferencia total de color ΔE_{00} siguiendo la fórmula que incorpora factores de corrección (k_L, k_C, k_H) de la amplitud de la diferencia de color percibida (Sharma *et al.*, 2005) (ec. 3.2), ya que el espacio cromático *CIE L*a*b** no tiene una equidistancia exacta entre los colores percibidos.

$$\Delta E^{12}_{00} = \Delta E_{00}(L^*_1, a^*_1, b^*_1; L^*_2, a^*_2, b^*_2)$$
$$= \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T\left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)\left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)}$$

Ecuación 3.2. Fórmula utilizada en el cálculo de la diferencia total de color ΔE_{00}, con modificaciones respecto a la CIEDE2000 publicada en 2001.

Existen cinco umbrales que relacionan la diferencia total de color y la perceptibilidad de esa diferencia por el observador (Mokrzycki & Tatol, 2011):

- $0 \leq \Delta E_{00} \leq 1$ – la diferencia es imperceptible
- $1 \leq \Delta E_{00} \leq 2$ – la diferencia solo es perceptible por un observador experto
- $2 \leq \Delta E_{00} \leq 3{,}5$ – la diferencia también es perceptible por un observador inexperto
- $3{,}5 \leq \Delta E_{00} \leq 5$ – la diferencia es claramente visible
- $\Delta E_{00} \geq 5$ – la diferencia es tal que parecen dos colores diferentes

En esta investigación se han tenido en cuenta el primer umbral que indica si la variación es perceptible, y el tercero, que marca que la variación es percibida por un observador inexperto, lo que incluye al público en general, quienes disfrutan de la exposición de las piezas.

Equipo y condiciones de medida

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Konika Minolta CM-2600d, del Laboratorio de Materiales de la Facultad de Bellas Artes (UCM) con las siguientes condiciones de medida: área de medida de 3 mm de diámetro en modo SCI, gama espectral de 360 nm a 740 nm, con adquisición de datos cada 10 nm,

observador patrón de CIE 10º, iluminante patrón D65, espacio *CIE L*a*b** (UNE-EN 15886:2011) (AENOR, 2011).

Estudio de las probetas cerámicas

Para el estudio del color en las probetas cerámicas se tomaron cinco medidas en el anverso de cada probeta antes de la carbonatación y tras la eliminación de los depósitos de carbonato cálcico generados. Las medidas se realizaron en las cuatro esquinas y el centro de las probetas. Se establecieron los valores medios para la coordenada de luminosidad o claridad *L**, la coordenada rojo/verde *a** y la coordenada amarillo/azul *b**. A partir de estos valores se calcularon el tono o croma *C** y el ángulo de tono h_{ab}. Seguidamente, se calcularon las diferencias absolutas y relativas en estas coordenadas entre las medidas tomadas antes de la carbonatación (PRE) y tras los tratamientos de limpieza (POST). Las medidas y los cálculos derivados de las mismas, han permitido establecer las variaciones en el color provocadas por los tratamientos de limpieza aplicados y su perceptibilidad por el observador, dentro de los rangos establecidos. Además, la significancia de las variaciones en los datos obtenidos fue analizada estadísticamente mediante un análisis de varianza de un factor (ANOVA) comparando los valores de las coordenadas *L*a*b**, con un p-valor < 0,05 como nivel de significancia. En total se estudiaron 25 probetas, entre la caracterización previa y tras los tratamientos de limpieza.

Estudio de las muestras arqueológicas

En las muestras arqueológicas se hicieron medidas en zonas sin depósitos calcáreos en el anverso y reverso, de los depósitos, y de la decoración, así como tras los tratamientos de limpieza, simulando las fases PRE, CAR y POST, lo que en total fueron 49 zonas analizadas. Aunque debido a los depósitos calcáreos, en ocasiones el número de medidas por muestra y zona tuvo que ser reducido a tres por falta de áreas homogéneas de suficiente tamaño para realizar las medidas y, cuando era posible, se hicieron cinco. Se siguió la misma metodología de las probetas en el tratamiento de los datos obtenidos.

4.2.3. Análisis de la rugosidad por micro-rugosimetría óptica

La rugosidad se define como la irregularidad que presenta una superficie a pequeños intervalos, puede ser a escala macrométrica (cm, mm), micrométrica (µm) o nanométrica (nm). La micro – rugosimetría óptica es una técnica no destructiva (TND) que analiza la rugosidad de una superficie a nivel micrométrico (µm) con instrumentos de medida con leve contacto superficial, denominados rugosímetros ópticos (Comite *et al.*, 2017; Kompaníková *et al.*, 2014; P. López-Arce *et al.*, 2010; Perez-Monserrat *et al.*, 2017; Vazquez-Calvo, Alvarez de Buergo, Fort, & Varas-Muriel, 2012). El equipo de medida se apoya sobre la superficie a analizar para su escaneo con tres fuentes de luz distribuidas entre sí con un ángulo de 120º, evitando dejar pasar la luz exterior en el momento de la medida. A partir de las imágenes de alta resolución obtenidas el software del equipo calcula los

parámetros de rugosidad y, de la unión de las imágenes se obtienen los mapas topográficos tridimensionales (Miller *et al.*, 2012). Los parámetros de rugosidad son varios, destacan R_a, como la media aritmética, R_z, como la amplitud media de rugosidad y R_q, como la rugosidad media cuadrática. En este estudio se ha utilizado el parámetro R_z, por ser el más utilizado en patrimonio, definido como la suma de los cinco picos más altos y los cinco valles más profundos del perfil de medida (UNE-EN ISO 4287:1999) (AENOR, 1999).

La micro-rugosidad es una propiedad física relevante en el ámbito del patrimonio cultural pues las superficies son la línea de separación entre los objetos patrimoniales y las condiciones ambientales a las que están expuestos (Barberio *et al.*, 2015; Celma Cervera *et al.*, 2017; Falchi *et al.*, 2019; Grissom *et al.*, 2000; Iglesias-Campos *et al.*, 2015, 2017; López *et al.*, 2018). De este modo, la resistencia de los materiales está vinculada a su superficie y ésta, a su rugosidad (Rafael Fort *et al.*, 2013). Por otro lado, en el estudio de materiales cerámicos, la micro-rugosidad cobra especial relevancia en la caracterización de los tratamientos superficiales (alisado, bruñido, decoración, etc.) (Ionescu *et al.*, 2019; Ionescu & Hoeck, 2020; Rueff *et al.*, 2021; Sheikhattar *et al.*, 2016).

Equipo y condiciones de medida

Se ha utilizado el equipo de medición óptica de la superficie TRACEit® (Innowep GmbH), del Laboratorio de Petrofísica (IGEO), con las siguientes condiciones: el campo de medida es de 5×5 mm^2 y la resolución de 500×500 líneas. Los parámetros se calculan siguiendo la norma UNE-EN ISO 3274:1998 (AENOR, 1998), con el software del equipo. Los datos obtenidos se han tratado con el programa Gwyddion® versión 2.54 para generar los mapas topográficos tridimensionales. Además, se han calculado los valores promedio de los datos obtenidos para cada probeta y muestra, y la variación absoluta y relativa del parámetro R_z en cada una de ellas. Por otro lado, se ha calculado la significancia de las variaciones estadísticamente mediante un análisis de varianza de un factor (ANOVA) con un p-valor < 0,05 como nivel de significancia.

Estudio de las probetas cerámicas

Las probetas se analizaron antes de la carbonatación y tras los tratamientos de limpieza aplicados. En la caracterización previa, se analizaron 8 probetas por cada grupo de temperaturas (56 probetas), y tras los tratamientos de limpieza se estudiaron 24 probetas. Se realizaron cinco medidas en el anverso de cada probeta, una por cada esquina y otra en el centro.

Estudio de las muestras arqueológicas

De las muestras arqueológicas, se caracterizó el anverso de las muestras seleccionadas para los tratamientos por inmersión y geles físicos (G62, G71a, G71c), así como de G611. Se caracterizaron tres áreas libres de depósitos y tres zonas con concreciones, cada una con 5 medidas, salvo cuando la superficie no era suficiente, en cuyo caso se tomaron 3 medidas. Tras los tratamientos, se

caracterizaron los 18 fragmentos de las muestras intervenidas, 6 por cada una, con 5 medidas por fragmento.

4.2.4. Análisis de las propiedades hídricas mediante ensayo de saturación al vacío

Entre dichas propiedades, la porosidad abierta, definida como el volumen de poros que presenta cierta interconexión con el exterior, es determinante en el deterioro de los sólidos (R. Fort, 1996:227). Una alta porosidad abierta facilita el acceso de cualquier agente externo, como la humedad, agentes químicos, biodeterioro, etc., provocando una disminución de la resistencia mecánica de los materiales y, por ende, su durabilidad. Por ello, su evaluación es imprescindible para determinar la estabilidad de un material pétreo ante los agentes de deterioro externos (Belfiore *et al.*, 2014; Benavente, 2006; Sousa *et al.*, 2005). En las cerámicas prehistóricas a mano la porosidad abierta se equipara a la real, ya que la porosidad cerrada es mínima (Shepard, 1956:126).

El ensayo de saturación a vacío es un método no destructivo que permite determinar varias propiedades físico-hídricas de los materiales estudiados. El ensayo se llevó a cabo siguiendo la norma UNE-EN 1936:2007 (AENOR, 2007). Primero se obtuvo el valor en gramos de la masa en seco de las probetas m_d, la masa de las probetas sumergidas en agua m_h, y saturadas en agua m_s. Seguidamente, a partir de estas medidas se establecieron los valores de la porosidad abierta o porosidad accesible al agua p_0 (%), la saturación o máxima cantidad de agua absorbida al vacío S (%), la densidad real ρ_r, (kg/m^3), la densidad aparente ρ_a (kg/m^3), mediante las fórmulas a continuación. La diferencia entre la densidad real ρ_r y la aparente ρ_a radica en que la primera es la densidad del sólido, sin tener en cuenta los poros, mientras que la aparente incluye la porosidad (Fort, 1996:228). Por otro lado, el índice de compacidad, *IC*, depende de la porosidad, así a mayor porosidad, menor compacidad. Dado que si el valor resultante del cociente es cercano a 1, ambas densidades son similares, lo que significa que la porosidad es poco relevante en el sólido.

Porosidad abierta (%),

$$p_0 = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100$$

Saturación (%),

$$S = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100$$

Densidad real (kg/m^3),

$$\rho_r = \frac{m_d}{m_d - m_h} \times \rho_{agua}$$

Densidad aparente (kg/m^3),

$$\rho_a = \frac{m_d}{m_s - m_h} \times \rho_{agua}$$

Índice de compacidad,

$$IC = \frac{\rho_a}{\rho_r}$$

Equipo y condiciones de medida

Para la realización del ensayo de saturación al vacío, se ha utilizado una cámara de vacío Rc-002 (Sistemas de Ensayo, S.L.), en condiciones de vacío 2,0 ± 0,7 kPa. También se ha utilizado una estufa ULM 400 (Memmert) a 70 ºC, una balanza Fx-1200i (A&D) y una cámara de desecación. Estos equipos se localizan en el Laboratorio de Petrofísica (IGEO).

Estudio de las probetas cerámicas

En total se han llevado a cabo dos ensayos, uno antes de la carbonatación de las probetas y el segundo tras la aplicación de los tratamientos de limpieza. A partir de los datos obtenidos se ha calculado la variación absoluta y relativa de la porosidad abierta de cada una de las probetas intervenidas por inmersión. Dada la alta homogeneidad entre cada grupo de temperaturas, se decidió tomar una probeta patrón PRE, para el resto de análisis comparativos. En la caracterización previa, se analizaron 8 probetas por cada grupo de temperaturas, un total de 56 probetas, y tras los tratamientos de limpieza se estudiaron 24 probetas intervenidas por inmersión y gel físico.

Estudio de las muestras arqueológicas

En el caso de las muestras arqueológicas, debido a la presencia de depósitos calcáreos, únicamente se llevó a cabo el ensayo de saturación tras los tratamientos de limpieza, ya que antes los resultados no habrían sido concluyentes, al estar influidos por las concreciones. En total se analizaron 18 fragmentos.

5. Estudio de las condiciones ambientales de almacenamiento

Las condiciones ambientales, incluyendo la humedad relativa (HR) y la temperatura (T), constituyen una de las principales variables para la correcta conservación de los objetos patrimoniales (García Fernández, 2013; Pugès i Dorca & Fernández Berengué, 2012). Un almacenamiento incorrecto, en condiciones

ambientales inadecuadas o demasiado fluctuantes, puede suponer la alteración de las piezas hasta su completa degradación. Gran parte de las alteraciones que sufren los objetos patrimoniales están relacionadas con el contenido de humedad, y sobre todo de su variación, tanto de las piezas como del ambiente (variaciones dimensionales, disminución de la resistencia mecánica, solubilización, migración y recristalización de sales solubles, alteraciones biológicas, etc.), así como también influyen en el avance de reacciones químicas, tales como la hidrolisis y oxidación-reducción, incluso afectando también a materiales no porosos como los metales (Matteini & Moles, 2001:259-260). Por todo ello, se llevó a cabo el estudio de las condiciones ambientales del almacén del yacimiento arqueológico de Guarrazar en tres épocas del año: fría y lluviosa (de enero a febrero de 2020), templada y lluviosa (de abril a mayo de 2020) y cálida y seca (de agosto a septiembre de 2021). Dicho almacén se localiza en una sala contigua al Ayuntamiento de la localidad de Guadamur.

Equipo y condiciones de medida

Se utilizaron dieciséis sensores inalámbricos de HR y T, marca y modelo *iButton*® DS1923, pertenecientes al Laboratorio de Petrofísica (IGEO), colocados por pares, en caso de fallo en la recogida de datos, en distintas zonas de la sala a aproximadamente una altura con respecto al suelo de 0,90 m en la mayoría de los casos, salvo en el primer par, colocado cerca del suelo, al lado de unas cajas apiladas con materiales cerámicos (tabla 3.4, fig. 3.22). Dichos sensores, que miden la temperatura en un rango de entre -20 y +85 ºC, con una resolución de ±0,5 ºC (8 bits), y la humedad relativa entre 0 y 100 %, con una resolución de ±0,6 ºC (8 bits), fueron programados para realizar una medida cada 30 minutos. Los datos obtenidos se descargaron con el software 1-Wire Viewer® y se calcularon los valores promedio y la desviación estándar para cada época estudiada.

Tabla 3.4. Distribución, altura y localización de los sensores climáticos *iButton*® usados en el estudio de las condiciones ambientales de almacenamiento de las piezas procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar (Guadamur, Toledo).

Nº sensor	Nº par	Distancia al sig. par (m)	Altura (m)	Localización
1-2	1	0,6	0,06	Cajas de cerámicas, zona inferior
3-4	2	2,0	0,90	Cajas de cerámicas, zona superior
5-6	3	8,1	0,90	Entre armario y vitrina
7-8	4	0,8	0,90	Interior del armario
9-10	5	6,0	0,90	Bajo la ventana de la entrada
11-12	6	4,5	0,90	En columna, entre estanterías metálica y madera
13-14	7	6,3	0,90	Bajo la ventana del fondo
15-16	8	1,5	0,90	Esquina del aseo

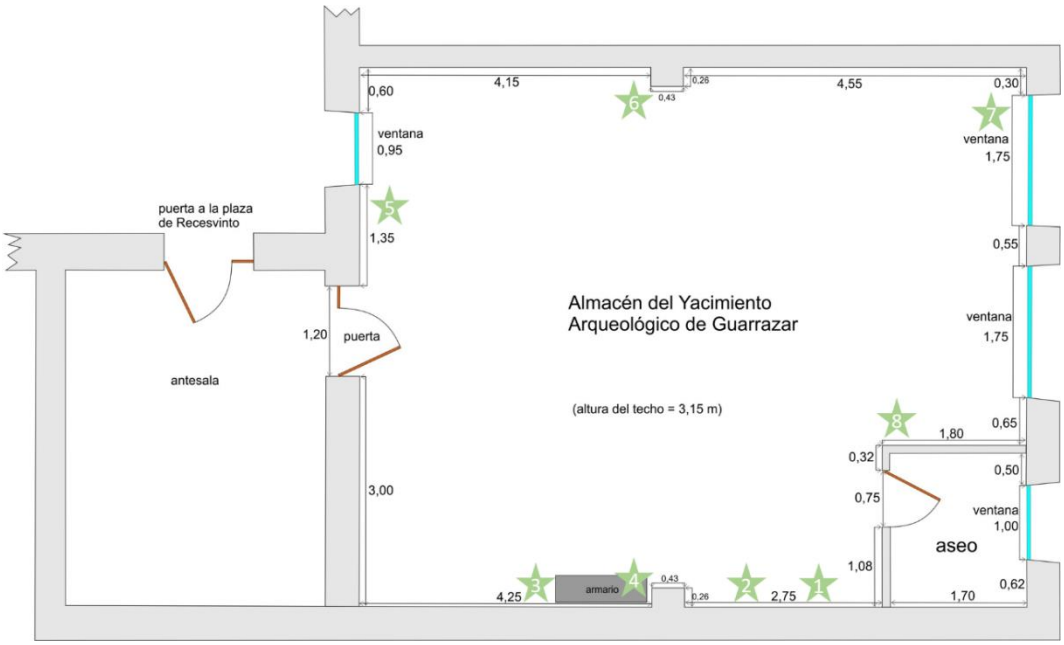


Figura 3.22. Plano de planta del almacén del yacimiento arqueológico de Guarrazar (Guadamur, Toledo), con la localización aproximada de los pares de sensores climáticos *iButton*® utilizados para el estudio de las condiciones ambientales de dicho espacio. Facilitada por la dirección del yacimiento arqueológico de Guarrazar, Juan Manuel Rojas Rodríguez-Malo©.

6. Referencias

Abdelmalek, B., Rekia, B., Youcef, B., Lakhdar, B., & Nathalie, F. (2017). Mineralogical characterization of Neogene clay areas from the Jijel basin for ceramic purposes (NE Algeria -Africa). *Applied Clay Science*, *136*, 176-183. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.025

AENOR. (1998). *UNE-EN ISO 3274:1998 Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Características nominales de los instrumentos de contacto (palpador).*

AENOR. (1999). *UNE-EN ISO 4287:1999 Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Términos, definiciones y parámetros del estado superficial.*

AENOR. (2007). *UNE-EN 1936:2007 Métodos de ensayo para piedra natural Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total*.

AENOR. (2009a). *UNE 41806-1 IN Conservación de edificios Limpieza de elementos constructivos. Parte 1: Clasificación de los métodos de limpieza*.

AENOR. (2009b). *UNE 41806-2 IN Conservación de edificios Limpieza de elementos constructivos. Parte 2: Técnicas de limpieza con agua*.

AENOR. (2009c). *UNE 41806-5-1 IN Conservación de edificios Limpieza de elementos constructivos. Parte 5-1: Técnicas de limpieza química. Aplicación en forma de solución*.

AENOR. (2009d). *UNE 41806-5-2 IN Conservación de edificios Limpieza de elementos constructivos. Parte 5-2: Técnicas de limpieza química. Aplicación en forma de apósitos*.

AENOR. (2011). *UNE-EN 15886 Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo Medición del color de superficies*.

Alderighi, L., Gans, P., Ienco, A., Peters, D., Sabatini, A., & Vacca, A. (1999). Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species. *Coordination Chemistry Reviews*, *184*, 311-318.

Alvarez, J. I., Navarro, I., Casado, P. J. G., & Alvarez-Galindo, J. I. (2000). Thermal, mineralogical and chemical studies of the mortars used in the cathedral of Pamplona (Spain). *Thermochimica Acta*, *365*, 177-187.

Andaloro, E., Belfiore, C. M., De Francesco, A. M., Jacobsen, J. K., & Mittica, G. P. (2011). A preliminary archaeometric study of pottery remains from the archaeological site of Timpone della Motta, in the Sibaritide area (Calabria - southern Italy). *Applied Clay Science*, *53*(3), 445-453. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.021

Andersson, M. P., Hem, C. P., Schultz, L. N., Nielsen, J. W., Pedersen, C. S., Sand, K. K., Okhrimenko, D. V., Johnsson, A., & Stipp, S. L. S. (2014). Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Investigation of Calcite, Chalk, and Coccoliths—Do We Observe the Mineral Surface? *The Journal of Physical Chemistry A*, *118*(45), 10720-10729. https://doi.org/10.1021/jp5053858

Andino Pol, L. (2020). Colorimetria aplicada a la conservació-restauració de mosaics: la caracterització del color de tessel·les pètries i ceràmiques. *Unicum*, *19*, 71-88.

Arrizabalaga, I., Gómez-Laserna, O., Carrero, J. A., Bustamante, J., Rodríguez, A., Arana, G., & Madariaga, J. M. (2015). Diffuse reflectance FTIR database for the interpretation of the spectra obtained with a handheld device on built heritage materials. *Analytical Methods*, *7*(3), 1061-1070. https://doi.org/10.1039/C4AY02189D

Artioli, G. (2013). *Scientific methods and cultural heritage*. Oxford University Press.

Baglioni, M., Alterini, M., Chelazzi, D., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2019). Removing Polymeric Coatings With Nanostructured Fluids: Influence of Substrate, Nature of the Film, and Application Methodology. *Frontiers in Materials*, *6*. https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00311

Balliana, E., Ricci, G., Pesce, C., & Zendri, E. (2016). Assesing the value of green conservation for Cultural Heritage: Positive and critical aspects of already available methodologies. *International Journal of Conservation Science*, *7*(Special Issue 1), 185-202.

Barberio, M., Veltri, S., Stranges, F., Bonanno, A., Xu, F., & Antici, P. (2015). AFM and pulsed laser ablation methods for Cultural Heritage: application to archeometric analysis of stone artifacts. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *120*(3), 909-916. https://doi.org/10.1007/s00339-015-9225-x

Barraza-Garza, G., De La Rosa, L. A., Martínez-Martínez, A., Castillo-Michel, H., Cotte, M., & Alvarez-Parrilla, E. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. *Revista Latinoamericana de Química*, *41*(3), 125-148.

Bartoletti, A., Barker, R., Chelazzi, D., Bonelli, N., Baglioni, P., Lee, J., Angelova, L. V., & Ormsby, B. (2020). Reviving WHAAM! a comparative evaluation of cleaning systems for the conservation treatment of Roy Lichtenstein's iconic painting. *Heritage Science*, *8*(1), 9. https://doi.org/10.1186/s40494-020-0350-2

Bartoletti, A., Maor, T., Chelazzi, D., Bonelli, N., Baglioni, P., Angelova, L. V., & Ormsby, B. A. (2020). Facilitating the conservation treatment of Eva Hesse's Addendum through practice-based research, including a comparative evaluation of novel cleaning systems. *Heritage Science*, *8*(1), 35. https://doi.org/10.1186/s40494-020-00378-z

Bayazit, M., Işik, I., Issi, A., & Genç, E. (2014). Spectroscopic and thermal techniques for the characterization of the first millennium AD potteries from Kuriki-Turkey. *Ceramics International*, *40*(9 PART B), 14769-14779. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.068

Belfiore, C. M., La Russa, M. F., Randazzo, L., Montana, G., Pezzino, A., Ruffolo, S. A., & Aloise, P. (2014). Laboratory tests addressed to realize customized restoration procedures of underwater archaeological ceramic finds. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *114*(3), 741-752. https://doi.org/10.1007/s00339-013-7878-x

Benavente, D. (2006). Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales. En Mª Ángeles García del Cura y Juan Carlos Cañaveras (Ed.), *Utilización de rocas y minerales industriales. Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía, 2* (pp. 123-153). Universidad de Alicante.

Bennour, A., Mahmoudi, S., Srasra, E., Boussen, S., & Htira, N. (2015). Composition, firing behavior and ceramic properties of the Sejnène clays (Northwest Tunisia). *Applied Clay Science*, *115*, 30-38. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.025

Bhattarai, J., & Okada, K. (1993). Effects of Heating Rate and Soaking Time on Sintering Behavior of some Ceramic Clay Materials. *Journal of Nepal Chemical Society*, *2*, 46-54.

Bianchi, A., Calabi, L., Giorgi, C., Losi, P., Mariani, P., Paoli, P., Rossi, P., Valtancoli, B., & Virtuani, M. (2000). Thermodynamic and structural properties of Gd3+ complexes with functionalized macrocyclic ligands based upon 1,4,7,10-tetraazacyclododecane. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, *5*, 697-705. https://doi.org/10.1039/a909098c

Blum, C., Bunke, D., Hungsberg, M., Roelofs, E., Joas, A., Joas, R., Blepp, M., & Stolzenberg, H.-C. (2017). The concept of sustainable chemistry: Key drivers for the transition towards sustainable development. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *5*, 94-104. https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.01.001

Bonazza, A., Ciantelli, C., Sardella, A., Pecchioni, E., Favoni, O., Natali, I., & Sabbioni, C. (2013). Characterization of hydraulic mortars from archaeological complexes in Petra. *Periodico di Mineralogia*, *82*(2), 459-475.

Bonelli, N., Poggi, G., Chelazzi, D., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2019). Poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) hydrogels for the cleaning of art. *Journal of Colloid and Interface Science*, *536*, 339-348. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.025

Bonizzoni, L., Galli, A., Gondola, M., & Martini, M. (2013). Comparison between XRF, TXRF, and PXRF analyses for provenance classification of archaeological bricks. *X-Ray Spectrometry*, *42*(4), 262-267. https://doi.org/10.1002/xrs.2465

Bowers, C. (2019). Matrix Effect Corrections in X-ray Fluorescence Spectrometry. *Journal of Chemical Education*, *96*(11), 2597-2599. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00630

Bustillo Revuelta, M., & Fort González, R. (1987). Estudio de la influencia del efecto matriz en el análisis de rocas carbonáticas por Fluorescencia de Rayos X. *Estudios Geológicos*, *43*(3-4), 127-137. https://doi.org/10.3989/egeol.87433-4579

Buys, S., & Oakley, V. (1993). *The conservation and restoration of ceramics*. Butterworth-Heinemann.

Calparsoro, E., Sanchez-Garmendia, U., Arana, G., Maguregui, M., & Iñañez, J. G. (2019). An archaeometric approach to the majolica pottery from alcazar of Nájera archaeological site. *Heritage Science*, *7*(1), 33. https://doi.org/10.1186/s40494-019-0275-9

Cantisani, E., Cavalieri, M., Lofrumento, C., Pecchioni, E., & Ricci, M. (2012). Ceramic findings from the archaeological site at Aiano-Torraccia di Chiusi (Siena, Italy): A multi-analytical approach. *Archaeological and Anthropological Sciences*, *4*(1), 29-46. https://doi.org/10.1007/s12520-011-0080-1

Carrascosa Moliner, B. (2009). *La conservación y restauración de objetos cerámicos arqueológicos*. Tecnos.

Casini, A., Chelazzi, D., & Giorgi, R. (2021). Jin Shofu Starch Nanoparticles for the Consolidation of Modern Paintings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *13*(31), 37924-37936. https://doi.org/10.1021/acsami.1c11064

Celma Cervera, C., Jelagin, D., Partl, M. N., & Larsson, P. L. (2017). Contact-induced deformation and damage of rocks used in pavement materials. *Materials and Design*, *133*, 255-265. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.003

Charlton, M. F. (2013). Handheld XRF for Art and Archaeology (Studies in Archaeological Sciences 3). *Journal of Archaeological Science*, *40*(7), 3058-3059. https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.03.001

Colombini, M. P., Ceccarini, A., & Carmignani, A. (2002). Ion chromatography characterization of polysaccharides in ancient wall paintings. *Journal of Chromatography A*, *968*(1-2), 79-88. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00950-0

Comite, V., Álvarez de Buergo, M., Barca, D., Belfiore, C. M., Bonazza, A., La Russa, M. F., Pezzino, A., Randazzo, L., & Ruffolo, S. A. (2017). Damage monitoring on carbonate stones: Field exposure tests contributing to pollution impact evaluation in two Italian sites. *Construction and Building Materials*, *152*, 907-922. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.048

Comite, Valeria, & Fermo, P. (2018). The effects of air pollution on cultural heritage: The case study of Santa Maria delle Grazie al Naviglio Grande (Milan)⋆ . *The European Physical Journal Plus*, *133*(12), 556. https://doi.org/10.1140/epjp/i2018-12365-6

Commission Internationale de l'Eclairage. (2004). *CIE 15 Technical Report: Colorimetry* (E. C. Carter, Y. Ohno, M. R. Pointer, A. R. Robertson, R. Sève, J. D. Schanda, & K. Witt (eds.); 3rd ed.).

CSGI. (, abril). *CSGI products*. University of Florence. http://www.csgi.unifi.it/products/gel.html

Dai, L., Jones, C. M., Chan, W. T. K., Pham, T. A., Ling, X., Gale, E. M., Rotile, N. J., Tai, W. C.-S., Anderson, C. J., Caravan, P., & Law, G.-L. (2018). Chiral DOTA chelators as an improved platform for biomedical imaging and therapy applications. *Nature Communications*, *9*(1), 857. https://doi.org/10.1038/s41467-018-03315-8

De Bonis, A., Cultrone, G., Grifa, C., Langella, A., Leone, A. P., Mercurio, M., & Morra, V. (2017). Different shades of red: The complexity of mineralogical and physico-chemical factors influencing the colour of ceramics. *Ceramics International*, *43*(11), 8065-8074. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.127

Derrick, M. R., Stulik, D., & Landry, J. M. (1999). *Scientific Tools for Conservation Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. The Getty Conservation Institute.

Dey, T., Carter, J. C., & Swift, K. (2020). SEM-EDX and FTIR analysis of archaeological ceramic potteries from southern Italy. *Microscopy*, *69*(6), 371-380. https://doi.org/10.1093/jmicro/dfaa034

Domingues, J. A. L., Bonelli, N., Giorgi, R., Fratini, E., Gorel, F., & Baglioni, P. (2013). Innovative Hydrogels Based on Semi-Interpenetrating p(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of Water-Sensitive Cultural Heritage Artifacts. *Langmuir*, *29*(8), 2746-2755. https://doi.org/10.1021/la3048664

Donato, A., Randazzo, L., Ricca, M., Rovella, N., Collina, M., Ruggieri, N., Dodaro, F., Costanzo, A., Alberghina, M. F., Schiavone, S., Buongiorno, M. F., & Russa, M. F. La. (2021). Decay Assessment of Stone-Built Cultural Heritage: The Case Study of the Cosenza Cathedral Façade (South Calabria, Italy). *Remote Sensing*, *13*(19), 3925. https://doi.org/10.3390/rs13193925

Drebushchak, V. A., Mylnikova, L. N., Drebushchak, T. N., & Boldyrev, V. V. (2005). The investigation of ancient pottery. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. https://doi.org/10.1007/s10973-005-6913-3

Elias, M. L., & Cultrone, G. (2019). On the use of sodium chloride and calcined diatomite sludge as additives to improve the engineering properties of bricks made with a clay earth from Jun (Granada, Spain). *Minerals*, *9*(1). https://doi.org/10.3390/min9010064

Falchi, L., Orio, E., Balliana, E., Izzo, F. C., & Zendri, E. (2019). Investigation on the relationship between the environment and istria stone surfaces in Venice. *Atmospheric Environment*, *210*, 76-85. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.044

Fernández-Ruiz, R., & Garcia-Heras, M. (2008). Analysis of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence: Quantitative approaches. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, *63*(9), 975-979. https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.06.004

Fort, R. (1996). Análisis del sistema poroso de las rocas. En F. Mingarro Martín (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 227-236). Editorial Complutense S.A.

Fort, Rafael, Álvarez De Buergo, M., Vazquez-Calvo, C., & Gomez-Villalba, L. S. (2013). Análisis de la microrugosidad mediante técnicas portátiles: aplicaciones y casos de estudio en patrimonio Carmen Vázquez-Calvo. *La Ciencia y el Arte IV. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, 198-216.

Forte, V., Tarquini, O., Botticelli, M., & Medeghini, L. (2020). The technology of Copper Age funerary pottery from Central Italy: An integrated study of compositional analyses and manufacturing traces. *Archaeometry*. https://doi.org/10.1111/arcm.12559

Freestone, I. C. (1982). Applications and potential of electron probe micro-analysis in technological and provenance investigations of ancient ceramics. *Archaeometry*, *24*(2), 99-116.

García Fernández, I. (2013). *La conservación preventiva de bienes cultruales*. Grupo Anaya Publicaciones Generales.

García Heras, M., Reyes Trujeque, J., Ruiz Guzmán, R., r. ruiz guzmáN Avilés Escaño, M. A., Ruiz Conde, A., & Sánchez Soto, P. J. (2006). Estudio arqueométrico de figurillas cerámicas mayas de Calakmul (Campeche, México). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, *45*(4), 245-254.

García Heras, Manuel. (2020). La disciplina arqueométrica y la investigación de las sociedades del pasado a través de la cerámica. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Granada*, *30*(0). https://doi.org/10.30827/cpag.v30i0.15371

Garzón, E., Pérez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D., Martínez-Martínez, S., & Sánchez-Soto, P. J. (2022). Vitrification rate and estimation of the optimum firing conditions of ceramic materials from raw clays: A review. *Ceramics International*, *48*(11), 15889-15898. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.129

Genestar, C., Pons, C., & Más, A. (2006). Analytical characterisation of ancient mortars from the archaeological Roman city of Pollentia (Balearic Islands, Spain). *Analytica Chimica Acta*, *557*(1-2), 373-379. https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.058

Germinario, C., Cultrone, G., De Bonis, A., Izzo, F., Langella, A., Mercurio, M., Morra, V., Santoriello, A., Siano, S., & Grifa, C. (2018). The combined use of spectroscopic techniques for the characterisation of Late Roman common wares from Benevento (Italy). *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, *114*, 515-525. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.08.005

Gibson, L. T. (2005). Archaeometry and antqiue analysis. Metallic and Ceramic Objects. En *Encyclopedia of Analytical Science* (pp. 117-123). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00020-0

Giorgi, R., Domingues, J. A. L., Bonelli, N., & Baglioni, P. (2013). Semi-interpenetrating p(HEMA)/PVP hydrogels for the cleaning of water-sensitive painted artifacts: Assessment on release and retention properties. En M. A. Rogerio-Candelera, M. Lazzari, & E. Cano (Eds.), *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage* (pp. 291-294). CRC Press. https://doi.org/10.1201/b15577

Giorgi, Rodorico, Baglioni, M., & Baglioni, P. (2017). Nanofluids and chemical highly retentive hydrogels for controlled and selective removal of overpaintings and undesired graffiti from street art. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *409*(15), 3707-3712. https://doi.org/10.1007/s00216-017-0357-z

Grifa, C., De Bonis, A., Langella, A., Mercurio, M., Soricelli, G., & Morra, V. (2013). A Late Roman ceramic production from Pompeii. En *Journal of Archaeological Science* (Vol. 40, Número 2, pp. 810-826). Academic Press. https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.08.043

Grissom, C. A., Charola, A. E., & Wachowiak, M. J. (2000). Measuring Surface Roughness on Stone: Back to Basics. *Studies in Conservation*, *45*(2), 73-84. https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.2.73

Guaragnone, T., Casini, A., Chelazzi, D., & Giorgi, R. (2020). PVA-based peelable films loaded with tetraethylenepentamine for the removal of corrosion products from bronze. *Applied Materials Today*, *19*, 100549. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100549

Gurešić, D., Đurić, S., Andrejević, T., Popsavin, M., & Glišić, B. (2020). Synthesis and spectroscopic characterization of polynuclear silver(I) complex with 2,2'-biquinoline. *The University Thought - Publication in Natural Sciences*, *10*(1), 26-30. https://doi.org/10.5937/univtho10-25898

Haynes, W. M. (Ed.). (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95.ª ed.). CRC Press.

Iglesias-Campos, M. Á., Prada Pérez, J. L., & García Fortes, S. (2015). Microblasting cleaning for façade repair and maintenance: Selecting technical parameters for treatment efficiency. *Construction and Building Materials*, *94*, 605-612. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.033

Iglesias-Campos, M. Á., Prada Pérez, J. L., & García Fortes, S. (2017). Spot analysis to determine technical parameters of microblasting cleaning for building materials maintenance. *Construction and Building Materials*, *132*, 21-32. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.115

Ion, R. M., Ion, M. L., Fierascu, R. C., Serban, S., Dumitriu, I., Radovici, C., Bauman, I., Cosulet, S., & Niculescu, V. I. R. (2010). Thermal analysis of Romanian ancient ceramics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *102*(1), 393-398. https://doi.org/10.1007/s10973-009-0226-x

Ionescu, C., Fischer, C., Hoeck, V., & Lüttge, A. (2019). Discrimination of Ceramic Surface Finishing by Vertical Scanning Interferometry. *Archaeometry*, *61*(1), 31-42. https://doi.org/10.1111/arcm.12410

Ionescu, Corina, & Hoeck, V. (2020). Ceramic technology. How to investigate surface finishing. *Archaeological and Anthropological Sciences*, *12*(204). https://doi.org/10.1007/s12520-020-01144-9/Published

Ionescu, Corina, Hoeck, V., & Ghergari, L. (2011). Electron microprobe analysis of ancient ceramics: A case study from Romania. *Applied Clay Science*, *53*(3), 466-475. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.09.009

Johnston-Feller, R. (2001). *Color Science in the Examination of Museum Objects - Nondestructive Procedures*.

Jordán, M. M., Martín-Martín, J. D., Sanfeliu, T., Gómez-Gras, D., & de la Fuente, C. (2009). Mineralogy and firing transformations of Permo-Triassic clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, *44*(1-2), 173-177. https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.018

Kaufhold, S., Hein, M., Dohrmann, R., & Ufer, K. (2012). Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, *59*, 29-39. https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.12.012

Kingery, W. D. (1974). A note on the differential thermal analysis of archaeological ceramics. *Archaeometry*, *16*(1), 109-112. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1974.tb01099.x

Kompaníková, Z., Gomez-Heras, M., Michňová, J., Durmeková, T., & Vlčko, J. (2014). Sandstone alterations triggered by fire-related temperatures. *Environmental Earth Sciences*, *72*(7), 2569-2581. https://doi.org/10.1007/s12665-014-3164-2

Krapukaitytė, A., Tautkus, S., Kareiva, A., & Zalieckienė, E. (2008). Thermal analysis – a powerful tool for the characterization of pottery. *CHEMIJA*, *19*(2), 4-8.

Kulkova, M. A., Kashuba, M. T., Kulkov, A. M., & Vetrova, M. N. (2021). Pottery of Early Iron Age from the Glinjeni II-La Șanț (North-Western Pontic Sea Region): Composition, Technology and Raw Material Sources. *Heritage*, *4*(4), 2853-2875. https://doi.org/10.3390/heritage4040160

La Russa, M. F., Ruffolo, S. A., Barone, G., Crisci, G. M., Mazzoleni, P., & Pezzino, A. (2009). The Use of FTIR and Micro-FTIR Spectroscopy: An Example of Application to Cultural Heritage. *International Journal of Spectroscopy*, *2009*, 1-5. https://doi.org/10.1155/2009/893528

Liritzis, I., & Zacharias, N. (2011). Portable XRF of archaeological artifacts: Current research, potentials and limitations. En *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology* (pp. 109-142). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_6

López-Arce, P., Gomez-Villalba, L. S., Pinho, L., Fernández-Valle, M. E., de Buergo, M. Á., & Fort, R. (2010). Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques. *Materials Characterization*,*61*(2),168-184. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.11.007

López, A. J., Pozo-Antonio, J. S., Ramil, A., & Rivas, T. (2018). Influence of the commercial finishes of ornamental granites on roughness, colour and reflectance. *Construction and Building Materials*, *182*, 530-540. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.144

Lopez Ruis, J. L. (1981). La microsonda electrónica. Fundamentos, características y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, *20*(3), 155-163.

Manfredda, N., Buscaglia, P., Gallo, P., Borla, M., Aicardi, S., Poggi, G., Baglioni, P., Nervo, M., Scalarone, D., Borghi, A., Re, A., Guidorzi, L., & Giudice, A. Lo. (2021). An Ancient Egyptian Multilayered Polychrome Wooden Sculpture Belonging to the Museo Egizio of Torino: Characterization of Painting Materials and Design of Cleaning Processes by Means of Highly Retentive Hydrogels. *Coatings*, *11*(11), 1335. https://doi.org/10.3390/coatings11111335

Mannino, M. R., & Orecchio, S. (2011). Chemical characterization of ancient potteries from Himera and Pestavecchia necropolis (Sicily, Italy) by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry (ICP–OES). *Microchemical Journal*, *97*(2), 165-172. https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.08.010

María Domínguez Soto, J., Delia Román Gutiérrez, A., Prieto García, F., & Acevedo Sandoval, O. (2012). Sistema de Notación Munsell y CIELab como herramientapara evaluación de color en suelos. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, *3*(1), 141-155.

Măruţoiu, C., Bratu, I., Ţiplic, M. I., Măruţoiu, V. C., Nemeş, O. F., Neamţu, C., & Hernanz, A. (2018). FTIR analysis and 3D restoration of Transylvanian popular pottery from the XVI-XVIII centuries. *Journal of Archaeological Science: Reports*, *19*, 148-154. https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.02.044

Mastrangelo, R., Chelazzi, D., Poggi, G., Fratini, E., Pensabene Buemi, L., Petruzzellis, M. L., & Baglioni, P. (2020). Twin-chain polymer hydrogels based on poly(vinyl alcohol) as new advanced tool for the cleaning of modern and contemporary art. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *117*(13), 7011-7020. https://doi.org/10.1073/pnas.1911811117

Matteini, M., & Moles, A. (2001). *Ciencia y restauración: método de investigación*. Nerea.

Mazurek, J., Laganà, A., Dion, V., Etyemez, S., Carta, C., & Schilling, M. R. (2019). Investigation of cellulose nitrate and cellulose acetate plastics in museum collections using ion chromatography and size exclusion chromatography. *Journal of Cultural Heritage*, *35*, 263-270. https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.05.011

Melgosa, M., Collado-Montero, F. J., Fernández, E., & Medina, V. J. (2015). Estudio colorimétrico de los azulejos del Patio de las Doncellas del Real Alcázar de Sevilla (España). *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, *54*(3), 109-118. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.03.002

Mier, J. L. (2005). Thermal analysis of organic materials. En *Thermal analysis. Fundamentals and applications to material characterization: proceedings of the international seminar : Thermal analysis and rheology. Ferrol, Spain, 30 Juny-4 July, 2003* (p. 288). Universidade da Coruña, Servicio de Publicacions.

Miller, A. Z., Rogerio-Candelera, M. A., Dionísio, A., Macedo, M. F., & Saiz-Jiménez, C. (2012). Evaluación de la influencia de la rugosidad superficial sobre la colonización epilítica de calizas mediante técnicas sin contacto. *Materiales de Construccion*, *62*(307), 411-424. https://doi.org/10.3989/mc.2012.64410

Mirti, P., Aceto, M., & Ancona, M. C. P. (1998). Campanian pottery from ancient Bruttium (Southern Italy): scientific analysis of local and imported products. *Archaeometry*, *40*(2), 311-329. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1998.tb00840.x

Mokrzycki, W., & Tatol, M. (2011). Color difference Delta E - A survey Colour difference Δ E - A survey Faculty of Mathematics and Informatics. *Machine Graphics and Vision*, *20*(4), 383-411. https://doi.org/10.1007/s10817-009-9143-8

Moore, D. M., & Reynolds, R. C. J. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (Second edition). Oxford University Press.

Moropoulou, A., Bakolas, A., & Bisbikou, K. (1995). Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. *Thermochimica Acta*, *269-270*, 743-753. https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02570-7

Moropoulou, A., Bakolas, A., Moundoulas, P., Aggelakopoulou, E., & Anagnostopoulou, S. (2005). Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries. *Cement and Concrete Composites*, *27*(2), 289-294. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.017

Musumeci, A. W., Frost, R. L., & Waclawik, E. R. (2007). A spectroscopic study of the mineral paceite (calcium acetate). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *67*(3-4), 649-661. https://doi.org/10.1016/J.SAA.2006.07.045

Naciones Unidas. (2020). *Objetivos y metas de desarrollo sostenible*. Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/sustainable-development-goals/

Nakashima, K., Iikuni, S., Watanabe, H., & Ono, M. (2021). Development of a novel radiotheranostic platform with a DOTA-based trifunctional chelating agent. *Chemical Communications*, *57*(52), 6432-6435. https://doi.org/10.1039/D1CC00823D

Orecchio, S. (2013). Microanalytical characterization of decorations in handmade ancient floor tiles using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *Microchemical Journal*, *108*, 137-150. https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.10.011

Padilla Álvarez, R., Van Espen, P. J. M., Rosa Plá, R., Montoya Rossi, E., Arrazcaeta Delgado, R., Godo Torres, P. P., & Celaya González, M. (2003). Compositional Classification of Archaeological Pottery Based on INAA and SEM-EDX. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, *21*(4), 677-695. https://doi.org/10.1081/TMA-120025818

Padilla, R., Espen, P. Van, & Torres, P. P. G. (2006). The suitability of XRF analysis for compositional classification of archaeological ceramic fabric: A comparison with a previous NAA study. *Analytica Chimica Acta*, *558*(1-2), 283-289. https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.077

Papakosta, V., Lopez-Costas, O., & Isaksson, S. (2020). Multi-method (FTIR, XRD, PXRF) analysis of Ertebølle pottery ceramics from Scania, southern Sweden. *Archaeometry*, *62*(4), 677-693. https://doi.org/10.1111/arcm.12554

Parisi, E. I., Bonelli, N., Carretti, E., Giorgi, R., Ingo, G. M., & Baglioni, P. (2018). Film forming PVA-based cleaning systems for the removal of corrosion products from historical bronzes. *Pure and Applied Chemistry*, *90*(3), 507-522. https://doi.org/10.1515/pac-2017-0204

Perez-Monserrat, E. M., Agua, F., Fort, R., de Buergo, M. A., Conde, J. F., & García-Heras, M. (2017). Effect of manufacturing methods on the decay of ceramic materials: A case study of bricks in modern architecture of Madrid (Spain). *Applied Clay Science*, *135*, 136-149. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.015

Pessanha, S., Guilherme, A., & Carvalho, M. L. (2009). Comparison of matrix effects on portable and stationary XRF spectrometers for cultural heritage samples. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *97*(2), 497-505. https://doi.org/10.1007/s00339-009-5251-x

Pintér, F. (2022). The Combined Use of Ion Chromatography and Scanning Electron Microscopy to Assess Salt-affected Mineral Materials in Cultural Heritage. *Journal of the American Institute for Conservation*, *61*(2), 85-99. https://doi.org/10.1080/01971360.2020.1823749

Plana, F., Traveria i Cros, A., & Martinez Manent, S. (1982). Preparación de agregados orientados de arcilla mediante extensor. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, *21*(2), 115-117.

Pontikes, Y., & Angelopoulos, G. N. (2009). Effect of firing atmosphere and soaking time on heavy clay ceramics with addition of Bayer's process bauxite residue. *Advances in Applied Ceramics*, *108*(1), 50-56. https://doi.org/10.1179/174367509X344999

Prieto, B., Ferrer, P., Sanmartín, P., Cárdenes, V., & Silva, B. (2011). Color characterization of roofing slates from the Iberian Peninsula for restoration purposes. *Journal of Cultural Heritage*, *12*(4), 420-430. https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.02.001

Pugès i Dorca, M., & Fernández Berengué, L. (2012). *La conservación preventiva durante la exposición de materiales arqueológicos*. TREA.

Quinn, P. S., & Benzonelli, A. (2018). XRD and Materials Analysis. En *The Encyclopedia of Archaeological Sciences* (pp. 1-5). John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0619

Real Academia Española. (2022). *Definición de papel japonés*. Diccionario de la lengua española. https://dle.rae.es/papel#6SDbBig

Riccardi, M. P., Messiga, B., & Duminuco, P. (1999). An approach to the dynamics of clay firing. *Applied Clay Science*, *15*(3-4), 393-409. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00032-0

Romano, F. P., Pappalardo, L., Masini, N., Pappalardo, G., & Rizzo, F. (2011). The compositional and mineralogical analysis of fired pigments in Nasca pottery from Cahuachi (Peru) by the combined use of the portable PIXE-alpha and portable XRD techniques. *Microchemical Journal*, *99*(2), 449-453. https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.06.020

Rosciardi, V., Chelazzi, D., & Baglioni, P. (2022). "Green" biocomposite Poly (vinyl alcohol)/starch cryogels as new advanced tools for the cleaning of artifacts. *Journal of Colloid and Interface Science*, *613*, 697-708. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.145

Rovella, N., Aly, N., Comite, V., Ruffolo, S. A., Ricca, M., Fermo, P., Alvarez de Buergo, M., & La Russa, M. F. (2020). A methodological approach to define the state of conservation of the stone materials used in the Cairo historical heritage (Egypt). *Archaeological and Anthropological Sciences*, *12*(8), 178. https://doi.org/10.1007/s12520-020-01126-x

Rueff, B., Debels, P., Vargiolu, R., Zahouani, H., & Procopiou, H. (2021). Reading ceramic surfaces: Characterisation of surface treatments towards functional identification of vases. *Journal of Archaeological Science: Reports, 38*. https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.103021

Rye, O. S. (1981). *Pottery technology: principles and reconstruction*. Taraxacum Inc.

Sánchez-Soto, P. J., Garzón, E., Pérez-Villarejo, L., & Eliche-Quesada, D. (2021). Sintering behaviour of a clay containing pyrophyllite, sericite and kaolinite as ceramic raw materials: Looking for the optimum firing conditions. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.09.001

Sánchez Batanero, P., & Sanz Medel, A. (1985). *Química analítica básica*. Ediciones Simancas S.A.

Segel, K., Brajer, I., Taube, M., Martin de Fonjaudran, C., Baglioni, M., Chelazzi, D., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2020). Removing Ingrained Soiling from Medieval Lime-based Wall Paintings Using Nanorestore Gel® Peggy 6 in Combination with Aqueous Cleaning Liquids. *Studies in Conservation, 65*(sup1), P284-P291. https://doi.org/10.1080/00393630.2020.1790890

Semiz, B. (2017). Characteristics of clay-rich raw materials for ceramic applications in Denizli region (Western Anatolia). *Applied Clay Science*, *137*, 83-93. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.014

Sentance, B. (2005). *Cerámica: Sus técnicas tradicionales en todo el mundo*. Nerea.

Sharma, G., Wu, W., & Dalal, E. N. (2005). The CIEDE2000 Color-Difference Formula: Implementation Notes, Supplementary Test Data, and Mathematical Observations. *Col Res Appl, 30*, 21-30. https://doi.org/10.1002/col

Sheikhattar, M., Attar, H., Sharafi, S., & Carty, W. M. (2016). Influence of surface crystallinity on the surface roughness of different ceramic glazes. *Materials Characterization*, *118*, 570-574. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.07.003

Shepard, A. O. (1956). *Ceramics for the archaeologist. Publication 609*. Carnegie Institute of Washington.

Shoval, S. (2018). The application of LA-ICP-MS, EPMA and Raman micro-spectroscopy methods in the study of Iron Age Phoenician Bichrome pottery at Tel Dor. *Journal of Archaeological Science: Reports*, *21*, 938-951. https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.03.040

Smirniou, M., & Rehren, T. (2016). The use of technical ceramics in early Egyptian glass-making. *Journal of Archaeological Science, 67*, 52-63. https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.01.009

Sneddon, D., & Cornelissen, B. (2021). Emerging chelators for nuclear imaging. *Current Opinion in Chemical Biology*, *63*, 152-162. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2021.03.001

Sobral, H., Amador-Mejía, M., & Márquez-Herrera, C. (2021). Characterization of Pottery from Teotihuacan Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. *Applied Spectroscopy, 75*(6), 728-738. https://doi.org/10.1177/0003702821991931

Sousa, L. M. O., Suárez del Río, L. M., Calleja, L., Ruiz de Argandoña, V. G., & Rodríguez Rey, A. (2005). Influence of microfractures and porosity on the physico-mechanical properties and weathering of ornamental granites. *Engineering Geology*, *77*(1-2), 153-168. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2004.10.001

Środoń, J. (1984). X-ray Powder Diffraction Identification of Illitic Materials. *Clays and Clay Minerals*, *32*(5), 337-349. https://doi.org/10.1346/CCMN.1984.0320501

Stuart, B. H. (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/9780470060520

Takeuchi, T., Mylnikova, L. N., Nesterov, S. P., Kulik, N. A., Derevianko, E. I., Alkin, S. V., & Nakamura, K. (2009). Electron probe microanalysis of the paste from ceramics of the far East. *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*, *37*(1), 39-51. https://doi.org/10.1016/j.aeae.2009.05.005

Tarvornpanich, T., Souza, G. P., & Lee, W. E. (2008). Microstructural Evolution in Clay-Based Ceramics I: Single Components and Binary Mixtures of Clay, Flux, and Quartz Filler. *Journal of the American Ceramic Society*, *91*(7), 2264-2271. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02393.x

Teoh, M. L., McClure, S. B., & Podrug, E. (2014). Macroscopic, petrographic and XRD analysis of Middle Neolithic figulina pottery from central Dalmatia. *Journal of Archaeological Science*, *50*(1), 350-358. https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.07.007

Tite, M. S. (1991). The Impact of Electron Microscopy on Ceramic Studies. *Proceedings of the British Academy*, *77*, 111-131.

Tite, M. S., & Bimson, M. (1986). Faience: An investigation of the microstructures associated with the different methods of glazing. *Archaeometry*, *28*(1), 69-78. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1986.tb00375.x

Tsolakidou, A., & Kilikoglou, V. (2002). Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *374*(3), 566-572. https://doi.org/10.1007/s00216-002-1444-2

Unruh, J. (2001). A Revised Endpoint for Ceramics Desalination at the Archaeological Site of Gordion. *Studies in Conservation*, *46*(2), 81-92. https://doi.org/10.2307/1506839

VanValkenburgh, P., Kelloway, S. J., Privat, K. L., Sillar, B., & Quilter, J. (2017). Rethinking cultural hybridity and technology transfer: SEM microstructural analysis of lead glazed ceramics from early colonial Peru. *Journal of Archaeological Science*, *82*, 17-30. https://doi.org/10.1016/j.jas.2017.04.007

Vargas, S. (2020). *Base de datos de espectros FT-IR ATR. Versión actualizada 2020*. (T. Aguayo & M. I. Amaya (Eds.)). Centro Nacional de conservación y Restauración. Unidad de Ciencias de la Conservación.

Vazquez-Calvo, C., Alvarez de Buergo, M., Fort, R., & Varas-Muriel, M. J. (2012). The measurement of surface roughness to determine the suitability of different methods for stone cleaning. *Journal of Geophysics and Engineering*, *9*(4), S108-S117. https://doi.org/10.1088/1742-2132/9/4/S108

Velraj, G., Tamilarasu, S., & Ramya, R. (2015). FTIR, XRD and SEM-EDS Studies of Archaeological Pottery Samples from Recently Excavated Site in Tamil Nadu, India. *Materials Today: Proceedings*, *2*(3), 934-942. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.06.012

Vila Socías, L., Prats Picó, N., & BuxedaGarrigós, Y. J. (2016). Chemical and mineralogical analyses of Roman amphorae from Augustan period recovered at the production center of Sant Antoni de Calonge (Gerona, Spain). *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, *55*(1), 29-37. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.10.005

Weir, C. E., & Lippincott, E. R. (1961). Infrared Studies of Aragonite, Calcite, and Vaterite Type Structures in the Borates, Carbonates, and Nitrates. *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, *65*(3).

Weiss, C., Köster, M., & Japp, S. (2016). Preliminary Characterization of Pottery by Cathodoluminescence and SEM-EDX Analyses: An Example from the Yeha Region (Ethiopia). *Archaeometry*, *58*(2), 239-254. https://doi.org/10.1111/arcm.12165

White, C., Pool, M., & Carroll, N. (2010). Short Communication: A Revised Method to Calculate Desalination Rates and Improve Data Resolution. *Journal of the American Institute for Conservation*, *49*(1), 45-52. https://doi.org/10.1179/019713610804500564

Yan, B., Liu, S., Chastain, M. L., Yang, S., & Chen, J. (2021). A new FTIR method for estimating the firing temperature of ceramic bronze-casting moulds from early China. *Scientific Reports*, *11*(1), 3316. https://doi.org/10.1038/s41598-021-82806-z

Ylmén, R., & Jäglid, U. (2013). Carbonation of Portland Cement Studied by Diffuse Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, *7*(2), 119-125. https://doi.org/10.1007/s40069-013-0039-y

Zuluaga, M. C., Alonso-Olazabal, A., Murelaga, X., & Ortega, L. A. (2011). A comparison of scanning electron microscopy energy dispersive X-ray (SEM/EDX) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for provenance inferences of grog-tempered Bronze Age pottery. *Microchemical Journal*, *99*(2), 443-448. https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.06.021

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PARTE I:
PROBETAS CERÁMICAS

1. Caracterización previa

A lo largo del siguiente apartado se comentan los resultados obtenidos de la caracterización de la materia prima utilizada para elaborar las probetas cerámicas, así como las propias probetas, antes y después del proceso de carbonatación, además del depósito generado. La variación de la temperatura de cocción de las probetas implica cambios en las propiedades y composición analizadas, que permitirán vincular dichas probetas con piezas cerámicas originales.

La composición elemental y mineralógica de la arcilla roja comercial Sio-2® ARGILA (Ceramica Collet S.A.), se estableció mediante fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X en polvo (DRX-P) y con el método de agregados orientados (DRX-AO). Por otro lado, las probetas cerámicas elaboradas a distintas temperaturas de cocción, antes y después de la carbonatación, se estudiaron teniendo en cuenta tanto su composición como sus propiedades físico-hídricas. Así, para la determinación de la composición se utilizaron las siguientes técnicas: (FRX), microsonda electrónica (EPMA), microscopía electrónica de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX), DRX-P, espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier con módulo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG–DSC). Por otro lado, las propiedades físico-hídricas se establecieron mediante espectrofotometría, micro-rugosidad óptica y el ensayo de saturación a vacío. Además, el depósito generado sobre las probetas cerámicas se analizó mediante DRX-P, FTIR-ATR y TG-DSC. Mientras que el suelo del yacimiento añadido a la mezcla utilizada fue analizado mediante DRX-P y la fase arcillosa con DRX-AO.

1.1. Caracterización de la materia prima

1.1.1 Composición química y mineralógica

La composición elemental de la arcilla roja comercial utilizada Sio-2® ARGILA (Ceramica Collet S.A.) (ver anexo IV), establecida mediante FRX, fue facilitada por la empresa proveedora J. L. Vicentiz, S. L. En base a dichos resultados (tabla 4.1), los elementos mayoritarios se han establecido como óxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), seguidos, en menor concentración (<10 %) por óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de calcio (CaO), óxido de potasio (K_2O) y óxido de magnesio (MgO). Como elementos minoritarios (<1 %), se han identificado el óxido de titanio (TiO_2), óxido de sodio (Na_2O) y óxido de manganeso (MnO). La pérdida de masa por calcinación (LOI), que indica la cantidad de componentes volátiles presentes en la muestra, ha supuesto un 8,90 %.

Tabla 4.1. Resultados de FRX expresados en óxidos (%) de la arcilla comercial utilizada en la elaboración de probetas cerámicas. LOI: *Loss on Ignition*, pérdida de masa por ignición. Análisis facilitados por J.L. Vincentiz S.L.

Elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos)									
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	TiO_2	Na_2O	MnO	LOI
53,90	17,60	6,33	5,41	3,63	2,67	0,86	0,30	0,11	8,90

No obstante, dichos datos fueron comprobados y ampliados mediante la realización de unos análisis complementarios, también por FRX de la arcilla utilizada (tabla 4.2). Los valores han resultado bastante similares, ya que los componentes principales y concentraciones han coincidido tanto en los elementos detectados como en la pérdida de masa por ignición o calcinación (LOI). Ambos análisis han coincidido en nueve de los elementos mayoritarios y minoritarios, con la excepción del óxido de fósforo (P_2O_5) y el óxido de azufre (SO_3). Sin embargo, los resultados facilitados por la empresa fueron ampliados en lo que respecta a la identificación de los elementos traza (tabla 4.2). Estos han incluido, de mayor a menor concentración, bario (Ba), circonio (Zr), estroncio (Sr), rubidio (Rb), cloro (Cl), zinc (Zn), cobalto (Co), cromo (Cr), níquel (Ni), bromo (Br), plomo (Pb), cobre (Cu), yodo (Y), galio (Ga) y antimonio (Nb).

Tabla 4.2. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios y minoritarios expresados en óxidos (%) y los elementos traza (ppm) de la arcilla comercial utilizada en la elaboración de probetas cerámicas. LOI: *Loss on Ignition*, pérdida de masa por ignición.

Elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos)											
SiO_2	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**SO_3**	**LOI**
51,94	19,42	6,17	5,49	3,62	2,69	0,76	0,25	0,14	0,09	0,05	9,18
Elementos traza (ppm)											
Ba	**Zr**	**Sr**	**Rb**	**Cl**	**Zn**	**Co**	**Cr**	**Ni**	**Br**	**Pb**	**Cu**
862,9	171,2	151,4	147,5	127,3	93,6	83,9	76,1	70,0	64,1	60,2	51,3
Y	**Ga**	**Nb**									
26,1	23,6	17,3									

Ambos análisis determinaron que los componentes en mayores cantidades (>15 %), eran el óxido de silicio y el de aluminio, lo que coincide con la presencia de aluminosilicatos en las arcillas. Además, las cantidades detectadas de óxido de hierro han certificado la coloración rojiza de la pasta. Por otro lado, la concentración del óxido de calcio ha determinado la arcilla como poco calcárea, dado que el límite se establece en 6 % (Maniatis & Tite, 1981).

La composición mineralógica de la arcilla se estableció mediante DRX-P. Los resultados han indicado una importante cantidad de cuarzo (SiO_2) [JCPDS 01-086-1629], al igual que filosilicatos como moscovita ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) [JCPDS 01-076-0929], y/o illita $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ [JCPDS 00-043-0685] y clinocloro ($(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$) [JCPDS 00-029-0701], feldespatos como albita $Na(AlSi_3O_8)$ [JCPDS 01-071-1150] y ortoclasa ($K(AlSi_3O_8)$) [JCPDS 01-076-0749], y otras fases minerales como hematites (Fe_2O_3) [JCPDS 01-085-0599] (fig. 4.1). También se detectaron carbonatos como calcita ($CaCO_3$) [JCPDS 01-072-1651] y dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) [JCPDS 01-073-2361], esta última en menor concentración por intensidad más baja del pico máximo ($2\theta = 30{,}9^o$), con respecto al de la calcita ($2\theta = 29{,}5^o$).

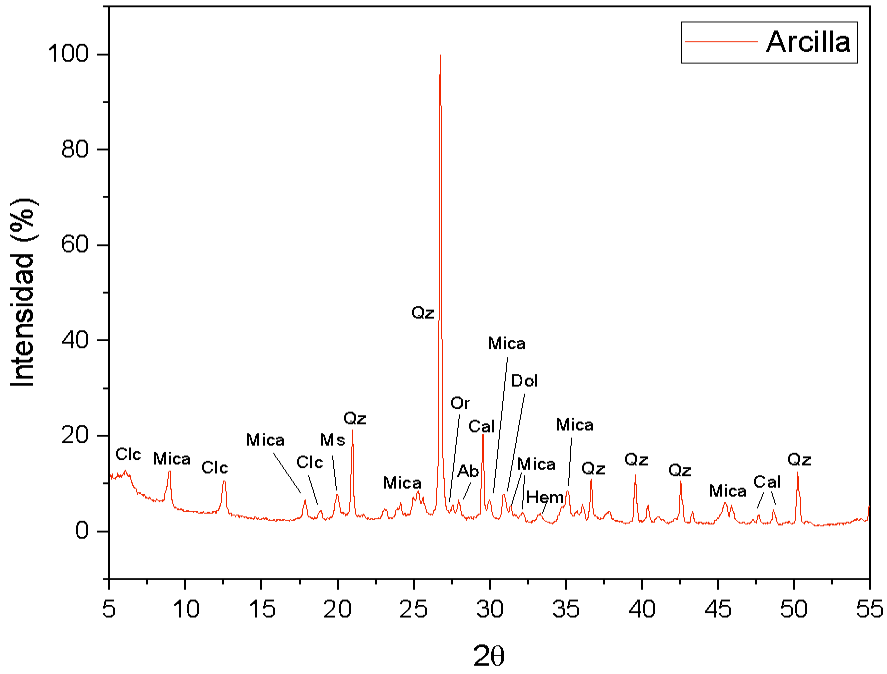


Figura 4.1. Patrón de DRX-P de la arcilla comercial Sio-2® ARGILA (Ceramica Collet S.A.) utilizada en la elaboración de las probetas cerámicas. Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Clc: clinocloro; Dol: dolomita; Hem: hematites; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo.

Además, el grupo de los filosilicatos fue analizado por DRX-AO. Los resultados han establecido las fases principales como illita (60 %) y esmectita (25 %), y, en menor concentración, clorita (8 %) y caolinita (7 %), tal y como se aprecia en los patrones (fig. 4.2).

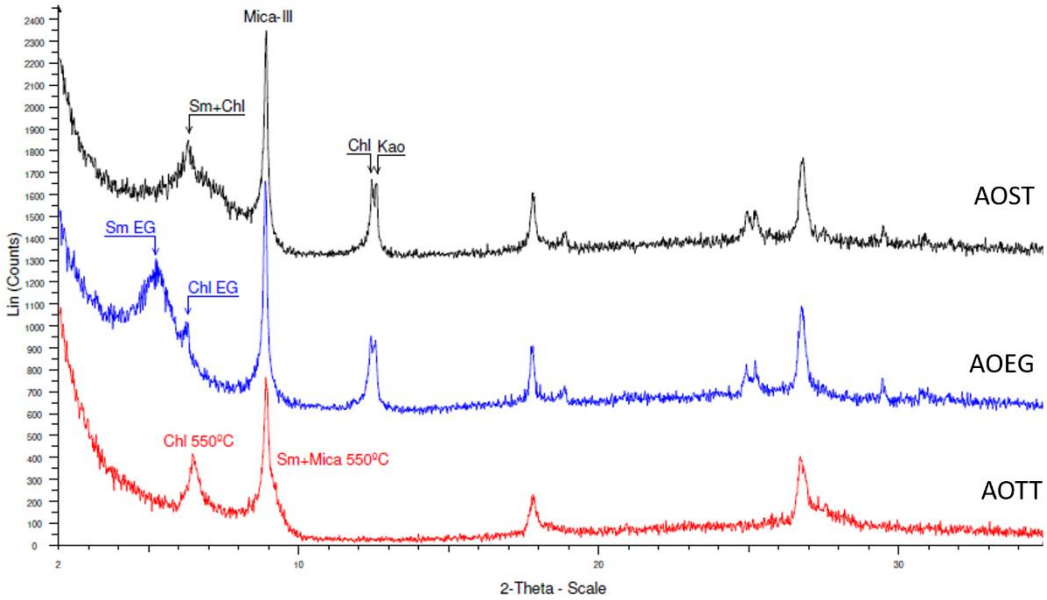


Figura 4.2. Patrones de DRX-AO con la mineralogía de arcillas de la muestra de arcilla. AOST: Agregado orientado sin tratamiento, secado al aire (negro). AOEG: Agregado orientado tratado con etilenglicol (azul). AOTT: Agregado orientado tratado térmicamente a 550 ºC (rojo). Kao: caolinita. Chl: clorita. Mica-Ill: micas-illita. Sm: esmectita.

1.2. Caracterización de las probetas cerámicas

1.2.1. Composición química y mineralógica

Igual que en el caso de la arcilla, se analizaron los componentes principales de las probetas elaboradas a 650 y 800 ºC, al tratarse de las probetas más vulnerables a sufrir cambios tras los tratamientos de limpieza, por sus bajas temperaturas de cocción y composición mineralógica, frente a las de alta temperatura (1000 y 1100 ºC). Los resultados han mostrado coincidencias en cuanto a los elementos detectados y concentraciones aproximadas respecto a la materia prima. No obstante, la pérdida de masa por ignición ha disminuido conforme ha aumentado la temperatura de cocción de las probetas, lo cual estaría vinculado a dicho proceso.

Tabla 4.3. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios y minoritarios expresados en óxidos (%) y los elementos traza (ppm) de probetas cerámicas elaboradas a 650 y 800 ºC. LOI: *Loss on Ignition*, pérdida de masa por ignición.

	Elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos)										
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**K_2O**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**LOI**
C650 PRE	57,28	18,25	6,29	5,35	2,93	3,63	0,79	0,23	0,15	0,11	4,90
C800 PRE	59,05	18,88	6,47	5,44	2,95	3,75	0,82	0,30	0,15	0,11	2,06

Además, los resultados obtenidos por FRX se complementaron mediante microsonda electrónica (EPMA) para estudiar la composición en una sección transversal de las probetas antes y después de la carbonatación (PRE y CAR, respectivamente). En las imágenes obtenidas por electrones retrodispersados (fig. 4.3), se han apreciado las diferencias en la porosidad de los cortes transversales analizados. Así, la probeta C650 PRE ha presentado mayor porosidad, visible por los poros distribuidos en la matriz arcillosa. Además, se ha apreciado un mayor tamaño de los minerales, en comparación con la probeta C800 PRE. En general, en todas las probetas, han predominado elementos de peso atómico medio, identificados en tonos grises, de acuerdo con la composición elemental establecida por FRX. En las dos probetas de baja temperatura de cocción (C650 PRE y CAR), se han identificado fisuras paralelas y subparalelas a la superficie, causadas por la preparación de la muestra sumada a la baja cohesión y resistencia del material. No obstante, en la probeta C650 PRE se han apreciado poros de mayor tamaño, respecto a C650 CAR. Estas diferencias pueden deberse a la heterogeneidad propia de cada muestra, ya que según los valores de la porosidad abierta de varias probetas, existe una alta similitud entre las mismas (ver cap. IV, apdo. 1.2.2), lo que prima sobre la puntualidad de los análisis realizados mediante EPMA. En cuanto a las probetas C800 PRE y CAR, el material no ha mostrado porosidad ni microfisuras, lo que implicaría una mayor resistencia física, en línea con la temperatura de cocción.

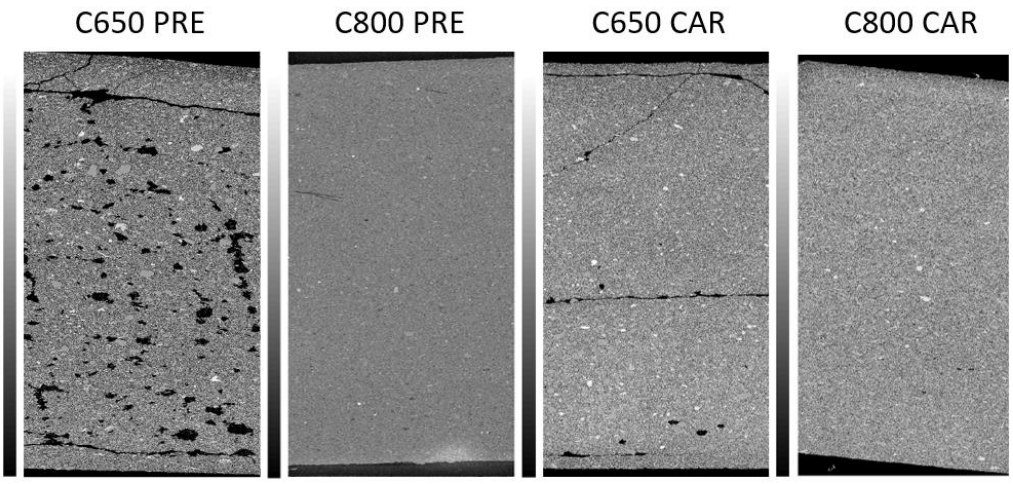


Figura 4.3. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas mediante EPMA del corte transversal de las probetas C650 y C800 antes y después del proceso de carbonatación (PRE y CAR, respectivamente). Las zonas claras corresponden a elementos de mayor peso atómico, que disminuye para los tonos grises y negros.

Se analizó también la distribución de los siguientes elementos en las mismas muestras: Ca, Fe, Si y Mg. En las imágenes se ha apreciado cómo las partículas blancas, con mayor contenido en calcio, destacan en la matriz arcillosa de las probeta C650 PRE, en comparación con C800 PRE (fig. 4.4). De igual modo ocurre en las imágenes de las probetas carbonatadas, ya que tampoco se ha detectado una distribución diferenciada del calcio tras el proceso de carbonatación. En lo que respecta a los otros elementos estudiados en los cortes transversales, su concentración es media-baja, salvo para el caso del Si (fig. 4.5), en concordancia con los resultados de FRX. En ningún caso, se han identificado variaciones tras la carbonatación, independientemente de la temperatura de cocción. Por lo que dicho proceso habría generado únicamente depósitos superficiales, aunque no se hayan apreciado en las imágenes porque se perdieron durante la preparación de las muestras, como consecuencia de las fricciones producidas en el corte de las mismas.

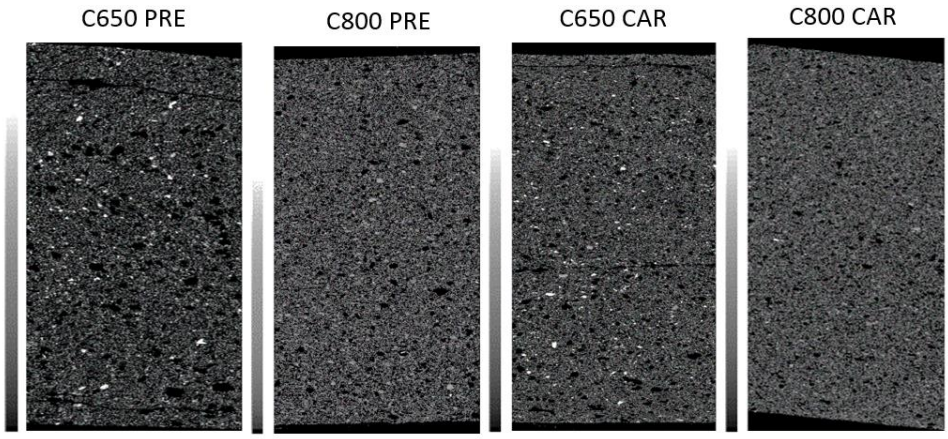


Figura 4.4. Distribución del Ca en las imágenes de electrones retrodispersados obtenidas por microsonda electrónica del corte transversal de las probetas C650 y C800 antes y después del proceso de carbonatación (PRE y CAR, respectivamente). Las zonas claras indican una mayor concentración de cada elemento, frente a las zonas grises y negras.

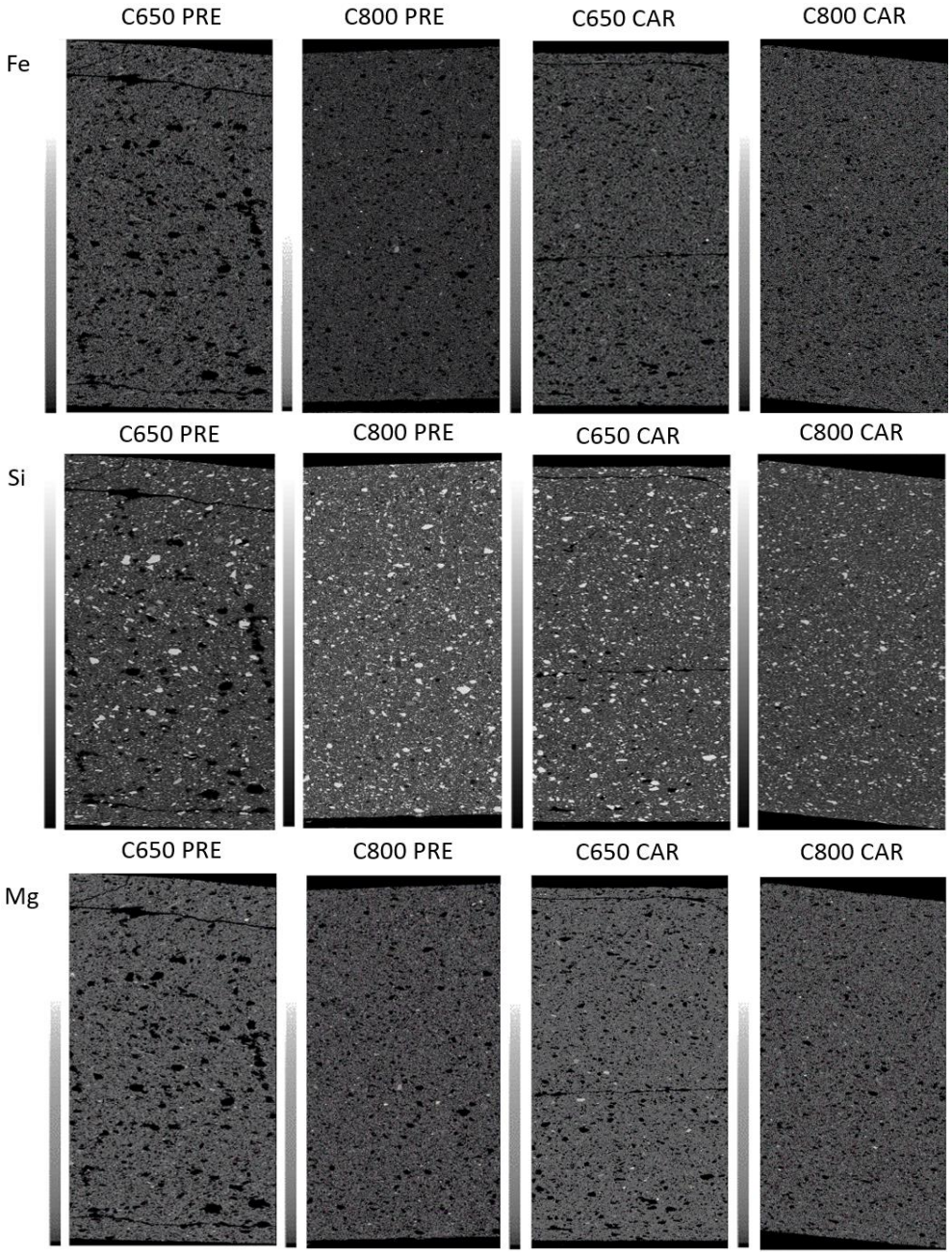


Figura 4.5. De arriba hacia abajo, distribución de los elementos Fe, Si y Mg en las imágenes de electrones retrodispersados obtenidas por EPMA del corte transversal de las probetas C650 y C800 antes y después del proceso de carbonatación (PRE y CAR, respectivamente). Las zonas claras indican una mayor concentración de cada elemento, frente a las zonas grises y negras.

Asimismo, se estudió la superficie de las cerámicas mediante MEB con el objetivo de establecer la variación de la matriz arcillosa conforme aumentaba la temperatura de cocción, antes de la carbonatación. Se realizaron imágenes a 100, 400, 750 y 1500 aumentos, incluidas en la figura 4.6. En ellas se ha apreciado cómo el proceso de vitrificación avanza conforme aumenta la temperatura de 650 a 1100 ºC. A bajas temperaturas de cocción, se han identificado partículas sueltas de los minerales que componen la matriz arcillosa, que parece aumentan de tamaño conforme lo hace la temperatura, hasta 1000 ºC. Mientras que a altas temperaturas (>1000 ºC), se ha apreciado cómo comienza a desarrollarse una red interconectada

de partículas vitrificadas del cuarzo, feldespatos y micas. Este proceso se ha podido distinguir con mayor precisión en las imágenes tomadas a mayores aumentos (750 y 1500x). Consecuentemente, según ha incrementado la extensión de la fase vitrificada, ha disminuido la porosidad, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante el ensayo de saturación a vacío, comentados más adelante (ver cap. IV, apdo. 1.2.2). Además, los poros han aparecido aislados, como resultado de la expansión de los gases que se generan y forman burbujas de aire en la matriz (Tite, 1991). Un ejemplo de este proceso se ha identificado en la probeta C1000 (fig. 4.6). Debido a la presencia de feldespatos y óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos en la composición de la arcilla de partida (fundentes), este proceso se ha observado a partir de 1100 ºC, aunque normalmente ocurriría a temperaturas más elevadas (Buys & Oakley, 1993).

Asimismo, se tomaron imágenes a 400, 750 y 1500 aumentos de las superficies de las probetas carbonatadas C650 y C1100 (fig. 4.7), lo que permitió la identificación en C650 CAR de unas partículas finas y alargadas que diferían de las partículas propias de las arcillas (fig. 4.8). Dichas partículas fueron analizadas mediante energía dispersiva de rayos X (EDX) y los resultados determinaron que se trataba de un compuesto de calcio, por su alto contenido en este elemento (>74 % en peso), fruto del proceso de carbonatación. Por su morfología tubular, se han interpretado como partículas de aragonito (Kezuka *et al*., 2017). Aunque cabría pensar que dichas partículas también aparecen en el depósito de la probeta C1100, no es así, puesto que forman parte de una veladura que se formó como resultado de la primera fase del proceso de carbonatación, realizada mediante inmersión en agua de cal, que fue más eficaz a bajas temperaturas de cocción. Dicha veladura disminuyó el grado de adhesión del depósito calcáreo aplicado posteriormente (ver cap. III, apdo. 1.4). En la probeta C1100 CAR, se detectaron partículas con morfología globular, identificadas también mediante análisis puntuales como compuestos de calcio (>87 % en peso), asociadas en este caso a la calcita (fig. 4.9) (Ševčík *et al*., 2018). Estas diferencias en las morfologías de las partículas detectadas y analizadas han puesto de manifiesto las divergencias de las fases del proceso de carbonatación llevado a cabo sobre las probetas cerámicas. Por ello, en los sucesivos procesos de carbonatación, se modificó la metodología eliminando la primera fase de inmersión en agua de cal, para evitar esa primera capa que dificultaba la adhesión del depósito calcáreo posterior (ver cap. III, apdo. 1.4).

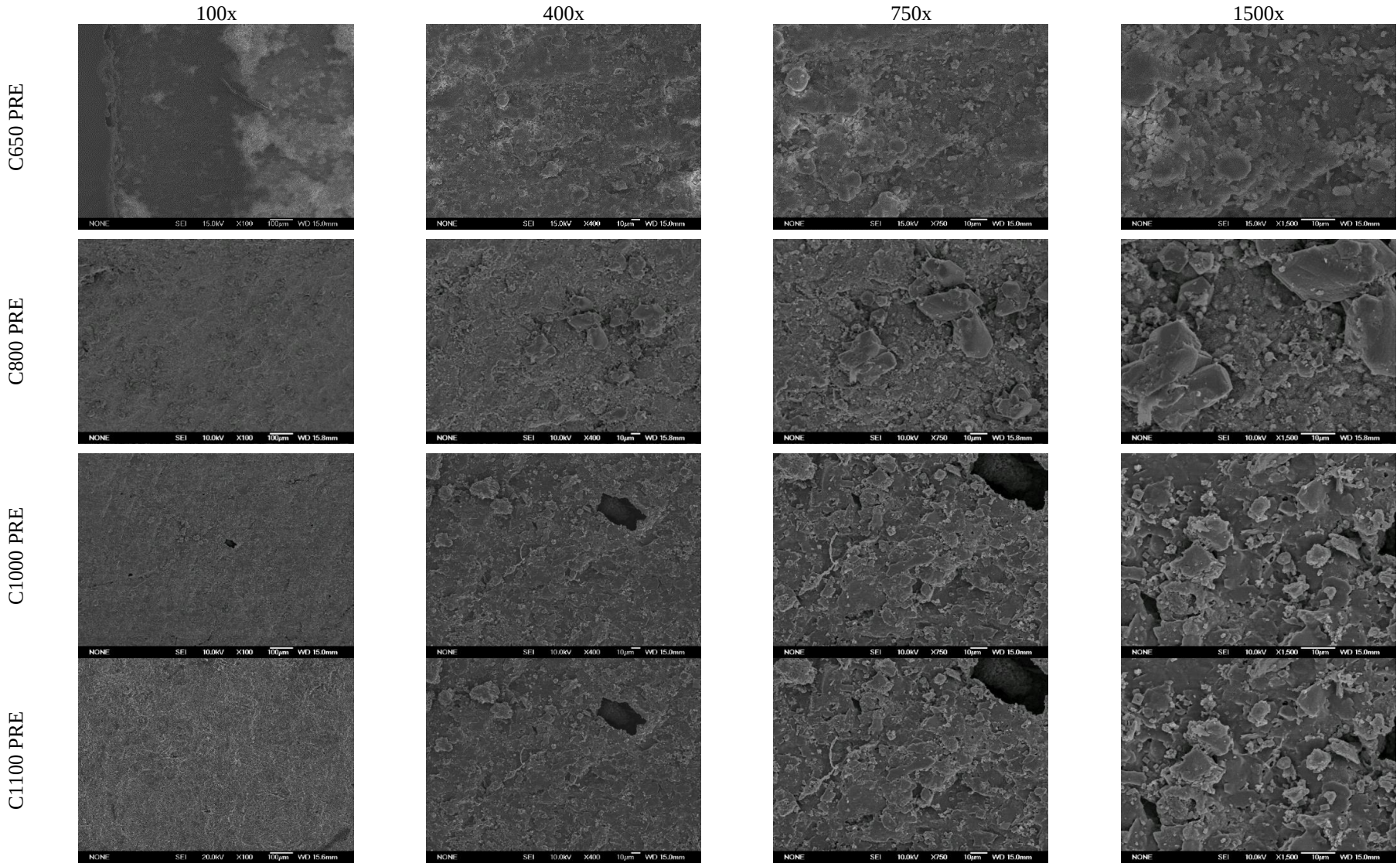


Figura 4.6. Imágenes a distintos aumentos por MEB de las superficies de las probetas cerámicas antes de la carbonatación (PRE).

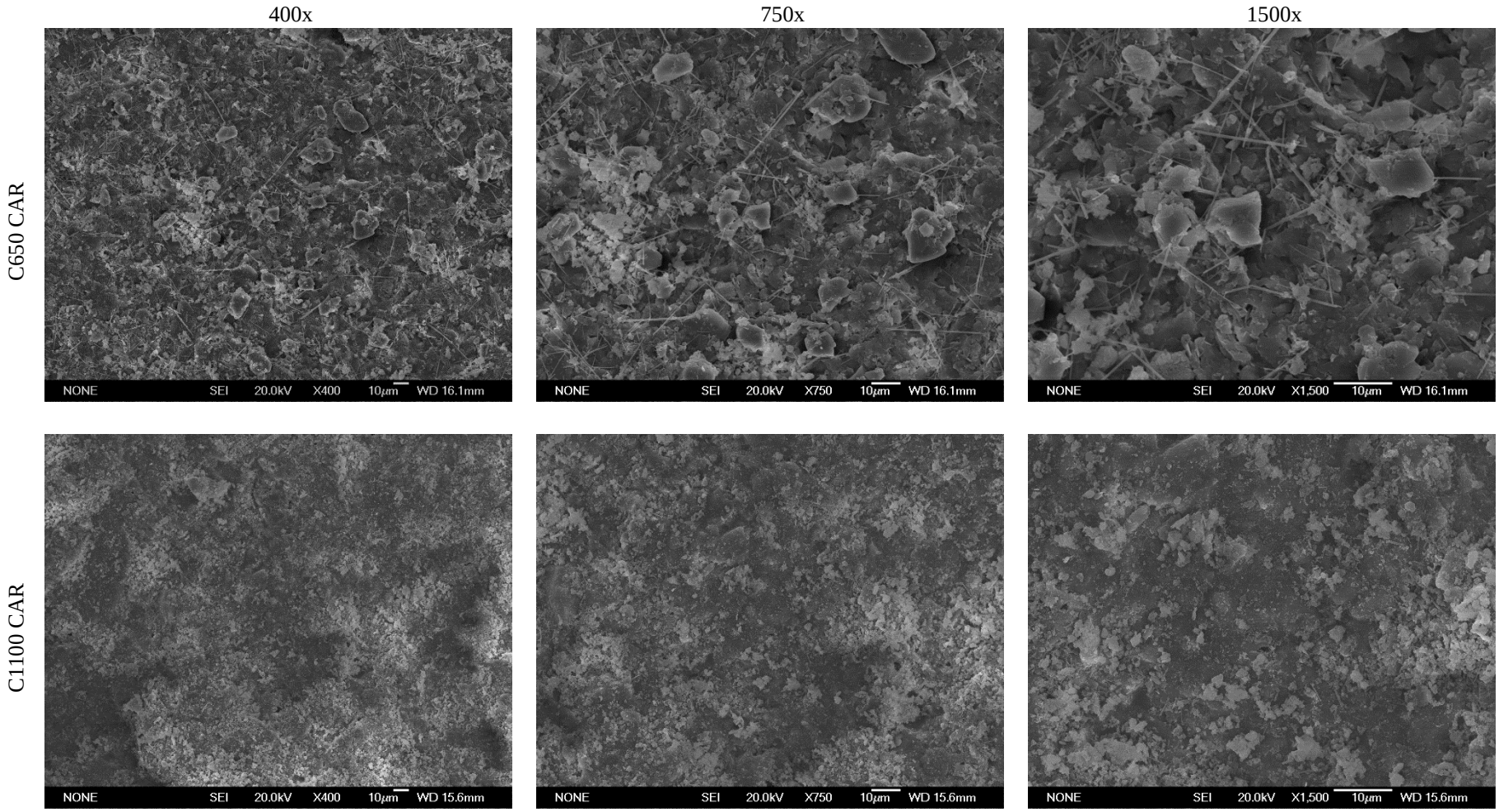


Figura 4.7. Imágenes de MEB a 400, 750 y 1500 aumentos de las superficies de las probetas cerámicas tras el proceso de la carbonatación (C650 y C1100 CAR), en las que se aprecian las partículas vinculadas a dicho proceso.

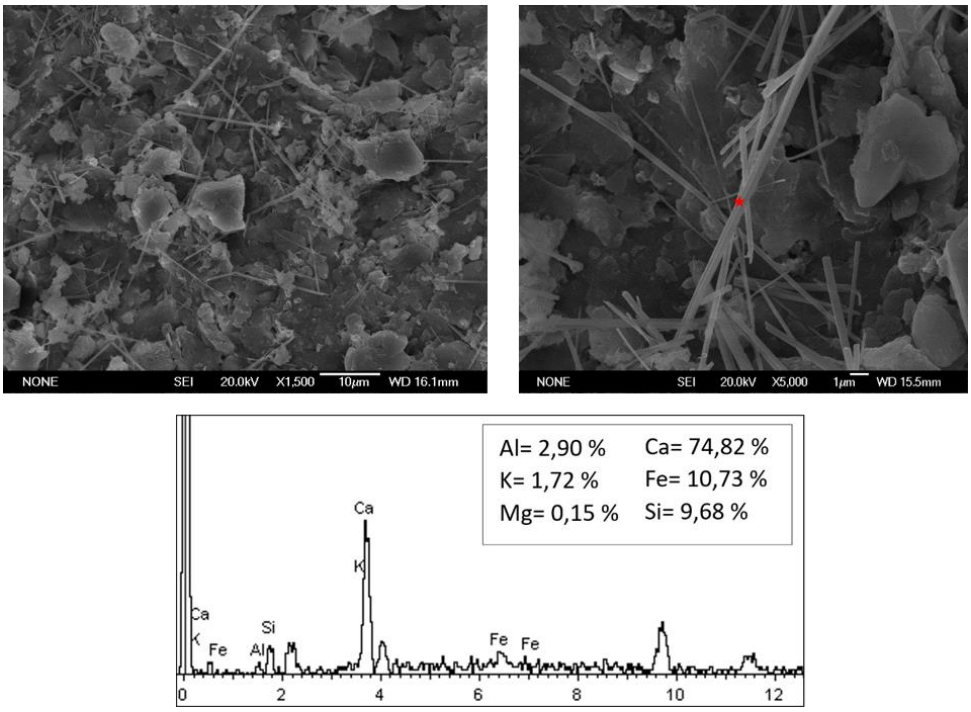


Figura 4.8. Imágenes de MEB a 1500 y 5000 aumentos y espectro EDX del análisis de una de las partículas, mayoritariamente compuesta por calcio, detectadas en la superficie de la probeta C650 CAR.

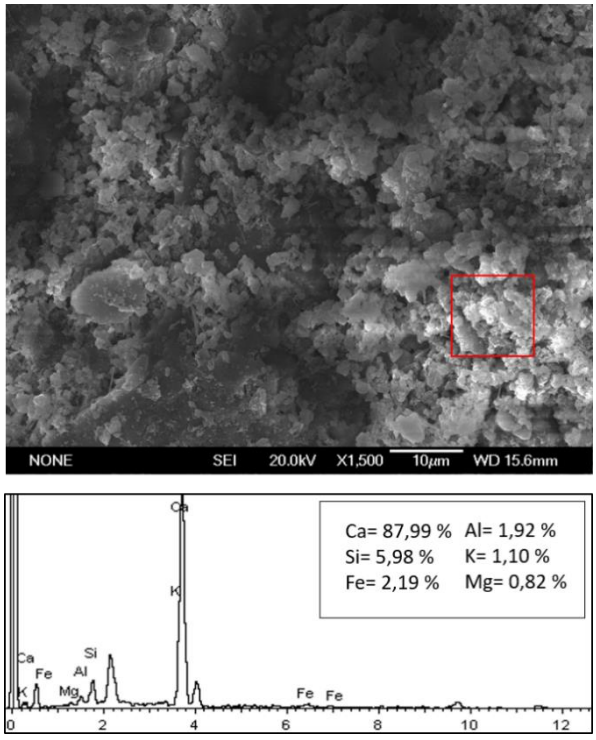


Figura 4.9. Imagen de MEB a 1500 aumentos y espectro EDX del análisis de una de las partículas, mayoritariamente compuesta por calcio, detectadas en la superficie de la probeta C1100 CAR.

La composición mineralógica de las probetas se analizó mediante DRX-P. Los resultados permitieron establecer diferencias en los patrones de difracción de las probetas según aumentaba la temperatura de cocción (fig. 4.10), fruto de las transformaciones ocurridas durante el proceso de vitrificación, identificado

previamente mediante MEB. En primer lugar, el clinocloro se descompuso entre 120 y 650 ºC. Además, la descomposición de los carbonatos dio comienzo a partir de 650 ºC, ya que no se ha detectado dolomita, y la calcita desaparece una vez superados 800 ºC. En lo que respecta a la intensidad de los picos correspondientes a los filosilicatos −moscovita y/o illita−, y ortoclasa, esta disminuyó conforme aumentaba la temperatura hasta desaparecer por encima de 1000 ºC, debido a su descomposición térmica. No obstante, tras su unión con el óxido cálcico (CaO) procedente de la descomposición de la calcita y la dolomita, se detectó a partir de 1000 ºC anortita ($CaAl_2Si_2O_8$) [JCPDS 01-089-1459] (Cultrone *et al*., 2001; Linares *et al*., 1983), y la intensidad de sus picos aumentó con la temperatura. Del mismo modo, los picos máximos de la hematites aumentan su intensidad y se estrechan según iba aumentando la temperatura de cocción, seguramente debido al crecimiento cristalino de dicha fase (Cultrone *et al*., 2001). Además, como se observa en la figura, en las probetas cerámicas elaboradas por encima de 800 ºC se ha detectado mucho ruido de fondo, lo que indicaría la presencia de fases amorfas formadas durante el proceso de vitrificación (Buys & Oakley, 1993).

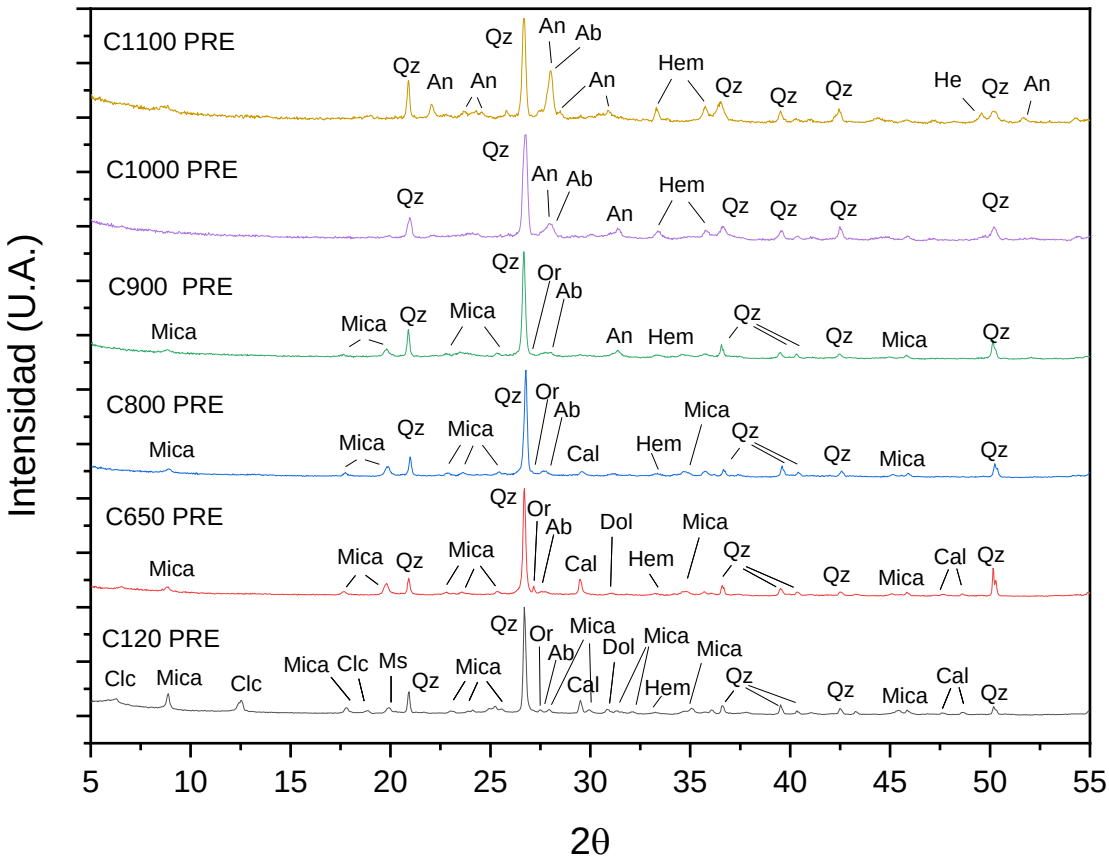


Figura 4.10. Patrones de DRX-P de las probetas elaboradas a cada temperatura de cocción: 120, 650, 800, 1000 y 1100 ºC. Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Clc: clinocloro; Dol: dolomita; Hem: hematites; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo.

En general, el cuarzo se trata de la fase mineral más abundante y, junto a la albita y el hematites, las más estables, identificadas en todas las probetas analizadas, independientemente de la temperatura de cocción. A continuación, se ha incluido

un esquema con las trasformaciones identificadas en las probetas mediante DRX-P conforme aumentaba la temperatura de cocción, hasta 1100 ºC (fig. 4.11).

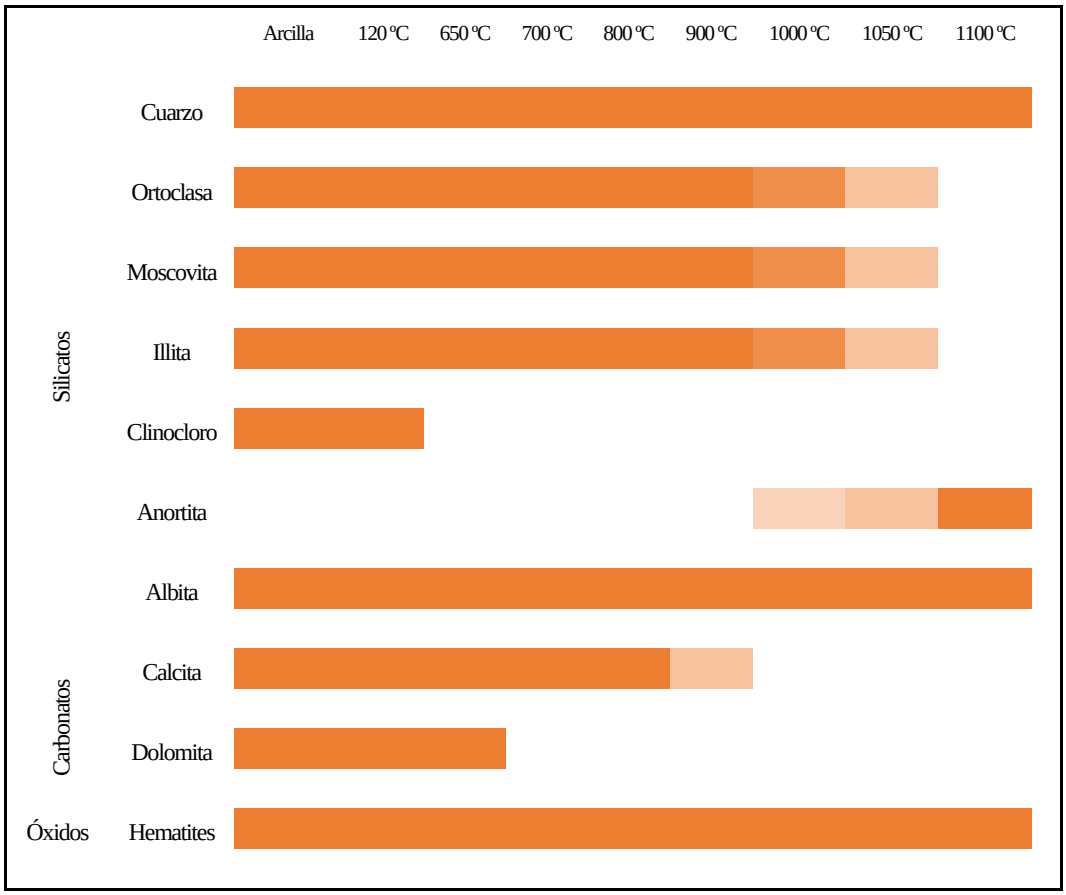


Figura 4.11. Esquema de las variaciones identificadas mediante DRX-P en la composición mineralógica de la arcilla utilizada en la elaboración de las probetas, así como de una muestra elaborada a cada temperatura de cocción: 120, 650, 700, 800, 900, 1000, 1050 y 1100 ºC. Los tonos más oscuros corresponden a una mayor concentración de la fase indicada en cada muestra, que disminuye en las tonalidades más claras.

En la misma línea, se analizaron los patrones de DRX-P de cada una de las probetas tras el proceso de carbonatación (CAR) (fig. 4.12). Los resultados han mostrado una alta similitud respecto a las probetas analizadas antes de la carbonatación (PRE). La única diferencia se ha identificado en el pico máximo de la calcita (2θ = 29,5º), que ha aparecido en las probetas de alta temperatura de cocción (C1000 y C1100), mientras que en los patrones previos a la carbonatación (PRE), dicho pico no se ha detectado. Esto indicaría que el proceso de carbonatación ha sido eficaz.

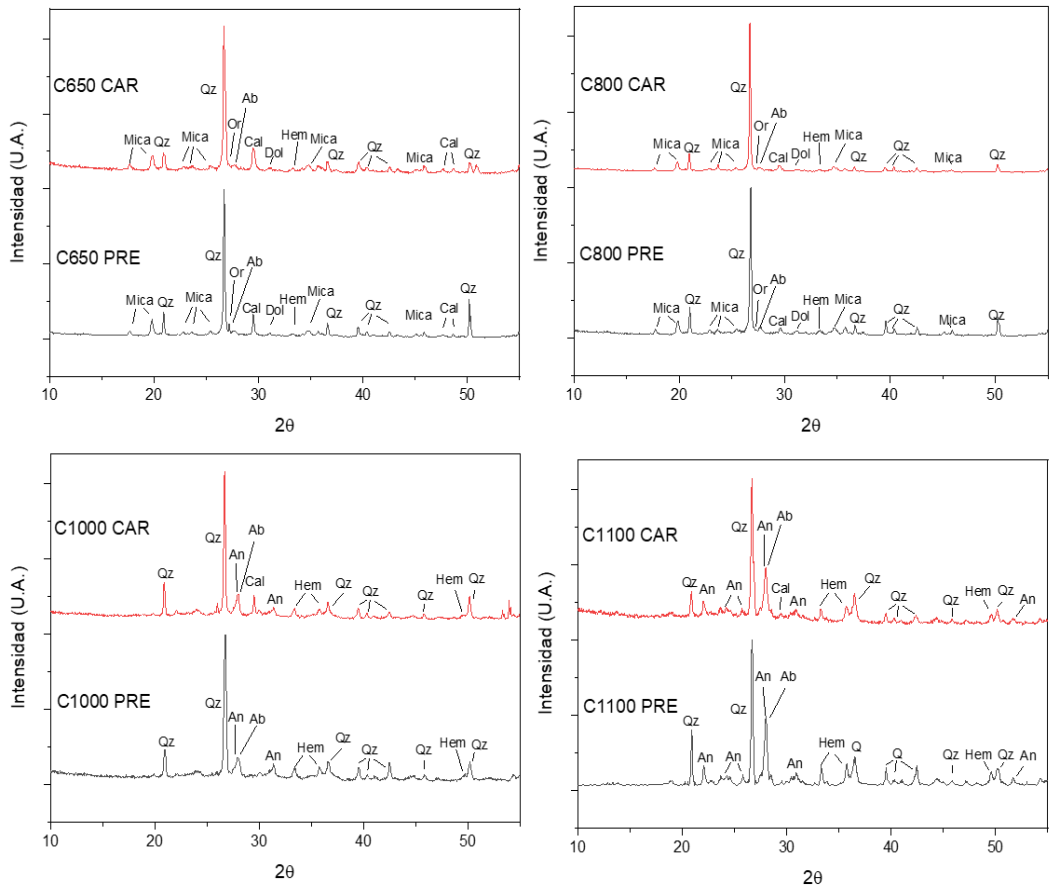


Figura 4.12. Patrones de DRX-P de las probetas cerámica antes y tras la carbonatación (PRE y CAR): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Dol: dolomita; Hem: hematites; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo.

En lo que respecta a los depósitos generados, los resultados de DRX-P, incluidos en la figura 4.13, han indicado que están compuestos mayoritariamente por calcita [JCPDS 01-081-2027], aunque también han identificado en menor proporción portlandita ($Ca(OH)_2$) [JCPDS 01-072-0156], ambas procedentes del hidróxido de calcio utilizado para generar los depósitos sobre las probetas cerámicas (ver cap. III, apdo. 1.4). La presencia de la fase portlandita indicaría que parte de dicho hidróxido de calcio no llegó a transformarse en carbonato de calcio durante el proceso de carbonatación. Por otro lado, el suelo del yacimiento añadido a la mezcla utilizada para generar los depósitos calcáreos fue también analizado. Los patrones de DRX-P han establecido que su composición incluye cuarzo [JCPDS 01-089-1961], calcita [JCPDS 01-081-2027], filosilicatos como dickita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) [JCPDS 01-074-1758] o moscovita ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) [JCPDS 01-076-0929] y clinocloro [JCPDS 01-079-1270]. Así como plagioclasas como la anortita [JCPDS 01-086-1707] y la albita [JCPDS 01-076-0898] también fueron identificadas. Estas fases fueron asimismo detectadas en los patrones de los depósitos. Además, los análisis de DRX-AO de los filosilicatos del suelo del yacimiento agregado determinaron que se componen de mica-illita (78 %), esmectita (12 %), clorita (5 %) y caolinita (5 %) (fig. 4.14). Las diferencias entre los depósitos seguramente se deban a la heterogeneidad de la propia mezcla

preparada, dada la naturaleza del suelo añadido a la cal en pasta, procedente de Guarrazar.

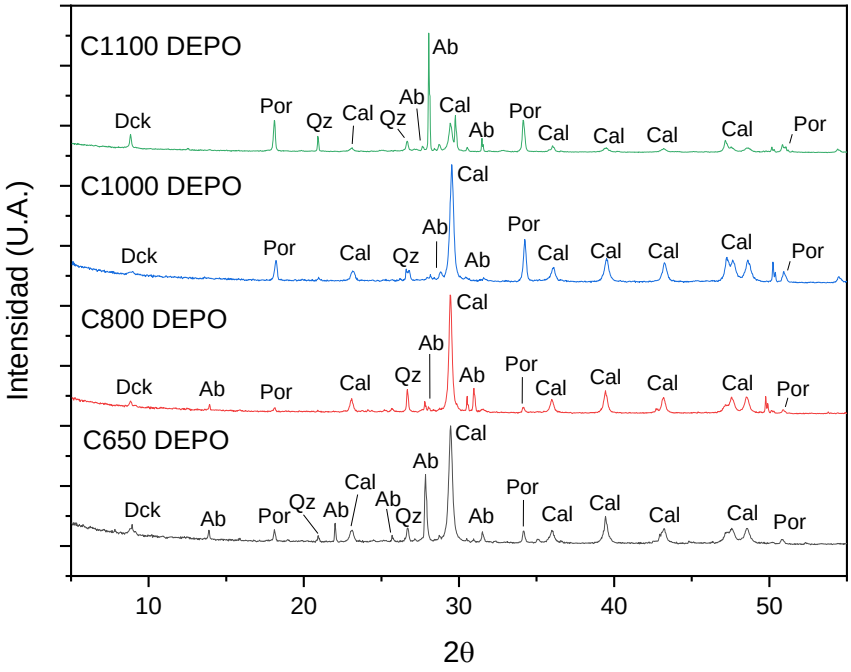


Figura 4.13. Patrones de DRX-P del depósito calcáreo generado (DEPO) sobre las probetas cerámicas, en función de su temperatura de cocción: 650, 800, 1000 y 1100 ºC. Ab: albita; Cal: calcita; Dck: dickita; Por: portlandita; Qz: cuarzo.

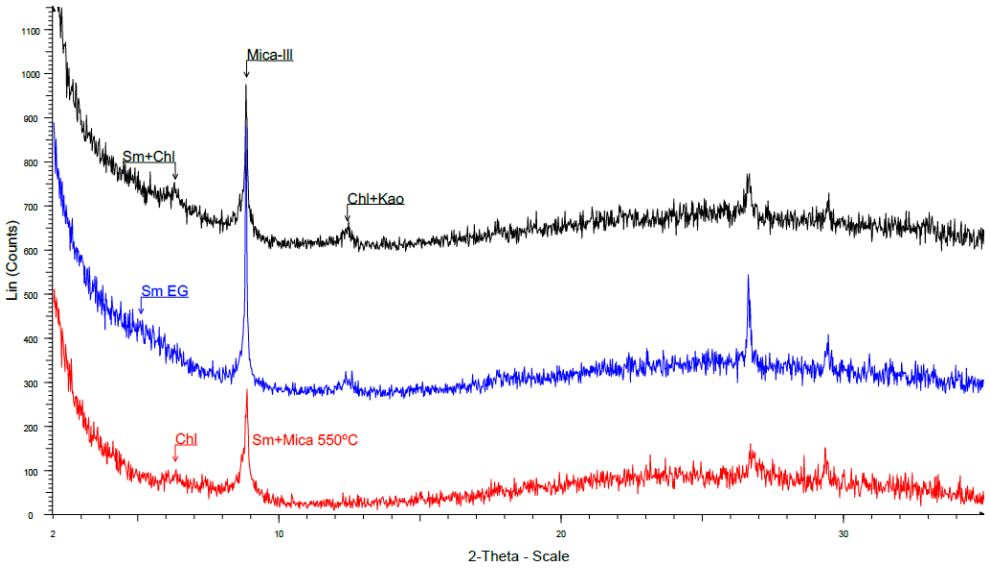


Figura 4.14. Patrones de DRX-AO de la mineralogía de arcillas de la muestra del suelo del yacimiento. AOST: Agregado orientado sin tratamiento, secado al aire (negro). AOEG: Agregado orientado tratado con etilenglicol (azul). AOTT: Agregado orientado tratado térmicamente a 550 ºC (rojo). Kao: caolinita. Chl: clorita. Mica-Ill: micas-illita. Sm: esmectita.

Por otro lado, se identificaron mediante FTIR-ATR, las principales bandas del ion carbonato, presente en la calcita y la dolomita, con el objetivo de determinar su variación en función de las temperaturas de cocción (C650-C1100 PRE) (fig.

4.15). Asimismo, se estudiaron las variaciones tras el proceso de carbonatación (CAR) (fig. 4.16) y la composición de los depósitos generados (DEPO) (fig. 4.17).

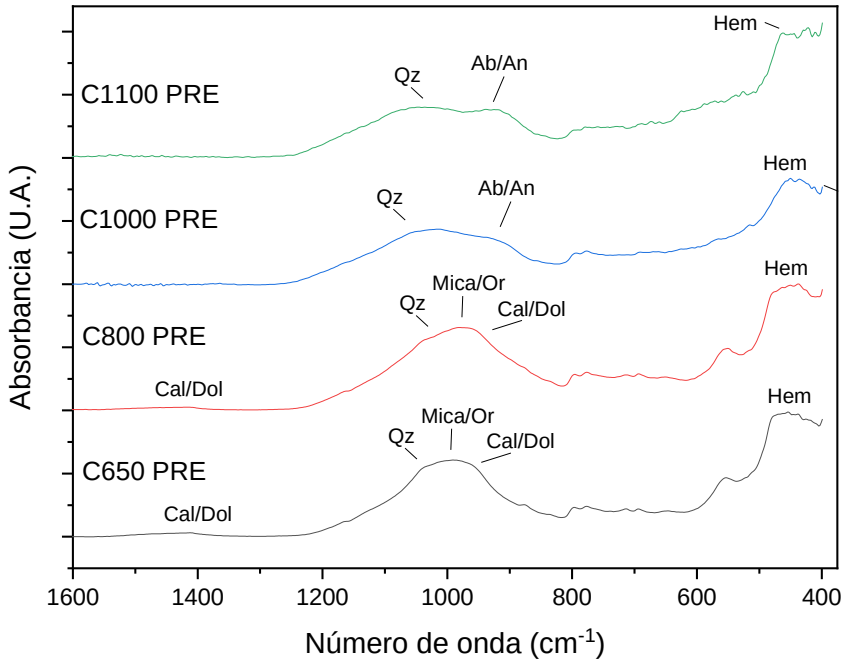


Figura 4.15. Espectros de FTIR-ATR de las probetas cerámicas elaboradas a 650, 800, 1000 y 1100 ºC antes de la carbonatación (PRE). Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Dol: dolomita; Hem: hematites; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo.

El ion carbonato se ha identificado por cuatro vibraciones: dos de tensión, simétrica y asimétrica (ν_s ~1087 cm^{-1} (ν_1) y ν_{as} ~1432 cm^{-1} (ν_3); y otras dos de flexión, en el plano y fuera del plano (δ_{ip} ~712 cm^{-1} (ν_4) y δ_{oup} ~881 cm^{-1} (ν_2)). Además, por combinación de $\nu_4+\nu_1$ y $\nu_4+\nu_3$ aparecen otras dos bandas ~1800 y 2500 cm^{-1}, respectivamente. En la dolomita las vibraciones son muy similares, con un ligero desplazamiento debido a la presencia de Mg: ν_s ~1087 cm^{-1} (ν_1), ν_{as} ~1480 cm^{-1} (ν_3), δ_{ip} ~730 cm^{-1} (ν_4) y δ_{oup} ~883 cm^{-1} (ν_2). Dada su similitud, es difícil distinguir ambos minerales. En las probetas C650 y C800 PRE se ha identificado la ν_{as} ~1432 cm^{-1} (ν_3), no detectada en las probetas elaboradas a mayor temperatura, en línea con los resultados de DRX-P. La ν_s ~1087 cm^{-1} (ν_1) coincide con las bandas solapadas ν_{as} (Si-O-Si) del cuarzo y los minerales de la arcilla (moscovita, illita) (Derrick *et al*., 1999; J. Saikia, 2014), y la ν (Si-O-Al) de los aluminosilicatos (ortoclasa, albita, anortita), presentes en todas las probetas analizadas ~1000 ºC. Así como la banda ν (Fe–O) ~535 cm^{-1} propia de la flexión de la hematites (fig. 4.15) (Seetha & Velraj, 2016).

En los espectros de las probetas tras la carbonatación (C650-C1100 CAR), se han identificado leves variaciones en la intensidad de las bandas ν_{as} ~1432 cm^{-1} (ν_3) y δ_{oup} ~881 cm^{-1} (ν_2), debidas a los depósitos generados (fig. 4.16).

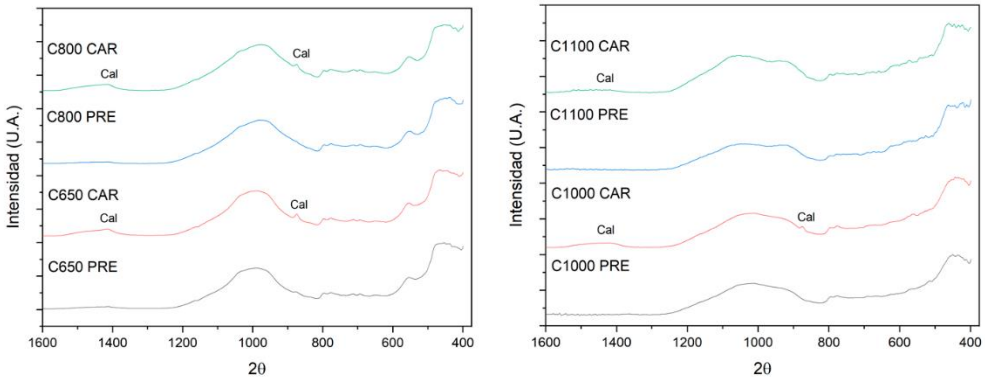


Figura 4.16. Patrones de FTIR-ATR de las probetas cerámicas elaboradas a 650, 800, 1000 y 1100 ºC antes y después de la carbonatación (PRE y CAR, respectivamente). Se ha identificado la calcita en todas las probetas carbonatadas (Cal).

Por otro lado, a partir de los espectros de los depósitos generados (DEPO), además de las bandas asociadas a la calcita, se ha identificado la portlandita, por la vibración ν(O-H) en la región 3400 cm^{-1} (fig. 4.17). En línea con los resultados obtenidos por DRX-P, corroborando que no todo el hidróxido de calcio aplicado se transformó durante el proceso de carbonatación.

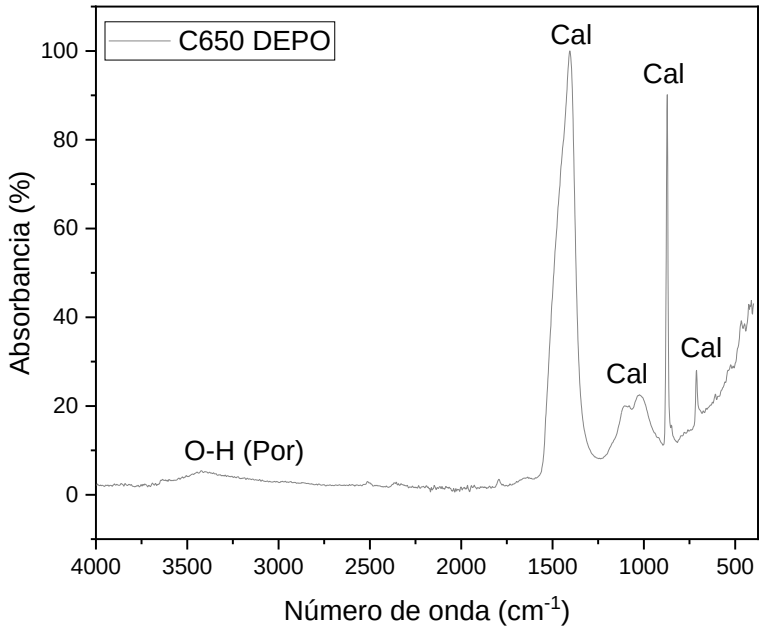


Figura 4.17. Patrón de FTIR-ATR del depósito generado (DEPO) sobre la probeta C650, en el cual se ha identificado la portlandita y la calcita, ambas procedentes del hidróxido de calcio utilizado para generar los depósitos. Cal: calcita; Por: portlandita.

Las probetas también fueron estudiadas mediante TG-DSC, antes y después del proceso de carbonatación (PRE y CAR, respectivamente), con el objetivo de complementar su composición mineralógica, en particular, en lo que respecta a la cuantificación del carbonato de calcio generado. En las figuras 4.18 y 4.19, se ha señalado la variación de masa en función de la temperatura (curva verde), así como su primera derivada (curva azul) y el flujo térmico o flujo de calor (curva rosa) para las probetas C650-C1100 antes y después de la carbonatación (PRE y CAR, respectivamente).

En los termogramas de las cuatro probetas analizadas, se han identificado varias pérdidas de masa. Hasta 200 ºC se han observado pérdidas de masa asociadas a la evaporación del agua higroscópica y del agua de hidratación en las probetas de baja temperatura de cocción (C650 y C800 PRE), siendo más acusada en C650 PRE (fig. 4.18). Entre 300 y 500 ºC, se ha identificado otra pérdida de masa vinculada a la eliminación del agua estructural (Arizzi & Cultrone, 2012; Montoya *et al*., 2004; Moropoulou *et al*., 2016). Los valores indican pérdidas de 1,0 % en C650 PRE y de 0,3 % en C800 PRE. En línea con estos resultados, dichas variaciones en la masa no se han apreciado en las probetas de alta temperatura (C1000 y C1100 PRE). Según estos datos y los obtenidos mediante DRX-P, estas pérdidas se han relacionado con la deshidroxilación de la moscovita (Gaines & Vedder, 1964; Menéndez *et al*., 2012), identificada mediante DRX-P en las probetas elaboradas hasta los 900 ºC. Por otro lado, entre 500 y 750 ºC se han observado importantes pérdidas de masa, así como picos endotérmicos, en las probetas de baja temperatura, C650 y C800 PRE. En C650 el valor de dicha pérdida ha ascendido a 2,7 % (entre 558 y 722 ºC), frente a un 0,7 % en C800 PRE (entre 499 y 650 ºC) (rangos indicados en la tabla 4.4). Estas pérdidas se han asociado a la descomposición del carbonato de calcio (Arizzi & Cultrone, 2012; Moropoulou *et al*., 2016), lo que encaja con la identificación de calcita mediante DRX-P en dichas probetas, pero no a temperaturas superiores a 900 ºC (C1000 y C1100 PRE). Sin embargo, no ha sido posible apreciar la descomposición de la dolomita, identificada por DRX-P en C650 PRE, debido a que se descompone en un rango de temperatura similar (450-500 ºC) (Moropoulou *et al*., 1995), y su concentración es más baja, tal y como indicaba el patrón de DRX-P de C650, previamente comentado (fig. 4.10). Por otro lado, en los termogramas de todas las probetas PRE se ha identificado un pequeño pico endotérmico a 573 ºC que no ha implicado una pérdida de masa y se ha asociado, según la bibliografía, a la transformación polifórmica de cuarzo-α a cuarzo-β (James Dwight *et al*., 1990), lo que corrobora los resultados de DRX-P y FTIR-ATR en cuanto a la identificación del cuarzo en las probetas.

A partir de los termogramas de las probetas carbonatadas, también se han identificado diversas pérdidas de masa, con diferencias respecto a las probetas PRE. Hasta 200 ºC se han identificado pequeñas pérdidas de masa asociadas al agua higroscópica en C650 y C800 CAR (fig. 4.19), igual que en las probetas homónimas PRE. Además, entre 400 y 500 ºC se han identificado pérdidas de masa en todas las probetas, independientemente de la temperatura de elaboración. Aunque en las probetas PRE, las pérdidas de masa observadas en dicho rango de temperatura se han asociado a la moscovita, en este caso, al estudiar la curva del flujo térmico (curva rosa), se han identificado unos pequeños picos endotérmicos cercanos a 400 ºC, que difieren de los observados en PRE y, además, aparecen en todas las probetas carbonatadas (C650-C1100 CAR). En esta línea, en la curva de la derivada (azul), se ha identificado un pico estrecho cerca de 400 ºC, seguido de otro más amplio que se extiende hasta 500 ºC en C650 y C800 CAR. Esto indicaría que, aunque las pérdidas se vinculen en ambos casos a la eliminación del agua estructural, se tratarían de dos compuestos diferentes. Teniendo esto en cuenta, el primer pico, más estrecho e identificado en todas las probetas CAR, se ha vinculado a la

descomposición del hidróxido de calcio (Khachani *et al*., 2014), proveniente de los depósitos calcáreos generados. Estos resultados van en línea con la identificación de portlandita en dichos depósitos mediante DRX-P y FTIR-ATR, previamente comentada. Mientras que el pico más amplio y en un rango de temperatura mayor, observado únicamente en las probetas de baja temperatura, C650 y C800 CAR, se ha asociado a la moscovita, previamente identificada en las probetas patrón también de baja temperatura (C650 y C800 PRE). Por otro lado, de igual manera que en las probetas patrón la pérdida de masa que se ha observado en el rango de temperaturas entre 500 y 750 ºC, y que lleva asociado un pico endotérmico, es debida a la descomposición del carbonato de calcio. En este caso, y a diferencia de lo que ocurría antes de la carbonatación (PRE), todas las probetas han mostrado esa pérdida de masa (fig. 4.19), debido a la presencia de carbonato de calcio procedente de los depósitos generados. Además, en las probetas elaboradas a 650 y 800ºC, parte de ese carbonato de calcio proviene de la propia cerámica, de acuerdo con los análisis realizados antes de la carbonatación, por lo que las pérdidas de masa han resultado mayores respecto a las elaboradas a 1000 y 1100 ºC. No obstante, según las pérdidas de masa identificadas y las diferencias entre las probetas carbonatadas y no carbonatadas, la cantidad de carbonato de calcio generado es mayor en las probetas de baja temperatura (tabla 4.4), lo que puede deberse tanto a la heterogeneidad de los depósitos, como al proceso de carbonatación (ver cap. III, apdo. 1.4).

De acuerdo a lo previamente comentado, se ha inferido que durante el proceso de carbonatación no todo el hidróxido de calcio aplicado se transformó en carbonato de calcio, corroborando los resultados de DRX-P y FTIR-ATR del análisis de los depósitos generados, gracias a los cuales se ha identificado portlandita.

A partir de las pérdidas de masa asociadas a las reacciones de descomposición del carbonato de calcio ($CaCO_3$) (ec. 4.1) se ha estimado su contenido en las probetas PRE y CAR (tabla 4.4). Los cálculos se han realizado asumiendo que las pérdidas en el rango de 500-750 ºC se deben únicamente a la descomposición del carbonato de calcio, ya que la proporción de dolomita respecto a la calcita era muy baja según los resultados de DRX-P, como ya se ha indicado. Esto ha permitido comparar las probetas en cada fase del proceso (PRE, CAR, POST), así como evaluar posteriormente la eficacia de los tratamientos de limpieza llevados a cabo (ver cap III, apdo. 3). Como se ha comentado previamente, la diferencia en las pérdidas de masa indican variaciones en el contenido de $CaCO_3$ asociadas por un lado, a la temperatura de cocción de cada probeta, con las transformaciones mineralógicas que conllevan y, por otro, a los depósitos artificialmente generados.

$$CaCO_3\ (100{,}1\ g) + Q\ (J) \rightarrow CaO\ (56{,}1\ g) + CO_2\ (44{,}0\ g)$$

Ecuación 4.1. Descomposición térmica del carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono. La relación entre los pesos moleculares de cada compuesto ha permitido estimar la cantidad de $CaCO_3$ en las probetas antes y después de la carbonatación, y tras los tratamientos de limpieza (PRE, CAR y POST, respectivamente).

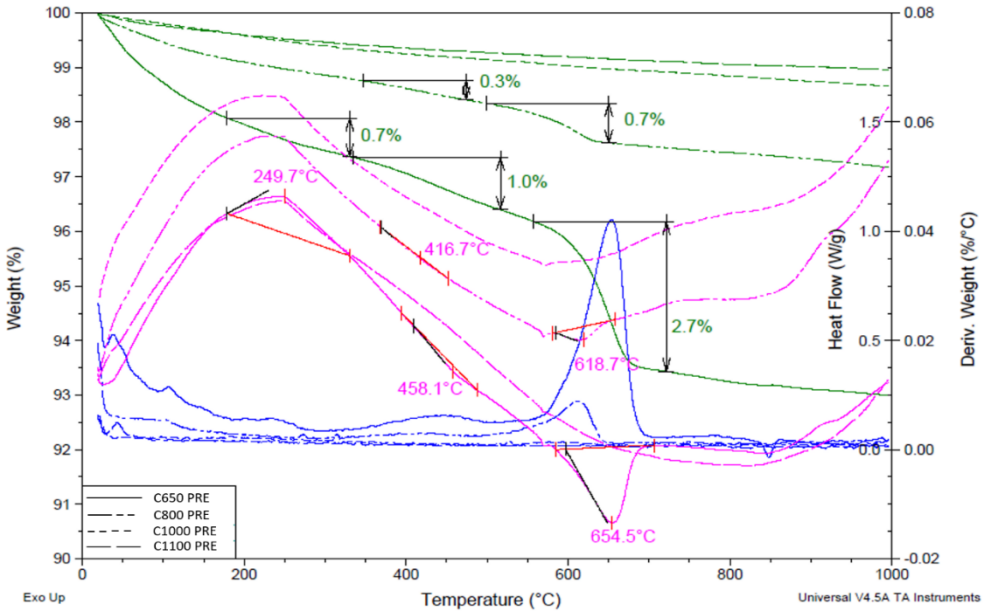


Figura 4.18. Termogramas de las probetas cerámicas antes del proceso de carbonatación (PRE), elaboradas en el rango de temperaturas 650-1100 ºC. En rosa la curva del flujo térmico (*Heat Flow W/g*), en verde la masa (*Weight %*) y en azul la derivada de la masa respecto a la temperatura (*Deriv. Weight %/ ºC*). Las diferencias demuestran variaciones en la composición dependiendo de la temperatura de cocción de cada una de ellas.

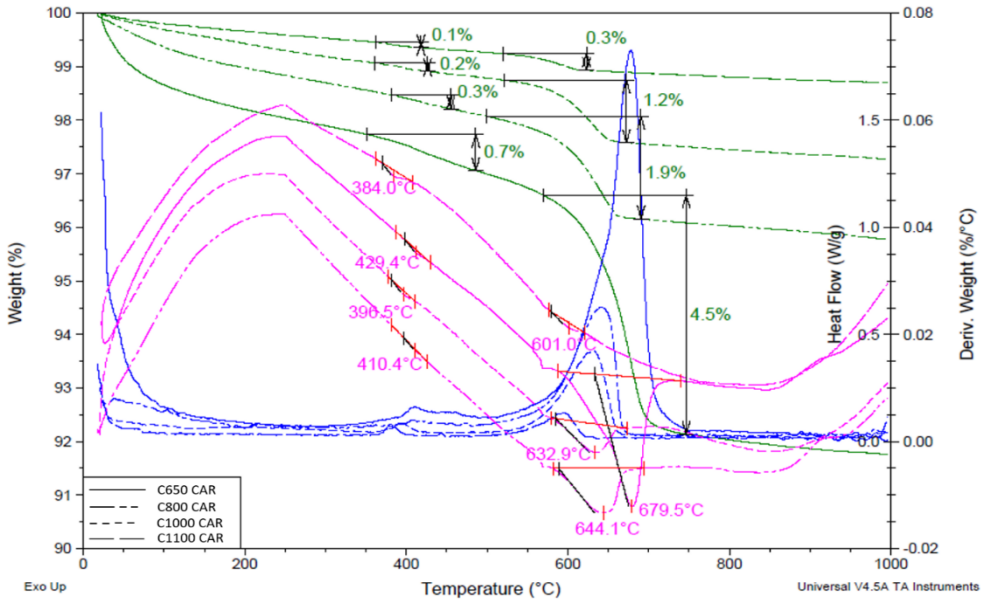


Figura 4.19. Termogramas de las probetas cerámicas tras el proceso de carbonatación (CAR), elaboradas en el rango de temperaturas 650-1100 ºC. En rosa se indica la curva del flujo térmico (*Heat Flow W/g*), en verde la masa (*Weight %*) y en azul la derivada de la masa respecto a la temperatura (*Deriv. Weight %/ ºC*).

Tabla 4.4. Pérdidas de masa vinculadas a la descomposición del carbonato cálcico y contenido estimado del mismo (%) en las probetas antes y después de la carbonatación (PRE y CAR). Se indican los rangos de temperatura a los que ocurre dicho proceso en cada probeta.

Probeta		T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa (%)	% $CaCO_3$
C650	**PRE**	558	722	2,7	6,1
	CAR	570	747	4,5	10,2
C800	**PRE**	499	650	0,7	1,6
	CAR	500	691	1,9	4,3
C1000	**PRE**	–	–	–	–
	CAR	522	676	1,2	2,7
C1100	**PRE**	–	–	–	–
	CAR	520	623	0,3	0,7

Por otro lado, con el objetivo de establecer la concentración de $CaCO_3$ y $Ca(OH)_2$ de los depósitos generados, sin que la composición de las probetas interfiriera, se analizaron muestras tomadas únicamente de los depósitos (DEPO). La cantidad de cada compuesto en las muestras analizadas se ha estimado a partir de las reacciones de descomposición (ec. 4.1 y ec. 4.2) y las pérdidas de masa que tienen lugar en los rangos 385-470 ºC y 550-755 ºC (tabla 4.5).

En los termogramas (fig. 4.20) se han identificado dos pérdidas de masa claramente diferenciadas, vinculadas a cada uno de estos compuestos. Alrededor de 400 ºC se produce la deshidroxilación del $Ca(OH)_2$ (ec. 4.2), asociada a unas pérdidas de masa entre 0,9 y 4,8 %. Mientras que la descomposición del $CaCO_3$, entre 550 y 755 ºC, ha implicado mayores pérdidas de masa, entre 18,5 y 27,0 %. En relación con los resultados obtenidos por DRX-P y FTIR-ATR, esto indicaría que el proceso de carbonatación no se ha completado en su totalidad, aunque la mayor parte del $Ca(OH)_2$ añadido sí se ha transformado, como se ha comentado previamente a partir de los termogramas de las probetas carbonatadas. Por otro lado, se han identificado dos pequeñas pérdidas de masa alrededor de 50 y 200 ºC, vinculadas a la descomposición de agua higroscópica y de agua estructural, respectivamente, que no se han considerado significativas en las muestras.

Las diferencias en las pérdidas de masa y, por ende, en la cantidad de $CaCO_3$ en las muestras de los depósitos analizadas, se puede haber debido a la heterogeneidad de la mezcla preparada y del proceso seguido, ya que una ligera variación del grosor del depósito, así como a las limitaciones de la cuantificación, que han podido influir en el resultado final. Asimismo, las dos fases del proceso de carbonatación (inmersión en agua de cal y aplicación de la mezcla de cal en pasta y el suelo del yacimiento), pueden haber contribuido a dichas diferencias (ver cap. III, apdo. 1.4). De igual modo, la heterogeneidad en la composición del suelo del yacimiento estudiado mediante DRX-P (ver apdo. 1.1.1), formado por cuarzo, calcita, filosilicatos y plagioclasas, añadido a la mezcla de cal utilizada para generar los depósitos, puede haber contribuido a dichas variaciones. No obstante, en todas las muestras la proporción de $Ca(OH)_2$ es muy baja en comparación con la de $CaCO_3$, lo que indicaría que el proceso de carbonatación ha sido eficaz, como ya se ha indicado.

$$Ca(OH)_2\ (73{,}1\ g) + Q\ (J) \rightarrow CaO\ (56{,}1\ g) + H_2O\ (18{,}0\ g)$$

Ecuación 4.2. Deshidroxilación del hidróxido de sodio óxido de calcio y agua. La relación entre los pesos moleculares de cada compuesto ha permitido estimar la cantidad de $Ca(OH)_2$ en los depósitos generados artificialmente (DEPO).

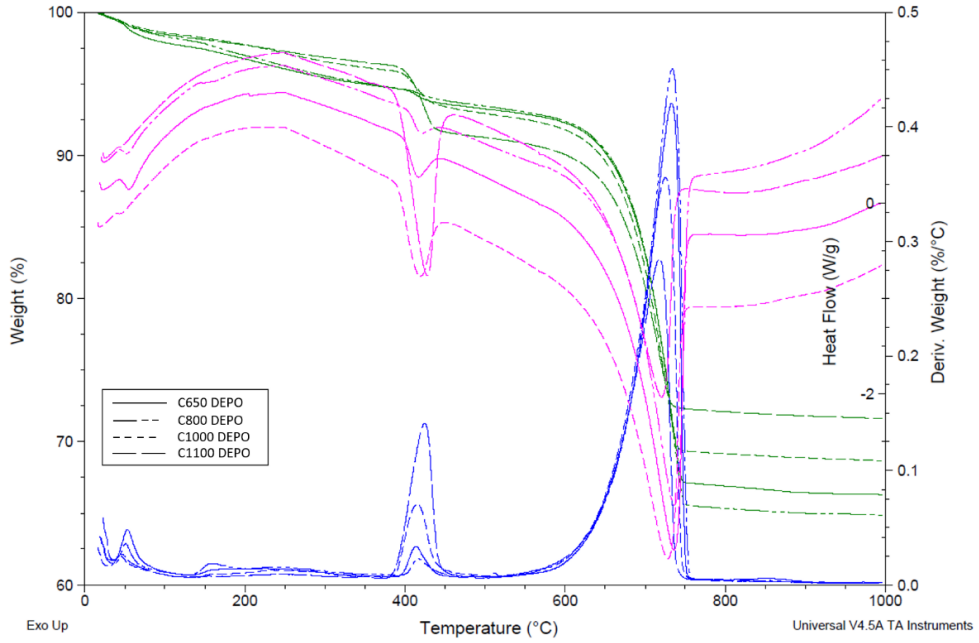


Figura 4.20. Termogramas de los depósitos generados sobre las probetas (DEPO), elaboradas en el rango de temperaturas 650-1100 ºC. En rosa se indica la curva del flujo térmico (*Heat Flow W/g*), en verde la masa (*Weight %*) y en azul la derivada de la masa respecto a la temperatura (*Deriv. Weight %/ ºC*).

Tabla 4.5. Pérdidas de masa vinculadas a la deshidroxilación del hidróxido de calcio y la descomposición del carbonato cálcico y contenido estimado de cada compuesto (%) en los depósitos generados artificialmente (DEPO). Se indican los rangos de temperatura a los que ocurre cada proceso.

Probeta		T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa (%)	% $Ca(OH)_2$	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa (%)	% $CaCO_3$
C650	**DEPO**	394	447	1,0	0,03	573	753	25,5	58,0
C800	**DEPO**	399	463	0,9	0,03	588	753	27,0	61,4
C1000	**DEPO**	387	452	2,5	0,07	566	754	23,0	52,3
C1100	**DEPO**	379	466	4,8	0,14	551	744	18,5	42,1

1.2.2. Propiedades físico-hídricas

Este apartado incluye el análisis de los parámetros cromáticos, la micro-rugosidad y las propiedades físico-hídricas de las probetas antes de la carbonatación (ver cap. III, apdo. 4.2).

En lo que respecta al estudio del color, según los resultados obtenidos, todas las probetas se han localizado en el primer cuadrante del sistema *CIE L*a*b** 1976 (fig. 4.21). No obstante, se han identificado ligeras variaciones entre las probetas C650, C800, C900 y C1000 PRE, frente a las probetas del grupo de temperatura C1100 PRE. Así, las primeras han presentado valores medios más altos para las coordenadas cromáticas *a** 19-22 y *b** 22-27; y la claridad *L** 53-55. Mientras que para las probetas C1100 PRE, estos valores han disminuido en los tres parámetros medidos: *a** 15; *b** 16 y *L** 48 (tabla 4.6). Por lo tanto, conforme ha aumentado la temperatura de cocción, las probetas se han vuelto más rojizas y, al alcanzar 1100 ºC, se han agrisado, al tender hacia el verde y el azul, y se han oscurecido, según los valores de la claridad (Pavía, 2006). Estas variaciones están vinculadas a las transformaciones ocurridas en la composición mineralógica de las probetas según alcanzan las distintas temperaturas de cocción. Los iones hierro influyen en gran medida, así como la presencia de carbonatos, que reducen el efecto rojizo de los óxidos de hierro y transforman el color hacia tonalidades más grisáceas (El Halim *et al*., 2021). Además, el oscurecimiento de los materiales cerámicos está relacionado con la formación de partículas de hematites de mayor tamaño y cristalinidad diseminadas en la fase vítrea (De Bonis *et al*., 2017), identificadas en este caso mediante DRX-P.

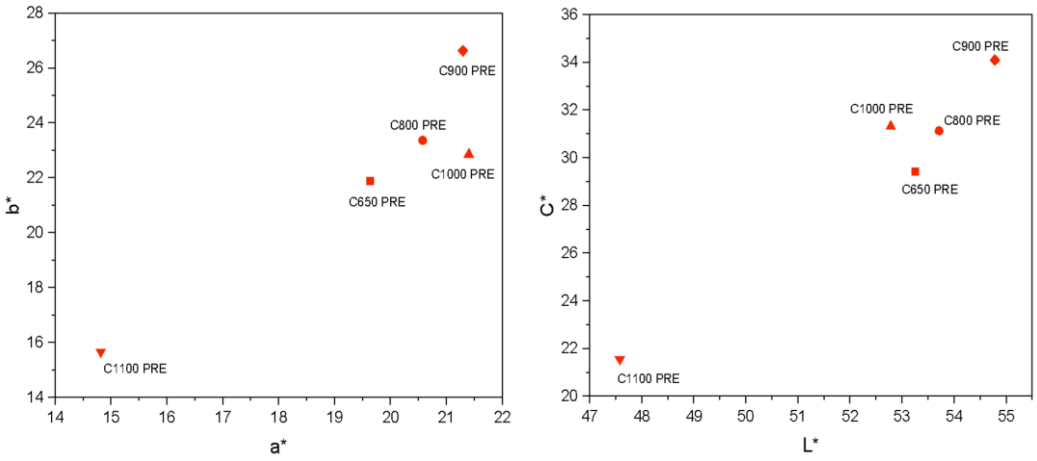


Figura 4.21. Representación gráfica de las coordenadas cromáticas *L*a*b**, *C** y h_{ab} para cada grupo de probetas en función de su temperatura de cocción. A la izquierda, valores cromáticos *a*b*;* a la derecha, claridad *L** y croma *C**.

Tabla 4.6. Valores medios de los parámetros cromáticos *L*a*b**, *C** y h_{ab} para cada grupo de probetas en función de su temperatura de cocción.

Probeta	L* PRE			a* PRE			b* PRE			C* PRE	h_{ab} PRE (º)
$\bar{x}$ C650 PRE	53	±	1	19,6	±	0,2	21,9	±	0,4	29,40	48,07
$\bar{x}$ C800 PRE	54	±	1	20,6	±	0,4	23,4	±	0,4	31,13	48,64
$\bar{x}$ C900 PRE	54,8	±	0,3	21,3	±	0,2	27	±	1	34,10	51,36
$\bar{x}$ C1000 PRE	52,8	±	0,2	21,4	±	0,2	22,9	±	0,4	31,32	46,89
$\bar{x}$ C1100 PRE	48	±	1	15	±	1	16	±	1	21,56	46,60

Por otro lado, la micro-rugosidad superficial se analizó en las probetas antes de la carbonatación (C650-C1100 PRE) (ver cap. III, apdo. 4.2.3). Así, se ha determinado que las probetas elaboradas a 1100 ºC son más heterogéneas respecto al resto (C650-C1000 PRE) (tablas 4.7-4.9), en línea con los estudios colorimétricos. En los dos parámetros analizados, los valores medios han aumentado para el grupo C1100 PRE, de manera progresiva desde C650 PRE.

Estos resultados se han podido apreciar también en los mapas tridimensionales de 25 mm^2, de una de las medidas representativas para cada grupo de probetas (C650-C1100 PRE) (fig. 4.22). En dichos mapas, los valores más bajos de rugosidad se corresponden con las zonas más oscuras y los más altos con las claras. Se aprecia visualmente la similitud entre las muestras, salvo en el caso de la probeta C1100, que presenta algunos valles de mayor profundidad, vinculadas seguramente al proceso de vitrificación que no se ha completado (Diaz-Hernandez *et al*., 1994; Sheikhattar *et al*., 2016).

Tabla 4.7. Valores medios de los ejes *X* e *Y* del parámetro *Ra* para los grupos de probetas en función de su temperatura de cocción (C650-C1100 PRE).

	Ra (µm)	
Probeta	**$\bar{x}$ X**	**$\bar{x}$ Y**
C650 PRE	3,2 ± 0,3	3 ± 1
C800 PRE	3,35 ± 0,3	3,08 ± 0,2
C900 PRE	3,76 ± 0,3	3,39 ± 0,3
C1000 PRE	4 ± 1	4 ± 1
C1100 PRE	4,97 ± 0,4	4,76 ± 0,4

Tabla 4.8. Valores medios de los ejes *X* e *Y* del parámetro *Rz* para los grupos de probetas en función de su temperatura de cocción (C650-C1100 PRE).

	Rz (µm)	
Probeta	**$\bar{x}$ X**	**$\bar{x}$ Y**
C650 PRE	16 ± 2	16 ± 2
C800 PRE	17 ± 2	16 ± 2
C900 PRE	19 ± 2	17 ± 1
C1000 PRE	19 ± 2	19 ± 2
C1100 PRE	24 ± 3	23 ± 3

Tabla 4.9. Valores medios de los parámetros *Ra* y *Rz* para los grupos de probetas en función de su temperatura de cocción (C650-C1100 PRE).

Probeta	Ra (µm)	Rz (µm)
$\bar{x}$ C650 PRE	3,20 ± 0,4	16 ± 2
$\bar{x}$ C800 PRE	3,22 ± 0,3	16 ± 2
$\bar{x}$ C900 PRE	3,57 ± 0,3	18 ± 2
$\bar{x}$ C1000 PRE	4 ± 1	19 ± 2
$\bar{x}$ C1100 PRE	4,86 ± 0,4	23 ± 3

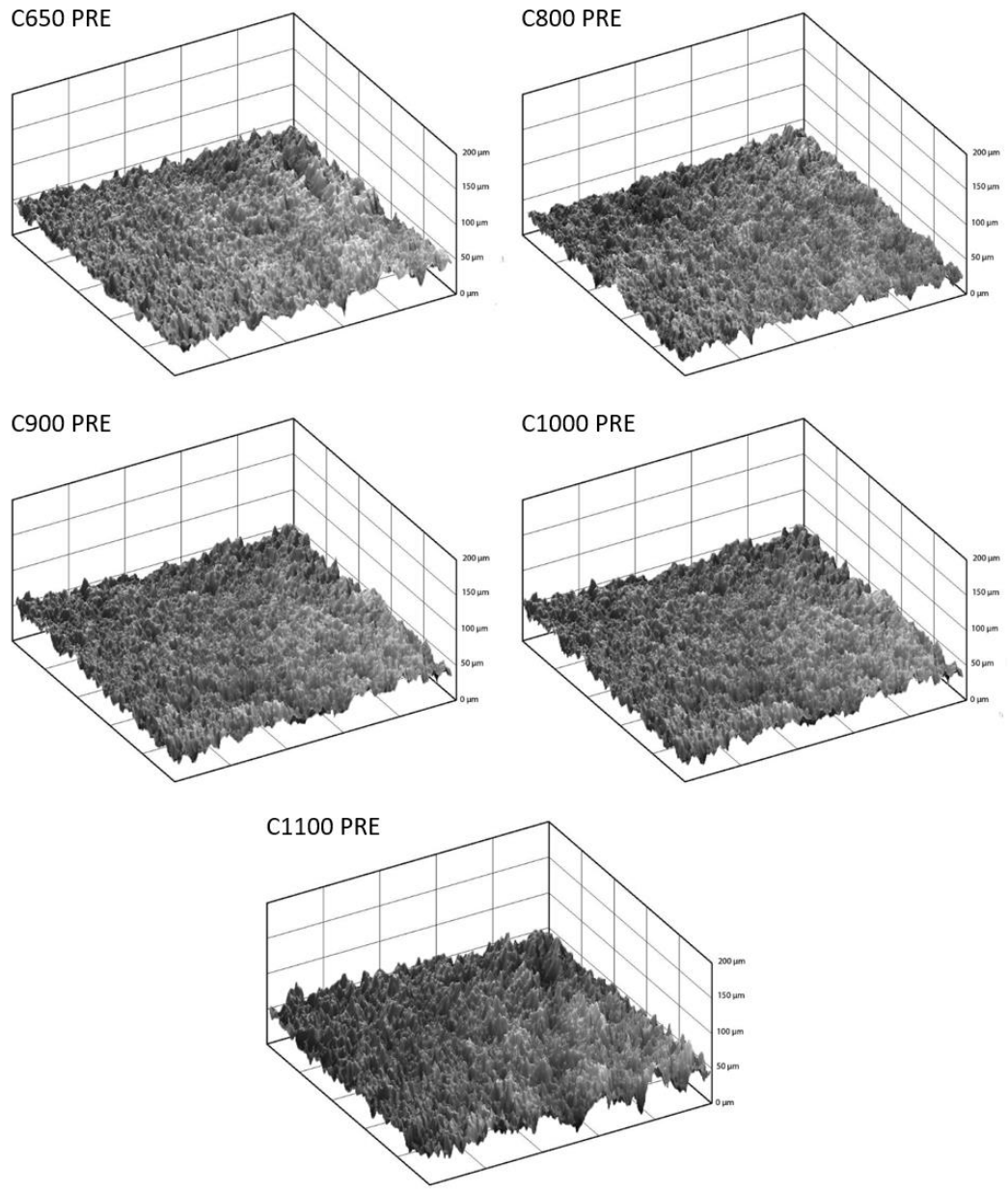


Figura 4.22. Mapas 3D de una de las medidas realizadas en una de las probetas de cada grupo, en función de la temperatura de cocción (C650-C1100 PRE), siendo: C650 Ra = 3,2 ± 0,2; Rz = 15 ± 1; C800 Ra = 3,3 ± 0,2; Rz = 17 ± 1; C900 Ra = 3,6 ± 0,1; Rz = 17,6 ± 0,3; C1000 Ra = 4,3 ± 0,8; Rz = 21 ± 4; y C1100 Ra = 4,9 ± 0,4; Rz = 24 ± 2.

En lo que respecta a las propiedades físico-hídricas de las probetas, el ensayo de saturación a vacío ha permitido determinar la porosidad abierta o accesible al agua, la densidad aparente y real, la saturación y el índice de compacidad, siguiendo la UNE-EN 1936:2007 (AENOR, 2007) (ver cap. III, apdo. 4.2.4). Los resultados han mostrado una alta homogeneidad entre cada grupo de probetas, dada la baja desviación estándar calculada, con la excepción del grupo de 1100 ºC (tabla 4.10). Asimismo, las propiedades físico-hídricas analizadas apenas han variado en el rango de temperaturas de cocción 650-1000 ºC, pero a 1100 ºC se han detectado variaciones notables, sobre todo en la porosidad abierta, que ha disminuido casi a la mitad del resto de valores (fig. 4.23), así como la saturación, en línea con las variaciones observadas en la matriz arcillosa mediante MEB (ver cap. IV, apdo. 1.2.1). Estos resultados complementan asimismo los de EPMA, en cuyas imágenes se había observado una mayor porosidad en las probetas C650 frente a C800 PRE. No obstante, dichos resultados son puntuales y consecuencia de la heterogeneidad de las probetas, mientras que los obtenidos a partir del ensayo de saturación se han considerado más completos, al estudiar el volumen total de las muestras, sin posibles interferencias derivadas de la preparación de las muestras. Los resultados han indicado que la variación en las propiedades físico-hídricas entre ambas temperaturas es muy baja y, de hecho, contradice lo observado en las imágenes de EPMA. Ya que la porosidad abierta ha aumentado ligeramente en C800 PRE, respecto a C650 PRE y, consecuentemente, el índice de compacidad ha disminuido. No obstante, los valores en el rango de probetas C650-C1050 PRE han resultado similares para todas las propiedades analizadas, por lo que no serían relevantes, en comparación con el grupo elaborado a 1100 ºC. Por otro lado, la densidad real y aparente han variado ligeramente respecto al resto de temperaturas de cocción, mientras que el índice de compacidad consecuentemente ha aumentado en las probetas C1100 PRE. En general, los valores de dicho índice, siendo estos más cercanos a 1 que a 0, indicarían la menor representatividad de la porosidad abierta en las probetas, que es más baja en C1100 PRE. Las diferencias identificadas se han vinculado al proceso de vitrificación que, en la pasta arcillosa utilizada, se produce a temperaturas de cocción superiores a 1050 ºC (Diaz-Hernandez *et al*., 1994; Hein *et al*., 2008), como se ha comprobado a partir de las transformaciones mineralógicas y físicas previamente comentadas.

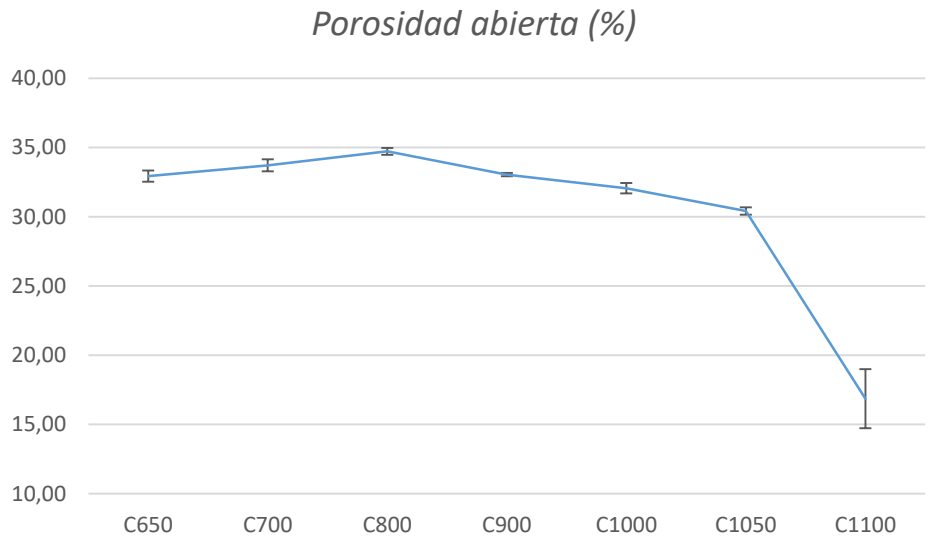


Figura 4.23. Representación gráfica de los valores medios de la porosidad abierta (%) para cada grupo de temperaturas de cocción de las probetas cerámicas (C650-C1100), con una alta desviación en el grupo de 1000 ºC. Destaca la diferencia entre los valores medios de la porosidad abierta de las probetas hasta 1050 ºC, frente al grupo de 1100 ºC

Tabla 4.10. Valores medios de las propiedades físico-hídricas de las probetas cerámicas (C650-C1100 PRE), incluyendo: la porosidad abierta o accesible al agua, la densidad aparente y real, la saturación y el índice de compacidad.

Probeta	P. abierta (%)	D. real (gr/cm^3)	D. ap (gr/cm^3)	Saturación (%)	Ín. compacidad
$\bar{x}$ C650 PRE	32,9 ± 0,4	2,72 ± 0,01	1,82 ± 0,01	18,03 ± 0,3	0,67 ± 0,00
$\bar{x}$ C700 PRE	33,7 ± 0,4	2,73 ± 0,00	1,81 ± 0,01	18,63 ± 0,4	0,66 ± 0,00
$\bar{x}$ C800 PRE	34,7 ± 0,3	2,75 ± 0,00	1,79 ± 0,01	19,36 ± 0,2	0,65 ± 0,00
$\bar{x}$ C900 PRE	33,0 ± 0,1	2,74 ± 0,00	1,83 ± 0,01	18,04 ± 0,1	0,67 ± 0,00
$\bar{x}$ C1000 PRE	32,1 ± 0,4	2,74 ± 0,00	1,86 ± 0,01	17,20 ± 0,3	0,68 ± 0,00
$\bar{x}$ C1050 PRE	30,4 ± 0,3	2,73 ± 0,00	1,90 ± 0,01	16,01 ± 0,2	0,69 ± 0,00
$\bar{x}$ C1100 PRE	17 ± 2	2,54 ± 0,03	2,10 ± 0,01	8 ± 1	0,83 ± 0,02

1.3. Conclusiones

Los resultados obtenidos de la caracterización de las probetas cerámicas elaboradas, han demostrado una alta homogeneidad en las mismas, fruto de una metodología sistemática, lo que justifica su uso en el proyecto de investigación desarrollado. Las técnicas utilizadas han permitido caracterizar de manera global las probetas, determinando su composición elemental, mineralógica y molecular. Además, con técnicas no destructivas (TND), se ha estudiado el color, la micro-rugosidad y sus propiedades físico-hídricas. Los resultados obtenidos han demostrado una alta homogeneidad entre las temperaturas elaboradas entre 650 y 1050 ºC, con la excepción de las elaboradas a 1100 ºC, ya que en este grupo se han identificado mayores diferencias, probablemente debido al avance del proceso de vitrificación a esta temperatura (Diaz-Hernandez *et al*., 1994), observado por MEB

y DRX-P, que da lugar a fases amorfas, aumentando la heterogeneidad del conjunto y las diferencias respecto al resto de probetas.

La composición de la arcilla utilizada se basa en cuarzo, filosilicatos (moscovita, illita), feldespatos (albita, ortoclasa) y, en menor medida, carbonatos (calcita, dolomita) e impurezas, como el hematites. En base a los resultados de FRX, se ha determinado como una arcilla poco calcárea, ya que su contenido en calcio es cercano a 6 % (Maniatis & Tite, 1981). Mediante DRX-P se han identificado la descomposición y transformación de la calcita, moscovita, illita y ortoclasa en anortita, a partir de 800-900 ºC. Asimismo, se ha cuantificado dicha transformación mediante TG-DSC, corroborando la descomposición del carbonato de calcio en las probetas elaboradas a temperaturas superiores a 800 ºC. En cuanto a las propiedades físicas del color y la micro-rugosidad superficial, las probetas han mostrado una alta homogeneidad hasta alcanzar los 1100 ºC, como consecuencia del proceso de vitrificación, previamente comentado. No obstante, todas las probetas se han situado en el primer cuadrante del sistema *CIE L*a*b**, independientemente de su temperatura de cocción. Por otro lado, los resultados del ensayo de saturación han corroborado la heterogeneidad identificada en la composición del grupo C1100 PRE, con mayores valores en la desviación estándar, respecto al resto. Asimismo, en dicho grupo, la vitrificación ha quedado reflejada en una disminución drástica de la porosidad abierta y la saturación, en comparación con las probetas de menor temperatura de cocción.

Por otro lado, el proceso diseñado para generar los depósitos calcáreos artificiales ha sido fructífero, gracias a la identificación de una mayor cantidad de carbonato cálcico en todas las probetas cerámicas carbonatadas. No obstante, se ha detectado una baja cantidad de portlandita ($Ca(OH)_2$) en dichos depósitos, lo que indicaría que el proceso de carbonatación no se completó, aunque la cuantificación realizada mediante TG-DSC ha demostrado que la mayor parte del hidróxido de calcio aplicado se transformó en carbonato de calcio ($CaCO_3$). Además, se han establecido diferencias entre los depósitos, según la temperatura de cocción de las probetas sobre las cuales se aplicaron. Así, a bajas temperaturas (C650 y C800) los depósitos han resultado ser mayores respecto a los generados en las de alta (C1000 y C1100). Esto podría estar vinculado a la heterogeneidad del propio proceso de carbonatación, y es necesario tenerlo en cuenta en los análisis posteriores relativos a la eliminación de las concreciones generadas.

2. Tratamientos por inmersión

En este apartado se analizan los resultados obtenidos tras los tratamientos de limpieza realizados por inmersión de las probetas cerámicas carbonatadas en las disoluciones de los agentes de limpieza previamente seleccionados y comentados: ácido acético 1 % v/v, ácido nítrico 1 % v/v y sal tetrasódica del ácido EDTA tetra hidrato 1 % m/v (ver cap. III, apdo.3). El tiempo mínimo de tratamiento se estableció en 30 minutos, y cuando fue necesario aumentarlo, se hizo en 10 minutos

para las disoluciones ácidas y en 30 para la básica. Cada repetición fue precedida de un cambio de la disolución, para que la eficacia de los tratamientos fuera siempre la óptima. Cuando se consideró necesario, los tratamientos químicos se complementaron con una limpieza mecánica con palitos de naranjo. Finalmente, se llevó a cabo la eliminación de las sales solubles producto de las reacciones químicas ocurridas con cada agente de limpieza. Este proceso consistió en sucesivas inmersiones en agua desionizada, realizando un seguimiento del proceso con medidas de la conductividad (ver cap. III, apdo. 3.3).

Además, previamente a la limpieza con los distintos agentes, se realizó una prueba de limpieza por inmersión en agua desionizada. En este caso, los tiempos de las inmersiones se incrementaron hasta dos semanas debido a la ineficacia del agente de limpieza.

En total, se intervinieron cuatro probetas con cada uno de los agentes, una por cada temperatura de elaboración: 650, 800, 1000 y 1100 ºC. A continuación, se comentan los resultados por cada agente de limpieza utilizado, en lo que respecta a los cambios en la composición elemental y mineralógica de las probetas intervenidas, así como en cuanto a sus propiedades físico-hídricas. La composición se estudió mediante FRX, espectrometría de emisión con fuente de ionización (ICP-OES), EPMA, MEB-EDX, DRX-P, FTIR-ATR y TG-DSC. Las propiedades físico-hídricas se establecieron mediante colorimetría, micro-rugosidad óptica y el ensayo de saturación a vacío UNE-EN 1936:2007 (AENOR, 2007).

2.1. Prueba con agua desionizada

En esta sección se incluyen los resultados obtenidos tras el tratamiento de inmersión en agua desionizada de cuatro probetas carbonatadas (tabla 4.11). La duración mínima del tratamiento se estableció en 7 días y la máxima en 14. Antes de renovar el baño, se realizó una prueba del reblandecimiento de los depósitos calcáreos, de tal forma que solo se eliminaron cuando la limpieza mecánica con palitos de naranjo no comprometía físicamente las superficies cerámicas. En todos los casos, se identificó algo de cal disuelta en el agua y cristalizada en la superficie, en mayor medida en los baños de las probetas elaboradas a alta temperatura (C1000 y C1100 H), y en las primeras inmersiones, respecto a las segundas, tras la renovación del agua.

En la imagen (fig. 4.24), se aprecian los restos superficiales de los depósitos que no fueron eliminados con la limpieza mecánica tras la inmersión de las probetas carbonatadas (CAR) en agua desionizada (H). Por lo tanto, el tratamiento no habría sido eficaz, lo que justifica el uso de agentes de limpieza con distintos pH que faciliten la eliminación de los depósitos calcáreos generados.

Tabla 4.11. Datos relativos al tratamiento de inmersión con agua desionizada (H).

Acrónimo	Probeta	Agente (pH)	Método de aplicación	Acrónimo	Tiempo 1	Tiempo 2
C650 H	C650(3).13	H_2O desionizada (6,35)	Inmersión	C650 H	7 días	–
C800 H	C800(3).12			C800 H		7 días
C1000 H	C1000(3).12			C1000 H		
C1100 H	C1100(3).15			C1100 H		

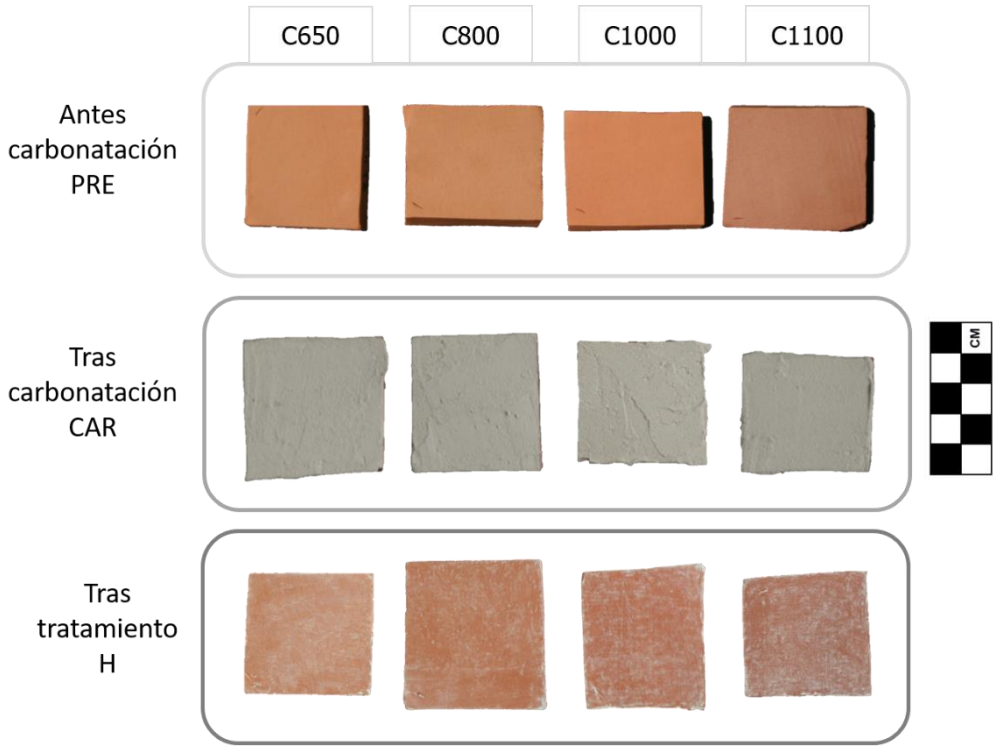


Figura 4.24. Resultado a simple vista de los tratamientos de inmersión con agua desionizada (H), en comparación con las probetas patrón antes (PRE) y después de la carbonatación (CAR), elaboradas a 650, 800, 1000 y 1100 ºC.

2.1.1. Análisis del color

El análisis *de visu* de los resultados obtenidos se complementó con medidas colorimétricas para establecer las variaciones absolutas y relativas en los parámetros de claridad *L**, las coordenadas cromáticas *a** rojo/verde y *b** amarillo/azul, el croma *C** y el ángulo de tono *H** (AENOR, 2011), así como la diferencia total de color ΔE_{00} (Sharma *et al*., 2005) (ver cap. III, apdo. 4.2.2). Los valores medidos y calculados se han incluido en las tablas a continuación (tablas 4.12 y 4.13).

Por otro lado, la significancia de las variaciones en los datos obtenidos fue analizada estadísticamente mediante un análisis de varianza de un factor (ANOVA) comparando los valores de las coordenadas *L*a*b**, con un p-valor < 0,05 como

nivel de significancia, antes de la carbonatación (PRE) y tras la eliminación de los depósitos mediante la inmersión en agua desionizada (H). Los resultados, recogidos en la tabla 4.13, han puesto de manifiesto diferencias significativas a un nivel de confianza del 95 % en los tres parámetros estudiados de las cuatro probetas intervenidas (valores resaltados en las tablas 4.13 y 4.14), salvo para la claridad *L** y la coordenada *a** de la probeta C800 H.

Tabla 4.12. Datos cromáticos de las probetas intervenidas por inmersión en agua desionizada (H).

Probeta	L* PRE	L* POST	a* PRE	a* POST	b* PRE	b* POST	C* PRE	C* POST	h_{ab} PRE (º)	h_{ab} POST (º)
C650 H	55,9 ± 0,3	59 ± 1	18,3 ± 0,2	15 ± 1	21,8 ± 0,2	16 ± 1	28,47	22,01	49,99	47,68
C800 H	57,6 ± 0,1	58 ± 1	18,9 ± 0,1	18 ± 1	23,2± 0,1	20 ± 1	29,93	26,63	50,95	47,52
C1000 H	54,4 ± 0,1	58 ± 1	20,8 ± 0,2	17 ± 1	22,9 ± 0,2	14 ± 1	30,90	21,88	47,75	40,45
C1100 H	51 ± 1	55 ± 1	16,8 ± 0,1	12 ± 1	17,3 ± 0,2	9 ± 1	24,12	15,54	45,76	37,14

Tabla 4.13. Variación de los parámetros cromáticos en las piezas intervenidas por inmersión en agua desionizada (H).

Probeta	ΔL* abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC* abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
C650 H	**2,98**	**5,33**	**-3,49**	**-19,06**	**-5,54**	**-34,03**	**-6,47**	**-22,71**	**1,01**	**7,19**
C800 H	0,30	0,52	-0,87	-4,61	**-3,60**	**-18,34**	**-3,30**	**-11,02**	**1,69**	**3,72**
C1000 H	**3,47**	**6,38**	**-4,13**	**-19,86**	**-8,68**	**-61,12**	**-9,02**	**-29,19**	**3,31**	**10,21**
C1100 H	**4,70**	**9,32**	**-4,44**	**-26,39**	**-7,90**	**-84,18**	**-8,58**	**-35,58**	**2,91**	**10,21**

Tabla 4.14. Significancia de las variaciones de las coordenadas L*a*b* en las probetas por inmersión en agua desionizada (H).

	p-valor		
	L*	***a****	***b****
C650 H	**0,00**	**0,00**	**0,00**
C800 H	0,59	0,08	**0,00**
C1000 H	**0,00**	**0,00**	**0,00**
C1100 H	**0,00**	**0,00**	**0,00**

De este modo, la claridad *L** ha aumentado significativamente en todas las probetas, con la excepción de C800 H, en mayor medida en las probetas elaboradas a alta temperatura, C1000 y C1100 H (fig. 4.25). Mientras que las coordenadas

cromáticas *a*b** han sufrido un descenso significativo en todos los casos, indicando una tendencia hacia el verde y el azul, respectivamente (fig. 4.26), más acusada en este último caso, de nuevo en las probetas de alta temperatura, C1000 y C1100 H. Con la excepción de la coordenada *a**, en la probeta C800 H que no ha experimentado una variación estadísticamente significativa.

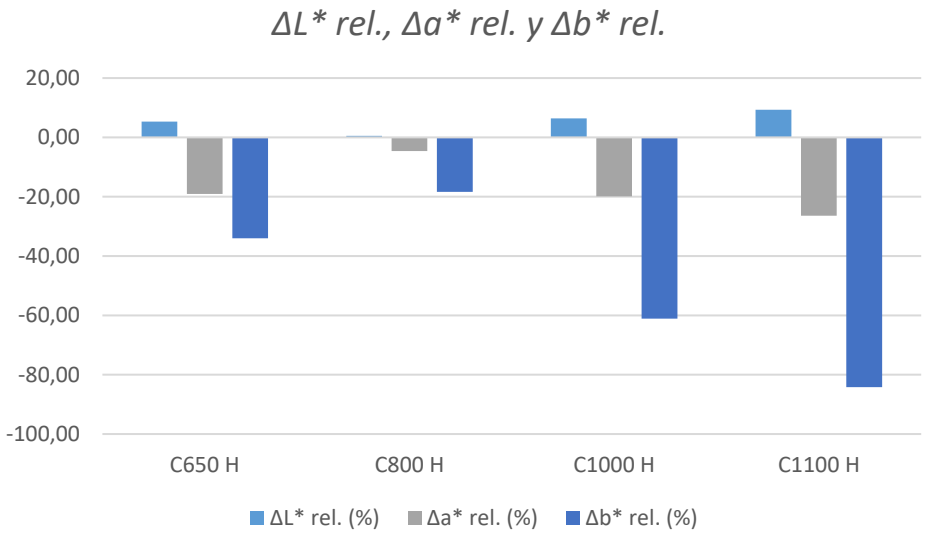


Figura 4.25. Representación gráfica de la variación relativa de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas por inmersión en agua desionizada (H).

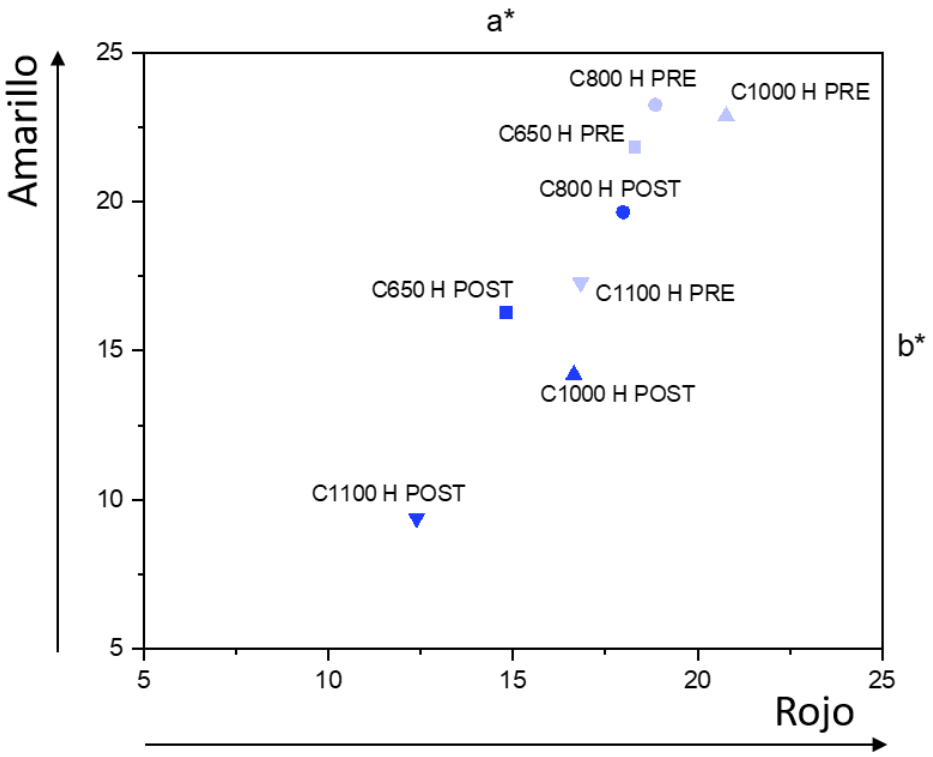


Figura 4.26. Representación gráfica de las coordenadas *a*b** de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento por inmersión en agua desionizada (H).

Consecuentemente, la diferencia en el croma o saturación ΔC^* ha disminuido en todos los casos, aunque en mayor medida en las probetas de mayor temperatura, C1000 y C1100 H (figs. 4.27 y 4.28). Por otra parte, la diferencia de tono ΔH^* ha aumentado en todos los casos aunque los valores han resultado más bajos en las probeta C650 H en comparación con las de alta temperatura, C1000 y C1100 H. Las variaciones del croma y del ángulo de tono no se han considerado estadísticamente significativas, por los valores obtenidos del análisis ANOVA.

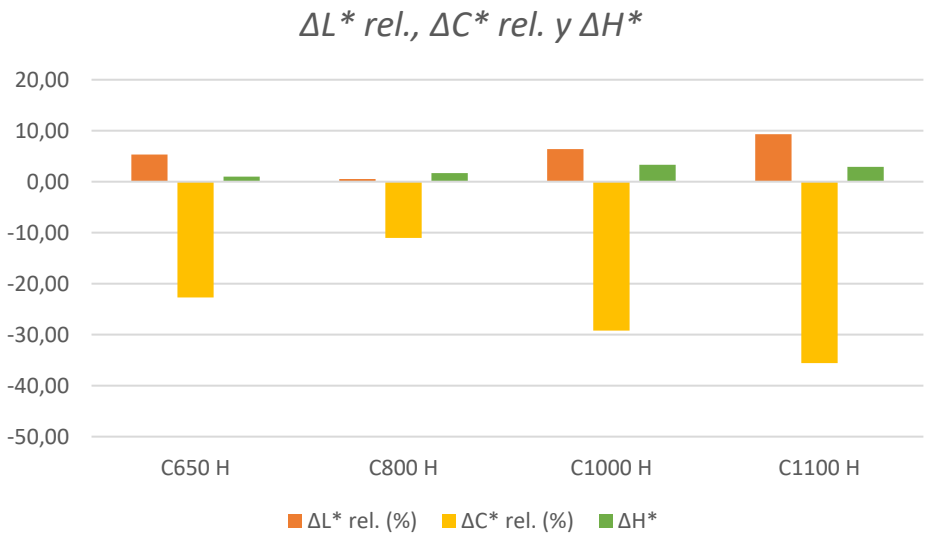


Figura 4.27. Representación gráfica de la variación de la claridad ΔL^*, el croma ΔC^* y el tono ΔH^* en las piezas intervenidas por inmersión en agua desionizada (H).

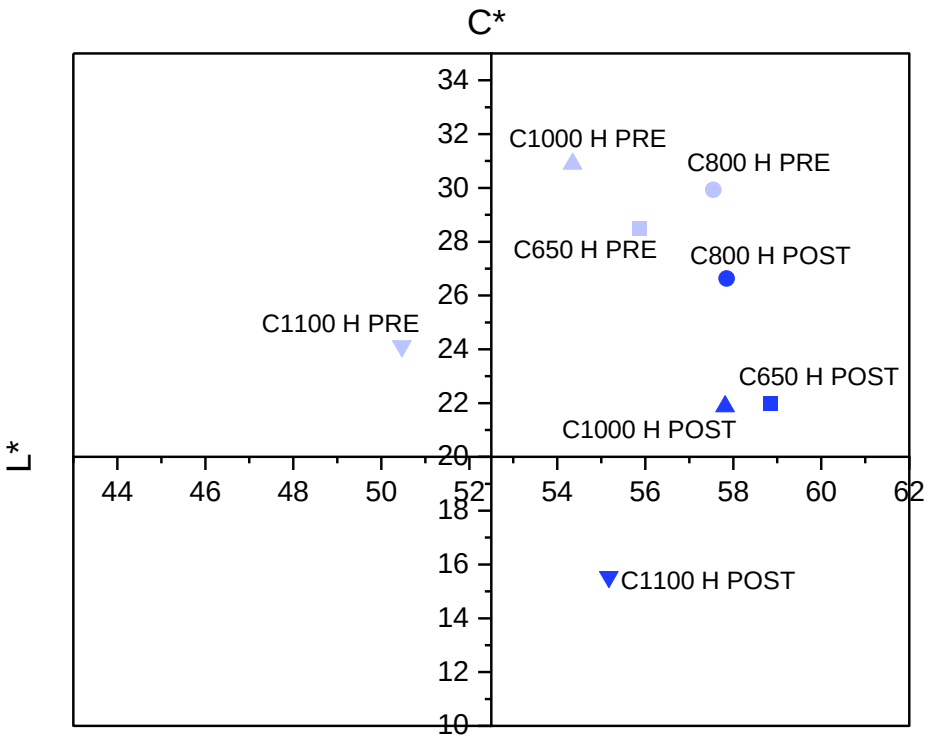


Figura 4.28. Representación gráfica de las coordenadas L^*C^* de las probetas intervenidas por inmersión en agua desionizada, antes (PRE) y tras el tratamiento (H).

Como consecuencia, y en línea con el análisis realizado a simple vista, la diferencia total de color ΔE_{00} ha superado con bastante margen el límite de percepción de un observador inexperto $\Delta E_{00} \geq 2$ (Mokrzycki & Tatol, 2011) en todos los casos (fig. 4.29), aunque en la probeta C800 H dicha variación no se haya considerado significativa. De acuerdo a los resultados previamente comentados, dichas variaciones del color han sido mayores en las probetas C1000 y C1100 H (>10), aunque para todas ellas la variación ha resultado tan grande que se identifican como dos colores diferentes ($\Delta E_{00} \geq 5$), tal y como lo indican Mokrzycki y Tatol (2011).

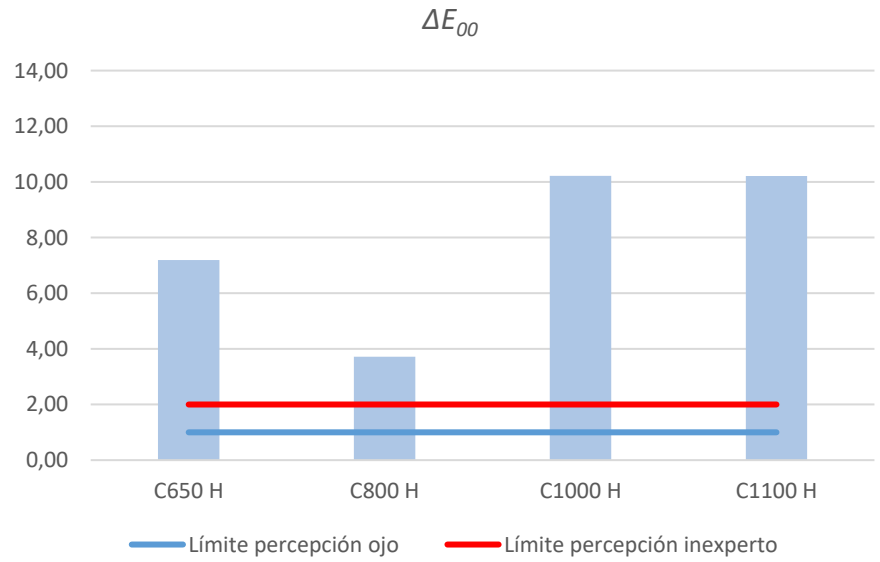


Figura 4.29. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} en las piezas intervenidas con agua desionizada por inmersión, respecto al límite de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y al límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

Todo lo previamente comentado, ha puesto de manifiesto la ineficacia del tratamiento de limpieza por inmersión en agua desionizada (H), ya que no ha logrado eliminar los depósitos de tal forma que la variación total del color no sea perceptible, o sea poco perceptible para el ojo humano.

2.2. Limpieza con ácido acético

En este apartado se analizan los resultados obtenidos con el tratamiento de ácido acético por inmersión realizado sobre las probetas cerámicas carbonatadas. En la siguiente tabla (tabla 4.15), se recogen los datos de los mismos. En total se intervinieron cuatro probetas con una disolución de ácido acético 1 % v/v en agua desionizada. El tiempo mínimo de tratamiento se determinó en 30 minutos. Sólo en el caso de C1100 AA fue necesario repetir el tratamiento durante 10 minutos, porque pasados los 30 minutos aún se apreciaban restos.

En la imagen a continuación (fig. 4.30), se muestran los resultados a simple vista del tratamiento aplicado sobre las probetas. En la primera fila se encuentran las probetas patrón antes de la carbonatación (PRE), en la segunda tras la carbonatación (CAR) y en la tercera, se aprecian las probetas intervenidas (AA). Como se puede

observar, el tratamiento de ácido acético por inmersión (AA) ha sido eficaz en cuanto a la eliminación de los depósitos calcáreos, puesto que las superficies de las probetas están limpias, aunque se puedan apreciar algunos restos puntuales (C1100 AA). En todos los casos, durante los tratamientos se observó una efervescencia consecuencia del CO_2 resultante de la reacción entre el ácido acético y el carbonato de los depósitos (ec. 4.3). Además, en el caso de las probetas cocidas a menores temperaturas, C650 y C800, tras el tratamiento se han identificado pequeños fragmentos cerámicos desprendidos de las piezas como consecuencia de dicha efervescencia y la propia fragilidad del material.

Tabla 4.15. Datos relativos al tratamiento de ácido acético por inmersión (AA).

Acrónimo	Probeta	Agente (pH)	Método de aplicación	Concentración (% v/v)	Tiempo 1	Tiempo 2
C650 AA	C650(3).4	CH_3COOH (2,76)	Inmersión	1 %	30´	-
C800 AA	C800(3).7					
C1000 AA	C1000(3).4					
C1100 AA	C1100(3).5					10’

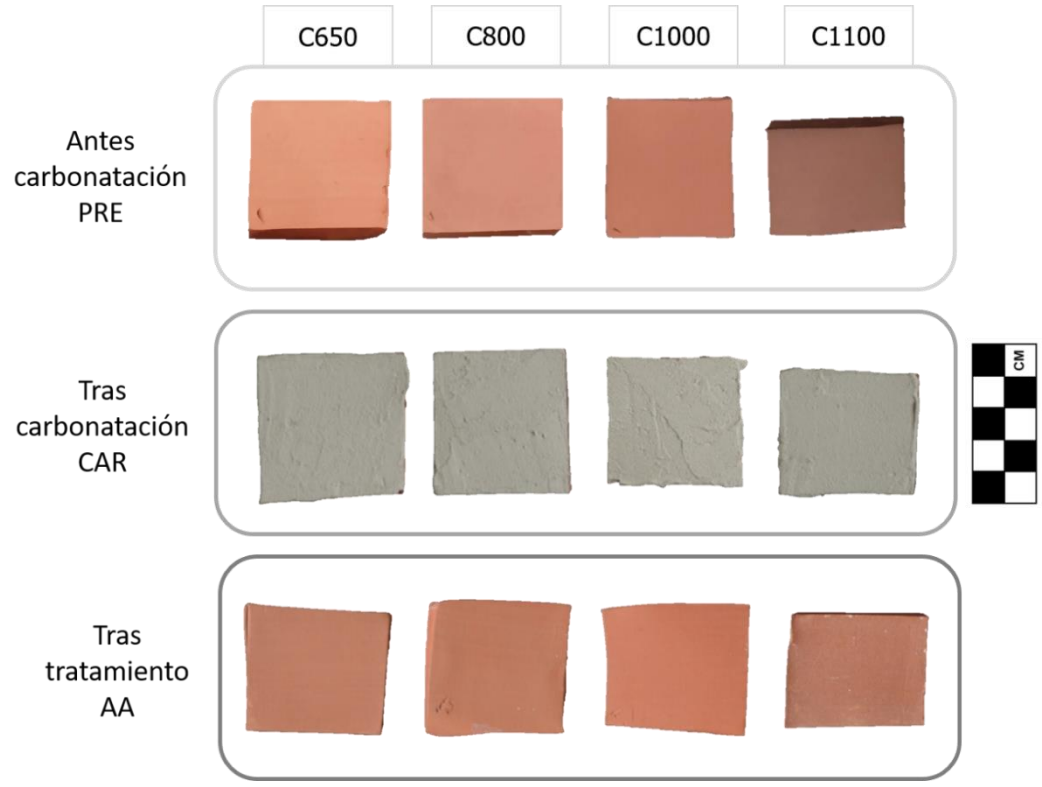


Figura 4.30. Resultado a simple vista de los tratamientos de ácido acético por inmersión (AA), en comparación con las probetas patrón antes (PRE) y después de la carbonatación (CAR), elaboradas a 650, 800, 1000 y 1100 ºC.

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow CH_3(COOCa)_2 + CO_2 + H_2O$$

Ecuación 4.3. Reacción entre el ácido acético y el carbonato de calcio, que da lugar a acetato de calcio, dióxido de carbono y agua.

2.2.1. Análisis de la composición química y mineralógica

Una vez establecida a simple vista la eficacia del tratamiento, se analizó mediante FRX la composición química de las probetas intervenidas por inmersión con el ácido acético elaboradas a 650 y 800 ºC (tabla 4.16). Dado su contenido en carbonatos, anteriormente comentado en la caracterización previa (ver cap. IV, apdo. 1), su composición puede haberse modificado por acción del ácido utilizado. Mientras que las probetas elaboradas a altas temperaturas, 1000 y 1100 ºC, no presentaban tanta vulnerabilidad ante dicha intervención. Como se ha visto previamente (ver cap. IV, apdo. 1.2.1), los elementos más abundantes son el SiO_2 y el Al_2O_3, que conforman los aluminosilicatos de la arcilla, seguidos por un contenido medio de Fe_2O_3 que le aporta la coloración naranja, así como de CaO, que sitúa a las probetas como poco calcáreas (~6 %).

Tabla 4.16. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios y minoritarios expresados en óxidos (%) de las probetas cerámicas elaboradas a 650 y 800 ºC antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido acético (AA). LOI: *Loss on Ignition*, pérdida de masa por ignición.

	Elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos)											
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**ZrO_2**	**LOI**
C650 PRE	57,28	18,25	6,29	5,35	3,63	2,93	0,79	0,23	0,15	0,11	0,02	4,9
C650 AA	56,76	18,1	6,28	5,66	3,64	2,85	0,78	0,22	0,15	0,11	0,02	5,52
C800 PRE	59,05	18,88	6,47	5,44	3,75	2,95	0,82	0,3	0,15	0,11	0,02	2,06
C800 AA	58,3	18,62	6,46	5,59	3,71	2,89	0,78	0,24	0,15	0,11	0,02	3,12

El cálculo de las variaciones absolutas y relativas ha indicado ligeros cambios, sin superar en ningún caso una variación absoluta superior a ±2 (tablas 4.17 y 4.18).

Tabla 4.17. Variaciones absolutas de los elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos) identificados por FRX en las probetas cerámicas elaboradas a 650 y 800 ºC antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido acético (AA). LOI: *Loss on Ignition*, pérdida de masa por ignición.

	Variación absoluta Δ											
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**ZrO_2**	**LOI**
C650 AA	-0,52	-0,15	-0,01	0,31	0,01	-0,08	-0,01	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,62
C800 AA	-0,75	-0,26	-0,01	0,15	-0,04	-0,06	-0,04	-0,06	0,00	0,00	0,00	1,06

Tabla 4.18. Variaciones relativas de los elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos) identificados por FRX en las probetas cerámicas elaboradas a 650 y 800 ºC antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido acético (AA). LOI: *Loss on Ignition*, pérdida de masa por ignición.

	Variación relativa Δ %											
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**ZrO_2**	**LOI**
C650 AA	-0,91	-0,82	-0,16	5,79	0,28	-2,73	-1,27	-4,35	0,00	0,00	1,95	12,65
C800 AA	-1,27	-1,38	-0,15	2,76	-1,07	-2,03	-4,88	-20,00	0,00	0,00	2,15	51,46

Además, se analizó mediante ICP-OES el contenido de los elementos metálicos en las probetas C650 PRE y AA (tabla 4.19). Los valores han resultado similares y del orden a los obtenidos por FRX, aunque con ligeros aumentos en el contenido de algunos elementos, siendo más significativos en Fe, Ca y K, seguramente debido a la mayor sensibilidad de ICP-OES. En cuanto a las variaciones absolutas y relativas (tablas 4.20 y 4.21), han establecido unas variaciones muy bajas, y mayoritariamente nulas en los elementos traza. En lo que respecta al Ca, su contenido ha aumentado ligeramente, en línea con los resultados de FRX.

Tabla 4.19. Resultados de ICP-OES de los elementos metálicos mayoritarios, minoritarios y traza de las probetas cerámicas elaboradas a 650 ºC antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido acético (AA).

	Elementos metálicos mayoritarios y minoritarios (%)										
	Si	**Al**	**Fe**	**Ca**	**K**	**Mg**	**Ti**	**Na**	**Mn**	**P**	**Ba**
C650 PRE	47,8 ± 0,3	17,76 ± 0,04	16 ± 1	9,1 ± 0,3	4,9 ± 0,3	2,7 ± 0,2	0,95 ± 0,02	0,34 ± 0,04	0,22 ± 0,00	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,00
C650 AA	47 ± 1	18,1 ± 0,3	15,6 ± 0,1	10 ± 1	5,1 ± 0,3	2,8 ± 0,3	0,95 ± 0,03	0,26 ± 0,01	0,21 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,11 ± 0,00
	Elementos metálicos traza (%)										
	S	**V**	**Li**	**Zr**	**Sr**	**Zn**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**As**	**Co**
C650 PRE	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
C650 AA	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,03 ± 0,00
	Bi	**Sb**	**Nb**									
C650 PRE	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0									
C650 AA	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,00 ± 0,0									

Tabla 4.20. Variaciones absolutas de los elementos metálicos mayoritarios, minoritarios y traza identificados por ICP-OES en las probetas cerámicas elaboradas a 650 antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido acético (AA).

	Variación absoluta Δ										
	Elementos metálicos mayoritarios y minoritarios (%)										
	Si	**Al**	**Fe**	**Ca**	**K**	**Mg**	**Ti**	**Na**	**Mn**	**P**	**Ba**
C650 AA	-0,76	0,32	-0,12	0,34	0,19	0,10	0,00	-0,08	-0,01	0,01	-0,01
	Elementos metálicos traza (%)										
	S	**V**	**Li**	**Zr**	**Sr**	**Zn**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**As**	**Co**
C650 AA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Bi	**Sb**	**Nb**									
C650 AA	0,00	0,00	0,00									

Tabla 4.21. Variaciones relativas de los elementos metálicos mayoritarios, minoritarios y traza, identificados por ICP-OES en las probetas cerámicas elaboradas a 650 antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido acético (AA).

Variación relativa Δ %												
Elementos metálicos mayoritarios y minoritarios (%)												
	Si	**Al**	**Fe**	**Ca**	**K**	**Mg**	**Ti**	**Na**	**Mn**	**P**	**Ba**	
C650 AN	-1,58	1,81	-0,73	3,77	3,81	3,83	0,09	-23,99	-4,78	5,74	-5,52	
Elementos metálicos traza (%)												
	S	**V**	**Li**	**Zr**	**Sr**	**Zn**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**As**	**Co**
C650 AN	-9,04	0,48	-11,30	-0,27	65,58	1,54	-0,84	-24,02	45,44	1,51	1,23	1,12
	Bi	**Sb**	**Nb**									
C650 AN	3,81	3,81	0,98									

Asimismo, se estableció la composición y, específicamente la distribución del calcio, en un corte transversal con el objetivo de estudiar la posible disolución de los carbonatos de calcio presentes en la cerámica original (PRE) o la existencia, tras los tratamientos, de una capa de depósito superficial que no se hubiera eliminado. Para ello, se tomaron imágenes de EPMA de la sección transversal a analizar en las muestras C650 y C800, tanto PRE como las tratadas con AA (fig. 4.31). Se han podido observar, en primer lugar, las diferencias en la porosidad. Así, en C650 AA la matriz es menos porosa en comparación con la C650 PRE, aunque presenta una pérdida matérica y varias grietas, también apreciables en la muestra C650 PRE, por lo tanto no asociadas al tratamiento ácido sino a la heterogeneidad de las probetas (ver cap. IV, apdo. 1). La diferencia en la compactación se ha vinculado también a la heterogeneidad de las probetas. Ya que, de acuerdo al estudio de la porosidad abierta que se analiza en profundidad más adelante (ver cap. IV, apdo. 2.2.2), tanto en C650 E como en C800 E, esta disminuye ligeramente pero dicha variación no se ha detectado en ambas probetas por igual. Por otro lado, en C800, no se han apreciado diferencias en la porosidad entre las dos probetas estudiadas, aunque sí una mayor compactación de la matriz respecto a C650. En cuanto a la distribución de elementos ligeros, no se han identificado cambios relevantes en ninguna de las probetas intervenidas. En lo que respecta a la distribución del calcio (fig. 4.32), tampoco se ha identificado una diferencia desde la parte más superficial hacia el interior de las probetas, como consecuencia del tratamiento. Las imágenes han demostrado una alta similitud respecto a las probetas antes de la carbonatación (PRE). De igual modo, tampoco se han detectado restos calcáreos en la zona superior del corte.

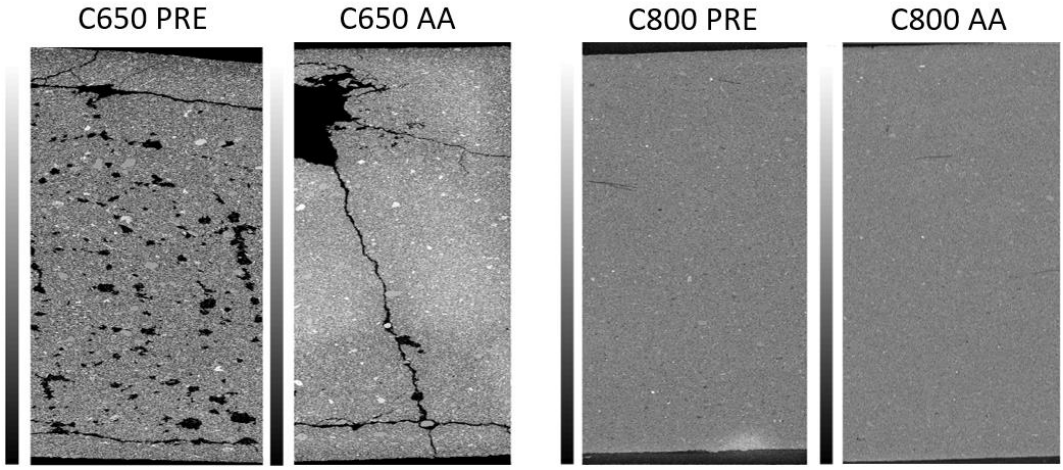


Figura 4.31. Imágenes obtenidas por microsonda electrónica (EPMA) del corte transversal de las probetas C650 y C800 antes de la carbonatación y tras la intervención con ácido acético por inmersión (PRE y AA, respectivamente). Las zonas claras corresponden a elementos de mayor peso atómico, que disminuye para los tonos grises y negros.

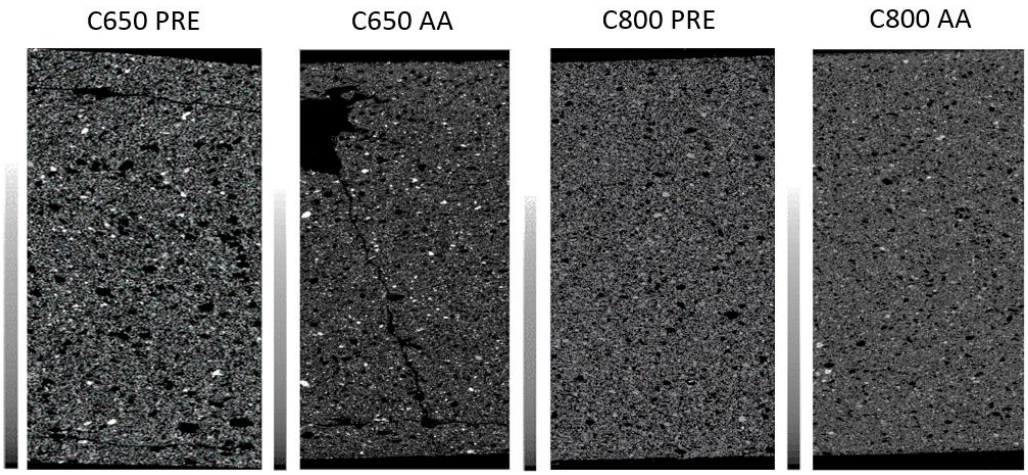


Figura 4.32. Distribución del Ca en las imágenes obtenidas por microsonda electrónica del corte transversal de las probetas C650 y C800 antes de la carbonatación y tras la intervención con ácido acético por inmersión (PRE y AA, respectivamente). Las zonas claras indican una mayor concentración, frente a las zonas grises y negras.

Por otro lado, se estudiaron las superficies de las probetas intervenidas mediante MEB, para identificar los posibles cambios en cuanto a la topografía de las probetas como consecuencia de los tratamientos ácidos por inmersión. Para ello, se realizó un corte de cada probeta de, aproximadamente, 5 mm^3 y se observó su superficie. De acuerdo con las imágenes obtenidas (fig. 4.33), en las probetas intervenidas se han identificado menos partículas sueltas en la superficie, en menor medida en C800 AA, aunque estas sean de mayor tamaño, lo que indicaría que la rugosidad habría disminuido. Esta variación ha sido corroborada mediante micro-rugosidad óptica, complementando las observaciones de MEB (ver cap. IV, apdo. 2.2.2).

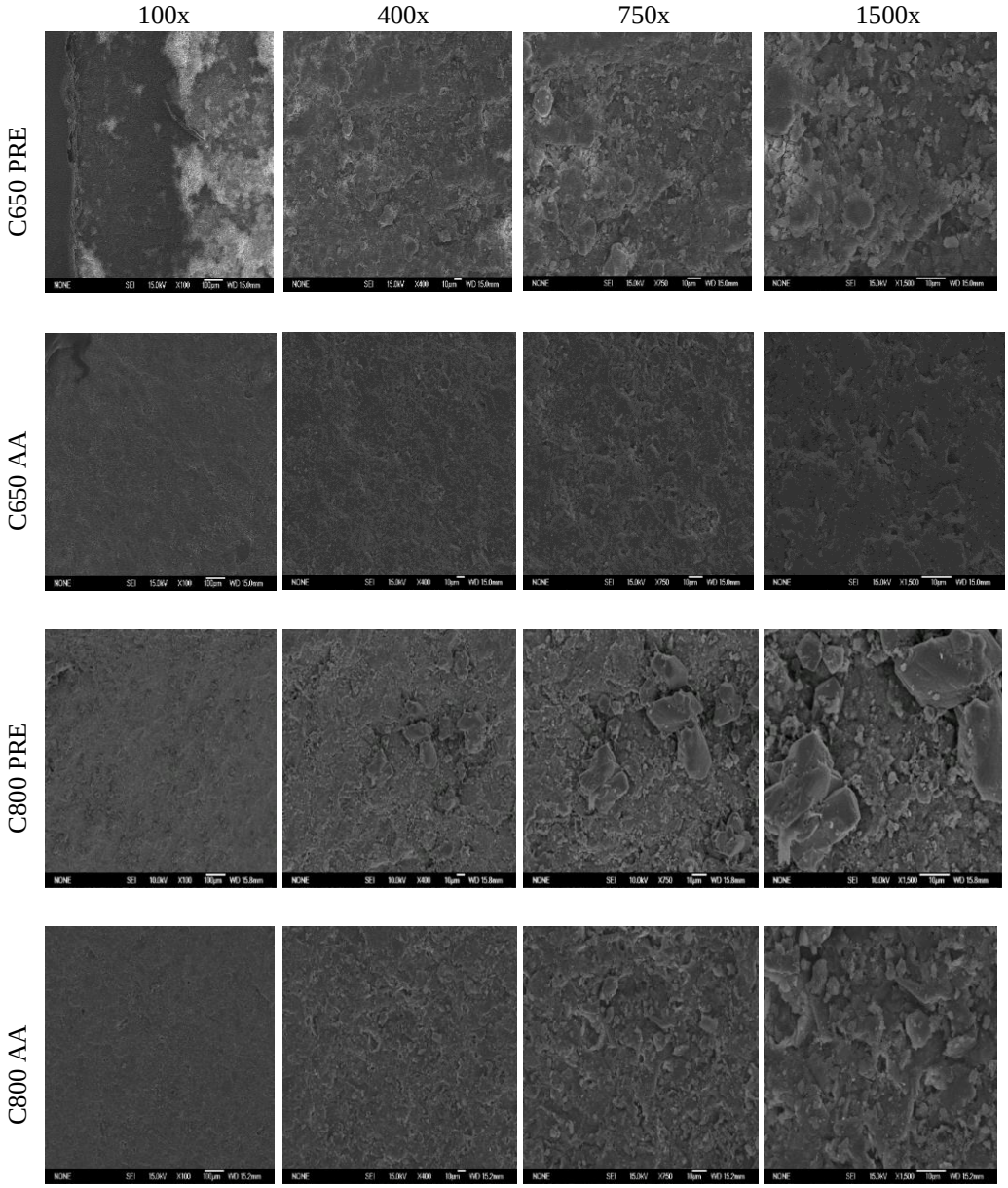


Figura 4.33. Imágenes a distintos aumentos por MEB de las superficies de las probetas cerámicas antes y tras la intervención con ácido acético (AA).

En lo que respecta a la composición mineralógica, los resultados de DRX-P de las probetas antes de la carbonatación (PRE) y tras la limpieza por inmersión en ácido acético (AA) han permitido determinar que no se han producido cambios en las fases minerales identificadas para cada temperatura de cocción (fig. 4.34). Además, en las probetas de bajas temperaturas de cocción (C650 y C800 AA), el pico máximo correspondiente a la calcita (2θ = 29,5º), se ha detectado también después de los tratamientos, con una intensidad similar. Esta fase mineral puede vincularse tanto con el carbonato de calcio presente originalmente en las probetas como con los posibles restos del proceso de carbonatación. No obstante, en las probetas de alta temperatura de cocción (C1000 y C1100 AA) dicho pico no se ha identificado. Estos resultados, junto con el estudio de la distribución de Ca en la sección transversal con microsonda, parecen indicar que el carbonato de calcio presente en las probetas de 650 y 800 AA, es el correspondiente a la composición inicial, por lo que este no se habría visto afectado tras los tratamientos.

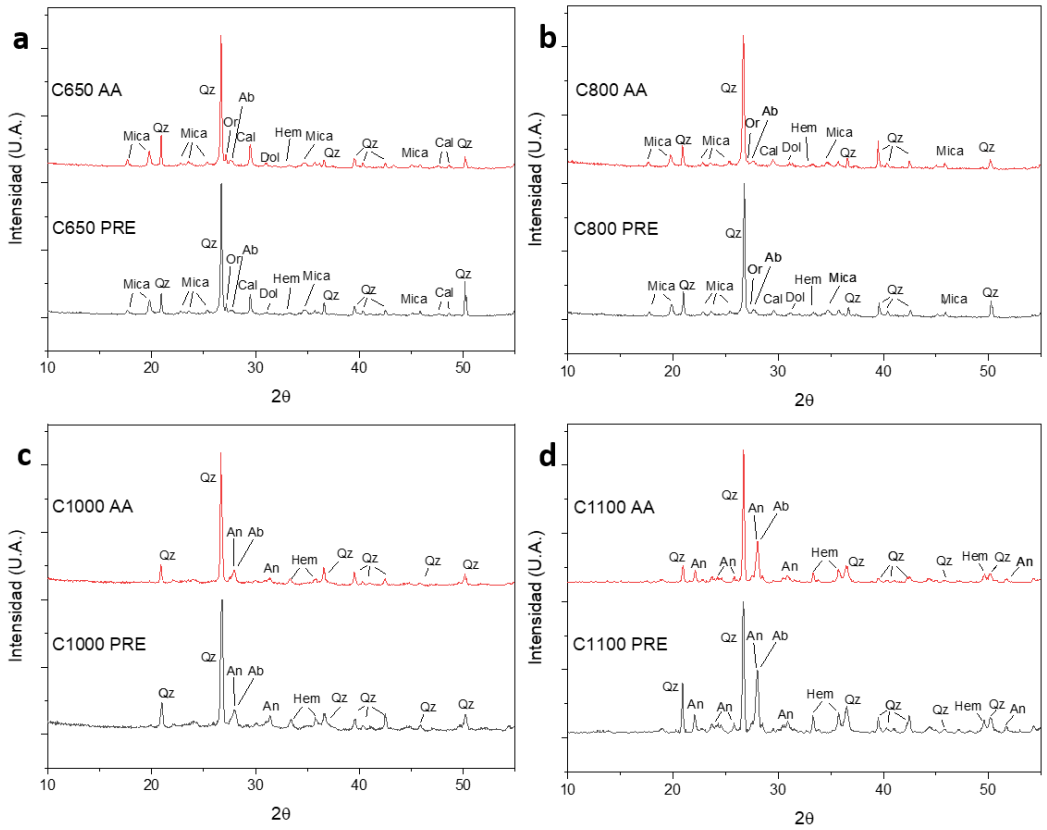


Figura 4.34. Patrones de DRX-P de las probetas antes de la carbonatación (PRE) y después de haber sido intervenidas por inmersión con la disolución de ácido acético (AA): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Dol: dolomita; Hem: hematita; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo.

En los espectros de FTIR-ATR de las probetas intervenidas, se ha identificado un ligero aumento de la intensidad en la banda cercana a 1450 cm^{-1}, en las probetas de baja temperatura (C650 y C800 AA) (figs. 4.35 y 4.36). Dicha banda se ha vinculado a la vibración asimétrica del ion carbonato $\nu_{as}(CO^{2-}_3)$ a 1432 cm^{-1} y, por tanto, a la calcita (ver cap. IV, apdo. 1), en línea con los resultados de FRX

e ICP-OES. Es posible que la variación fuera tan pequeña que no haya podido ser detectada mediante DRX-P.

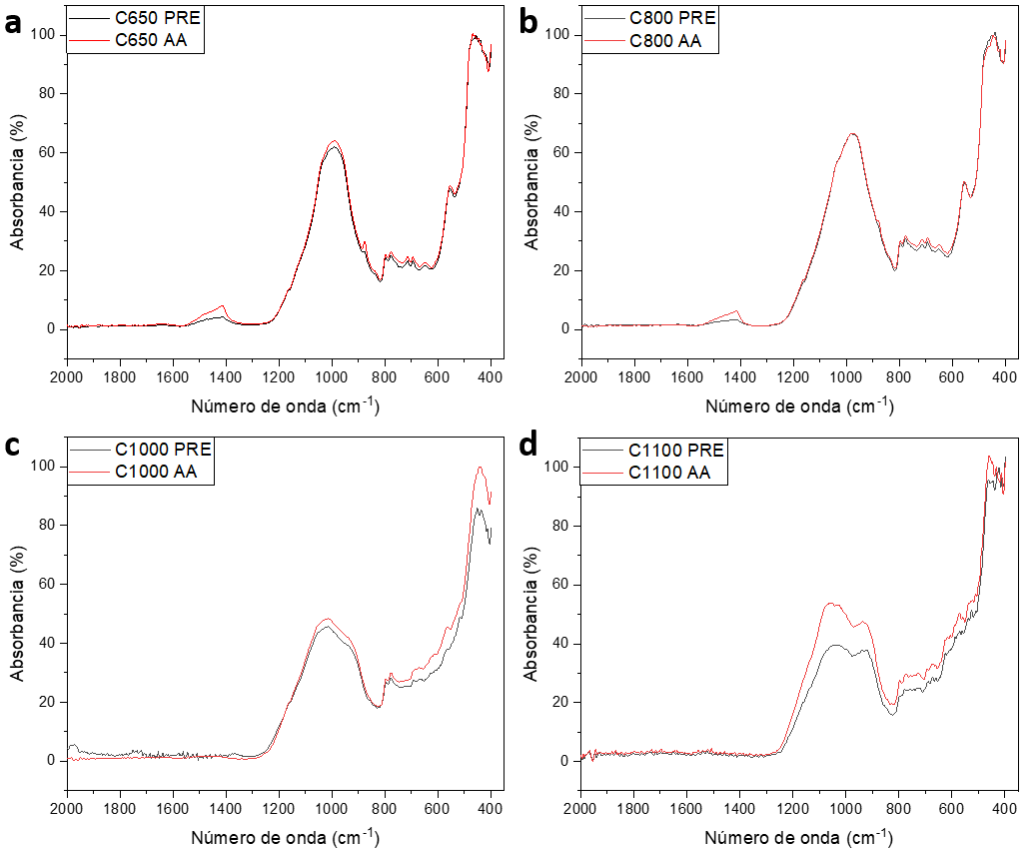


Figura 4.35. Espectros de FTIR-ATR de las probetas cerámicas antes de la carbonatación (PRE) y después del tratamiento por inmersión en ácido acético (AA): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. En las probetas elaboradas a baja temperatura se aprecia un ligero aumento de la intensidad en la banda cercana a 1450 cm^{-1} en C650 y C800 AA.

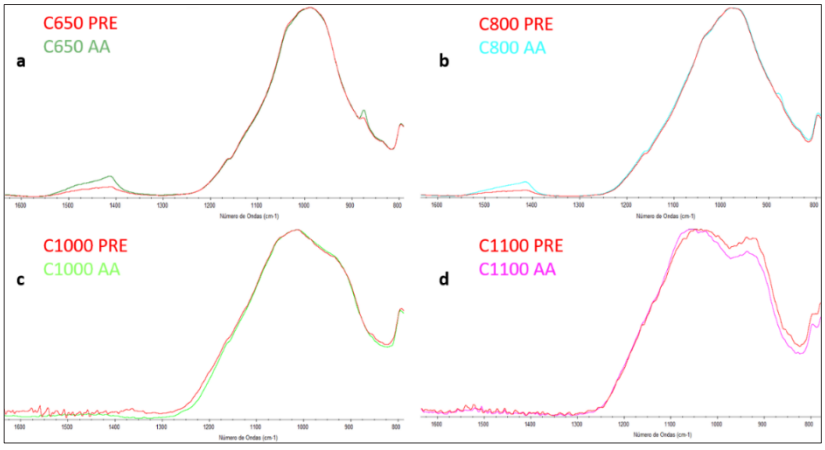


Figura 4.36. Detalle de los espectros FTIR-ATR escalados a la banda de 1000 cm^{-1} de las probetas cerámicas antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión en ácido acético (AA): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Se corrobora el aumento de la intensidad en la banda asociada a la calcita, cercana a 1450 cm^{-1}, en C650 y C800 AA.

Además, las muestras fueron analizadas también mediante TG-DSC, con el objetivo de cuantificar la cantidad de carbonato cálcico antes y después de los tratamientos con ácido acético por inmersión (AA) (fig. 4.37). En los termogramas se han identificado varias pérdidas de masa, asociadas a la eliminación de agua higroscópica y de agua de hidratación de sales (<200 ºC) y la deshidroxilación de agua estructural asociada, en este caso, a la moscovita (400-500 ºC), de acuerdo a lo comentado en la caracterización previa, ya que no se ha apreciado la pérdida de masa previamente asociada al $Ca(OH)_2$ en ninguna de las probetas intervenidas. Además, se ha identificado la descomposición del carbonato de calcio en el rango entre 500 y 750 ºC, como se ha descrito previamente en las probetas antes y después de carbonatar (PRE y CAR) (ver cap. IV, apdo. 1.2.1). No obstante, esta sección se centra en las diferencias observadas en las pérdidas correspondientes al $CaCO_3$, con el objetivo de analizar tanto la eficacia del tratamiento como la seguridad del mismo, teniendo en cuenta que no se han apreciado diferencias en el primer rango entre las probetas intervenidas (AA) y las probetas sin carbonatar (PRE). En la figura 4.37, se puede observar cómo la pérdida de masa asociada al $CaCO_3$ (*weight %)*, es mayor tras los tratamientos con el ácido acético respecto a la observada en las probetas antes de la carbonatación (PRE), lo que indica un aumento en el contenido de $CaCO_3$ en las probetas intervenidas. No obstante, se han apreciado diferencias según la temperatura de cocción de la probeta, con mayores pérdidas en las de baja temperatura (C650 y C800 AA). En la tabla 4.22, se recogen los valores de la pérdida de masa vinculada al $CaCO_3$, así como el contenido calculado del mismo (ver cap. III, apdo. 4.1.9) de cada probeta antes de la carbonatación (PRE), tras la carbonatación (CAR), y tras el tratamiento con ácido acético por inmersión (AA). Los resultados han demostrado que el contenido de $CaCO_3$ tras el tratamiento (AA), ha disminuido con respecto a CAR en todas las probetas, indicando que una parte del depósito calcáreo ha sido eliminado, tal y como se había podido observar mediante el examen organoléptico. En la probeta C1100 AA se ha eliminado completamente ese depósito, igualando el contenido de dicho compuesto al de la probeta antes de la carbonatación (C1100 PRE), mientras que en el resto de probetas ha quedado algo de depósito sin eliminar ya que el contenido de $CaCO_3$ ha resultado ligeramente superior al de las probetas iniciales (PRE). Estos restos de los depósitos calcáreos son, de hecho, más significativos en las probetas de baja temperatura de cocción, C650 AA y C800 AA. Aunque no se aprecien a simple vista, es posible que hayan actuado como barrera para el tratamiento, disminuyendo el efecto del mismo sobre las superficies cerámicas. Por otro lado, cabe recordar que los depósitos generados en las probetas patrón C1000 y C1100 CAR eran menores en comparación con aquellos generados en C650 y C800 CAR. Asimismo, que la probeta C1100 AA fue la única intervenida por segunda vez y ha sido también la única con el mismo contenido de $CaCO_3$ respecto a la fase previa a la carbonatación (PRE). No obstante, en ninguna de las probetas intervenidas ha disminuido el contenido de $CaCO_3$ en comparación con la fase previa a la carbonatación (PRE), lo que indicaría que el contenido original de dicho compuesto no se ha visto alterado.

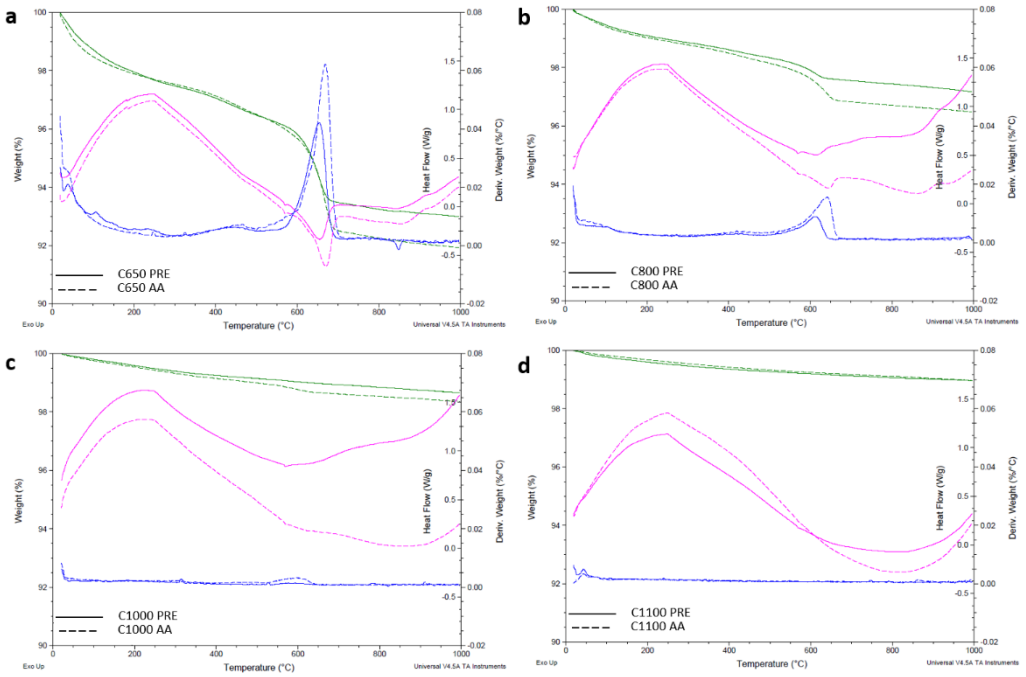


Figura 4.37. Termogramas de las probetas intervenidas con ácido acético por inmersión (AA): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Se aprecia el proceso de descomposición del carbonato de calcio alrededor de 600 ºC.

Tabla 4.22. Pérdidas de masa vinculadas a la descomposición del carbonato cálcico y contenido estimado de del mismo (%) en las probetas intervenidas por inmersión en ácido acético (AA). Se indican los rangos de temperatura del proceso en cada probeta.

Probeta	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
C650 PRE	558	722	2,7	6,1
C650 CAR	570	747	4,5	10,2
C650 AA	533	738	3,9	8,9
C800 PRE	499	650	0,7	1,6
C800 CAR	500	691	1,9	4,3
C800 AA	502	675	1,3	3,0
C1000 PRE	–	–	–	–
C1000 CAR	522	673	1,2	2,7
C1000 AA	523	650	0,3	0,7
C1100 PRE	–	–	-	–
C1100 CAR	520	623	0,3	0,7
C1100 AA	–	–	–	–

A partir de los datos obtenidos, recogidos en la tabla 4.22, se calculó la cantidad de carbonato cálcico correspondiente al depósito generado (ec. 4.4), los restos tras el tratamiento (ec. 4.5) y la eficacia del tratamiento (ec. 4.6) (ver cap. III, apdo. 4.1.9).

$$Depósito\ generado\ \%\ CaCO_3 = CAR - PRE \qquad \textbf{Ecuación 4.4.}$$

$$Restos\ calcáreos\ \%\ CaCO_3 = POST - PRE \qquad \textbf{Ecuación 4.5.}$$

$$Eficacia\ \% = \frac{(CAR-PRE)-(POST-PRE)}{CAR-PRE} \times 100 \qquad \textbf{Ecuación 4.6.}$$

De acuerdo a los resultados (tabla 4.23), se ha identificado una menor eficacia de limpieza en las probetas de baja temperatura de cocción, C650 y C800 AA, ya que los valores estimados de la eficacia han aumentado según lo hace la temperatura de cocción de las probetas, alcanzando los valores máximos de eficacia en C1000 y C1100 AA (75 y 100 %, respectivamente). No obstante, es necesario tener en cuenta que en las probetas patrón C1000 y C1100 CAR, los depósitos eran menores en comparación con las de baja temperatura, C650 y C800 CAR, como se ha comentado con anterioridad.

Tabla 4.23. Contenido en carbonato cálcico en las probetas en las distintas fases del proceso (PRE, CAR, AA), así como en el depósito generado y los restos tras el tratamiento de ácido acético por inmersión (AA). Valor estimado relativo de la eficacia del tratamiento expresado en %.

	Probeta	**C650**	**C800**	**C1000**	**C1100**
% $CaCO_3$	PRE	6,1	1,6	-	-
	CAR	10,2	4,3	2,7	0,7
	AA	8,9	3,0	0,7	-
	Depósito generado	4,1	2,7	2,7	0,7
	Restos calcáreos tras tratamiento	2,7	1,4	0,7	-
	Eficacia del tratamiento (%)	33	50	75	100

2.2.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas

A continuación, se analizan los cambios en las propiedades físicas detectados en las probetas cerámicas intervenidas con el tratamiento de ácido acético por inmersión. Dichas propiedades físicas incluyen el color, la rugosidad superficial y las propiedades hídricas.

En lo que respecta a la variación cromática, se tomaron medidas de color en cada una de las piezas intervenidas con el tratamiento de ácido acético por inmersión, antes de la carbonatación (PRE) y tras la eliminación de los depósitos de carbonato cálcico generados (AA). Los datos vienen recogidos en las siguientes tablas (tablas 4.24 y 4.25). Además, la significancia de las variaciones en los datos fue analizada estadísticamente (tabla 4.26) (ver cap. III, apdo. 4.2.2). Según estos resultados, se han resaltados los valores estadísticamente significativos en las tablas 4.25 y 4.26.

Teniendo esto en cuenta, la claridad L^* ha aumentado en las probetas de temperatura de cocción más baja C650 AA y C800 AA, mientras que ha disminuido para mayores temperaturas de cocción, C1000 AA. La diferencia en la coordenada a^* ha incrementado en todos los casos, aunque en mayor medida en probetas cocidas a mayor temperatura, C1000 AA y C1100 AA (fig. 4.38). Esto implica una ligera tendencia hacia el rojo (fig. 4.39). Por otro lado, la coordenada b^* ha aumentado en todos los casos, también en mayor medida en probetas cocidas a mayor temperatura, lo que indicaría una tendencia hacia el amarillo (fig. 4.39).

Tabla 4.24. Datos cromáticos de las probetas intervenidas con ácido acético por inmersión (AA).

Probeta	L* PRE	L* POST	a* PRE	a* POST	b* PRE	b* POST	C* PRE	C* POST	h_{ab} PRE (º)	h_{ab} POST (º)
C650 AA	53,6 ± 0,3	54,2 ± 0,4	19,8 ± 0,1	20,2 ± 0,2	22,3 ± 0,1	23,4 ± 0,2	29,79	30,93	48,40	49,17
C800 AA	54,1 ± 0,4	55 ± 1	20,1 ± 0,2	20,5 ± 0,1	23,0 ± 0,3	24,0 ± 0,2	30,58	31,59	48,80	49,43
C1000 AA	52,9 ± 0,2	52,6 ± 0,1	21,3 ± 0,2	22,2 ± 0,2	23,2 ± 0,3	24,4 ± 0,2	31,55	33,00	47,45	47,67
C1100 AA	45,9 ± 0,2	45,8 ± 0,4	13,6 ± 0,2	14,5 ± 0,2	14,6 ± 0,3	15,8 ± 0,2	19,99	21,40	47,00	47,39

Tabla 4.25. Variación de los parámetros cromáticos en las piezas intervenidas con el ácido acético por inmersión (AA).

Probeta	ΔL* abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC* abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
C650 AA	**0,64**	**1,20**	**0,45**	**2,26**	**1,12**	**5,04**	**1,14**	**3,82**	**0,40**	**0,84**
C800 AA	**0,83**	**1,54**	**0,40**	**2,00**	**0,99**	**4,32**	**1,01**	**3,32**	**0,35**	**0,94**
C1000 AA	**-0,34**	**-0,65**	**0,89**	**4,19**	**1,16**	**4,97**	**1,46**	**4,62**	**0,12**	**0,69**
C1100 AA	-0,16	-0,35	**0,85**	**6,26**	**1,13**	**7,73**	**1,41**	**7,05**	**0,14**	**1,72**

Tabla 4.26. Significancia de las variaciones de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con ácido acético por inmersión (AA).

	p-valor		
	L*	***a****	***b****
C650 AA	**0,02**	**0,00**	**0,00**
C800 AA	**0,02**	**0,01**	**0,00**
C1000 AA	**0,02**	**0,00**	**0,00**
C1100 AA	0,47	**0,00**	**0,00**

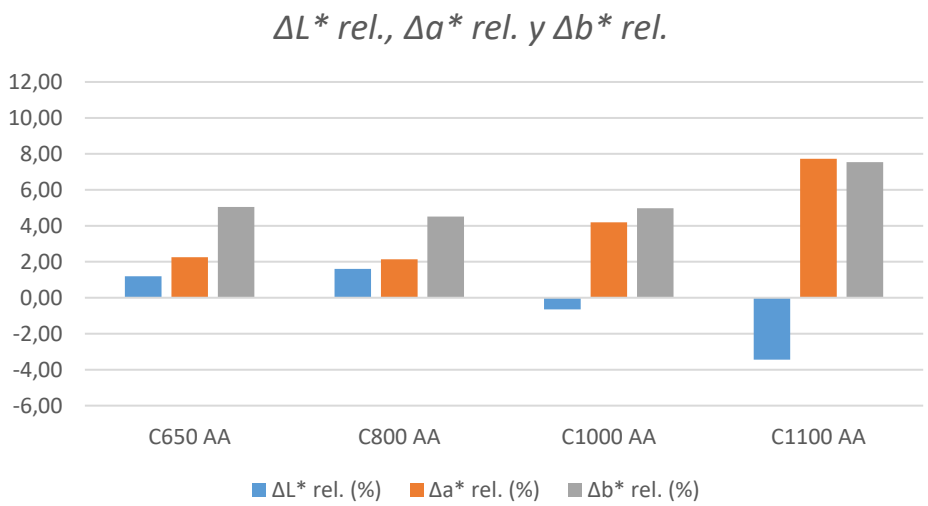


Figura 4.38. Representación gráfica de la variación relativa de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con ácido acético por inmersión (AA).

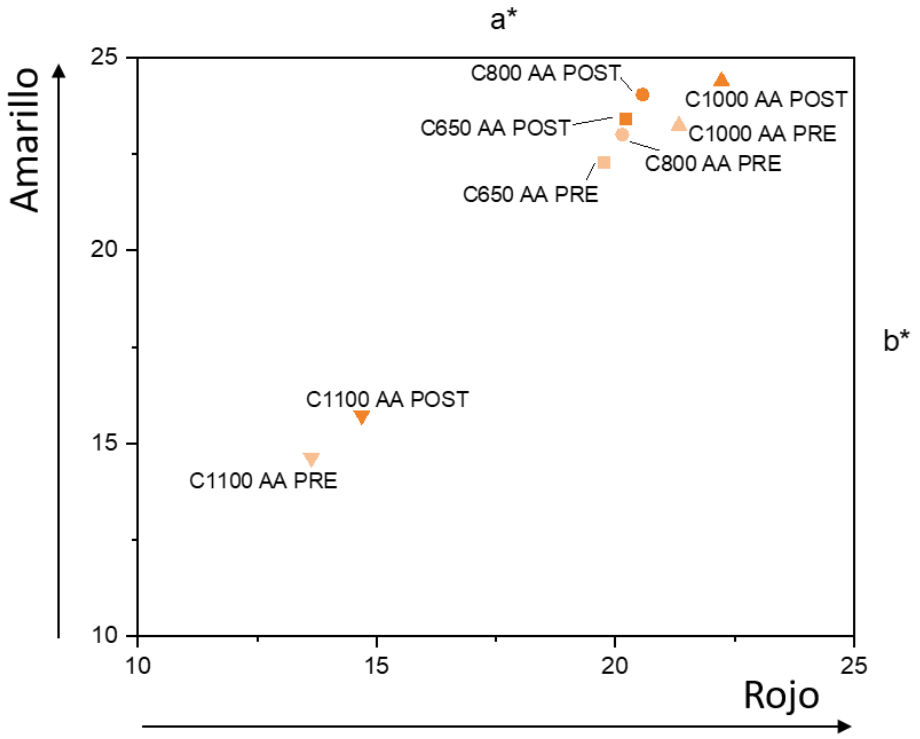


Figura 4.39. Representación gráfica de las coordenadas *a*b** de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento de ácido acético por inmersión (AA).

Consecuentemente, la diferencia en el croma o saturación ΔC^* ha aumentado en todos los casos, aunque en mayor medida en las probetas de mayor temperatura de cocción, C1000 AA y C1100 AA (figs. 4.40 y 4.41). Así como la diferencia en la claridad ΔL^*, cuyos valores han incrementado en las piezas cocidas a bajas temperaturas, C650 AA y C800 AA, mientras que han disminuido en las de altas, aunque la variación en la pieza C1100 AA no ha resultado significativa. Por otra parte, la diferencia de tono ΔH^* ha incrementado en todos los casos aunque los valores han resultado muy bajos, ya que en ningún caso dicha variación ha superado 1.

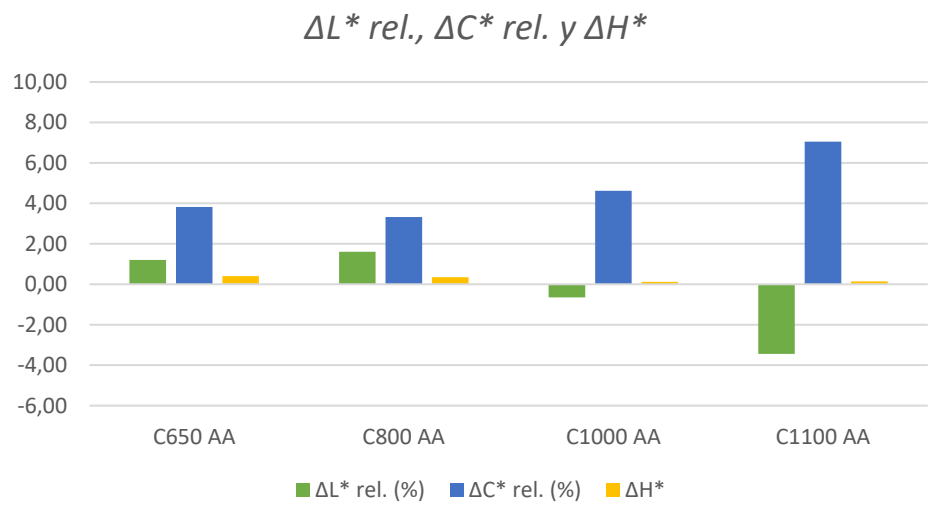


Figura 4.40. Representación gráfica de la variación de la claridad *ΔL**, el croma *ΔC** y el tono *ΔH** en las piezas intervenidas con el tratamiento de ácido acético por inmersión (AA).

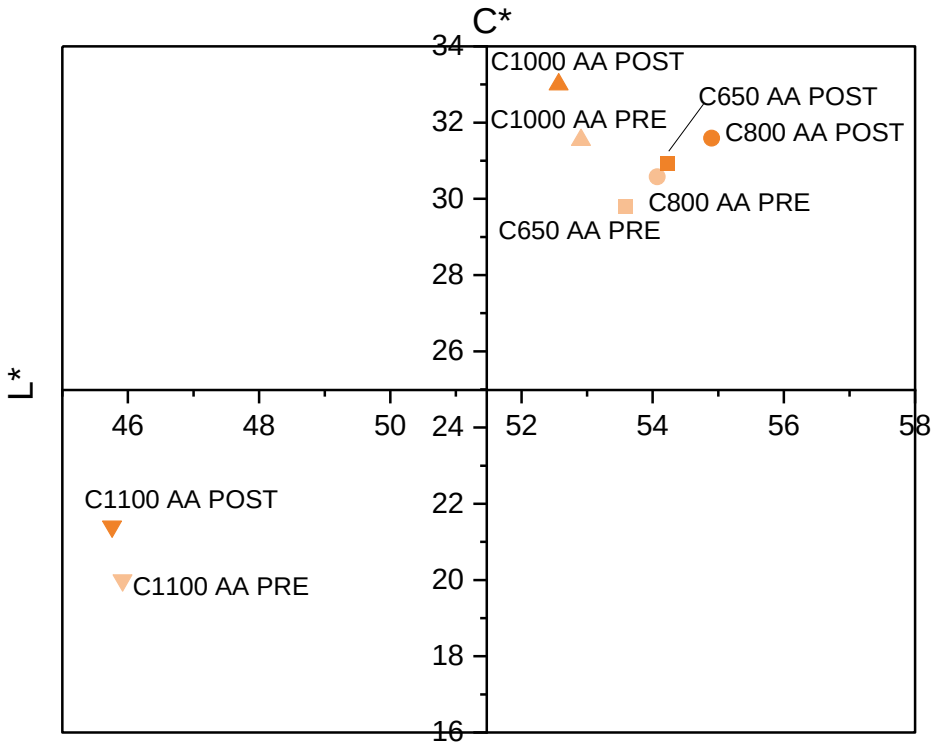


Figura 4.41. Representación gráfica de las coordenadas *L*C** de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento de ácido acético por inmersión (AA).

En lo que respecta a la diferencia total de color ΔE_{00}, los valores no han superado en ningún caso el límite de percepción de un observador inexperto (indicado en rojo) (fig. 4.42), por lo que no serían apreciables por el público general. Aunque en C1100 AA la variación ha supera el límite de percepción del ojo humano, por lo que sí sería visible para un observador experto ($1 \leq \Delta E_{00} \leq 2$) (Mokrzycki & Tatol, 2011).

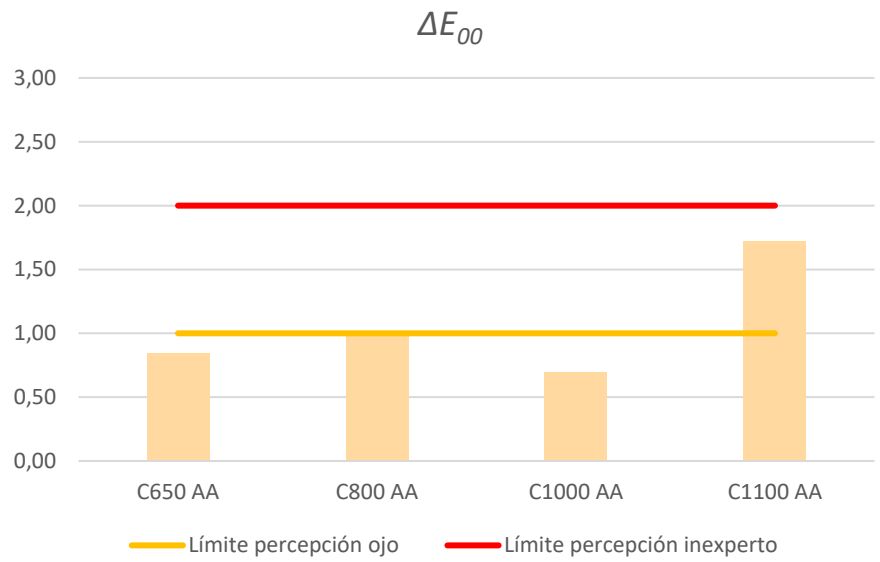


Figura 4.42. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} en las piezas intervenidas con el tratamiento de ácido acético por inmersión (AA), respecto al límite de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y al límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

Además de los valores cromáticos, se evaluó la micro-rugosidad superficial a través de la medición del parámetro *Rz*, antes de la carbonatación de las probetas (PRE) y después de la eliminación de los depósitos generados con el ácido acético por inmersión (AA). Asimismo, se calculó la variación de la rugosidad superficial absoluta y relativa. Todos los datos vienen recogidos en la siguiente tabla (tabla 4.27).

Tabla 4.27. Valores de la micro-rugosidad superficial (*Rz*) y su variación (*ΔRz*) de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con ácido acético por inmersión (AA).

Probeta	Rz PRE (µm)	Rz POST (µm)	ΔRz abs. (µm)	ΔRz rel. (%)
C650 AA	15 ± 1	16 ± 2	1,17	7,98
C800 AA	14 ± 1	14,2 ± 0,4	0,20	1,45
C1000 AA	19 ± 2	13 ± 1	**-5,15**	**-27,75**
C1100 AA	23 ± 1	22 ± 1	**-1,48**	**-2,19**

De acuerdo al análisis estadístico (ANOVA) (tabla 4.28), los resultados han indicado diferencias significativas en las probetas elaboradas a mayores temperaturas, C1000 AA y C1100 AA, en mayor medida para la primera de ellas, casi del 30 %, aunque no ha llegado a superar al resto de probetas (valores resaltados en las tablas 4.27 y 4.28, fig. 4.43). Por lo que las variaciones identificadas en C650 y C800 AA mediante MEB, no serían significativas, a pesar de que sean apreciables con dicha técnica (ver cap. IV, apdo. 2.2.1). Aunque cabría pensar que la disminución de la rugosidad pueda deberse a la presencia de restos calcáreos, se ha estudiado la relación entre la variación de esta propiedad y la cantidad de $CaCO_3$ mediante TG-DSC y la tendencia indica cuando la cantidad de $CaCO_3$ aumenta, también lo hace la rugosidad y, viceversa (fig. 4.44). Por lo tanto, las superficies más lisas se vincularían a una mayor eficacia de limpieza.

Tabla 4.28. Significancia de las variaciones de la micro-rugosidad (*Rz*) en las probetas intervenidas con ácido acético por inmersión (AA).

	p-valor
	Rz
C650 AA	0,10
C800 AA	0,64
C1000 AA	**0,00**
C1100 AA	**0,02**

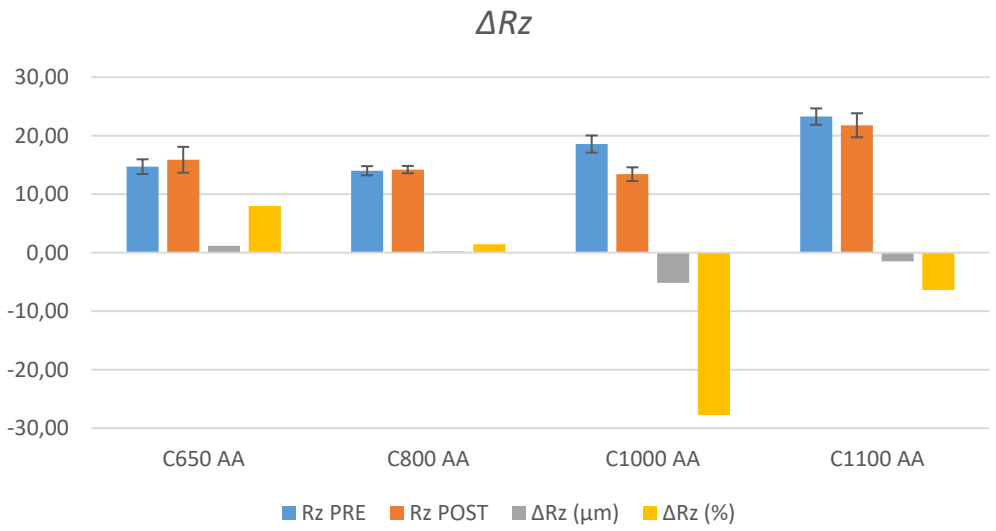


Figura 4.43. Representación gráfica de los valores y la variación en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de las probetas intervenidas con el tratamiento de ácido acético por inmersión (AA).

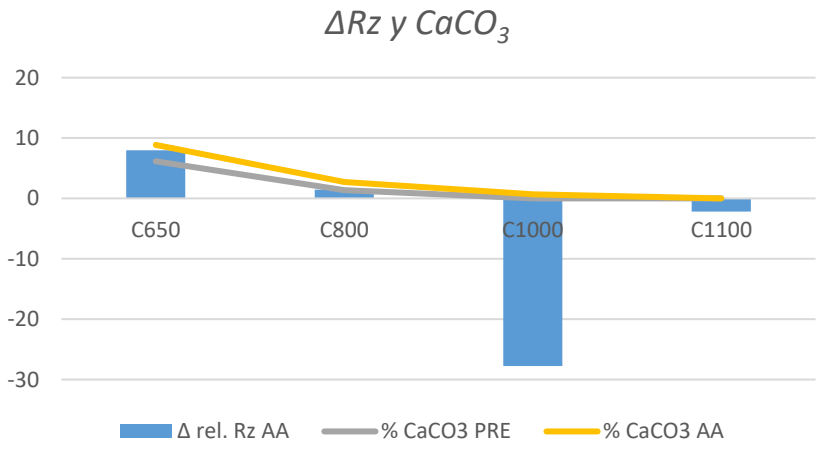


Figura 4.44. Representación gráfica de la variación relativa en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de las probetas intervenidas con el tratamiento de ácido acético por inmersión (AA), respecto a la cantidad de carbonato cálcico identificada mediante TG-DSC, antes (PRE) y tras el tratamiento de limpieza con ácido acético por inmersión (AA).

A continuación, se ha incluido la representación tridimensional de una medida de micro-rugosidad, distintiva de la media de las cinco medidas realizadas, en las probetas C650, C800, C1000 y C1100 AA antes de la carbonatación (PRE) y después del tratamiento con ácido acético por inmersión (AA) (figs. 4.45-4.48). Las zonas más claras corresponden a mayores valores de rugosidad, mientras que las zonas más oscuras corresponden a los valores más bajos.

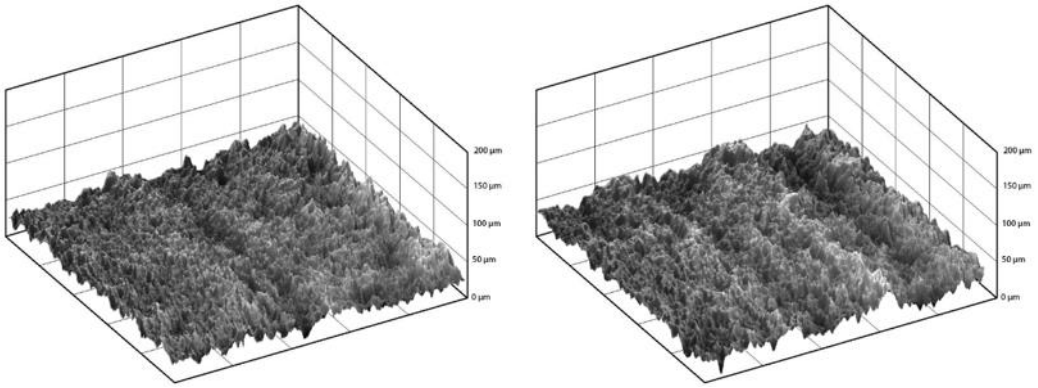


Figura 4.45. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C650 PRE (Ra= 3,0 ± 0,2 µm; Rz= 15 ± 1 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C650 AA (Ra= 3,3 ± 0,6 µm; Rz= 16 ± 2 µm).

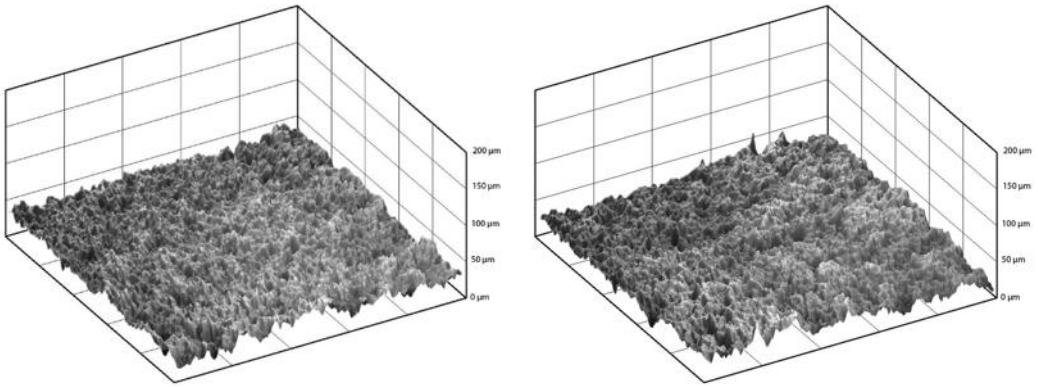


Figura 4.46. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C800 PRE (Ra= 2,9 ± 0,1 µm; Rz= 14,4 ± 0,4 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C800 AA (Ra= 2,99 ± 0,01 µm; Rz= 14,4 ± 0,4 µm).

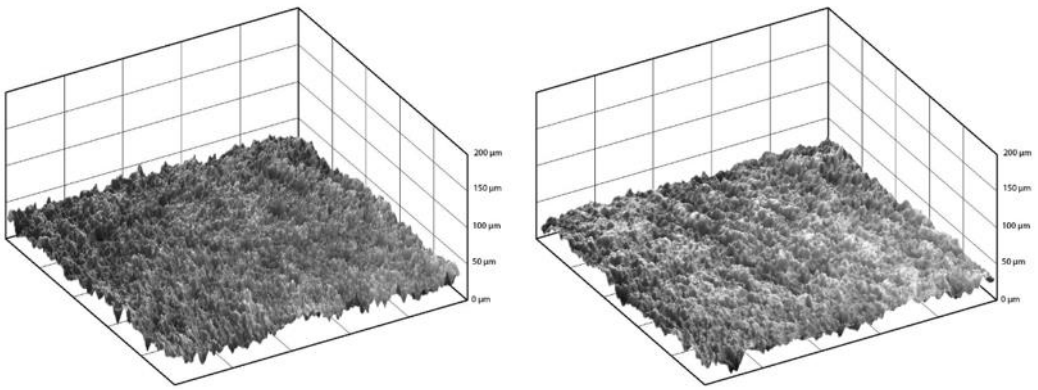


Figura 4.47. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C1000 PRE (Ra= 3,7 ± 0,2 µm; Rz= 18,8 ± 0,8 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1000 AA (Ra= 2,4 ± 0,3 µm; Rz= 14 ± 2 µm).

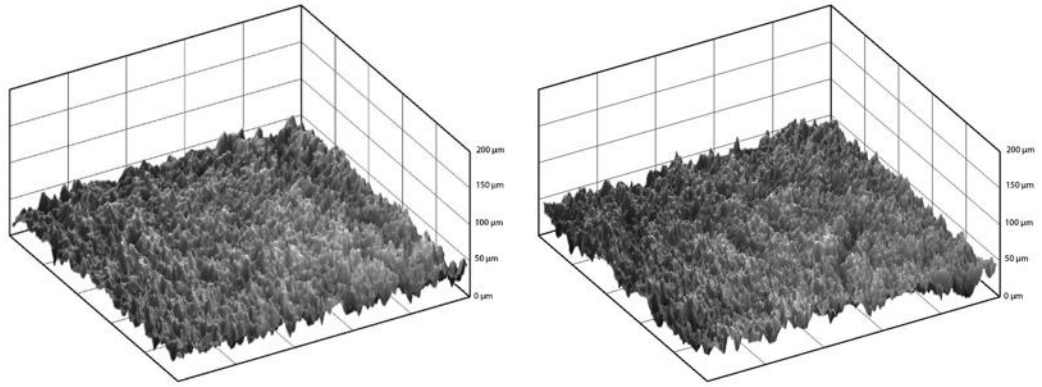


Figura 4.48. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de una de las medidas de la micro-rugosidad en la probeta C1100 PRE (Ra= 4,8 ± 0,4 µm; Rz= 23 ± 2 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1100 AA (Ra= 4,6 ± 0,6 µm; Rz= 23 ± 3 µm).

Con el objetivo de analizar las variaciones ocurridas en las propiedades físico-hídricas de las probetas, estas se estudiaron antes de la carbonatación (PRE) y tras la eliminación de los depósitos de carbonato cálcico (AA) (UNE-EN 1936:2007) (AENOR, 2007). Los resultados se han recogido en la tabla 4.29, en la cual se han resaltado las variaciones significativas en la porosidad abierta, según el margen de error determinado para cada grupo de probetas en la caracterización previa (C650 ± 0,4; C800 ± 0,3; C1000 ± 0,4; C1100 ± 2,1).

Tabla 4.29. Valores y variación de los parámetros físicos e hídricos de las probetas de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con ácido acético por inmersión (AA).

Probeta	D. real PRE (gr/cm^3)	D. real POST (gr/cm^3)	Δ abs. D. real (gr/cm^3)	Ín. comp. PRE	Ín. comp. POST	Δ abs. Ín. comp.	P. abierta PRE (%)	P. abierta POST (%)	Δ abs. P. abierta (%)	Δ rel. P. abierta (%)
C650 AA	2,73	2,69	-0,04	0,66	0,69	0,03	33,54	30,55	**-2,99**	**-8,92**
C800 AA	2,75	2,72	-0,03	0,65	0,68	0,03	34,77	31,81	**-2,96**	**-8,51**
C1000 AA	2,75	2,74	-0,01	0,68	0,68	0,01	32,11	31,39	**-0,72**	**-2,24**
C1100 AA	2,54	2,54	0,01	0,83	0,83	0,00	16,54	16,93	0,38	2,31

Se ha podido apreciar cómo las variaciones en la densidad real y el índice de compacidad no han resultado relevantes, ya que los valores son muy cercanos a 0. No obstante, en el caso de la porosidad abierta las diferencias han sido algo mayores. En todos los casos, la porosidad abierta ha disminuido, salvo en C1100 AA donde ha aumentado muy ligeramente. En la figura 4.49 se aprecia una clara tendencia a una mayor variación relativa en las piezas de menor temperatura de cocción, C650 y C800 AA. Mientras que para mayores temperaturas de cocción, C1000 y C1100 AA, la variación ha resultado menor. Este descenso en la porosidad abierta de las probetas de menor temperatura de cocción puede indicar que los poros superficiales quedaron obstruidos debido a restos de los depósitos de carbonato cálcico. Así, el tratamiento de limpieza habría sido más eficaz en las probetas elaboradas a mayores temperaturas. No obstante, la probeta C1100 AA ha presentado un ligero aumento de su porosidad abierta, el cual, dado el bajo valor de la variación, cercano al límite establecido a partir de la caracterización previa, no se ha considerado relevante.

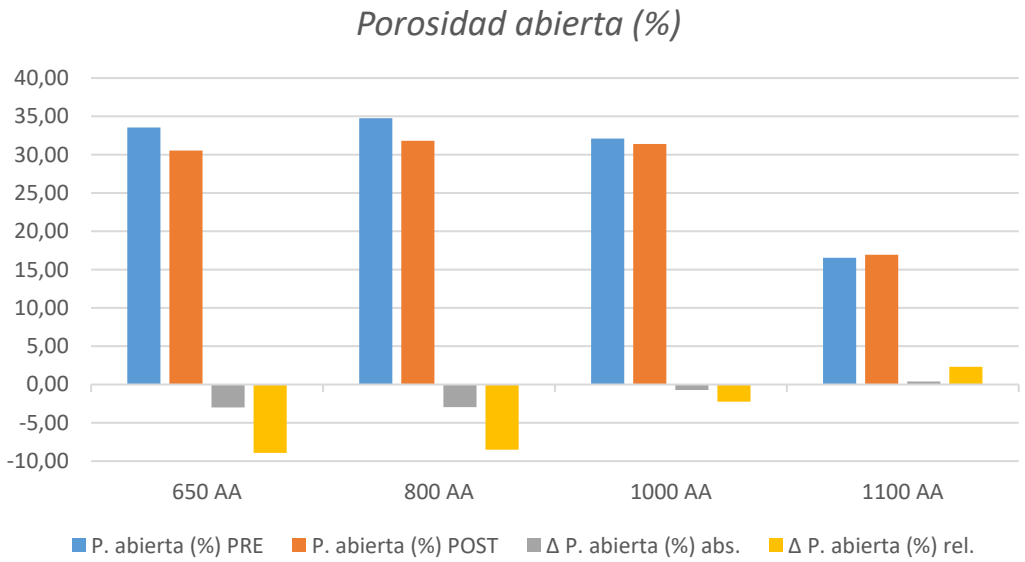


Figura 4.49. Representación gráfica de la porosidad abierta y su variación en las probetas intervenidas con ácido acético por inmersión (AA).

Además, se ha detectado una relación inversamente proporcional entre los restos de carbonato cálcico presentes tras la limpieza con el ácido acético por inmersión (TG-DSC), y la variación relativa de la porosidad abierta (fig. 4.50). A valores más altos de restos calcáreos, la porosidad ha disminuido. Por lo que estos restos de los depósitos generados están modificando la porosidad de las probetas intervenidas. En el único caso que dicho valor ha aumentado respecto a antes del tratamiento es en la probeta C1100 AA, intervenida dos veces consecutivas. El tratamiento más eficaz según los resultados obtenidos por termogravimetría, ha sido al mismo tiempo el que ha supuesto un ligero incremento de la porosidad abierta. Además, ha sido también el único caso en el que la variación total de color ha superado el límite del ojo humano, por lo tanto, a mayor tiempo de aplicación mayores variaciones, aunque estas no se hayan considerado relevantes, más específicamente en el caso de la porosidad abierta.

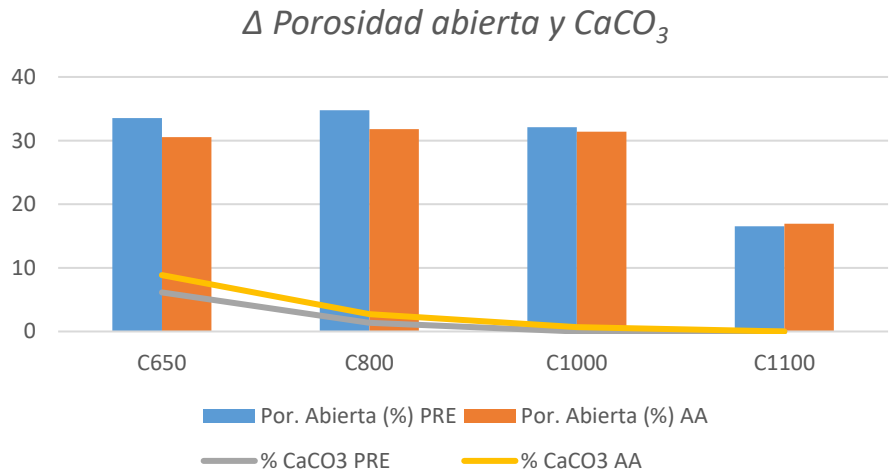


Figura 4.501. Representación gráfica de la relación entre la porosidad abierta y la cantidad de carbonato cálcico, antes (PRE) y tras el tratamiento de limpieza con ácido acético por inmersión (AA).

2.3. Limpieza con ácido nítrico

En este apartado se analizan los resultados obtenidos tras el tratamiento de ácido nítrico por inmersión ensayado sobre probetas cerámicas carbonatadas (tabla 4.30). Cuatro probetas cerámicas fueron intervenidas con una disolución de ácido nítrico preparada al 1 % v/v en agua desionizada. El tiempo mínimo de tratamiento se estableció en 30 minutos. No obstante, en dos probetas, C800 AN y C1100 AN, fue necesario repetir el tratamiento, durante 10 minutos, ya que con el tiempo mínimo no se había conseguido reblandecer suficientemente los depósitos para la posterior limpieza mecánica. Una vez finalizada la limpieza, se realizó la desalación, según el procedimiento previamente comentado (ver cap. III, apdo. 3.3).

En la figura 4.51, se muestran las imágenes de las probetas comentadas en este apartado. En las primeras filas están las probetas patrón (PRE y CAR, respectivamente), seguidas de las probetas intervenidas con el ácido nítrico (AN). A simple vista, el tratamiento ha sido eficaz en cuanto a la eliminación de los depósitos calcáreos, puesto que las superficies de las probetas intervenidas se aprecian limpias. No obstante, se pueden ver algunos restos de los depósitos calcáreos en forma de veladura, como en la probeta C1100 AN. De igual forma que con el tratamiento realizado con el ácido acético, durante los tratamientos se produjo una efervescencia propia de la reacción entre los productos ácidos y el carbonato cálcico, por el CO_2 desprendido (ec. 4.7). Además, las probetas elaboradas a menores temperaturas, C650 y C800, sufrieron el desprendimiento de parte del material cerámico original como consecuencia de dicho proceso.

$$2HNO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Ecuación 4.7. Reacción entre el ácido nítrico y el carbonato de calcio, que da lugar a nitrato de calcio, dióxido de carbono y agua.

Tabla 4.30. Datos relativos al tratamiento de ácido nítrico por inmersión (AN).

Acrónimo	Probeta	Agente (pH)	Método de aplicación	Concentración (% v/v)	Tiempo 1	Tiempo 2
C650 AN	C650(3).7	HNO_3 (1,16)	Inmersión	1 %	30´	-
C800 AN	C800(3).8					10’
C1000 AN	C1000(3).7					-
C1100 AN	C1100(3).7					10’

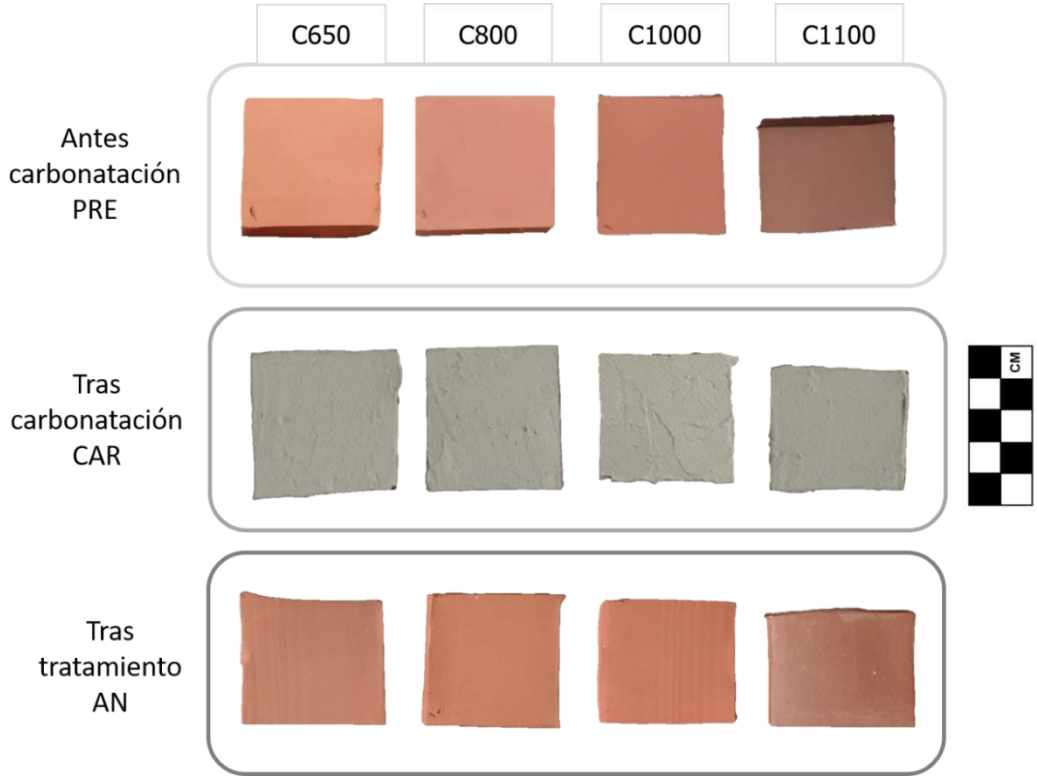


Figura 4.51. Resultado a simple vista de los tratamientos de las probetas cerámicas intervenidas con ácido nítrico por inmersión (AN).

2.3.1. Análisis de la composición química y mineralógica

Al igual que las probetas intervenidas con el ácido acético, se analizó mediante FRX la composición química de las probetas elaboradas a 650 y 800 ºC y tratadas por inmersión con el ácido nítrico (tabla 4.31). De acuerdo a los valores calculados de la variación (tablas 4.32 y 4.33), el contenido en CaO ha aumentado ligeramente. Y, aunque el resto de componentes ha presentado variaciones, en términos absolutos estas no han superado en ningún caso el margen de error establecido en ±2, en línea con los valores obtenidos con los tratamientos de ácido acético (ver cap. IV, apdo. 2.2.1).

Tabla 4.31. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios y minoritarios expresados en óxidos (%) de las probetas cerámicas elaboradas a 650 y 800 ºC antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido nítrico (AN). LOI: *Loss on Ignition*, pérdida de masa por ignición.

	Elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos)											
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**ZrO_2**	**LOI**
C650 PRE	57,28	18,25	6,29	5,35	3,63	2,93	0,79	0,23	0,15	0,11	0,02	4,90
C650 AN	56,62	18,09	6,34	5,7	3,65	2,91	0,76	0,23	0,15	0,11	0,02	5,48
C800 PRE	59,05	18,88	6,47	5,44	3,75	2,95	0,82	0,3	0,15	0,11	0,02	2,06
C800 AN	58,36	18,66	6,4	5,5	3,73	2,9	0,8	0,26	0,15	0,11	0,02	3,11

Tabla 4.32. Variaciones absolutas de los elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos) identificados por FRX en las probetas cerámicas elaboradas a 650 y 800 ºC antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido nítrico (AN). LOI: *Loss on Ignition*, pérdida de masa por ignición.

	Variación absoluta Δ											
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**ZrO_2**	**LOI**
C650 AN	-0,66	-0,16	0,05	0,35	0,02	-0,02	-0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58
C800 AN	-0,69	-0,22	-0,07	0,06	-0,02	-0,05	-0,02	-0,04	0,00	0,00	0,00	1,05

Tabla 4.33. Variaciones relativas de los elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos) identificados por FRX en las probetas cerámicas elaboradas a 650 y 800 ºC antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido nítrico (AN). LOI: *Loss on Ignition*, pérdida de masa por ignición.

	Variación relativa Δ %											
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**ZrO_2**	**LOI**
C650 AN	-1,15	-0,88	0,79	6,54	0,55	-0,68	-3,80	0,00	0,00	0,00	1,65	11,84
C800 AN	-1,17	-1,17	-1,08	1,10	-0,53	-1,69	-2,44	-13,33	0,00	0,00	3,08	50,97

En este caso también se analizaron mediante ICP-OES los elementos metálicos presentes en la probeta C650 intervenida con el ácido nítrico (AN) (tabla 4.34). Los resultados están en línea con lo comentado en el apartado del ácido acético, al apreciar un mayor contenido respecto a FRX en alguno de los elementos identificados, entre los que destaca el Fe, Ca y K. De nuevo las variaciones tras el tratamiento han resultado muy bajas (tablas 4.35 y 4.36), no significativas, lo que ha corroborado los resultados obtenidos mediante FRX, también con el ácido acético.

Tabla 4.34. Resultados de ICP-OES de los elementos metálicos mayoritarios, minoritarios y traza de las probetas cerámicas elaboradas a 650 ºC antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido nítrico (AN).

Elementos metálicos mayoritarios y minoritarios (%).

	Si	Al	Fe	Ca	K	Mg	Ti	Na	Mn	P	Ba
C650 PRE	47,8 ± 0,3	17,76 ± 0,04	16 ± 1	9,1 ± 0,3	4,9 ± 0,3	2,7 ± 0,2	0,95 ± 0,02	0,34 ± 0,04	0,22 ± 0,00	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,00
C650 AN	48,0 ± 0,1	17,21 ± 0,03	16,01 ± 0,04	9,2 ± 0,1	5,06 ± 0,04	2,65 ± 0,02	0,96 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,23 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,11 ± 0,00

Elementos metálicos traza (%)

	S	V	Li	Zr	Sr	Zn	Cr	Cu	Ni	Pb	As	Co
C650 PRE	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
C650 AN	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00

	Bi	Sb	Nb
C650 PRE	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
C650 AN	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00

Tabla 4.35. Variaciones absolutas de los elementos metálicos mayoritarios, minoritarios y traza (%) identificados por ICP-OES en las probetas cerámicas elaboradas a 650 ºC antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido nítrico (AN).

Variación absoluta Δ											
Elementos metálicos mayoritarios y minoritarios (%)											
	Si	**Al**	**Fe**	**Ca**	**K**	**Mg**	**Ti**	**Na**	**Mn**	**P**	**Ba**
C650 AN	0,21	-0,55	0,29	0,04	0,15	-0,08	0,02	-0,09	0,00	0,01	-0,01
Elementos metálicos traza (%)											
	S	**V**	**Li**	**Zr**	**Sr**	**Zn**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**As**	**Co**
C650 AN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Bi	**Sb**	**Nb**									
C650 AN	0,00	0,00	0,00									

Tabla 4.36. Variaciones relativas de los elementos metálicos mayoritarios, minoritarios y traza (%) identificados por ICP-OES en las probetas cerámicas elaboradas a 650 ºC antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el ácido nítrico (AN).

Variación relativa Δ %											
Elementos metálicos mayoritarios y minoritarios (%)											
	Si	**Al**	**Fe**	**Ca**	**K**	**Mg**	**Ti**	**Na**	**Mn**	**P**	**Ba**
C650 AN	0,43	-3,10	1,82	0,49	3,14	-2,96	1,86	-26,14	0,84	4,09	-8,04
Elementos metálicos traza (%)											
	S	**V**	**Li**	**Zr**	**Sr**	**Zn**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**As**	**Co**
C650 AN	-5,16	4,22	-9,25	3,91	85,81	4,16	0,93	-15,27	4,16	8,16	5,63	4,16
	Bi	**Sb**	**Nb**									
C650 AN	5,65	5,65	4,97									

Por otro lado, mediante EPMA se analizó la composición elemental y la distribución del Ca en un corte transversal de las probetas de baja temperatura intervenidas con el ácido nítrico, C650 y C800 AN (fig. 4.52). En línea con lo comentado respecto al ácido acético, la matriz de la probeta C650 AN ha mostrado una mayor compactación respecto a C650 PRE, aunque se han detectado varias grietas y poros. No obstante, igual que en el caso del ácido acético, estas variaciones se han vinculado a la heterogeneidad de las muestras, su preparación (ver cap. III, apdo. 1) y la puntualidad de los análisis. Por otro lado, entre las probetas C800 PRE y C800 AN no se han identificado variaciones en cuanto a la porosidad. Además, en ninguna de las probetas analizadas se ha observado una distribución diferenciada de los elementos. Asimismo, las imágenes de la distribución del calcio han mostrado resultados similares (fig. 4.53), ya que no se ha apreciado una distribución distinta tras el tratamiento con el ácido nítrico, ni tampoco restos de los depósitos calcáreos en la zona más superficial, en línea con los resultados previamente comentados para el ácido acético (ver cap. IV, apdo. 2.2.1).

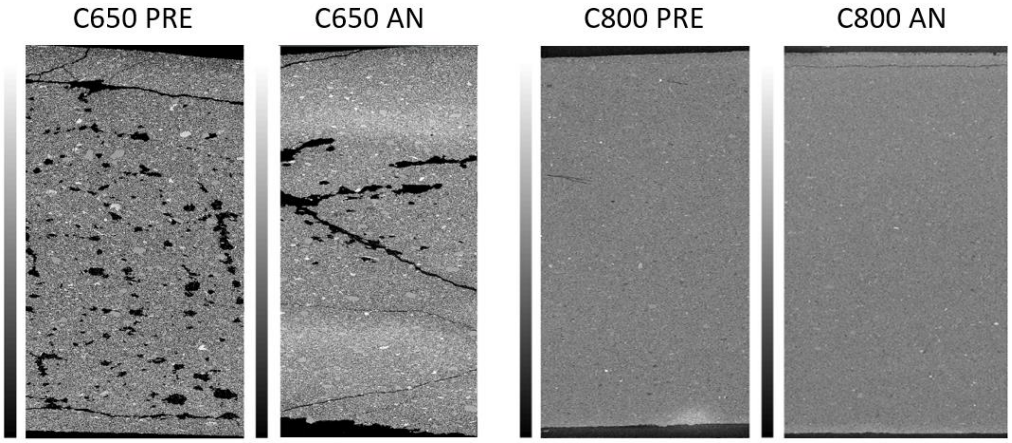


Figura 4.52. Imágenes obtenidas por microsonda electrónica del corte transversal de las probetas C650 y C800 antes de la carbonatación y tras la intervención con ácido nítrico por inmersión (PRE y AN, respectivamente). Las zonas claras corresponden a elementos de mayor peso atómico, que disminuye para los tonos grises y negros.

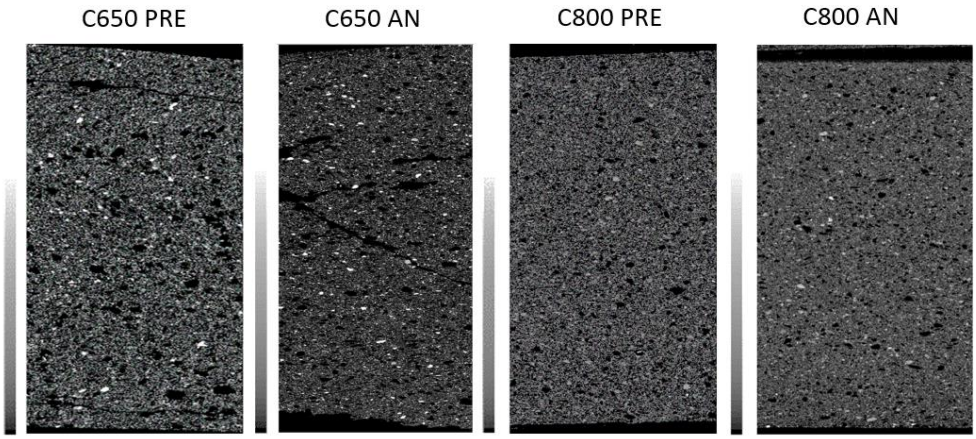


Figura 4.53. Distribución del Ca en las imágenes obtenidas por microsonda electrónica del corte transversal de las probetas C650 y C800 antes de la carbonatación y tras la intervención con ácido nítrico por inmersión (PRE y AN, respectivamente). Las zonas claras indican una mayor concentración, frente a las zonas grises y negras.

Además, mediante MEB se estudiaron los cambios ocurridos en las superficies de las probetas intervenidas. De acuerdo con las imágenes obtenidas (fig. 4.54), a bajos aumentos (100x), se han identificado unas superficies más lisas que las probetas PRE, tanto para C650 como C800 AN. Esto a mayores aumentos (>400x) se ha observado por la pérdida de partículas de tamaño medio detectadas en las probetas antes de su intervención con el ácido nítrico.

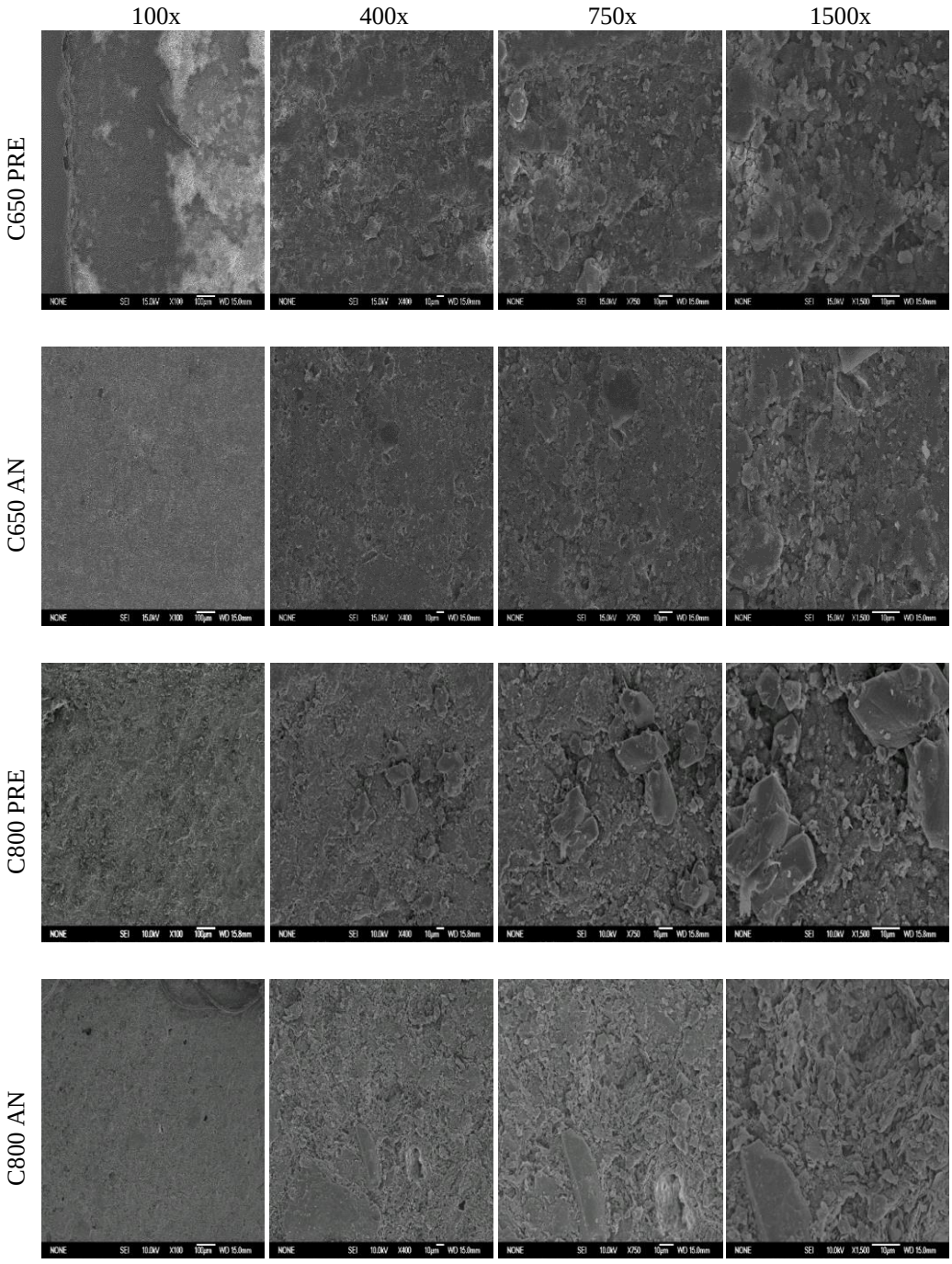


Figura 4.54. Imágenes a distintos aumentos por MEB de las superficies de las probetas cerámicas antes y tras la intervención con ácido nítrico (AN)

Por otro lado, se estableció la composición mineralógica de las probetas intervenidas con ácido nítrico por inmersión, mediante DRX-P, y molecular por FTIR-ATR y TG-DSC.

Como se puede ver a continuación en los difractogramas (fig. 4.55), no se han identificado cambios en las fases minerales tras el tratamiento de limpieza de ácido nítrico por inmersión (AN), respecto a antes de los tratamientos, aunque haya ligeras variaciones en la intensidad, como en las fases cuarzo y albita en C1000 y C1100, debidas a la propia heterogeneidad del material. Además, el pico de la calcita se ha detectado en las probetas de baja temperatura de cocción (C650 y C800 AN), en línea con los resultados obtenidos en las probetas tratadas con el ácido acético (ver cap. IV, apdo. 2.2.1).

En cuanto a los espectros de FTIR-ATR, se han identificado ligeros aumentos de la intensidad en la banda cercana a 1450 cm^{-1}, vinculada a la calcita, en las probetas de baja temperatura (C650 y C800 AN) (figs. 4.56 y 4.57), en línea con los resultados del tratamiento ácido por inmersión (ver cap. IV, apdo. 2.2.1). Esto podría deberse a la presencia de restos calcáreos no eliminados durante los tratamientos.

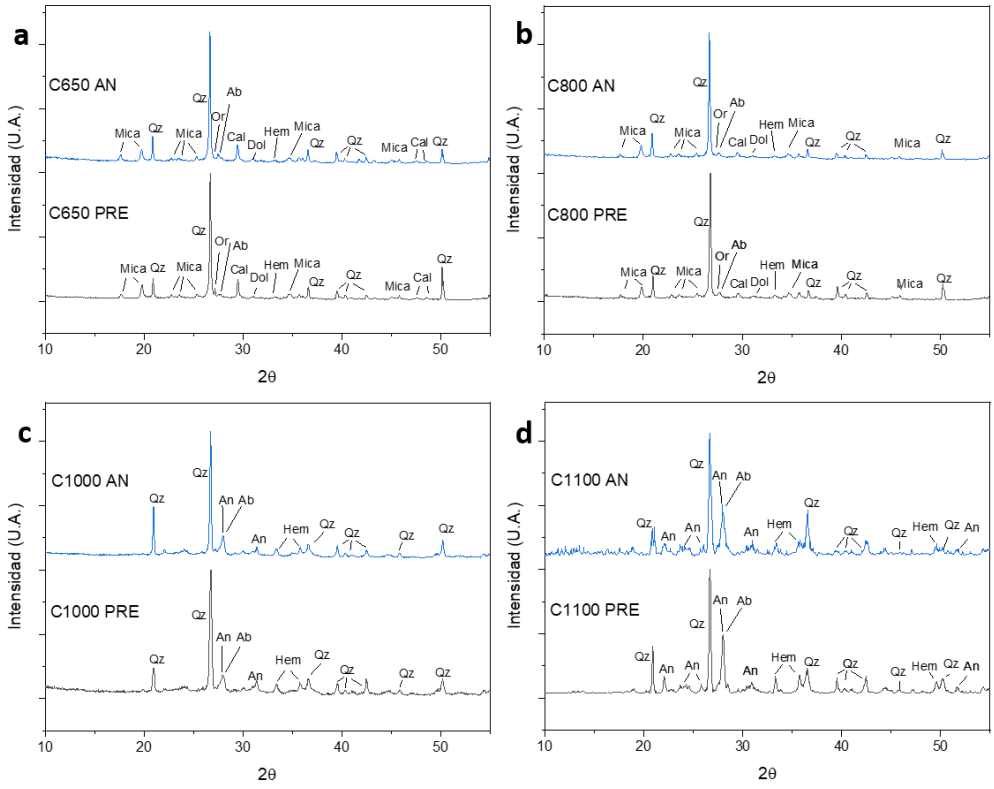


Figura 4.56. Espectros de FTIR-ATR de las probetas cerámicas antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión en ácido nítrico (AN): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. En las probetas elaboradas a baja temperatura se aprecia un ligero aumento de la intensidad en la banda cercana a 1450 cm^{-1}.

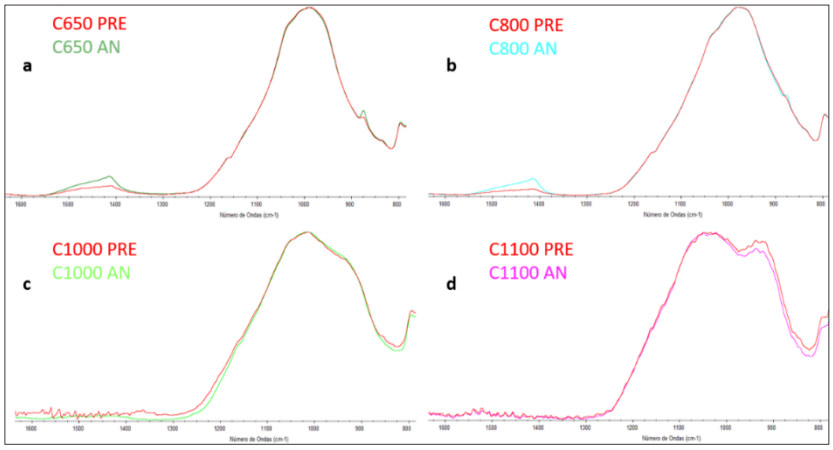


Figura 4.57. Detalle de los espectros de FTIR-ATR escalados de las probetas cerámicas antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión en ácido nítrico (AN): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Se corrobora el aumento de la intensidad en la banda asociada a la calcita, cercana a 1450 cm^{-1}, en C650 y C800 AN.

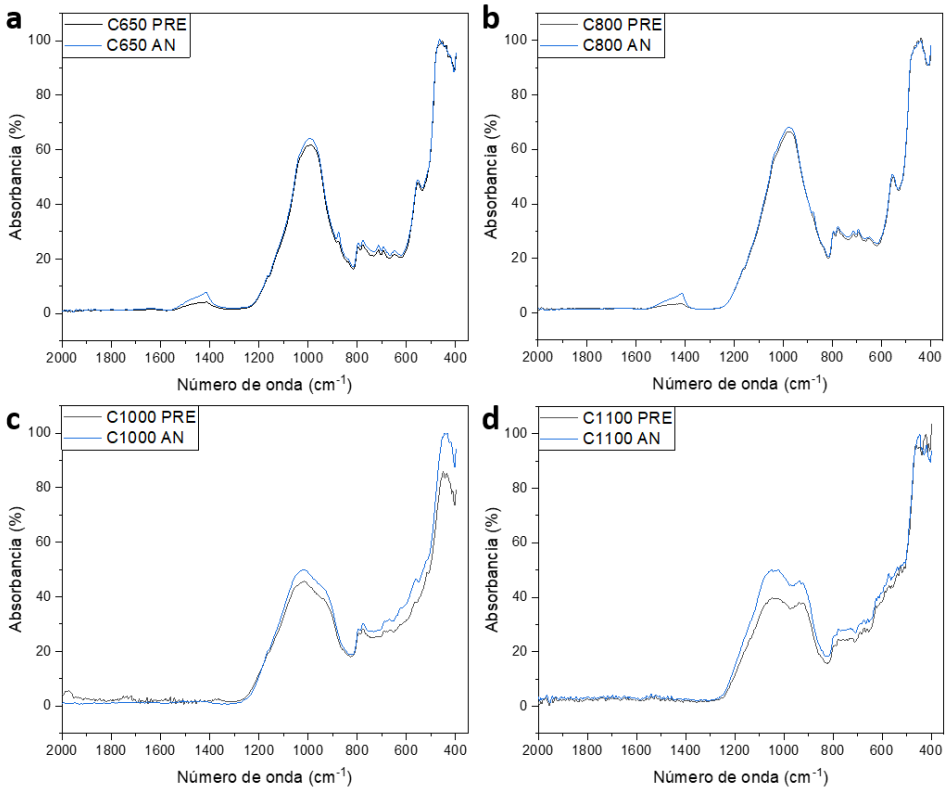


Figura 4.55. Patrones de DRX-P de las probetas antes (PRE) y después de haber sido intervenidas por inmersión con la disolución de ácido nítrico (AN): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Dol: dolomita; Hem: hematita; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo.

En lo que respecta a los termogramas de las probetas intervenidas con el ácido nítrico (AN) (fig. 4.58), en línea con los resultados del ácido acético (AA), se han identificado varias pérdidas de masa vinculadas por un lado, a la pérdida de agua higroscópica y de hidratación (<200 ºC), a la deshidroxilación de la moscovita (400-500 ºC), y a la descomposición del carbonato de calcio (500-750 ºC), como se ha comentado previamente (ver cap. IV, apdo. 2.2.1), aunque solo se aprecian variaciones relevantes en la intensidad de esta última pérdida de masa (*weight %)*.

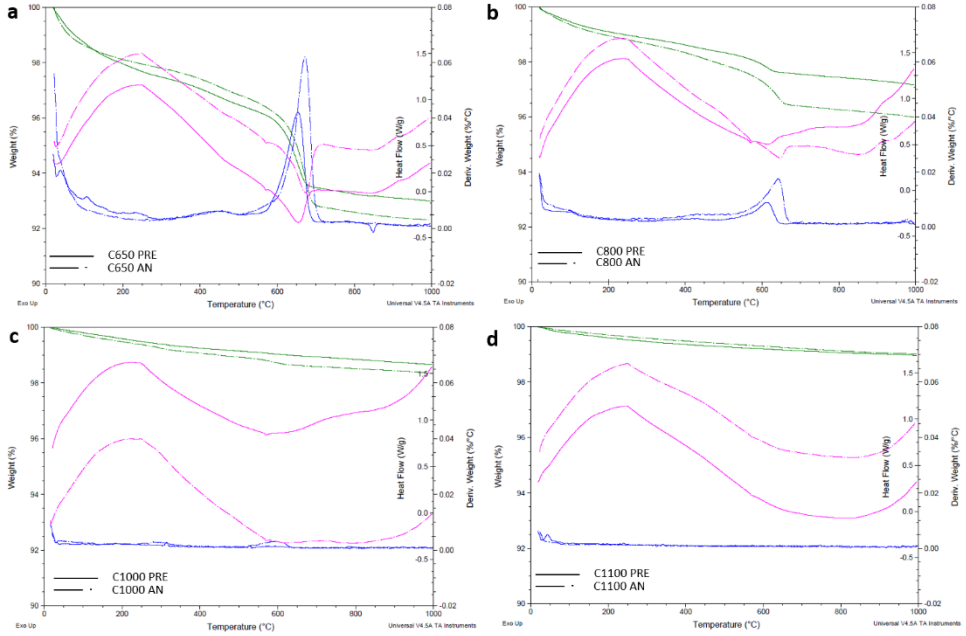


Figura 4.58. Figura x. Termogramas de las probetas intervenidas con ácido nítrico por inmersión (AN): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Se aprecia el proceso de calcinación del carbonato de calcio alrededor de 600 ºC.

A continuación (tabla 4.37), se recogen los valores de la pérdida de masa vinculada al carbonato de calcio (500-750 ºC), así como el contenido calculado del mismo (ver cap. III, apdo. 4.1.9) de cada probeta antes de la carbonatación (PRE), tras la carbonatación (CAR) y tras el tratamiento con ácido nítrico por inmersión (AN). Aunque los resultados de la carbonatación ya han sido previamente comentados (cap. IV, apdo. 1.2.1), estos se han incluido igualmente para poder explicar mejor las variaciones entre las tres fases. En lo que respecta al contenido de carbonato cálcico tras el tratamiento con ácido nítrico por inmersión (AN), este ha disminuido por debajo del detectado en la fase carbonatada (CAR) en todas probetas independientemente de su temperatura de cocción, señalando la eficacia de estos tratamientos, pero no respecto a la fase previa a la carbonatación (PRE) en las probetas de baja temperatura (650 y 850ºC). Como ocurría en las probetas tratadas con ácido acético (AA) (ver cap. IV, apdo. 2.2.1), se han identificado restos de los depósitos en todas las probetas excepto en la de 1100 ºC, lo que se había podido observar también mediante los análisis de FTIR-ATR.

Tabla 4.37. Pérdidas de masa vinculadas a la descomposición del carbonato cálcico y contenido estimado de del mismo (%) en las probetas intervenidas por inmersión en ácido nítrico (AN). Se indican los rangos de temperatura del proceso en cada probeta.

Probeta	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
C650 PRE	558	722	2,7	6,1
C650 CAR	570	747	4,5	10,2
C650 AN	515	724	4,0	9,1
C800 PRE	499	650	0,7	1,6
C800 CAR	500	691	1,9	4,3
C800 AN	526	678	1,3	3,0
C1000 PRE	–	–	–	–
C1000 CAR	522	673	1,2	2,7
C1000 AN	517	641	0,3	0,7
C1100 PRE	–	–	–	–
C1100 CAR	520	623	0,3	0,7
C1100 AN	–	–	–	–

A partir de los valores de la pérdida de masa vinculada al carbonato de calcio, se ha establecido la cantidad correspondiente a los depósitos generados en cada probeta, así como la eficacia del tratamiento de limpieza con ácido nítrico, de igual modo que tras los tratamientos con el ácido acético (ver cap. III, apdo. 4.1.9). Según los resultados, se han identificado mayores cantidades de carbonato cálcico correspondientes a los restos de los depósitos generados en las probetas de baja temperatura (C650 y C800 AN) (tabla 4.38). Por lo tanto, las mayores eficacias del tratamiento con ácido nítrico se han obtenidos en las probetas de alta temperatura (C1000 y C1100 AN, 75 y 100 %, respectivamente), como ocurría tras el tratamiento con el ácido acético (ver cap. IV, apdo. 2.2.1). A pesar de que a simple vista se hubieran identificado velos blanquecinos en estas probetas, quizás debido a la baja cantidad de los mismos en la muestra, no se han podido detectar, lo que indica su baja representatividad en la misma. No obstante, dado que los depósitos generados en las probetas de alta temperatura eran más pequeños, es lógico que los tratamientos hayan sido más eficaces, en línea también con lo comentado en los resultados obtenidos con el ácido acético (ver cap. IV, apdo. 2.2.1).

Tabla 4.38. Contenido en carbonato cálcico en las probetas en las distintas fases del proceso (PRE, CAR, AN), así como en el depósito generado y los restos tras el tratamiento de ácido nítrico por inmersión (AN). Valor estimado relativo de la eficacia del tratamiento expresado en %.

	Probeta	C650	C800	C1000	C1100
% $CaCO_3$	PRE	6,1	1,6	-	-
	CAR	10,2	4,3	2,7	0,7
	AN	9,1	3,0	0,7	-
	Depósito generado	4,1	2,7	2,7	0,7
	Restos calcáreos tras tratamiento	3,0	1,4	0,7	-
	Eficacia del tratamiento (%)	28	50	75	100

2.3.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas

Con el objetivo de establecer las variaciones cromáticas de las probetas intervenidas con el tratamiento de ácido nítrico por inmersión (AN), se realizaron medidas de color en cada una de las piezas, antes de la carbonatación (PRE) y tras la eliminación de los depósitos de carbonato cálcico generados (AN), y la significancia de los datos se analizó estadísticamente (ver cap. III, apdo. 4.2). Los datos, recogidos en las tablas 4.39, 4.40 y 4.41, han mostrado diferencias significativas para todas las temperaturas estudiadas (valores resaltados en las tablas 4.40 y 4.41). Así, la coordenada amarillo/ azul *b**, ha presentado diferencias significativas en todas las probetas. Mientras que la coordenada rojo/ verde *a** solo en las de alta temperatura de cocción, C1000 AN y C1100 AN. Y en el caso de la variable claridad *L**, en C800 AN y C1100 AN, coincidiendo con los tratamientos de mayor duración (tabla 4.40). Por otro lado, la coordenada *b** ha aumentado en todos los casos, indicando una tendencia hacia el amarillo, en mayor medida en la probeta C1100 AN (figs. 4.59 y 4.60). La coordenada *a** ha aumentado en las probetas de alta temperatura de cocción, C1000 AN y C1100 AN, lo que marca una tendencia hacia el rojo, también en mayor medida en la probeta C1100 AN. Por otro lado, los valores de la claridad *L** han incrementado en la probeta C800 AN y disminuido en la probeta C1100 AN.

Tabla 4.39. Datos cromáticos de las probetas intervenidas con ácido nítrico por inmersión (AN).

Probeta	L* PRE	L* POST	a* PRE	a* POST	b* PRE	b* POST	C* PRE	C* POST	h_{ab} PRE (º)	h_{ab} POST (º)
C650 AN	53,5 ± 0,3	54 ± 1	19,7 ± 0,2	19,7 ± 0,3	21,9 ± 0,3	22,7 ± 0,4	29,47	30,10	48,01	49,01
C800 AN	53,3 ± 0,4	56 ± 1	20,6 ± 0,1	20,6 ± 0,1	23,4 ± 0,2	24,5 ± 0,2	31,16	32,00	48,53	49,87
C1000 AN	52,7 ± 0,2	52,6 ± 0,4	21,3 ± 0,1	21,8 ± 0,1	22,7 ± 0,2	23,7 ± 0,1	31,17	32,22	46,80	47,47
C1100 AN	46,7 ± 0,2	45,5 ± 0,4	11,9 ± 0,2	12,8 ± 0,2	12,4 ± 0,2	13,6 ± 0,2	17,17	18,61	45,99	46,76

Tabla 4.40. Variación de los parámetros cromáticos en las piezas intervenidas con el ácido nítrico por inmersión (AN).

Probeta	ΔL* abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC*abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
C650 AN	0,67	1,25	0,03	0,15	**0,82**	**3,73**	**0,63**	**2,15**	**0,52**	**0,81**
C800 AN	**2,58**	**4,84**	-0,01	-0,05	**1,12**	**4,78**	**0,84**	**2,69**	**0,74**	**2,79**
C1000 AN	-0,15	-0,28	**0,45**	**2,10**	**1,02**	**4,50**	**1,05**	**3,38**	**0,37**	**0,54**
C1100 AN	**-1,38**	**-2,94**	**0,82**	**6,86**	**1,21**	**9,76**	**1,44**	**8,37**	**0,24**	**1,99**

Tabla 4.41. Significancia de las variaciones de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con ácido nítrico por inmersión (AN).

	p-valor		
	L*	**a***	**b***
C650 AN	0,11	0,86	**0,01**
C800 AN	**0,00**	0,90	**0,00**
C1000 AN	0,43	**0,00**	**0,00**
C1100 AN	**0,00**	**0,00**	**0,00**

Consecuentemente, la diferencia en el croma o saturación ΔC^* ha incrementado en todos los casos (figs. 4.61 y 4.62), aunque en mayor medida en la probeta C1100 AN, de acuerdo con la variación en las coordenadas a^* y b^*. Mientras que la diferencia de tono ΔH^* también ha aumentado, pero los valores han sido muy bajos, ya que en ningún caso la variación ha superado 1.

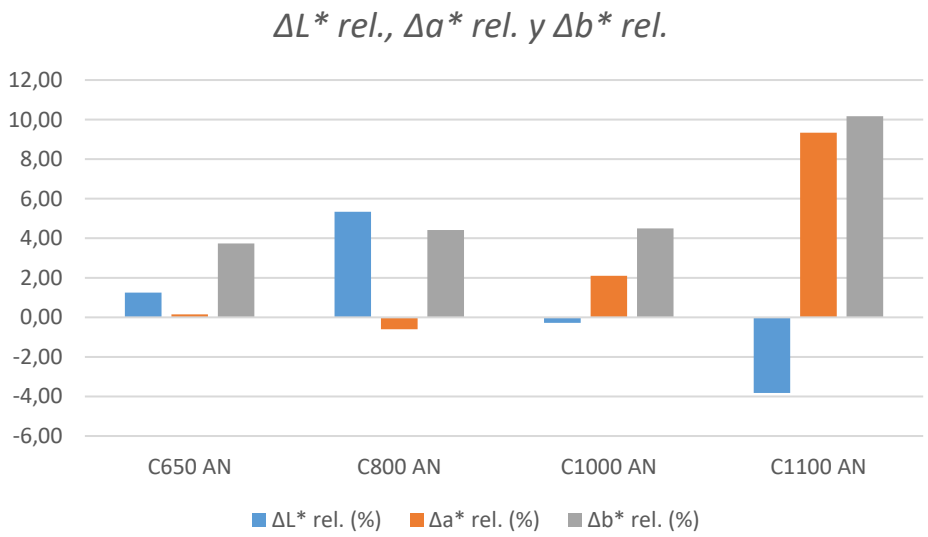


Figura 4.59. Representación gráfica de la variación de las coordenadas $L^*a^*b^*$ en las probetas intervenidas con ácido nítrico por inmersión (AN).

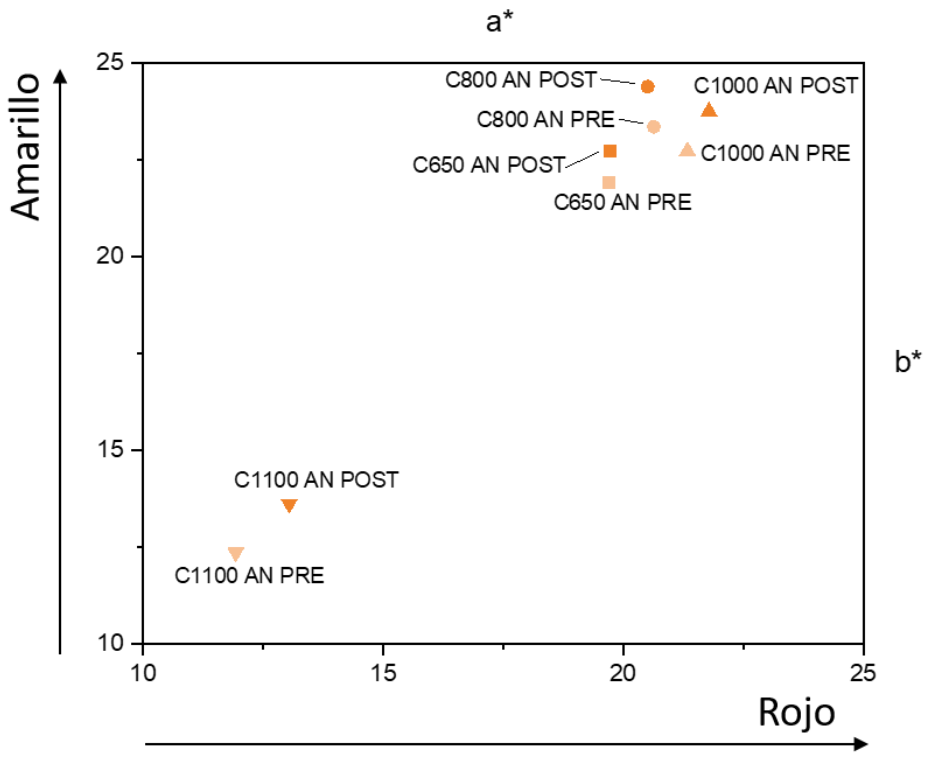


Figura 4.60. Representación gráfica de las coordenadas a^*b^* de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento de ácido nítrico por inmersión (AN).

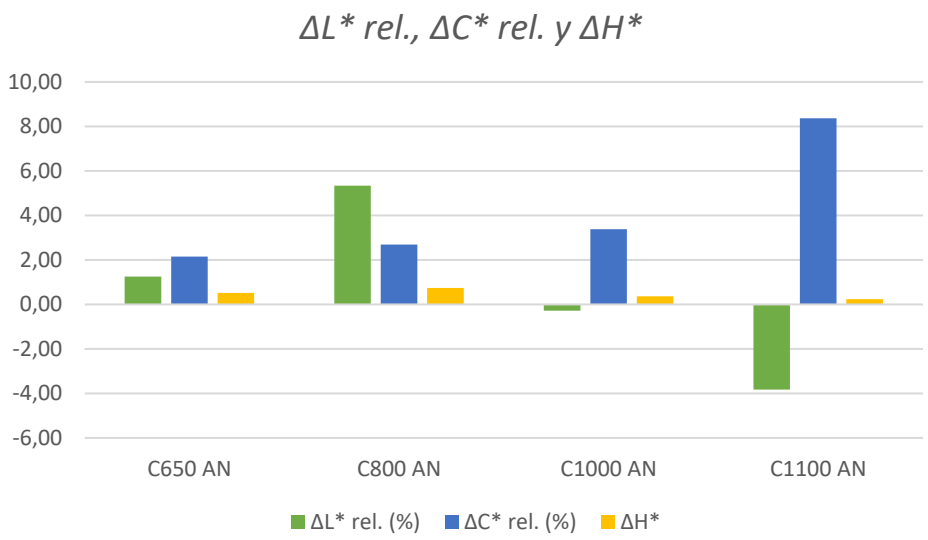


Figura 4.61. Representación gráfica de la variación de la claridad *ΔL**, el croma *ΔC** y el tono *ΔH** en las piezas intervenidas con el tratamiento de ácido nítrico por inmersión (AN).

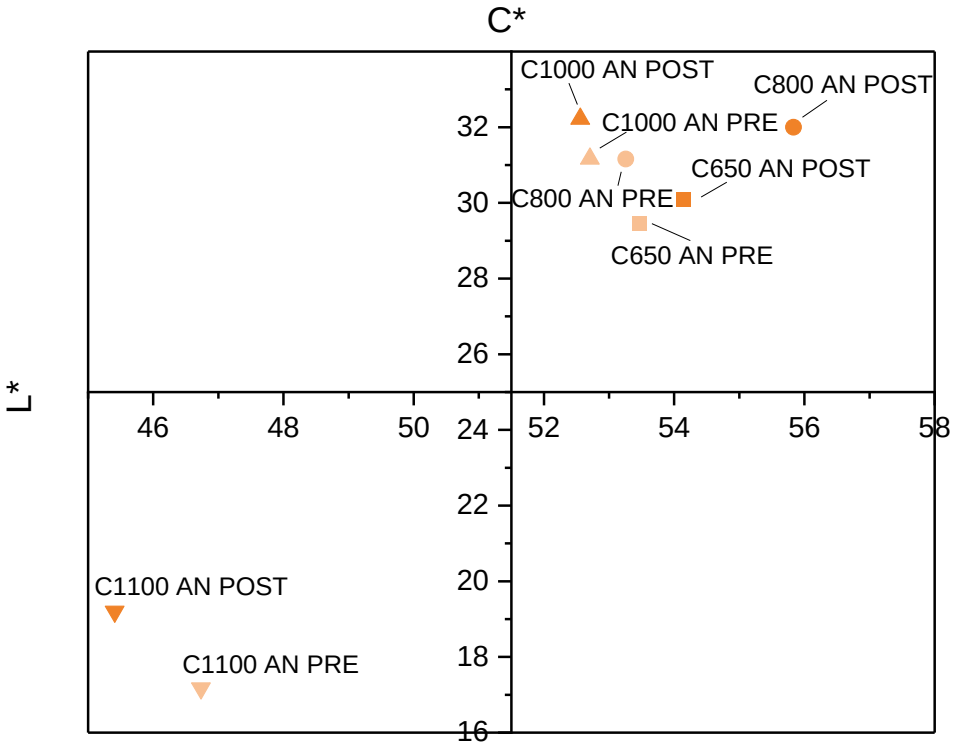


Figura 4.62. Representación gráfica de las coordenadas *L*C** de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento de ácido nítrico por inmersión (AN).

La diferencia total de color ΔE_{00} se ha mantenido por debajo del límite de percepción del ojo humano $\Delta E_{00} \leq 1$ en las probetas C650 AN y C800 AN (Mokrzycki & Tatol, 2011), pero ha superado el límite de un observador inexperto en C800 AN, aunque C1100 AN se encuentra en el límite de dicho margen de percepción (fig. 4.63).

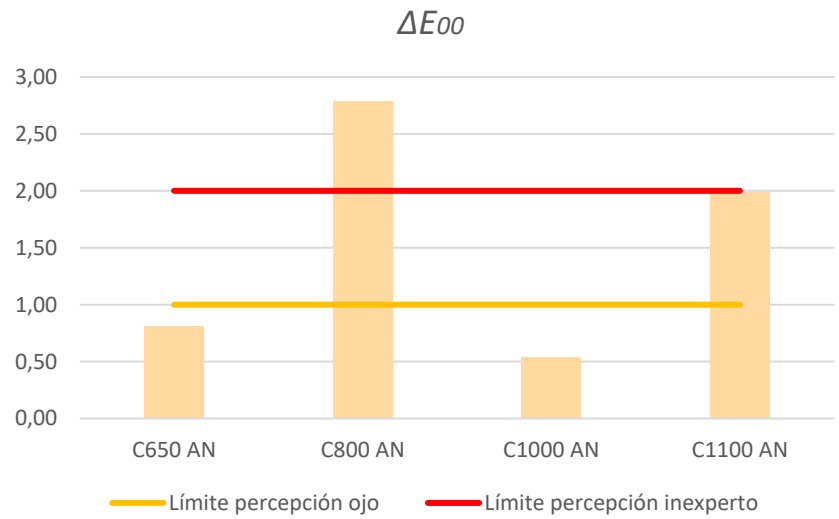


Figura 4.63. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} en las piezas intervenidas con el tratamiento de ácido nítrico por inmersión (AN), respecto al límite de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y al límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

Por otro lado, también se estudiaron los cambios ocurridos en la micro-rugosidad de las superficies cerámicas tras la intervención con el ácido nítrico, así como su significancia (ver cap. III, apdo. 4.2.3). Los resultados han puesto de manifiesto diferencias significativas solo en la probeta C1000 AN (valores resaltados en las tablas 4.42 y 4.43), con una disminución de *Rz* superior al 20 % (fig. 4.64), en línea con los resultados del ácido acético. Esta disminución de la rugosidad podría deberse al carácter abrasivo del tratamiento, que no ha afectado a las probetas de baja temperatura por los restos que aún presentan, que actuarían como elemento barrera, ni a la de máxima temperatura por la alta dureza, aunque esta tendencia no es tan clara como en las probetas intervenidas con el ácido acético (fig. 4.65).

Tabla 4.42. Valores de la micro-rugosidad superficial (*Rz*) y su variación (*ΔRz*) de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con ácido nítrico por inmersión (AN).

Probeta	Rz PRE (µm)	Rz POST (µm)	Δ Rz abs. (µm)	Δ Rz rel. (%)
C650 AN	16 ± 3	16 ± 3	0,17	1,08
C800 AN	18 ± 1	17 ± 1	-0,12	-0,71
C1000 AN	22,3 ± 0,4	17,2 ± 0,3	**-5,13**	**-22,95**
C1100 AN	26 ± 1	26 ± 1	-0,58	-2,19

Tabla 4.43. Significancia de las variaciones de la micro-rugosidad (*Rz*) en las probetas intervenidas con ácido nítrico por inmersión (AN).

	p-valor
	Rz
C650 AN	0,88
C800 AN	0,83
C1000 AN	**0,00**
C1100 AN	0,30

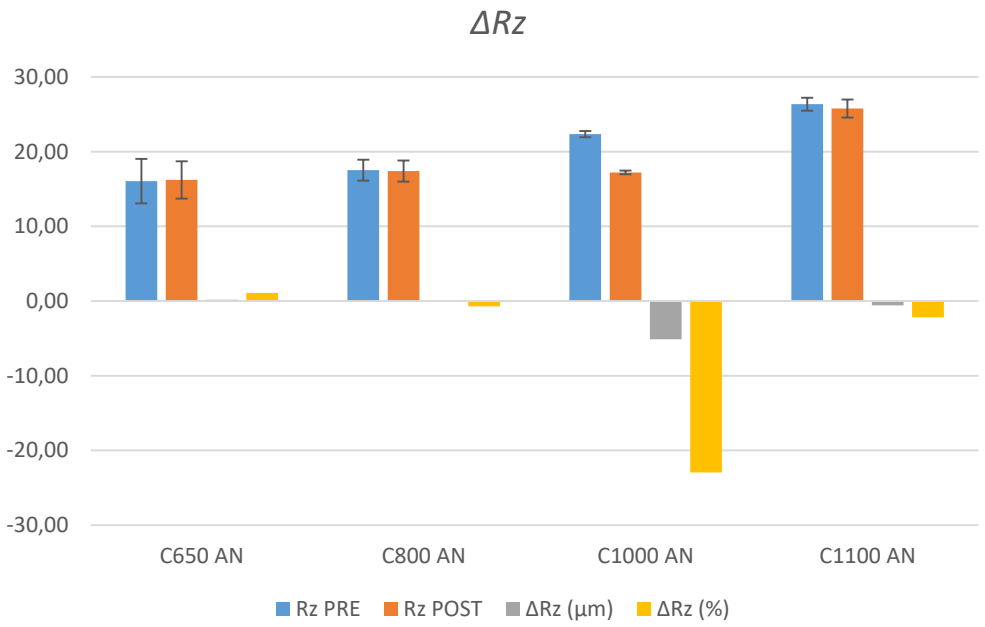


Figura 4.64. Representación gráfica de los valores y la variación en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de las probetas intervenidas con el tratamiento de ácido nítrico por inmersión (AN).

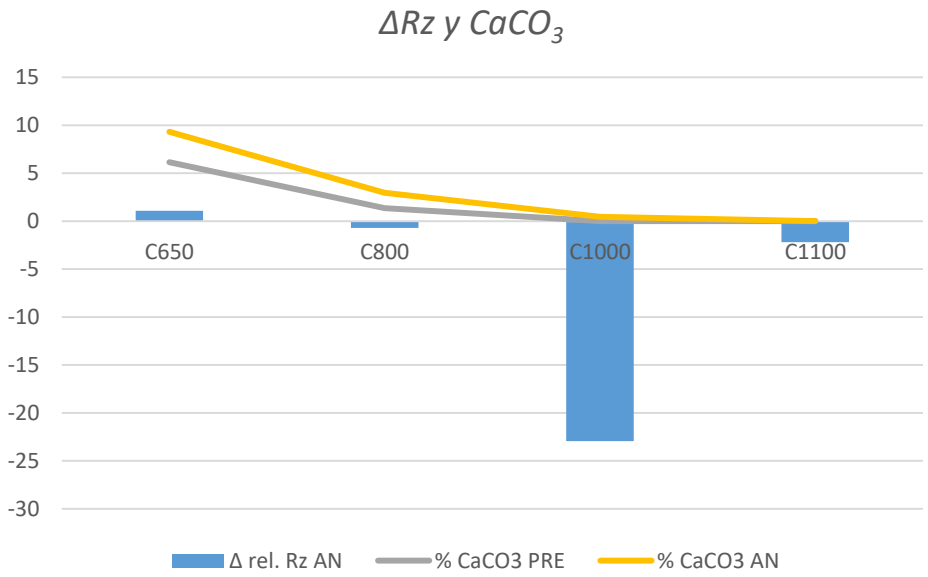


Figura 4.65. Representación gráfica de la variación relativa en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de las probetas intervenidas con el tratamiento de ácido nítrico por inmersión (AN), respecto a la cantidad de carbonato cálcico identificada mediante TG-DSC, antes (PRE) y tras el tratamiento de limpieza (AN).

A continuación, se ha incluido la representación tridimensional de una medida de micro-rugosidad, representativa de la media de las cinco medidas realizadas, en las probetas intervenidas con ácido nítrico, antes y después del tratamiento (figs. 4.66-4.69). Las zonas más claras corresponden a mayores valores de rugosidad, mientras que las más oscuras corresponden a los valores más bajos. Aunque, según el estudio estadístico realizado (ANOVA), los únicos cambios significativos han sido los identificados en la probeta C1000 AN (fig. 4.68).

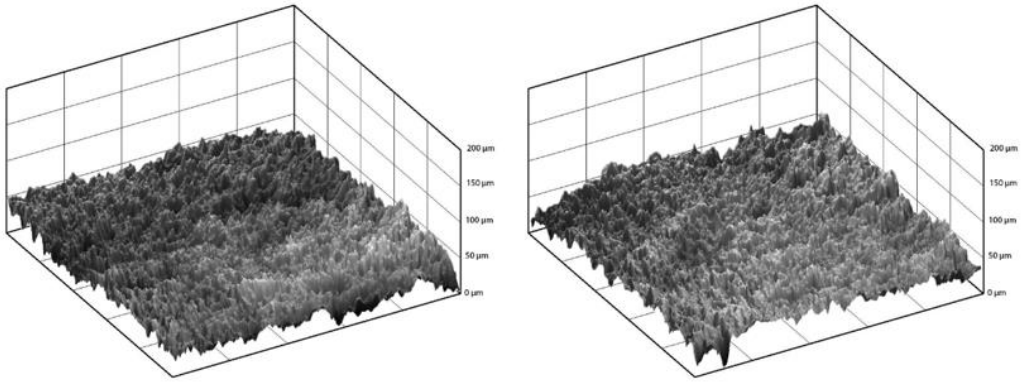


Figura 4.66. A la izquierda, representación tridimensional (Gwyddion®) de la micro-rugosidad en la probeta C650 PRE (Ra= 3,4 ± 0,7 µm; Rz= 16 ± 3 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C650 AN (Ra= 3,4 ± 0,5 µm; Rz= 16 ± 2 µm).

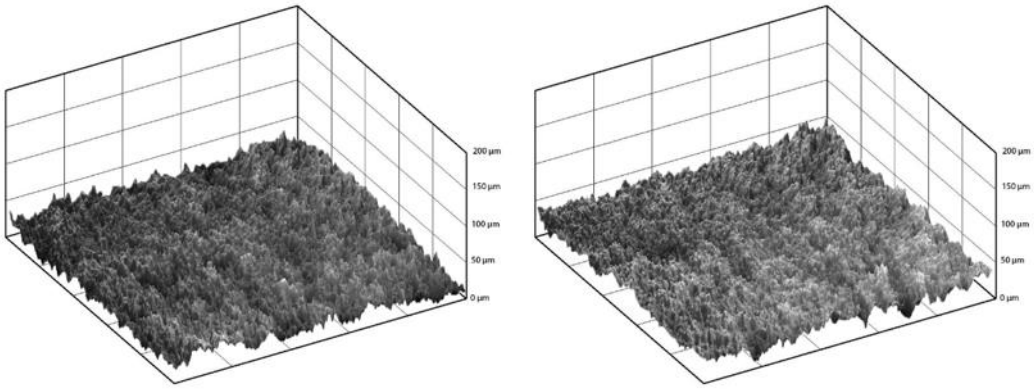


Figura 4.67. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C800 PRE (Ra= 3,5 ± 0,3 µm; Rz= 18 ± 1 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C800 AN (Ra= 3,4 ± 0,2 µm; Rz= 17 ± 1 µm).

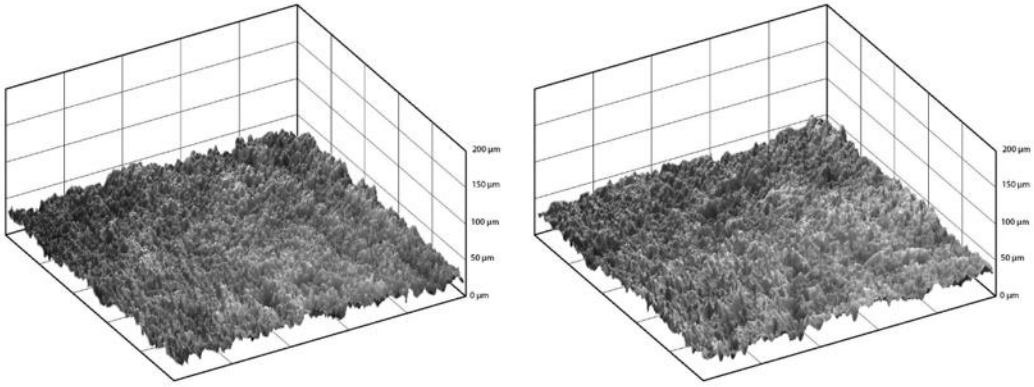


Figura 4.68. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C1000 PRE (Ra= 4,6 ± 0,1 µm; Rz= 22,5 ± 0,3 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1000 AN (Ra= 3,5 ± 0,2 µm; Rz= 17 ± 1 µm).

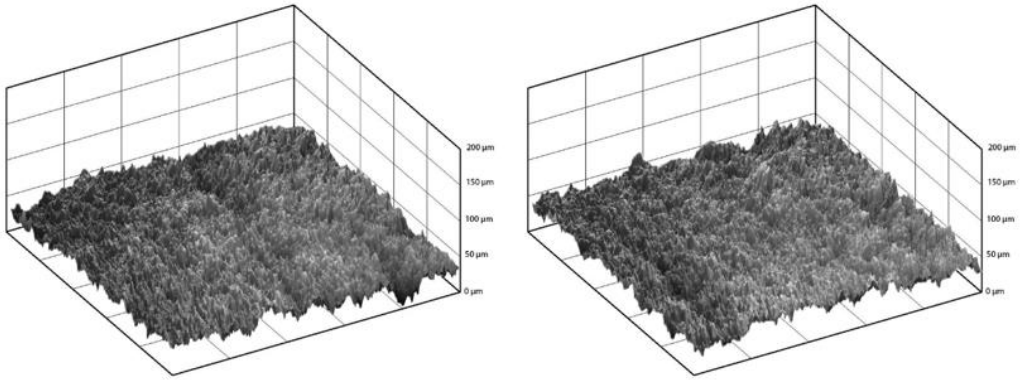


Figura 4.69. A la izquierda, representación tridimensional (Gwyddion®) de una de las medidas de la micro-rugosidad en la probeta C1100 PRE (Ra= 5,2 ± 0,2 µm; Rz= 26 ± 1 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1100 AN (Ra= 5,1 ± 0,2 µm; Rz= 26 ± 1 µm).

Por último, se llevó a cabo el ensayo de saturación a vacío UNE-EN 1936:2007 (AENOR, 2007) en las probetas tratadas antes de la carbonatación (PRE) y tras la eliminación de los depósitos de carbonato cálcico con ácido nítrico por inmersión (tabla 4.44) (ver cap. III, apdo. 4.2.4). En la porosidad abierta, se han resaltado las variaciones identificadas como significativas, según el margen de error establecido para cada grupo de temperaturas en la caracterización previa (C650 ± 0,4; C800 ± 0,3; C1000 ± 0,4; C1100 ± 2,1), según las cuales solo las de la probeta C1100 no serían significativas (fig. 4.70).

Tabla 4.44. Valores y variación de los parámetros físicos e hídricos de las probetas de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con ácido nítrico por inmersión (AN) (POST).

Probeta	D. real PRE (gr/cm^3)	D. real POST (gr/cm^3)	Δ abs. D. real (gr/cm^3)	Ín. comp. PRE	Ín. comp. POST	Δ abs. Ín. comp.	P. abierta PRE (%)	P. abierta POST (%)	Δ abs. P. abierta (%)	Δ rel. P. abierta (%)
C650 AN	2,72	2,68	-0,04	0,67	0,69	0,02	32,99	30,79	**-2,21**	**-6,69**
C800 AN	2,74	2,71	-0,03	0,66	0,68	0,02	34,36	31,85	**-2,50**	**-7,29**
C1000 AN	2,75	2,73	-0,02	0,68	0,69	0,01	31,68	30,81	**-0,87**	**-2,73**
C1100 AN	2,50	2,51	0,01	0,85	0,85	0,00	14,74	14,71	-0,03	-0,23

Se ha apreciado cómo las variaciones en la densidad real y el índice de compacidad no han resultado significativas, ya que los valores son muy cercanos a 0. No obstante, en el caso de la porosidad abierta las diferencias han sido algo mayores. En todos los casos ha disminuido, aunque en la probeta C1100 AN dicha variación ha sido muy leve. Se ha identificado una clara tendencia hacia una mayor variación relativa en las piezas de menor temperatura de cocción, C650 AN y C800 AN. Mientras que para mayores temperaturas de cocción, C1000 AN y C1100 AN,

la variación relativa ha resultado menor, aunque también ha disminuido de la probeta C1000 a la C1100 AN. Este descenso en la porosidad abierta puede indicar que los poros superficiales se han obstruido debido a restos de los depósitos de carbonato cálcico, por lo que el tratamiento de limpieza habría sido más eficaz a mayores temperaturas de cocción, en línea con los resultados obtenidos mediante TG-DSC (fig. 4.71) (ver cap. IV, apdo. 2.3.1), también identificados en el caso del tratamiento con ácido acético (ver cap. IV, apdo. 2.2.1).

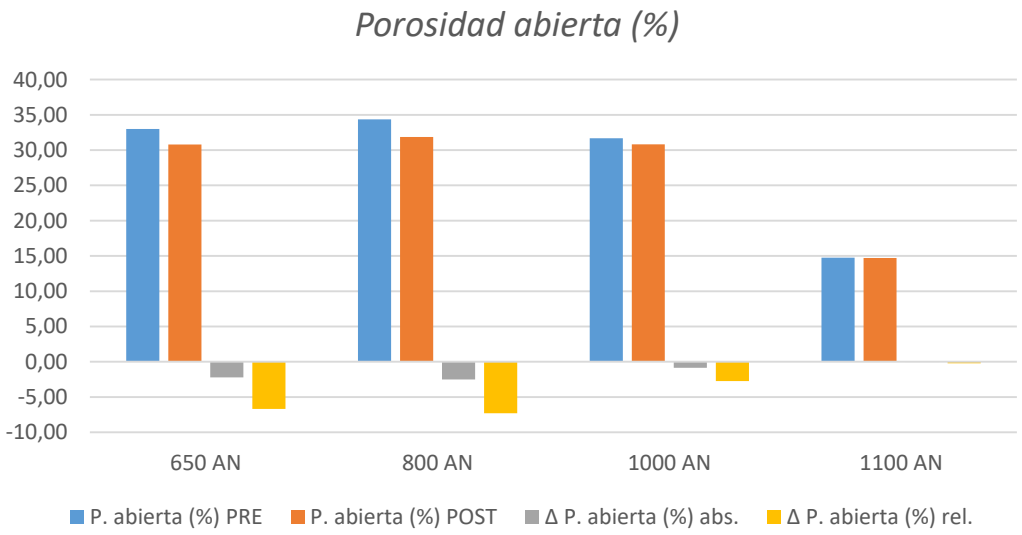


Figura 4.70. Representación gráfica de la porosidad abierta y su variación en las probetas intervenidas con ácido acético por inmersión (AA).

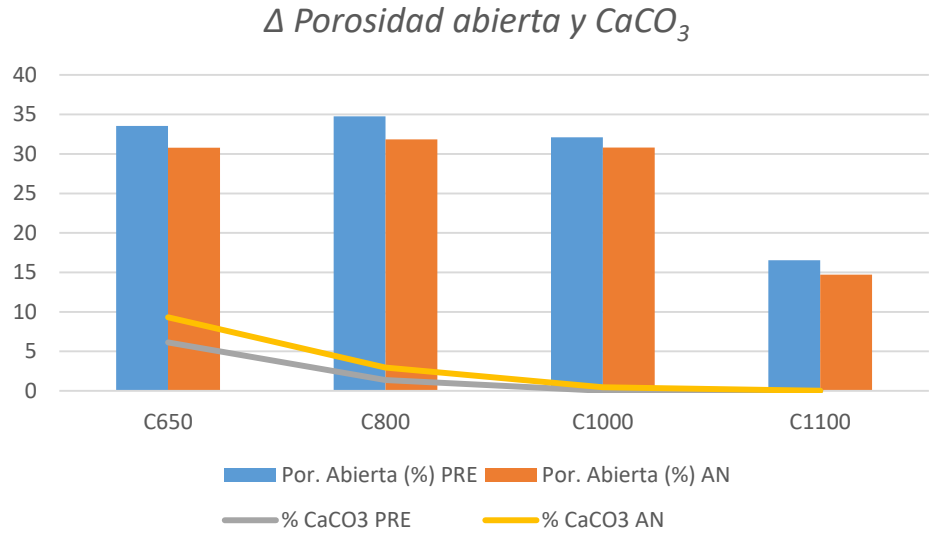


Figura 4.712. Representación gráfica de la relación entre la porosidad abierta y la cantidad de carbonato cálcico, antes (PRE) y tras el tratamiento de limpieza con ácido nítrico por inmersión (AN).

2.4. Limpieza con el agente quelante EDTA

A continuación, se comentan los resultados del tratamiento de limpieza por inmersión con el agente quelante del EDTA. En la tabla 4.45, se han recogido los datos relativos al mismo. Como en los tratamientos con los productos ácidos, se intervinieron cuatro probetas carbonatadas, una por cada temperatura de cocción (650, 800, 1000 y 1100 ºC), con una disolución del agente quelante del EDTA 1 % m/v en agua desionizada.

Aunque el tiempo mínimo del tratamiento se estableció igualmente en 30 minutos, fue necesario repetirlo hasta un máximo de cuatro ocasiones, alcanzando una duración total de 150 y 180 minutos (tabla 4.45). En la tercera inmersión, el tiempo de aplicación fue incrementado hasta los 60 minutos. La metodología seguida para las consecutivas aplicaciones incluyó una limpieza mecánica (LM) con palitos de naranjo para eliminar los depósitos calcáreos ya reblandecidos aunque no desprendidos de las superficies cerámicas. Cabe resaltar, que igual que ocurría con los tratamientos ácidos, se produjeron desprendimientos de material cerámico original de la probeta elaborada a 650 ºC en todas las inmersiones realizadas, debido a la fragilidad de la propia probeta por su baja temperatura de cocción, sin que en esta ocasión la reacción producida pudiera agravar el tratamiento (ec. 4.8). La duración total de los tratamientos ha puesto de manifiesto una menor eficacia del agente quelante frente a los ácidos, con el mismo tiempo y número de aplicaciones, aunque por otro lado, ha permitido un mayor control de los mismos.

$$Na_4EDTA + CaCO_3 \rightarrow Na_2CaEDTA + Na_2CO_3$$

Ecuación 4.8. Reacción entre el agente quelante sal tetrasódica del EDTA y el carbonato de calcio, que da lugar al complejo del EDTA y calcio y carbonato de sodio.

Tabla 4.45. Datos relativos al tratamiento del agente quelante EDTA por inmersión (E).

Acrónimo	Probeta	Agente (pH)	Método de aplicación	Concentración (% m/v)	Tiempo total	Procedimiento
C650 E	C650(3).14	EDTA-Na_4 (10,79)	Inmersión	1 %	180’	30’+LM+30’+LM+60’+30’+30’
C800 E	C800(3).10					
C1000 E	C1000(3).14					
C1100 E	C1100(3).13				150’	30’+LM+30’+LM+60’+30’

En la figura 4.72, se puede apreciar la eficacia del tratamiento, al comparar las probetas intervenidas (E), con las correspondientes elegidas como patrones (PRE y CAR). Los resultados indican una alta eficacia, aunque se puedan apreciar algunos restos puntuales, que no dificultan la lectura de las probetas.

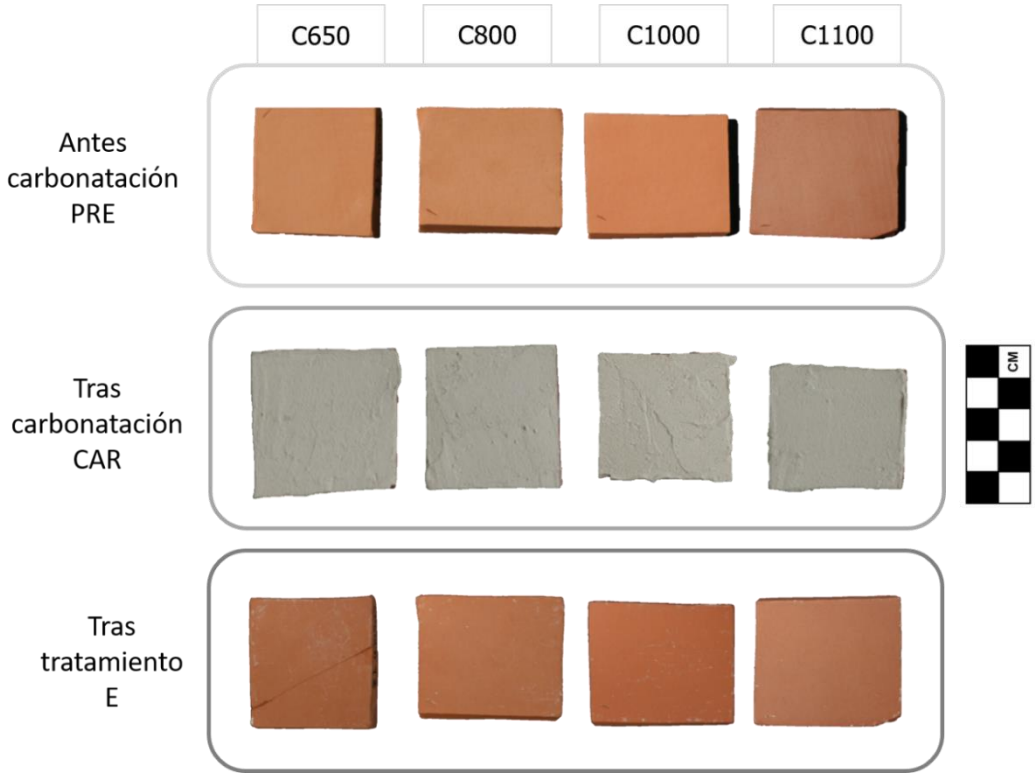


Figura 4.72. Resultado a simple vista de los tratamientos por inmersión en el agente quelante (E), en comparación con las probetas patrón antes (PRE) y después de la carbonatación (CAR), elaboradas a 650, 800, 1000 y 1100 ºC.

2.4.1. Análisis de la composición química y mineralógica

La composición elemental de las probetas C650 y C800 E, intervenidas por inmersión con el agente quelante, se estableció mediante FRX (tabla 4.46). A partir de los datos obtenidos se calcularon las variaciones absolutas y relativas para cada elemento identificado (tablas 4.47 y 4.48). Los resultados han identificado un aumento absoluto de casi un 2 % de CaO, en ambos casos (valores resaltados). Lo que podría deberse a la presencia de restos de los depósitos calcáreos. Asimismo, se ha identificado una disminución en el contenido de SiO_2 y un aumento de Fe_2O_3, del orden del observado en el CaO. No obstante, las variaciones han resultado similares en ambos casos, independientemente de la temperatura de elaboración de las probetas cerámicas.

Dada la similitud entre los resultados obtenidos por ICP-OES y FRX en las probetas intervenidas con los agentes ácidos, en el caso de las tratadas con el agente quelante se prescindió de la primera técnica, al no complementar la aportada por FRX.

Tabla 4.46. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios y minoritarios expresados en óxidos (%) de las probetas cerámicas elaboradas a 650 y 800 ºC antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión con el agente quelante (E).

Elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos)											
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**ZrO_2**
C650 PRE	60,28	19,21	6,62	5,63	3,82	3,08	0,83	0,24	0,16	0,12	0,02
C650 E	53,19	19,65	8,57	7,44	5,05	4,29	1,07	0,36	0,18	0,15	0,04
C800 PRE	60,29	19,28	6,61	5,55	3,83	3,01	0,84	0,31	0,15	0,11	0,02
C800 E	53,23	19,30	8,71	7,54	5,05	4,33	1,09	0,35	0,19	0,15	0,04

Tabla 4.47. Variaciones absolutas de los elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos) identificados por FRX en las probetas cerámicas elaboradas a 650 y 800 ºC antes (PRE) del tratamiento por inmersión con el agente quelante (E).

Variación absoluta Δ											
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**ZrO_2**
C650 E	**-7,09**	0,45	**1,95**	**1,81**	1,23	1,21	0,24	0,12	0,02	0,03	0,02
C800 E	**-7,06**	0,02	**2,11**	**1,99**	1,22	1,32	0,26	0,04	0,04	0,04	0,02

Tabla 4.48. Variaciones relativas de los elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos) identificados por FRX en las probetas cerámicas elaboradas a 650 y 800 ºC antes (PRE) y del tratamiento por inmersión con el agente quelante (E).

Variación relativa Δ %											
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**	**ZrO_2**
C650 E	**-11,76**	2,32	**29,51**	**32,14**	32,28	39,17	29,04	49,13	14,33	29,92	124,84
C800 E	**-11,71**	0,13	**31,90**	**35,75**	31,98	43,81	30,54	14,57	24,39	33,91	127,98

Sin embargo, igual que en el caso de los agentes ácidos, se estudió mediante EPMA la composición elemental en un corte transversal de las probetas de baja temperatura, y las imágenes se han comparado con las obtenidas en las probetas patrón (fig. 4.73). En línea con los resultados de los tratamientos ácidos (ver cap. IV, apdo. 2.2.1 y 2.3.1), se ha identificado una porosidad menor en la probeta intervenida C650 E, respecto a la probeta patrón C650 PRE, y algunas grietas. Dicha variación en la compactación se ha vinculado a la heterogeneidad de las probetas, la preparación de las muestras y la puntualidad de los análisis, como en los casos anteriores. Sin embargo, C800 E no ha mostrado variaciones. En cuanto a la distribución de los elementos, no se ha apreciado una tendencia característica tras los tratamientos, tampoco en el calcio (fig. 4.74).

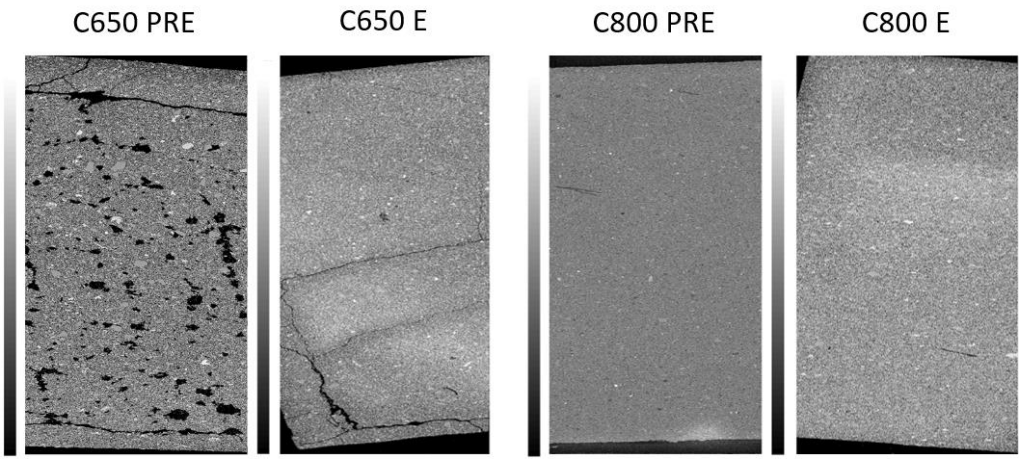


Figura 4.73. Imágenes obtenidas por microsonda electrónica del corte transversal de las probetas C650 y C800 antes de la carbonatación y tras la intervención con ácido acético por inmersión (PRE y AA, respectivamente). Las zonas claras corresponden a elementos de mayor peso atómico, que disminuye para los tonos grises y negros.

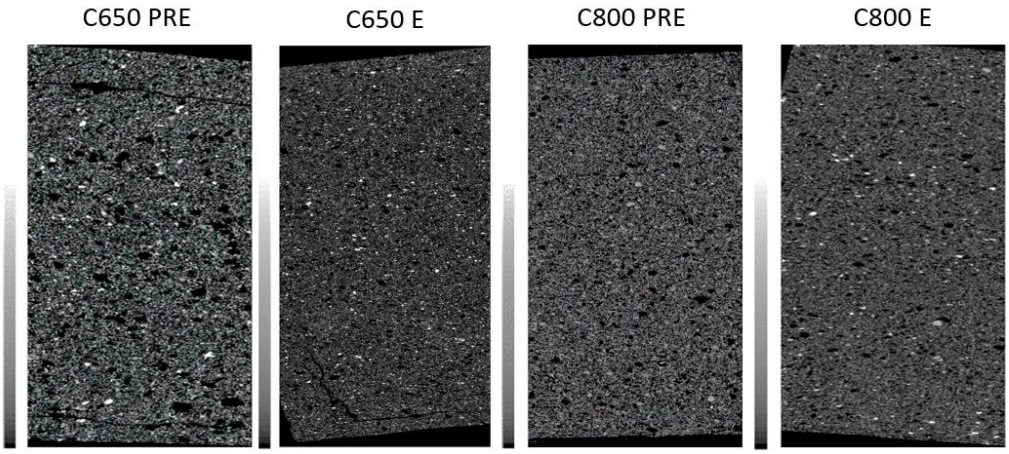


Figura 4.74. Distribución del Ca en las imágenes obtenidas por microsonda electrónica del corte transversal de las probetas C650 y C800 antes de la carbonatación y tras la intervención con ácido acético por inmersión (PRE y AA, respectivamente). Las zonas claras indican una mayor concentración, frente a las zonas grises y negras.

Además, mediante las técnicas de DRX-P, FTIR-ATR y TG-DSC, se determinó la composición mineralógica y molecular de las probetas intervenidas con el agente quelante del EDTA. Como se puede ver a continuación en la figura 4.75, no se han detectado cambios en las fases minerales tras el tratamiento de limpieza (E). Por otro lado, el pico correspondiente a la calcita se ha identificado en las probetas de baja temperatura (C650 y C800 E), en línea con los resultados obtenidos de las probetas intervenidas con los ácidos (ver cap. IV, apdo. 2.2.1 y 2.3.1). Asimismo, en los espectros de FTIR-ATR solo se ha observado un ligero aumento de la intensidad en la banda de la calcita cercana a 1450 cm^{-1} (figs. 4.76 y 4.77), en línea con los resultados obtenidos en las probetas intervenidas con los agentes ácidos, por lo que no habría diferencias vinculadas al pH de las disoluciones utilizadas, según su composición.

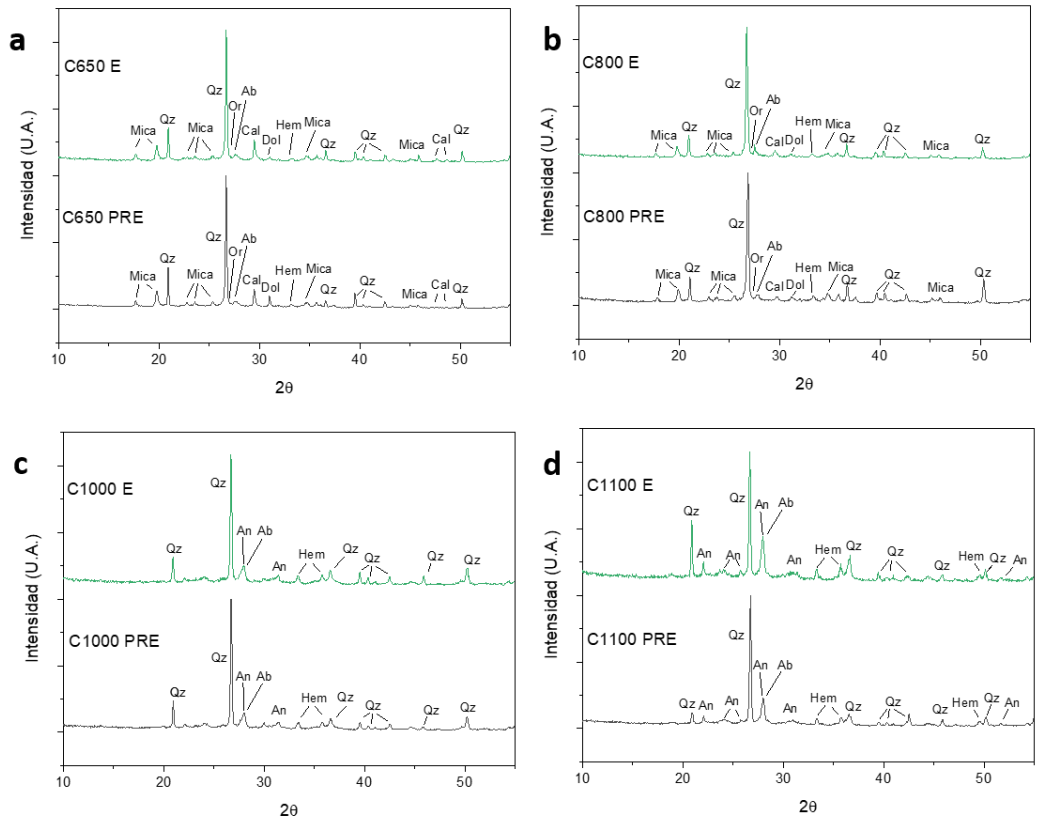


Figura 4.75. Patrones de DRX-P de las probetas antes (PRE) y después de haber sido intervenidas por inmersión con la disolución de ácido nítrico (AN): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Dol: dolomita; Hem: hematita; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo.

En lo que respecta a los resultados de TG-DSC, los termogramas de las probetas intervenidas con el agente quelante (E) (fig. 4.78), muestran pérdidas de masa en los mismos rangos de temperatura comentados con anterioridad. Hasta 200 ºC se han identificado pérdidas de masa asociadas a la evaporación del agua higroscópica y de hidratación y, entre 400-500 ºC asociadas a la moscovita, solo en las probetas de baja temperatura y entre 500-750 ºC al carbonato de calcio. No obstante, en C1000 E se ha observado una pequeña pérdida de masa alrededor de 350 ºC, que podría estar vinculada a restos del hidróxido de calcio, pero dada su baja concentración respecto al carbonato, y la ausencia de este en dicha probeta, esta hipótesis no se ajustaría a los resultados.

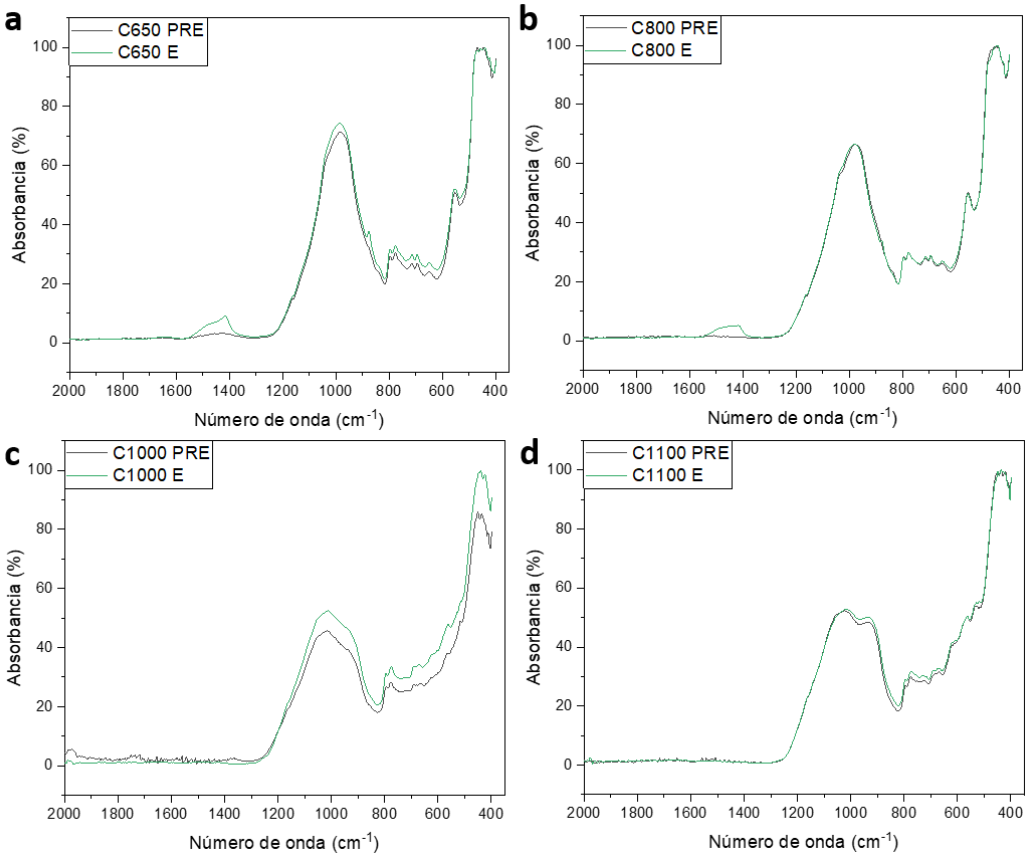


Figura 4.76. Espectros de FTIR-ATR de las probetas cerámicas antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión en el agente quelante (E): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. En las probetas elaboradas a baja temperatura se aprecia un ligero aumento de la intensidad en la banda cercana a 1450 cm^{-1}.

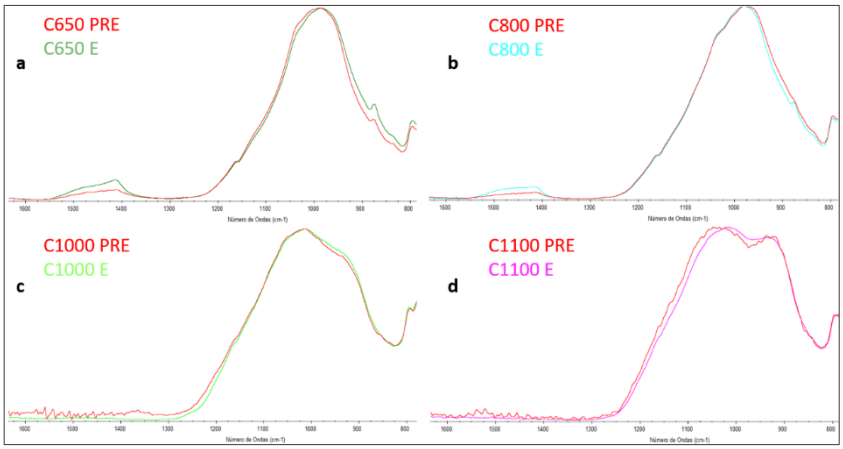


Figura 4.77. Detalle de los espectros escalados de FTIR-ATR de las probetas cerámicas antes (PRE) y después del tratamiento por inmersión en el agente quelante (E): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Se corrobora un ligero aumento de la intensidad en la banda asociada a la calcita, cercana a 1450 cm^{-1}, en C650 y C800 E.

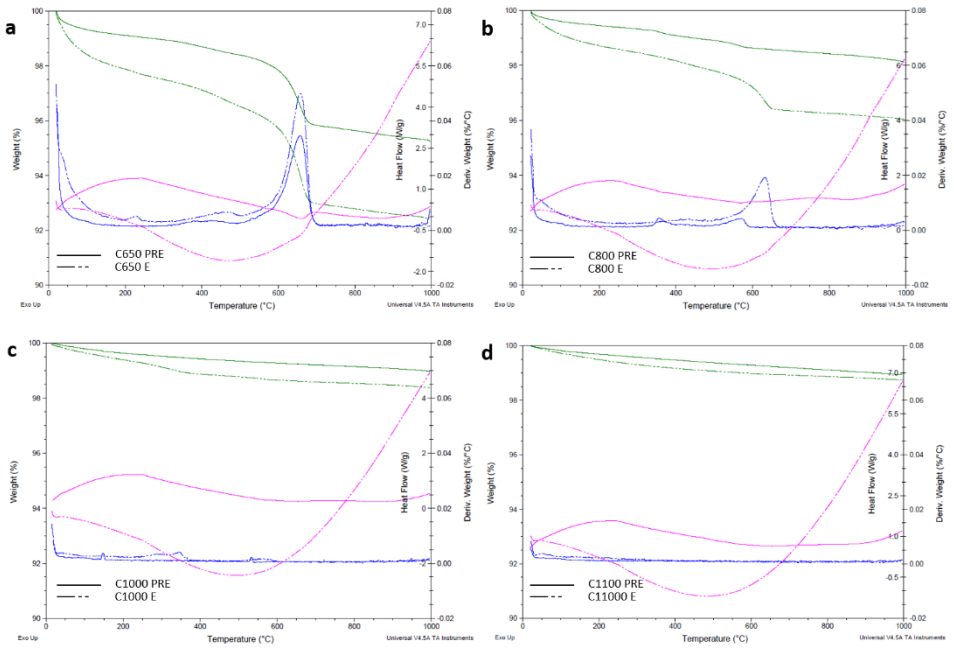


Figura 4.78. Termogramas de las probetas intervenidas con el agente quelante del EDTA: **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Se aprecia el proceso de calcinación del carbonato de calcio alrededor de 600 ºC.

Las pérdidas de masa debidas al carbonato en las probetas intervenidas, recogidas en la tabla 4.49, se han vinculado, no solamente al carbonato de calcio presente en las probetas originales en las probetas cocidas a baja temperatura (C650 y C800 PRE), sino, en mayor medida, debidos a la presencia de restos de los depósitos calcáreos. Dichas pérdidas identificadas en los termogramas, se han incluido en la tabla 4.49, así como el contenido calculado del carbonato de calcio de cada probeta antes de la carbonatación (PRE), tras la carbonatación (CAR), y tras el tratamiento con el agente quelante (E) (ver cap. III, apdo. 4.1.9). Los resultados han establecido que la pérdida de masa asociada al $CaCO_3$ ha resultado menor respecto a las probetas carbonatadas patrón (CAR) en todos los casos, lo que indicaría que el tratamiento ha sido eficaz, salvo en C800 E. La mayor pérdida identificada en esta probeta frente a C800 CAR estaría señalando un aumento de la cantidad de $CaCO_3$ tras la limpieza, lo cual no se ha corroborado a partir de la observación a simple vista, dada la eliminación de los depósitos, por lo que solo podría explicarse debido a la heterogeneidad de los mismos, ya que los análisis se han realizado en probetas patrón. Por otro lado, solo la probeta C1100 E ha igualado la cantidad de $CaCO_3$ respecto a la probeta patrón (PRE), como ocurría en los tratamientos con los ácidos también por inmersión. Cabe señalar que, en la probeta C1100 CAR el depósito generado era menor respecto a todos los demás, tal y como indican los valores recogidos en la tabla 4.49, aunque se tratan de patrones diferentes a los utilizados en las probetas intervenidas con los ácidos por inmersión, se han observado las mismas tendencias, con la excepción de la anomalía identificada en C800 E.

Además, a partir de la cantidad de $CaCO_3$ calculada para cada fase PRE, CAR y E), se ha determinado la correspondiente a los depósitos generados y la eficacia de los tratamientos (tabla 4.50), siguiendo los cálculos ya explicados (ver cap. III, apdo. 4.1.9). Los valores han indicado que la limpieza ha sido eficaz en tres de las cuatro probetas intervenidas, con la excepción de C800 E, cuyo contenido en $CaCO_3$ ha resultado mayor que tras la carbonatación, como ya se ha comentado. En cualquier caso, ninguna de las probetas de baja temperatura (650 y 850 ºC) ha mostrado un menor contenido en carbonato cálcico respecto a las probetas patrón (PRE), en línea con los resultados comentados con anterioridad, lo que indica que los tratamientos empleados han sido seguros ya que no han eliminado el carbonato de calcio originalmente presente en las cerámicas.

Tabla 4.49. Pérdidas de masa vinculadas a la descomposición del carbonato cálcico y contenido estimado de del mismo (%) en las probetas intervenidas por inmersión en el agente quelante (E). Se indican los rangos de temperatura del proceso en cada probeta.

Probeta	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa (%)	% $CaCO_3$
C650 PRE	500	712	2,6	5,9
C650 CAR	513	696	4,1	9,3
C650 E	549	703	3,3	7,5
C800 PRE	482	595	0,3	0,7
C800 CAR	519	667	1,1	2,5
C800 E	538	668	1,3	3,0
C1000 PRE	–	–	–	–
C1000 CAR	537	642	0,7	1,6
C1000 E	469	606	0,2	0,5
C1100 PRE	–	–	–	–
C1100 CAR	519	633	0,4	0,9
C1100 E	–	–	–	–

Tabla 4.50. Contenido en carbonato cálcico en las probetas en las distintas fases del proceso (PRE, CAR, E), así como en el depósito generado y los restos tras el tratamiento con el agente quelante EDTA (E). Valor estimado relativo de la eficacia del tratamiento expresado en %.

	Probeta	C650	C800	C1000	C1100
% $CaCO_3$	PRE	5,9	0,7	–	–
	CAR	9,3	2,5	1,6	0,9
	E	7,5	3,0	0,5	0,0
	Depósito generado	3,4	1,8	1,6	0,9
	Restos calcáreos tras tratamiento	1,6	2,3	0,5	–
	Eficacia del tratamiento (%)	53	-25	71	100

2.4.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas

A continuación se describen los cambios en las propiedades físico-hídricas detectados en las probetas cerámicas intervenidas con el agente quelante del EDTA. Estas propiedades incluyen el color, la micro-rugosidad superficial y las propiedades hídricas.

En base a los datos cromáticos (tabla 4.51), se han identificado variaciones estadísticamente significativas en las coordenadas cromáticas a^* y b^* en las probetas C800 y C1000 E, además de en la claridad L^* y la coordenada a^* en la probeta C1100 E y en la coordenada b^* en la probeta C650 E. Dichos valores han sido resaltados en las tablas 4.52 y 4.53. De este modo, las coordenadas cromáticas a^*b^* han sufrido una disminución, tendiendo ligeramente hacia tonos verdosos y azulados mientras que la claridad solo ha aumentado en la probeta C1100 E (figs. 4.79 y 4.80). Por otro lado, el croma C^* ha disminuido en todos los casos, aunque en ninguno de ellos por debajo de -4,5 %, siendo las mayores variaciones las de las probetas elaboradas a baja temperatura, C650 y C800 E. Por otro lado, la variación en el ángulo de tono ΔH^* ha aumentado en todas las probetas, pero en ningún caso por encima de 1 (figs. 4.81 y 4.82).

Tabla 4.51. Datos cromáticos de las probetas intervenidas con el agente quelante del EDTA por inmersión (E).

Probeta	L* PRE	L* POST	a* PRE	a* POST	b* PRE	b* POST	C* PRE	C* POST	h_{ab} PRE (º)	h_{ab} POST (º)
C650 E	55,8 ± 0,4	56 ± 1	18,4 ± 0,2	18 ± 1	22,2 ± 0,2	21 ± 1	28,84	27,57	50,33	49,45
C800 E	57 ± 1	57 ± 1	19,0 ± 0,3	18,4 ± 0,2	23 ± 1	21,96 ± 0,4	29,90	28,66	50,62	50,00
C1000 E	53,7 ± 0,1	54 ± 1	21,2 ± 0,1	20,5 ± 0,2	23,40 ± 0,1	22,89 ± 0,4	31,61	30,72	47,78	48,17
C1100 E	51 ± 1	52,3 ± 0,3	16,8 ± 0,1	16,2 ± 0,1	17,50 ± 0,2	17,31 ± 0,1	24,25	23,68	46,20	46,97

Tabla 4.52. Variación de los parámetros cromáticos en las piezas intervenidas con el agente quelante del EDTA por inmersión (E).

Probeta	ΔL* abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC* abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
C650 E	0,11	0,20	-0,49	-2,65	**-1,26**	**-6,00**	**-1,28**	**-4,42**	**0,44**	**0,67**
C800 E	-0,01	-0,02	**-0,54**	**-2,87**	**-1,16**	**-5,26**	**-1,24**	**-4,14**	**0,32**	**0,59**
C1000 E	0,47	0,87	**-0,75**	**-3,54**	**-0,51**	**-2,23**	**-0,88**	**-2,79**	**0,22**	**0,61**
C1100 E	**0,91**	**1,78**	**-0,63**	**-3,73**	-0,19	-1,12	**-0,57**	**-2,36**	**0,32**	**0,99**

Tabla 4.53. Significancia de las variaciones de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con el agente quelante del EDTA por inmersión (E).

	p-valor		
	L*	**a***	**b***
C650 E	0,84	0,10	**0,03**
C800 E	0,98	**0,01**	**0,00**
C1000 E	0,06	**0,00**	**0,02**
C1100 E	**0,01**	**0,00**	0,09

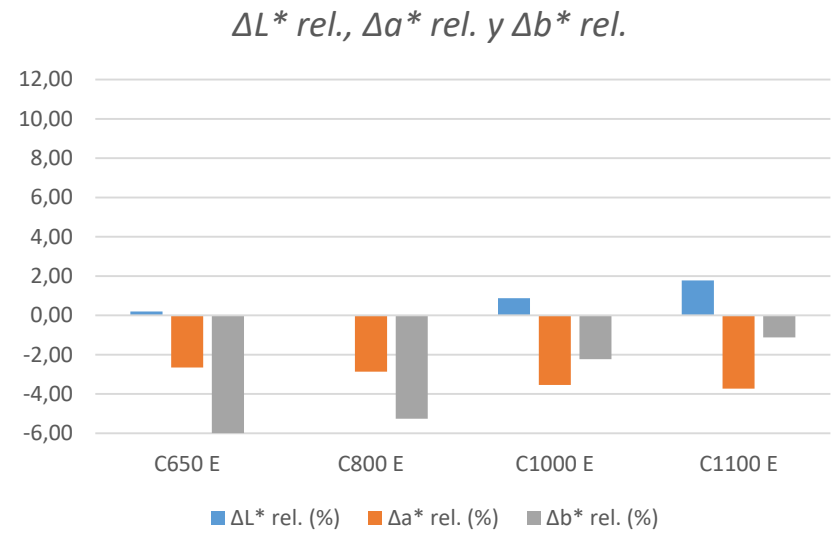


Figura 4.79. Representación gráfica de la variación relativa de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con el agente quelante del EDTA por inmersión (E).

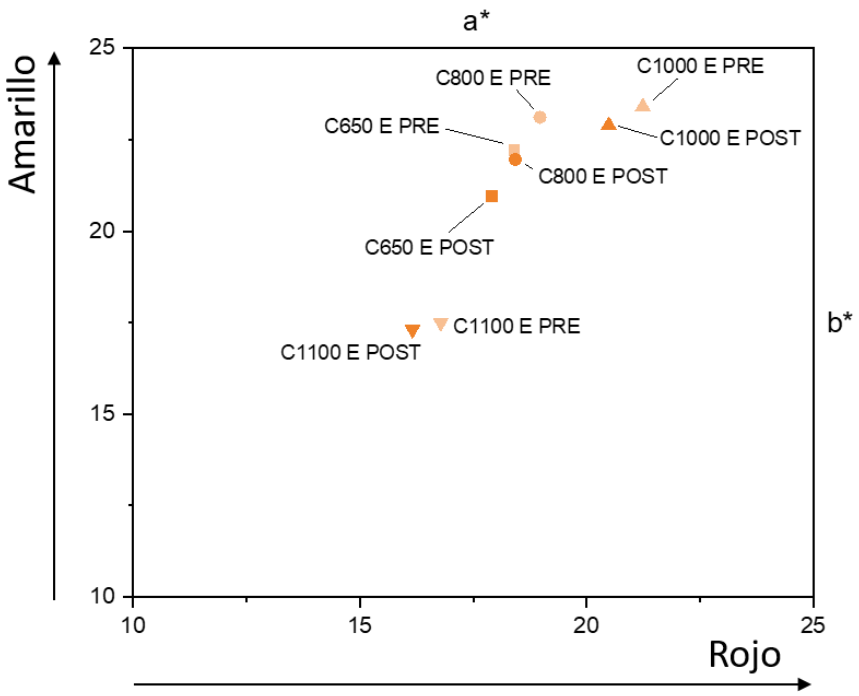


Figura 4.80. Representación gráfica de las coordenadas *a*b** de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento con el agente quelante del EDTA por inmersión (E).

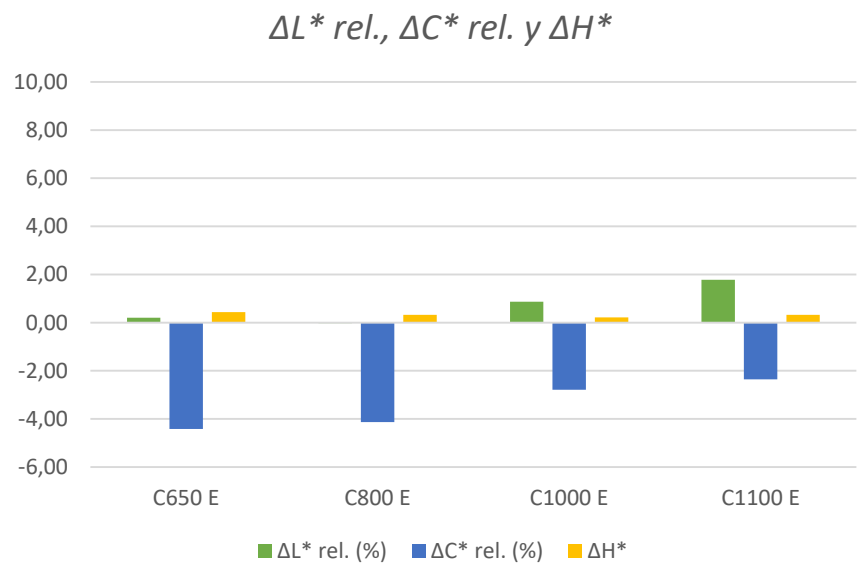


Figura 4.81. Representación gráfica de la variación de la claridad ΔL^*, el croma ΔC^* y el tono ΔH^* en las probetas intervenidas con el tratamiento de agente quelante del EDTA por inmersión (E).

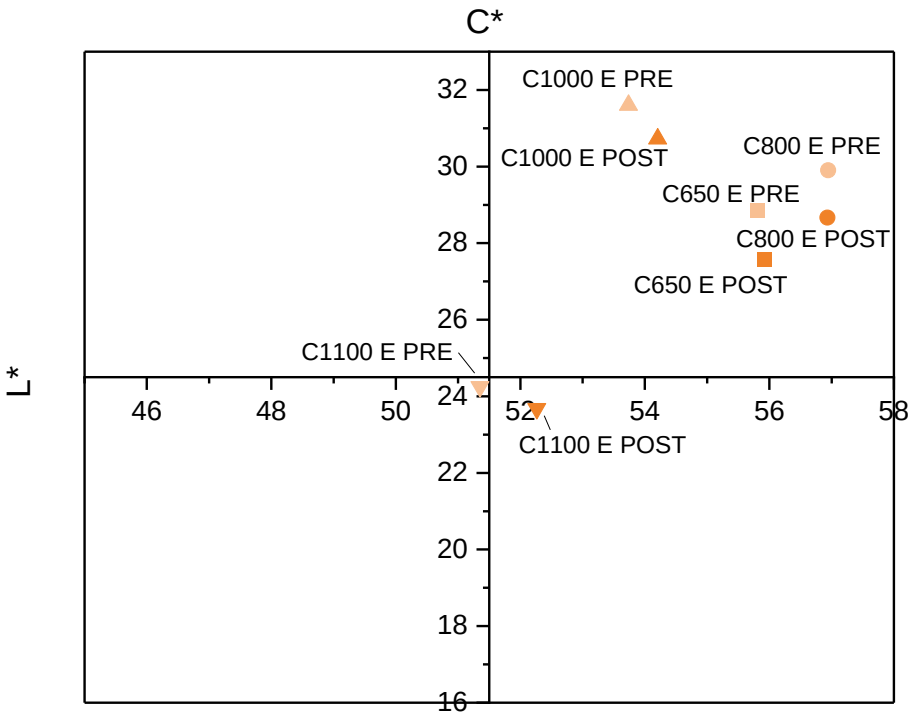


Figura 4.82. Representación gráfica de las coordenadas L^*C^* de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento con el agente quelante del EDTA por inmersión (E).

En lo que respecta a la diferencia total de color ΔE_{00}, los valores calculados se han mantenido en todos los casos por debajo del límite de percepción del ojo humano $\Delta E_{00} \leq 1$ (Mokrzycki & Tatol, 2011), aunque en C1100 E el valor es cercano al límite (fig. 4.83). Estos datos son mejores comparados a los obtenidos tras los tratamientos ácidos (ver cap. IV, apdo. 2.2.2 y 2.3.2), ya que no han implicado variaciones cromáticas perceptibles a simple vista.

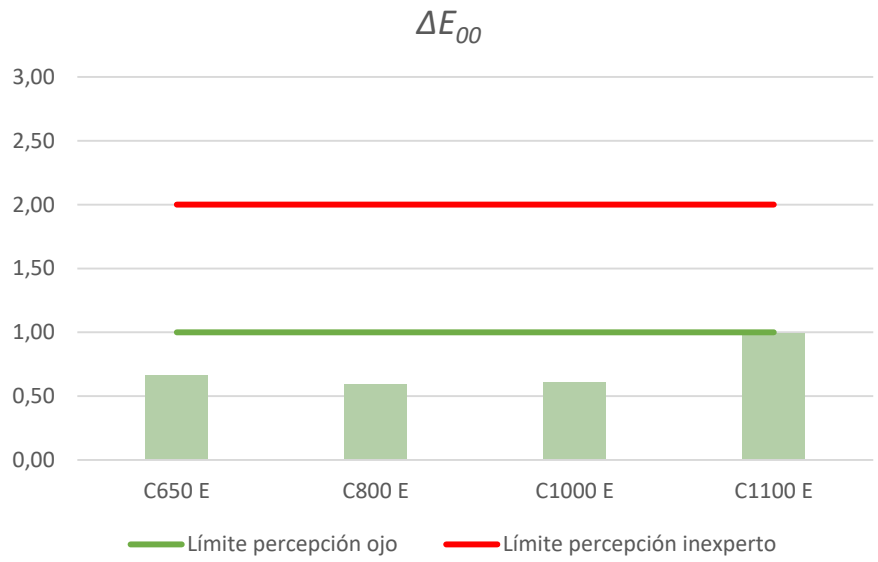


Figura 4.83. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} en las piezas intervenidas con el tratamiento de agente quelante del EDTA por inmersión (E), respecto al límite de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y al límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

En cuanto a la micro-rugosidad superficial, se analizó la variación del parámetro *Rz*, después de la eliminación de los depósitos generados con el agente quelante por inmersión (E) (POST) (tabla 4.54). No obstante, los resultados obtenidos han indicado una ausencia de variaciones significativas (tabla 4.55, fig. 4.84), lo cual podría estar relacionado con la menor agresividad del tratamiento con el agente quelante, ya que carece de la capacidad abrasiva de los ácidos por la efervescencia producida durante la reacción con los depósitos calcáreos, puesto que con el agente quelante este efecto no ocurre. Esto supondría una ventaja considerable, al implicar un menor riesgo de alteración física de las superficies de las probetas.

Tabla 4.54. Valores de la micro-rugosidad superficial (*Rz*) y su variación (ΔRz) de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con el agente quelante de EDTA por inmersión (E).

Probeta	Rz PRE (µm)	Rz POST (µm)	ΔRz abs. (µm)	ΔRz rel. (%)
C650 E	13 ± 1	14,07 ± 0,2	0,91	6,92
C800 E	13 ± 1	14 ± 1	0,63	4,82
C1000 E	15,9 ± 0,2	15,61 ± 0,3	-0,25	-1,58
C1100 E	21 ± 1	21 ± 1	-0,08	-0,40

Tabla 4.55. Significancia de la variaciones de la micro-rugosidad (Rz) en las probetas intervenidas con agente quelante del EDTA por inmersión (E).

	p-valor
	Rz
C650 E	0,15
C800 E	0,19
C1000 E	0,57
C1100 E	0,86

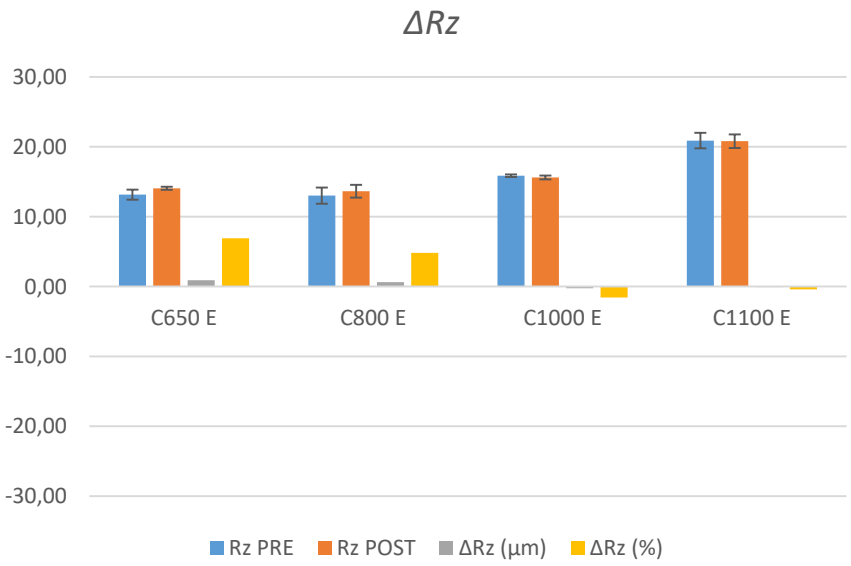


Figura 4.84. Representación gráfica de los valores y la variación en la micro-rugosidad superficial (Rz) de las probetas intervenidas con el tratamiento de agente quelante del EDTA por inmersión (E).

Aunque estadísticamente las variaciones no hayan resultado significativas, a continuación se incluye la representación tridimensional de una medida de micro-rugosidad, representativa de la media de las cinco medidas realizadas, en las probetas intervenidas por inmersión en el agente quelante (E). Las zonas más claras corresponden a mayores valores de rugosidad, mientras que las zonas más oscuras corresponden a los valores más bajos (figs. 4.85-4.88).

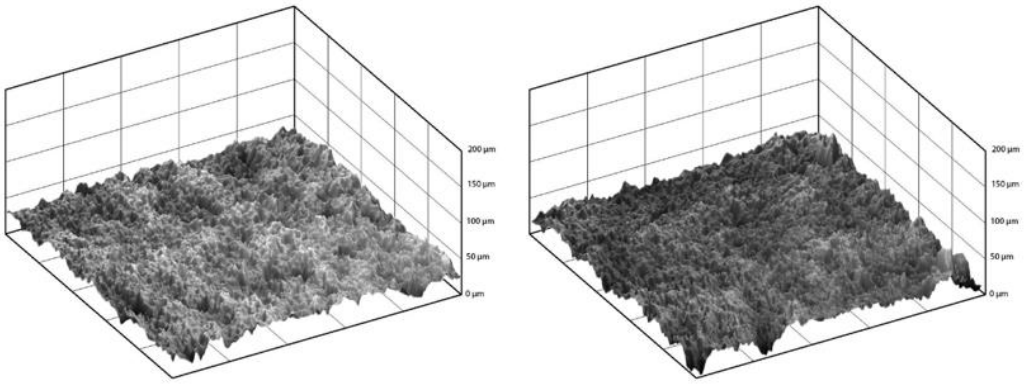


Figura 4.85. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C650 PRE (Ra= 2,8 ± 0,3 µm; Rz= 13 ± 1 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C650 E (Ra= 2,8 ± 0,4 µm; Rz= 14 ± 2 µm).

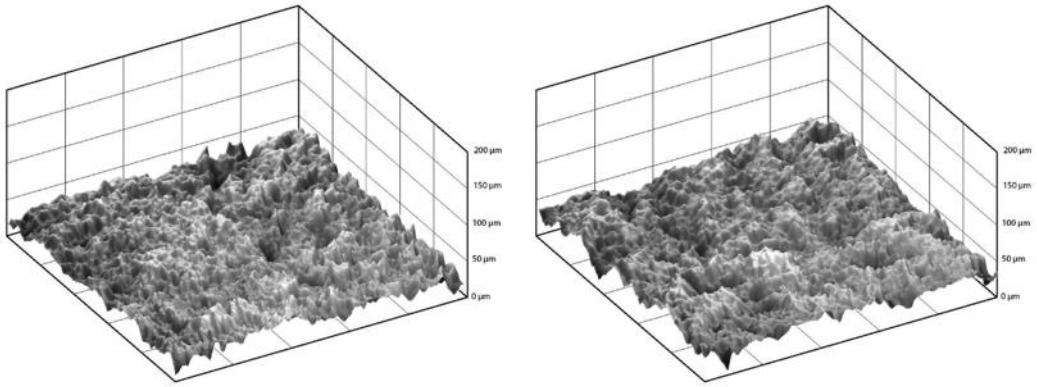


Figura 4.86. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C800 PRE (Ra= 3,0 ± 0,4 µm; Rz= 14 ± 2 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C800 E (Ra= 3,1 ± 0,4 µm; Rz= 14 ± 2 µm).

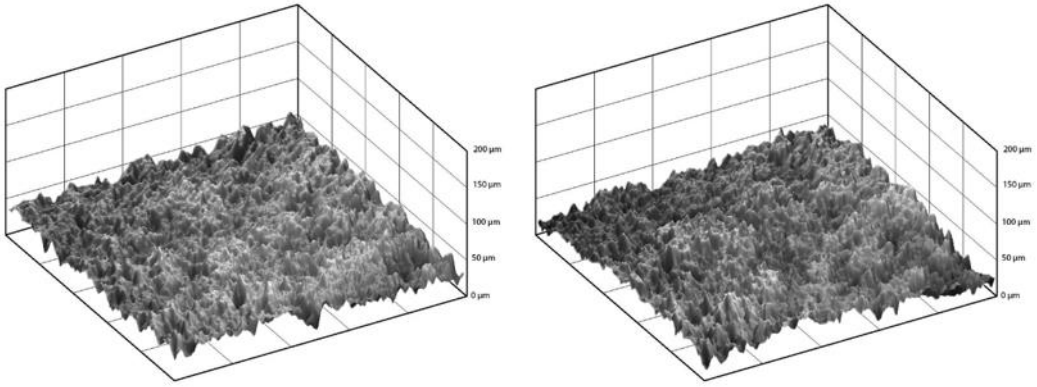


Figura 4.87. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C1000 PRE (Ra= 3,3 ± 0,4 µm; Rz= 16 ± 2 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1000 E (Ra= 3,4 ± 0,4 µm; Rz= 16 ± 2 µm).

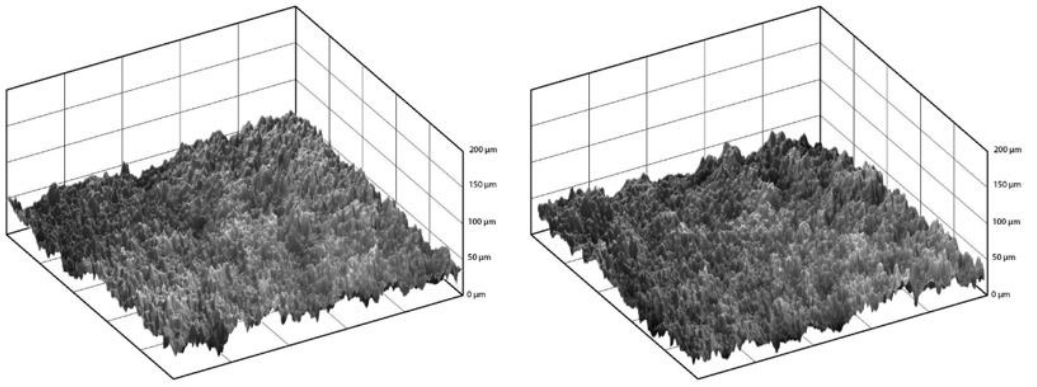


Figura 4.88. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de una de las medidas de la micro-rugosidad en la probeta C1100 PRE (Ra= 4,3 ± 0,5 µm; Rz= 21± 2 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1100 E (Ra= 4,3 ± 0,4 µm; Rz= 21 ± 2 µm).

Finalmente, se establecieron las propiedades físicas e hídricas de las probetas, antes de la carbonatación (PRE) y tras los tratamientos por inmersión en el agente quelante (E), a partir del ensayo de saturación a vacío UNE-EN 1936:2007 (AENOR, 2007). También se calcularon la variación absoluta y relativa de las propiedades estudiadas: la densidad real, el índice de compacidad y la porosidad abierta (tabla 4.56).

Se ha podido apreciar cómo las variaciones en la densidad real y el índice de compacidad no han resultado relevantes, al ser los valores muy cercanos a 0. Igualmente ha ocurrido con el índice de compacidad. Sin embargo, las variaciones en la porosidad abierta han sido mayores. La significancia se ha establecido en base al margen de error de los grupos de probetas de cada temperatura de cocción (C650 ± 0,4; C800 ± 0,3; C1000 ± 0,4; C1100 ± 2,1) (valores resaltados). Teniendo esto en cuenta, la porosidad abierta ha disminuido en C650 y C800 E, mientras que se ha visto incrementada en C1100 E (fig. 4.89). No obstante, dicho aumento no ha superado los valores de la porosidad abierta previa en el resto de probetas.

De igual modo que con los tratamientos ácidos, se ha identificado una relación entre los restos calcáreos detectados mediante TG-DSC y la disminución de la porosidad abierta (fig. 4.90). De tal manera que, los restos de los depósitos habrían obstruido los poros superficiales de las probetas, disminuyendo la porosidad. Por lo que a tratamientos más eficaces, se han detectado menores variaciones, concretamente descensos, en los valores de la porosidad abierta

Tabla 4.56. Valores y variación de los parámetros físicos e hídricos de las probetas de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con agente quelante del EDTA por inmersión (E) (POST).

Probeta	D. real PRE (gr/cm^3)	D. real POST (gr/cm^3)	Δ abs. D. real (gr/cm^3)	Ín. comp. PRE	Ín. comp. POST	Δ abs. Ín. comp.	P. abierta PRE (%)	P. abierta POST (%)	Δ abs. P. abierta (%)	Δ rel. P. abierta (%)
C650 E	2,73	2,70	-0,02	0,67	0,70	0,02	32,73	30,28	**-2,45**	**-7,50**
C800 E	2,75	2,72	-0,03	0,65	0,68	0,03	34,65	31,77	**-2,88**	**-8,32**
C1000 E	2,74	2,74	0,00	0,69	0,69	0,00	30,52	30,46	-0,06	-0,20
C1100 E	2,63	2,68	0,05	0,78	0,75	-0,03	21,62	24,47	**2,85**	**13,17**

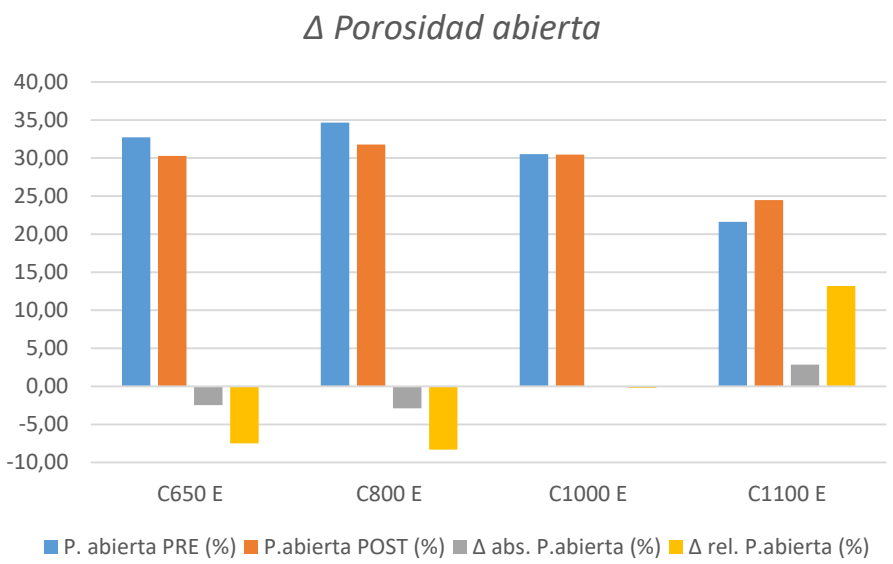


Figura 4.89. Representación gráfica de la porosidad abierta y su variación en las probetas intervenidas con agente quelante del EDTA por inmersión (E).

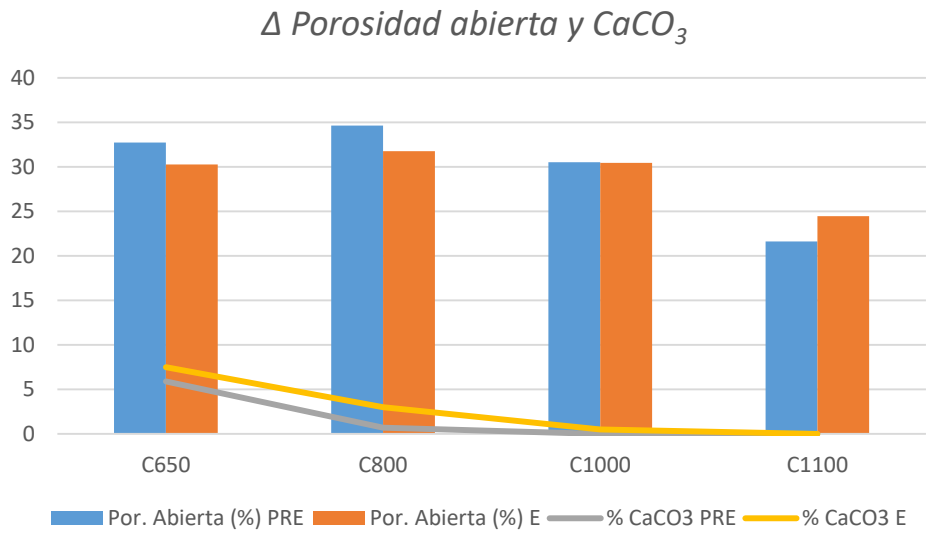


Figura 4.903. Representación gráfica de la relación entre la porosidad abierta y la cantidad de carbonato cálcico, antes (PRE) y tras el tratamiento de limpieza con agente quelante del EDTA por inmersión (E), identificada por TG-DSC.

2.5. Conclusiones

En general, los tratamientos de limpieza por inmersión han sido eficaces en cuanto a la eliminación de los depósitos calcáreos generados, salvo con el agua desionizada como agente de limpieza, en base a los resultados colorimétricos. Cuyos valores han indicado una variación total del color ΔE_{00} entre 3 y 10, por lo que en todos los casos sería perceptible por el público general ($\Delta E_{00} \geq 2$), con aumentos significativos de la claridad ΔL^* y variaciones cromáticas hacia tonalidades frías, debido a los restos calcáreos. No obstante, los tiempos de los tratamientos realizados con el agente quelante del EDTA han sido bastante más

altos respecto a los agentes ácidos, para obtener una eficacia de limpieza similar, en línea con la bibliografía (Pearson, 1987:111-112).

En lo que respecta a las variaciones en la composición de las probetas intervenidas, mediante FRX no se han identificado diferencias significativas en los elementos estudiados salvo en los tratamientos con el agente quelante (E), cuyo contenido en SiO_2 ha disminuido, quizás como consecuencia del aumento del contenido de otros elementos, como CaO, el Fe_2O_3, K_2O y MgO, y la normalización de la composición a 100 %. Esto indicaría que el agente quelante no ha modificado la composición original por lixiviación de elementos metálicos (Berducou, 1990:101-102; Fernández Ibáñez, 2003). Por otro lado, en las imágenes obtenidas mediante EPMA de un corte transversal en las probetas C650 y C800 PRE, AA y AN, no se ha identificado una distribución diferenciada del Ca, ni tampoco un mayor contenido del mismo en la zona superficial del corte. Lo que implicaría que los tratamientos no han afectado a las pastas cerámicas de baja temperatura y, por lo tanto, es improbable que hayan afectado a las de alta, garantizando su preservación. En cuanto a las imágenes de MEB, parece que después de los tratamientos en C650 y C800 AA y AN las superficies se han suavizado aunque estas observaciones no se han corroborado por los resultados de micro-rugosidad óptica, ya que las tendencias no coinciden y, además, las variaciones identificadas en esas probetas no han resultado estadísticamente significativas. No obstante, las escalas de ambas técnicas son diferentes y, por ello, no comparables. En lo que respecta a la composición mineralógica establecida mediante DRX-P, no se han apreciado cambios en las fases minerales en ningún caso, ya que se han identificado las mismas que en las probetas antes de la carbonatación (PRE). Mientras que los resultados de FTIR-ATR han detectado un ligero incremento en la intensidad de la banda asociada al carbonato de calcio (1450 cm^{-1}), en las probetas C650 y C800 (AA, AN y E). Estos resultados han sido corroborados mediante TG-DSC, ya que se ha identificado un aumento de la cantidad de carbonato de calcio en las probetas C650, C800 y C1000 tratadas con ambos ácidos (AA y AN), respecto a las probetas antes de la carbonatación (PRE). En las probetas intervenidas con el agente quelante (E), esta tendencia se ha cumplido en C650 y C1000, mientras que en C800 dicha cantidad ha aumentado por encima de la identificada en la probeta carbonatada, lo cual puede deberse a la heterogeneidad de los depósitos calcáreos generados, ya que a simple vista, la superficie está limpia, y al análisis de probetas patrón en vez de muestras individuales. No obstante, ninguna de las probetas de baja temperatura (650 y 800 ºC) ha mostrado un contenido de $CaCO_3$ menor con respecto a la fase previa a la carbonatación (PRE), lo que indicaría que el $CaCO_3$ original de dichas muestras no se ha visto alterado. Por otro lado, destaca que en ninguna de las probetas C1100 intervenidas se han identificado restos de carbonato cálcico, independientemente del agente de limpieza utilizado. Esto podría estar también relacionado con unos menores depósitos generados en dichas probetas, en comparación con el resto, según la cuantificación de TG-DSC. Estos resultados se han vinculado a la menor porosidad abierta de estas probetas, fruto del proceso de vitrificación, que implica una menor interacción con el medio y, por lo tanto, una menor adherencia de los depósitos calcáreos generados a las superficies cerámicas

(Diaz-Hernandez *et al*., 1994; Fort, 1996; Hein *et al*., 2008). De lo previamente comentado, se ha podido concluir que, aunque a simple vista los tratamientos hayan sido eficaces en la eliminación de los depósitos calcáreos, se han identificado restos en la mayoría de las probetas intervenidas, con la excepción de la elaborada a mayor temperatura (1100 ºC), pues los depósitos generados en este caso eran de menor envergadura y, por lo tanto, más sencillos de eliminar. Esto se debe probablemente, a la menor porosidad abierta identificada en estas probetas, respecto al resto de temperaturas de cocción, que supone una mayor impermeabilización de su superficie.

En cuanto a las diferencias identificadas según los parámetros del color, el tratamiento con agua desionizada ha mostrado cambios visibles para un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$) en las cuatro probetas intervenidas, con tendencias hacia tonalidades más frías y valores de la claridad más altos, debido a los depósitos calcáreos que recubren la mayor parte de las superficies cerámicas. Por otro lado, los resultados de los tratamientos ácidos se asemejan entre sí. Las probetas han tendido a tonos más cálidos, mientras que en la claridad no se ha apreciado ninguna tendencia y las diferencias han resultado bajas (<5 %). Por otro lado, la diferencia total del color solo ha superado el límite de percepción de un observador inexperto o público general en C800 AN ($\Delta E_{00} \geq 2$). Los resultados de los tratamientos con el agente quelante (E) han establecido tendencias hacia tonalidades frías, con un aumento de la claridad en C1100 E (<2 %), mientras que la diferencia total del color ha resultado inferior al límite apreciable por el ojo humano en todas las probetas ($\Delta E_{00} \geq 1$), por lo que los cambios no serían perceptibles. En general, el tratamiento por inmersión en el agente quelante (E) ha implicado menos variaciones del color, seguido por la inmersión en ácido acético (AA) y, por último, en ácido nítrico (AN). Por otro lado, los estudios realizados de la micro-rugosidad óptica de las superficies de las probetas han detectado disminuciones estadísticamente significativas en las probetas C1000 AA y AN (-30 %), así como en C1100 AA, aunque con valores diez veces más bajos. Mientras que en las intervenidas con el agente quelante (E) no se han detectado variaciones significativas. Estas diferencias entre los agentes de limpieza utilizados podrían vincularse al efecto abrasivo de los ácidos debido a la efervescencia resultante de su reacción con el carbonato de calcio, ya que esto no ocurre con el agente quelante. Teniendo además en cuenta que las probetas de menor temperatura de cocción la rugosidad no ha disminuido, quizás porque el efecto abrasivo no ha alcanzado las superficies por los depósitos calcáreos que aún presentaban, que han actuado como elemento protector o de barrera. Por otro lado, el hecho de que la micro-rugosidad no haya aumentado no supone un riesgo de cara a la conservación de las probetas, ya que su superficie específica no se ha visto incrementada. Esto no supone un aumento de su vulnerabilidad ante las condiciones medioambientales, a pesar de que las superficies se hayan visto modificadas (Cámara *et al*., 2015; Falchi *et al*., 2019; Guichen, 1984; Korkanç & Savran, 2015). Por último, el ensayo de saturación ha identificado variaciones significativas en la porosidad abierta de todas las probetas intervenidas, salvo en C1100 AA y AN, y C1000 E. Dichas variaciones han implicado una disminución de la porosidad, quizás debido a los restos de los depósitos calcáreos identificados mediante TG-

DSC. Tan solo en la probeta C1100 E la porosidad abierta ha aumentado, aunque no ha alcanzado los valores del resto de probetas estudiadas. Aunque en teoría esto podría implicar un mayor grado de alterabilidad debido a un aumento de la higroscopicidad de dicha probeta, al no superar la porosidad del resto, dicho riesgo seguiría siendo menor que para el resto de probetas. Del estudio de las propiedades físico-hídricas de las probetas se ha concluido que, en general, el tratamiento con el agente quelante por inmersión (E) ha implicado menores variaciones en el color y la micro-rugosidad respecto a los agentes de limpieza ácidos. Mientras que la disminución de la porosidad abierta ha puesto de manifiesto los restos identificados mediante TG-DSC. No obstante, en C1100 E la porosidad ha aumentado de manera significativa, aunque no lo suficiente para alcanzar los valores de porosidad de las probetas elaboradas a menor temperatura.

En base a los resultados de TG-DSC y porosidad abierta, se ha observado que en la mayoría de las probetas ha ocurrido una relación inversamente proporcional entre la cantidad de $CaCO_3$ identificada y los valores de porosidad abierta. De este modo, ante el aumento de la cantidad de $CaCO_3$ (por los restos calcáreos), la porosidad ha disminuido. En los tratamientos por inmersión esta tendencia se ha observado en todas las probetas, exceptuando C1000 E. La explicación podría radicar en que los restos calcáreos identificados taponan los poros de las piezas disminuyendo los valores de su porosidad abierta. En esta línea, también se ha estudiado la relación entre la micro-rugosidad y los depósitos calcáreos remanentes tras los tratamientos ácidos, ya que con el agente quelante ninguna de las variaciones ha resultado significativa. Las tendencias han indicado que las superficies se han suavizado conforme ha aumentado la eficacia de limpieza.

En cuanto a la eficacia de los tratamientos, los tres agentes utilizados han eliminado los depósitos calcáreos de forma que los restos remanentes no interfieren en la lectura de las probetas intervenidas. No obstante, teniendo en cuenta la baja variación de las propiedades físico-hídricas en las probetas intervenidas con el agente quelante (E), este producto sería más recomendable respecto a los ácidos, a igual eficacia de limpieza y, a pesar de los tiempos de aplicación más largos. Aunque ligeramente menos respetuosos, los agentes de limpieza ácidos no han supuesto grandes variaciones en las probetas intervenidas, ni en su composición ni en sus propiedades físico-hídricas. Por lo tanto, también se pueden utilizar, asumiendo las diferencias identificadas en el color y la micro-rugosidad superficial, dada la ventaja que suponen en cuanto a tiempos de aplicación mucho más cortos. Sin embargo, la inmersión no se ha considerado un método de aplicación adecuado para la intervención de cerámicas de baja temperatura de cocción (<1000 ºC), o baja cohesión de las pastas, debido a las pérdidas matéricas que las probetas han experimentado.

3. Tratamientos con gel físico

Esta sección incluye los tratamientos de limpieza realizados con los agentes de ácidos y básicos ya comentados, aplicados de forma indirecta sobre las probetas cerámicas tras haber sido espesados con goma xantano 2 % m/v (Vanzan® NF-C). De igual manera que con los tratamientos realizados por inmersión, se realizó una prueba previa con agua desionizada como agente de limpieza. Para la preparación de los geles físicos se mezclaron 100 mL de cada disolución y 2 g del espesante, en agitación constante para evitar la aparición de grumos. Como elemento barrera entre los geles y las probetas se colocó papel japonés (60 g/m^2) sobre los depósitos. Tanto el papel japonés como los depósitos fueron humedecidos con agua desionizada de forma previa a la aplicación del gel. Seguidamente, se aplicó una capa de los agentes espesados de, aproximadamente, 2-3 mm de grosor, sobre el papel japonés. Finalmente, para ralentizar aún más la evaporación de los productos durante la limpieza, se cubrieron todas las probetas con film plástico transparente. Los tratamientos realizados con los agentes de limpieza se complementaron con una limpieza mecánica con palitos de naranjo (LM) y, cuando fue necesario, se repitió la aplicación de los agentes de limpieza espesados. Tras los tratamientos, se llevó a cabo la eliminación de sales solubles generadas mediante enjuague superficial con agua desionizada (ver cap. III, apdo. 3.3).

En total, se intervinieron cuatro probetas con cada uno de los agentes, una por cada temperatura de elaboración: 650, 800, 1000 y 1100 ºC. En los siguientes apartados se comentan los resultados obtenidos de la limpieza realizada con cada uno de los agentes espesados, teniendo en cuenta la eficacia de la limpieza así como posibles cambios en la composición elemental y mineralógica de las probetas intervenidas, y sus propiedades físico-hídricas. Dados los resultados obtenidos tras el estudio de las probetas intervenidas por inmersión, para el análisis de estas probetas se prescindió de algunas técnicas, al no haber aportado información tan útil como el resto. Así, la composición se estudió mediante DRX-P, FTIR-ATR y TG-DSC. Por otro lado, las propiedades físico-hídricas fueron analizadas mediante colorimetría, micro-rugosidad óptica y el ensayo de saturación a vacío UNE-EN 1936:2007 (AENOR, 2007).

3.1. Prueba con agua desionizada

En este apartado se recogen los resultados obtenidos tras el tratamiento con agua desionizada espesada con goma xantano (Vanzan® NF-C) de cuatro probetas carbonatadas (tabla 4.57). La duración mínima del tratamiento se estableció en 14 días. No obstante, pasados 7 días se comprobó la dureza de los depósitos y la posibilidad de eliminarlos mecánicamente, con palitos de naranjo. Y, aunque fuera posible, la dureza de los mismos seguía siendo muy alta, por lo que su eliminación suponía un riesgo para la conservación de la superficie de las probetas cerámicas. Por ello, se incrementó la duración del tratamiento tras una nueva aplicación del gel sobre las probetas. Pasado esta segunda aplicación de otros 7 días, la dureza de los depósitos había disminuido, permitiendo su eliminación mecánica. Sin embargo, tal y como se puede comprobar en la figura 4.91, la limpieza no fue eficaz por los

restos superficiales que se aprecian en todas las probetas intervenidas, aunque en mayor medida en C1000 y C1100 HE. Por ello, esta prueba de limpieza no se consideraría eficaz y quedaría justificada una limpieza química con agentes de limpieza ácidos y básicos, en línea con los resultados obtenidos con la inmersión (ver cap. IV, apdo. 2.1).

Tabla 4.57. Datos relativos a la prueba de limpieza con agua desionizada espesada (HE).

Acrónimo	Probeta	Agente (pH)	Método de aplicación	Tiempo 1	Tiempo 2
C650 HE	C650(3).15	H_2O desionizada (6,50)	Gel físico (Vanzan® NF-C)	7 días	7 días
C800 HE	C800(3).14				
C1000 HE	C1000(3).17				
C1100 HE	C1100(3).17				

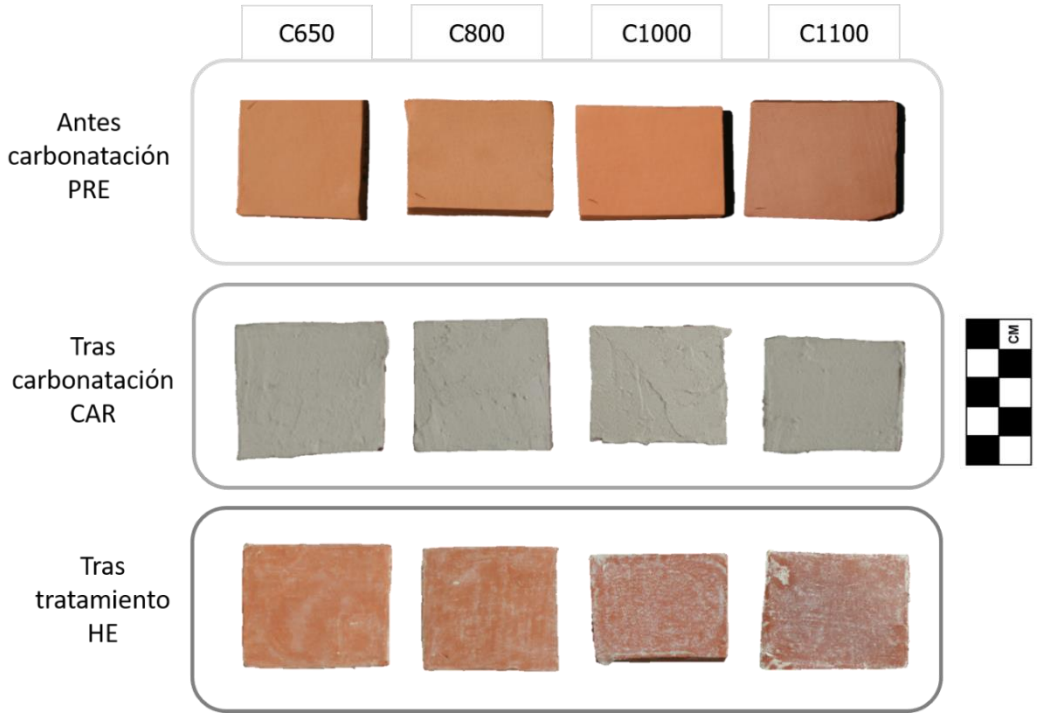


Figura 4.91. Resultado a simple vista de la prueba de limpieza realizada con agua desionizada espesada (HE), en comparación con las probetas patrón antes (PRE) y después de la carbonatación (CAR), elaboradas a 650, 800, 1000 y 1100 ºC.

3.1.1. Análisis del color

En el siguiente apartado se analizan los resultados de las medidas colorimétricas de las probetas utilizadas en la prueba de limpieza con el agua desionizada espesada con goma xantano (HE) (ver cap. III, apdo. 4.2.2). Los datos han quedado recogidos en las siguientes tablas (tablas 4.57 y 4.58). En base al análisis de la significancia de las variaciones, se han identificado cambios

significativos en los tres parámetros medidos de las cuatro probetas intervenidas, salvo para la claridad *L** en las probetas C650 y C800 HE (tabla 4.59).

Teniendo esto en cuenta, la claridad *L** ha aumentado significativamente en las probetas elaboradas a alta temperatura (C1000 y 1100 HE), mientras que los valores de las coordenadas cromáticas *a*b** han disminuido en todos los casos, aunque de forma más acusada de nuevo en las probetas C1000 y C1100 HE (valores resaltados en las tablas 4.58 y 4.59, figs. 4.92 y 4.93). Esto indicaría que, tras la prueba de limpieza con el agua desionizada espesada (HE), las superficies han tendido hacia tonos más claros, y fríos (verdes y azulados), debido a los restos calcáreos remanentes.

Tabla 4.57. Datos cromáticos de las probetas intervenidas con agua desionizada espesada (HE).

Probeta	L* PRE	L* POST	a* PRE	a* POST	b* PRE	b* POST	C* PRE	C* POST	h_{ab} PRE (º)	h_{ab} POST (º)
C650 HE	56,1 ± 0,3	56 ± 1	18,8 ± 0,2	18 ± 1	22,4 ± 0,2	19 ± 1	29,26	25,74	49,95	46,84
C800 HE	57,4 ± 0,2	57 ± 1	19,4 ± 0,1	18 ± 1	23,4 ± 0,1	19 ± 1	30,38	26,44	50,44	47,00
C1000 HE	53,8 ± 0,2	60 ± 1	20,8 ± 0,1	15 ± 1	23,2 ± 0,1	13 ± 1	31,17	19,79	48,16	41,31
C1100 HE	45 ± 2	52 ± 2	16 ± 1	11 ± 1	15 ± 1	7 ± 1	21,68	12,76	43,06	33,61

Tabla 4.58. Variación de los parámetros cromáticos en las piezas intervenidas con agua desionizada espesada (HE).

Probeta	ΔL* abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC* abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
C650 HE	-0,57	-1,01	**-1,22**	**-6,47**	**-3,63**	**-16,19**	**-3,52**	**-12,03**	**1,49**	**3,87**
C800 HE	-0,26	-0,46	**-1,32**	**-6,81**	**-4,09**	**-17,46**	**-3,94**	**-12,98**	**1,70**	**4,31**
C1000 HE	**6,17**	**11,47**	**-5,93**	**-28,51**	**-10,16**	**-43,74**	**-11,38**	**-36,51**	**2,97**	**13,28**
C1100 HE	**7,09**	**15,71**	**-5,21**	**-32,90**	**-7,74**	**-52,28**	**-8,92**	**-41,13**	**2,74**	**11,72**

Tabla 4.59. Significancia de las variaciones de las coordenadas *L*a*b** en las probetas con agua desionizada (HE).

	p-valor		
	L*	***a****	***b****
C650 HE	0,38	**0,00**	**0,00**
C800 HE	0,46	**0,00**	**0,00**
C1000 HE	**0,00**	**0,00**	**0,00**
C1100 HE	**0,00**	**0,00**	**0,00**

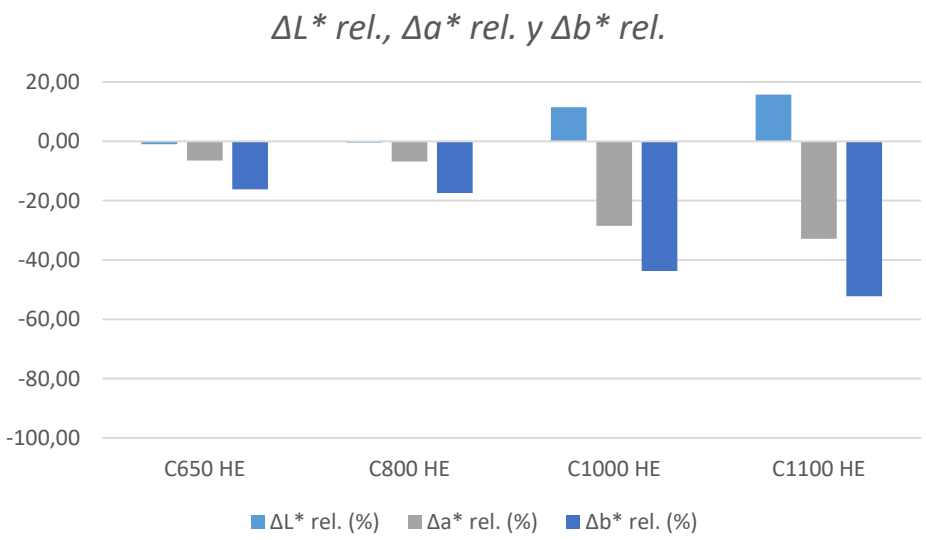


Figura 4.92. Representación gráfica de la variación relativa de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con agua desionizada espesada (HE).

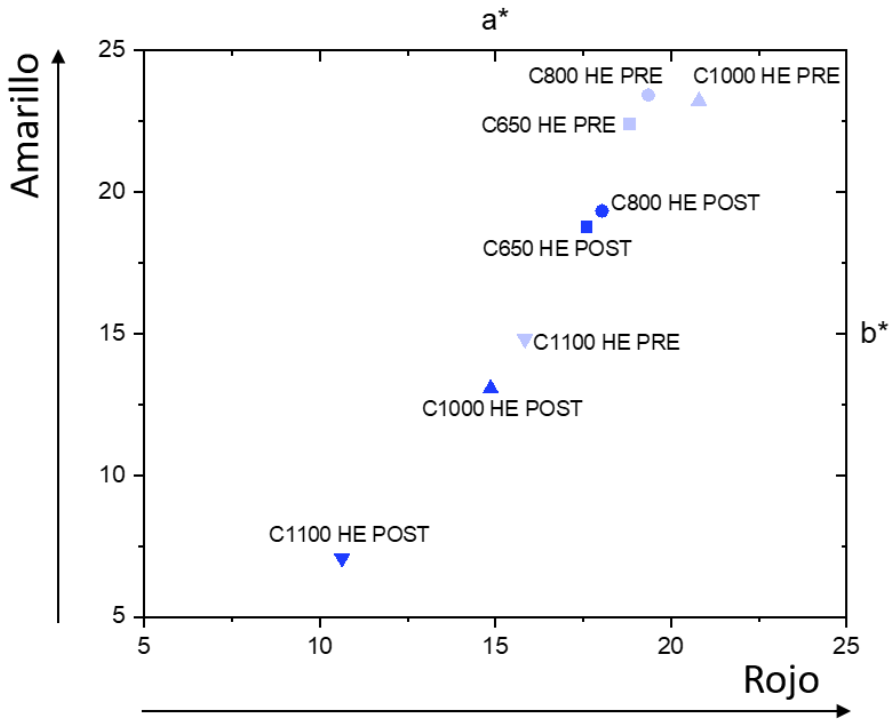


Figura 4.93. Representación gráfica de las coordenadas *a*b** de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras la prueba de limpieza con agua desionizada espesada (HE).

Consecuentemente, la diferencia en el croma o saturación ΔC^* ha disminuido en todos los casos, aunque en mayor medida en las probetas de mayor temperatura, C1000 y C1100 HE. Por otra parte, la diferencia de tono ΔH^* se ha visto incrementada en todos los casos, aunque en ninguno la variación ha sido superior a 3 (figs. 4.94 y 4.95). No obstante, de nuevo los valores han resultado más bajos en las probetas C650 y C800 HE en comparación con los de alta temperatura, C1000 y C1100 HE.

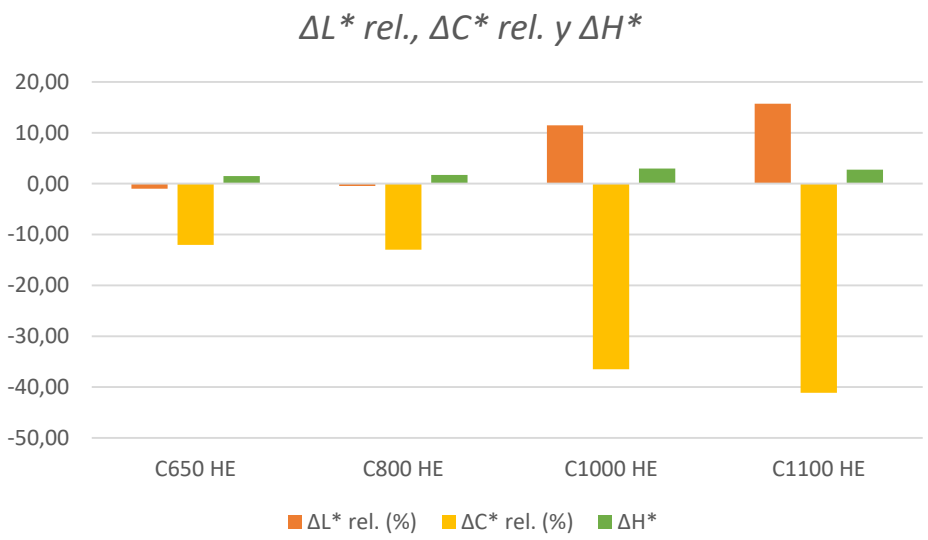


Figura 4.94. Representación gráfica de la variación de la claridad ΔL^*, el croma ΔC^* y el tono ΔH^* en las piezas intervenidas con agua desionizada espesada (HE).

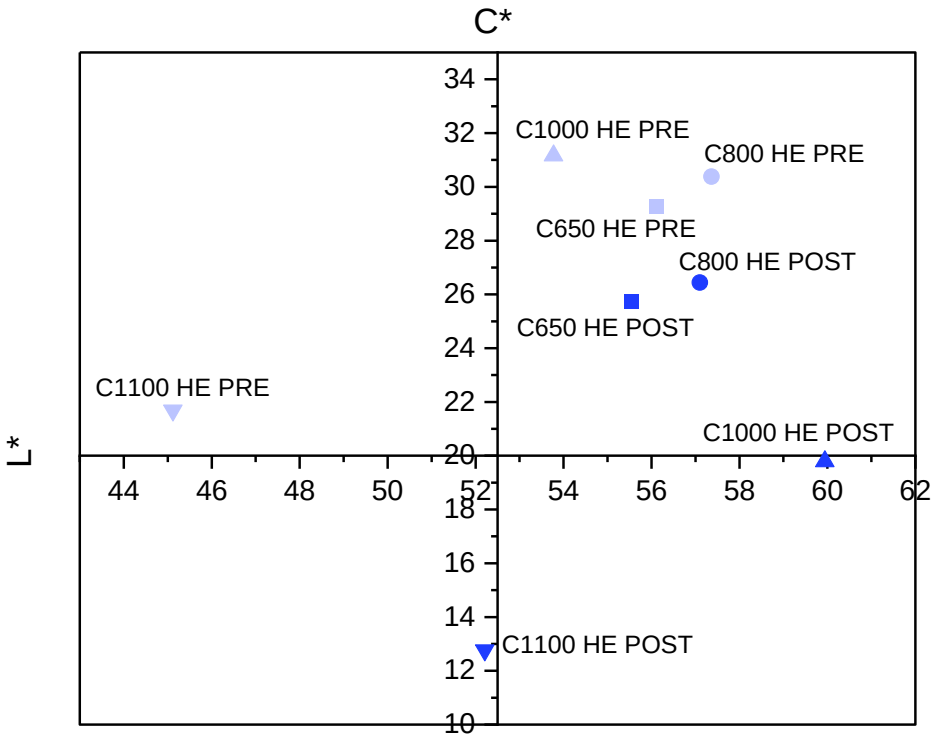


Figura 4.95. Representación gráfica de las coordenadas L^*C^* de las probetas intervenidas con agua desionizada espesada, antes (PRE) y tras el tratamiento (HE).

En línea con los resultados previamente comentados, la diferencia total de color ha superado, en todas las probetas, el límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$), siendo claramente visibles en todos los casos ($\Delta E_{00} \geq 5$) (Mokrzycki & Tatol, 2011) (fig. 4.96). No obstante, dichas variaciones han sido mayores en las probetas C1000 y C1100 HE (>11), frente a C650 y C800 HE.

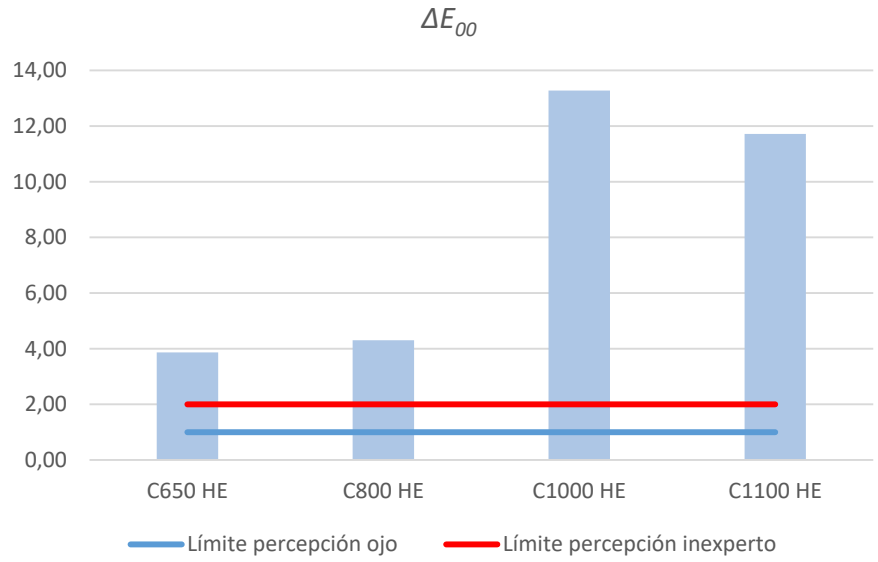


Figura 4.96. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} en las piezas intervenidas con agua desionizada espesada (HE), respecto al límite de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y al límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

Los resultados del análisis colorimétrico de las superficies cromáticas han corroborado el estudio *de visu*. Así, los residuos de los depósitos calcáreos han resultado mayores en las probetas C1000 y C1100 HE, aunque también son perceptibles en las probetas de baja temperatura, C650 y C800 HE. Por ello, la ineficacia de la prueba de limpieza realizada con el agua espesada (HE) quedaría demostrada, justificando así la necesidad de llevar a cabo una intervención con productos químicos.

3.2. Limpieza con ácido acético

En el siguiente apartado se recogen los datos del tratamiento de ácido acético aplicado sobre las cerámicas carbonatadas mediante el gel físico, elaborado con el espesante de goma xantano (Vanzan® NF-C). El tiempo mínimo de tratamiento se determinó en 30 minutos, aunque fue necesario repetirlo en todos los casos, con 10 minutos de aplicación extra, tras la eliminación mecánica de los depósitos (LM) (tabla 4.60), ya que la primera aplicación no había sido suficiente. En la imagen (fig. 4.97), se aprecian los resultados obtenidos a simple vista. En las dos primeras filas (antes de la carbonatación, PRE, y tras la carbonatación, CAR), se muestran las imágenes correspondientes a las probetas patrón, mientras que en la tercera se aprecian las probetas intervenidas con el ácido acético espesado (AAE). El tratamiento ha resultado eficaz en cuanto a la eliminación de los depósitos calcáreos en todos los casos. No obstante, se han identificado cambios en el color de las superficies cerámicas, en forma de manchas, más acusadas en las probetas elaboradas a baja temperatura (C650 y C800 AAE). Así, se han apreciado áreas más oscuras frente a otras más claras, de distintos tamaños, que distorsionan la apreciación de las probetas. Este efecto ha sido probado en varias piezas, obteniendo los mismos resultados en cuanto a las variaciones cromáticas. Dichos cambios se han asociado al método de neutralización utilizado, basado en un

enjuague puntual de la superficie con agua desionizada (ver cap. III, apdo. 3.3). De este modo, las manchas, más acusadas en C650 y C800 AA, podrían tratarse de eflorescencias de los productos resultantes de la reacción entre el ácido acético y el carbonato de calcio de los depósitos (ec. 4.9), o bien, de restos del ácido espesado. Esta cuestión ha sido analizada mediante las diversas técnicas ya utilizadas para el estudio de las probetas tras los tratamientos realizados por inmersión. Los resultados se discuten más adelante.

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow Ca(CH_3COO)_2 + CO_2 + H_2O$$

Ecuación 4.9. Reacción entre el ácido acético y el carbonato de calcio, que da lugar a acetato de calcio, dióxido de carbono y agua.

Tabla 4.60. Datos relativos al tratamiento de limpieza con ácido acético espesado (AAE).

Acrónimo	Probeta	Agente (pH)	Método de aplicación	Concentración (% v/v)	Tiempo	Procedimiento
C650 AAE	C650(3).11	CH_3COOH (2,88)	Gel físico (Vanzan® NF-C)	10 %	40’	30’ + LM + 10’
C800 AAE	C800(3).10					
C1000 AAE	C1000(3).10					
C1100 AAE	C1100(3).10					



Figura 4.97. Resultado a simple vista de los tratamientos de ácido acético espesado (AAE), en comparación con las probetas patrón antes (PRE) y después de la carbonatación (CAR), elaboradas a 650, 800, 1000 y 1100 ºC.

3.2.1. Análisis de la composición química y mineralógica

En cuanto a la composición mineralógica, se analizaron mediante DRX-P las manchas aparecidas en las superficies de las probetas intervenidas con el ácido acético espesado (AAE). Para ello, se distinguieron entre las zonas de mayor claridad respecto a las más oscuras. En los patrones de DRX-P obtenidos de las zonas estudiadas no se han identificado diferencias entre sí, y tampoco se han detectado fases minerales diferentes a las de las probetas, salvo en el pico a 44,7º (2θ), en C1100 ºC, asociado a contaminación por metales (como hierro y aluminio), procedentes del bisturí utilizado durante la toma de muestra (fig. 4.98, d).Por lo tanto, para el estudio de las posibles variaciones en las probetas como consecuencia del tratamiento (AAE), se tomaron muestras generales de cada probeta sin diferenciar las áreas según el color. De este modo, en los patrones de DRX-P de las probetas antes de la carbonatación (PRE) y tras la limpieza con el ácido acético espesado (AAE), no se han detectado cambios en las fases minerales identificadas para cada temperatura (fig. 4.99). En línea con los resultados obtenidos tras los tratamientos por inmersión, se ha detectado un pico correspondiente a la calcita (2θ = 29,5º) en las probetas elaboradas a baja temperatura (C650 y C800 AAE). No obstante, en la probeta C1000 AAE se ha identificado también dicho pico, lo que significaría que han quedado restos de los depósitos, ya que a esa temperatura de cocción la calcita ya se ha descompuesto. Además, en C1000 AAE se han identificado tres picos de baja intensidad alrededor de 8,8º, 17,6º y 19,8º (2θ), que se pueden adscribir a una pequeña proporción de moscovita, que junto a la calcita, indicarían la presencia de restos de los depósitos calcáreos generados. Aunque en C1000 PRE se ha identificado también un pico de baja intensidad a 19,9º (2θ), quizás vinculado a la moscovita que no se ha transformado en su totalidad, ya que en ese mismo rango aparece la anortita. Por otro lado, en la probeta C1100 AAE no se ha detectado el pico máximo de la calcita (2θ = 29,5º), lo que indicaría que no quedan restos procedentes de los depósitos.

Para los análisis por FTIR-ATR se siguió una metodología similar. En primer lugar, se compararon los espectros obtenidos de las manchas aparecidas en las superficies cerámicas entre sí (fig. 4.100). Al no encontrar diferencias en cuanto a las bandas identificadas, se seleccionó uno de ellos, el que mejor las representara en cada caso, para compararlo con los espectros de las probetas antes de la intervención (PRE) (fig. 4.101). En los espectros obtenidos, se han identificado diferencias en las probetas C650, C800 y C1000 AAE entre 1200 y 1600 cm^{-1}, rango en el que se observan dos bandas: una cercana a 1430 cm^{-1} y otra a 1540 cm^{-1}. Dichas bandas se han vinculado a las vibraciones del enlace C-O del acetato de calcio ($Ca(CH_3COO)_2$). Por un lado, alrededor de 1450 cm^{-1} se ha identificado la vibración de tensión simétrica ν_s(C–O), mientras que las bandas entre 1528 y 1604 cm^{-1} (entre las que se incluye la vibración cercana a 1540 cm^{-1}), se deben a la tensión asimétrica ν_{as}(C–O). Además, en la región entre 3500 y 4000 cm^{-1}, se ha identificado ruido, posiblemente vinculado a las vibraciones de tensión del enlace de hidrógeno, por la presencia de agua ν(O-H) (Musumeci *et al*., 2007). Los espectros de las probetas (PRE y POST), se han comparado también con el obtenido del gel de ácido acético, lo que ha permitido apreciar su similitud en las bandas

previamente identificadas (fig. 4.102). Estos resultados indicarían que la desalación realizada tras la limpieza no ha sido eficaz al haber dejado restos de sales solubles en las probetas. No obstante, en la probeta C1100 AAE no se han identificado dichas bandas, lo que podría implicar que la desalación en este caso ha sido más eficaz, quizás debido a que el depósito generado era menor (analizado mediante TG-DSC, a continuación) y, por lo tanto se ha generado menos acetato de calcio, o bien la desalación no ha sido homogénea para las probetas.

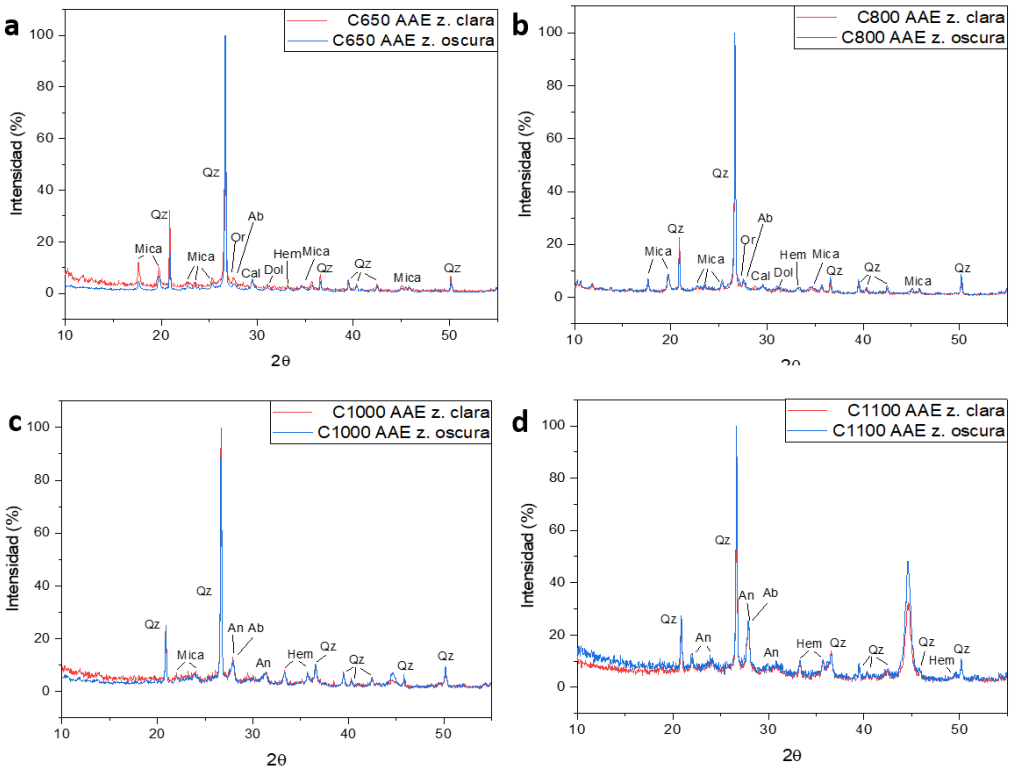


Figura 4.98. Patrones de DRX-P de las manchas identificadas en las probetas después de haber sido intervenidas con la disolución de ácido acético espesada (AAE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Dol: dolomita; Hem: hematita; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo.

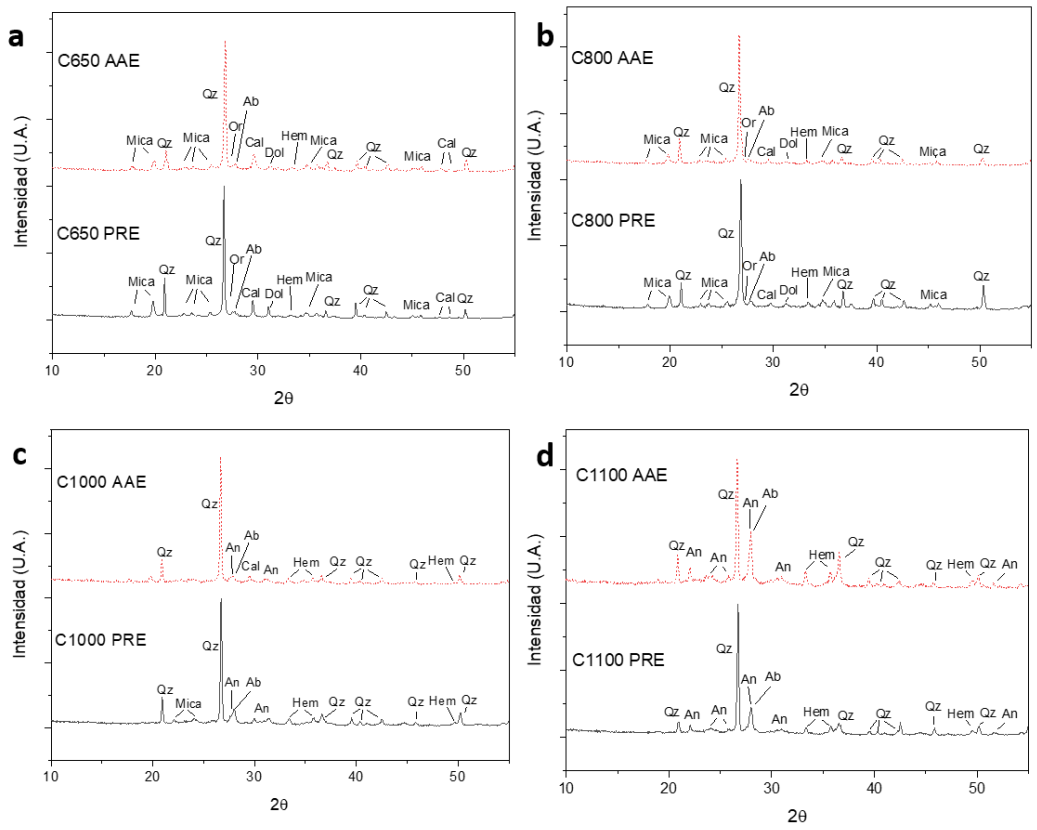


Figura 4.99. Patrones de DRX-P de las probetas antes (PRE) y después de haber sido intervenidas con la disolución de ácido acético espesada (AAE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Dol: dolomita; Hem: hematita; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa

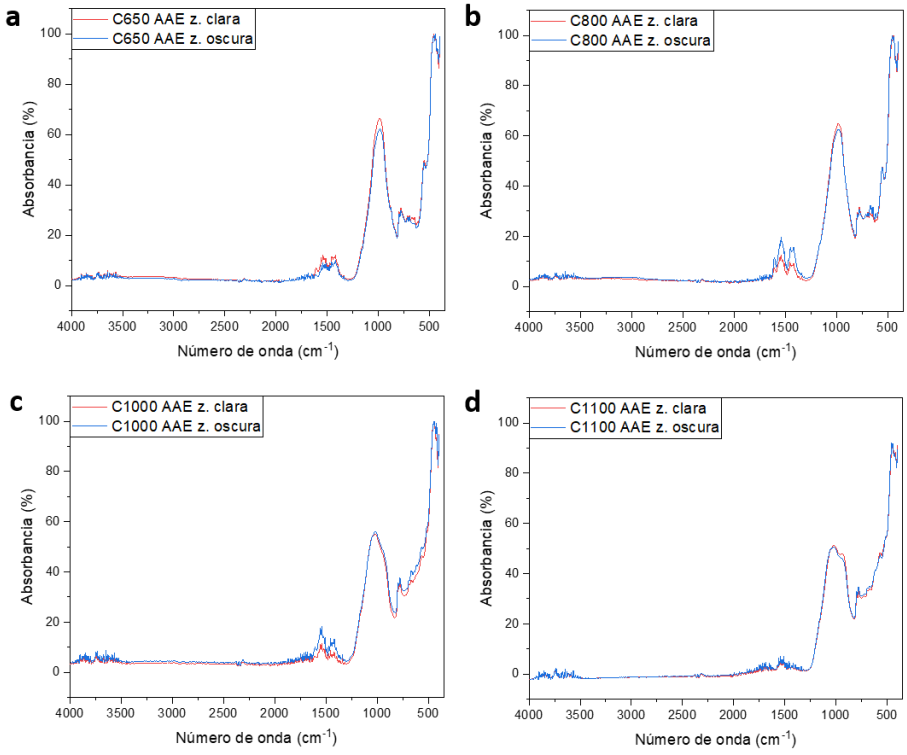


Figura 4.100. Espectros de FTIR-ATR de las manchas claras y oscuras aparecidas en las probetas cerámicas tras el tratamiento con el ácido acético espesado (AAE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC; Qz: cuarzo.

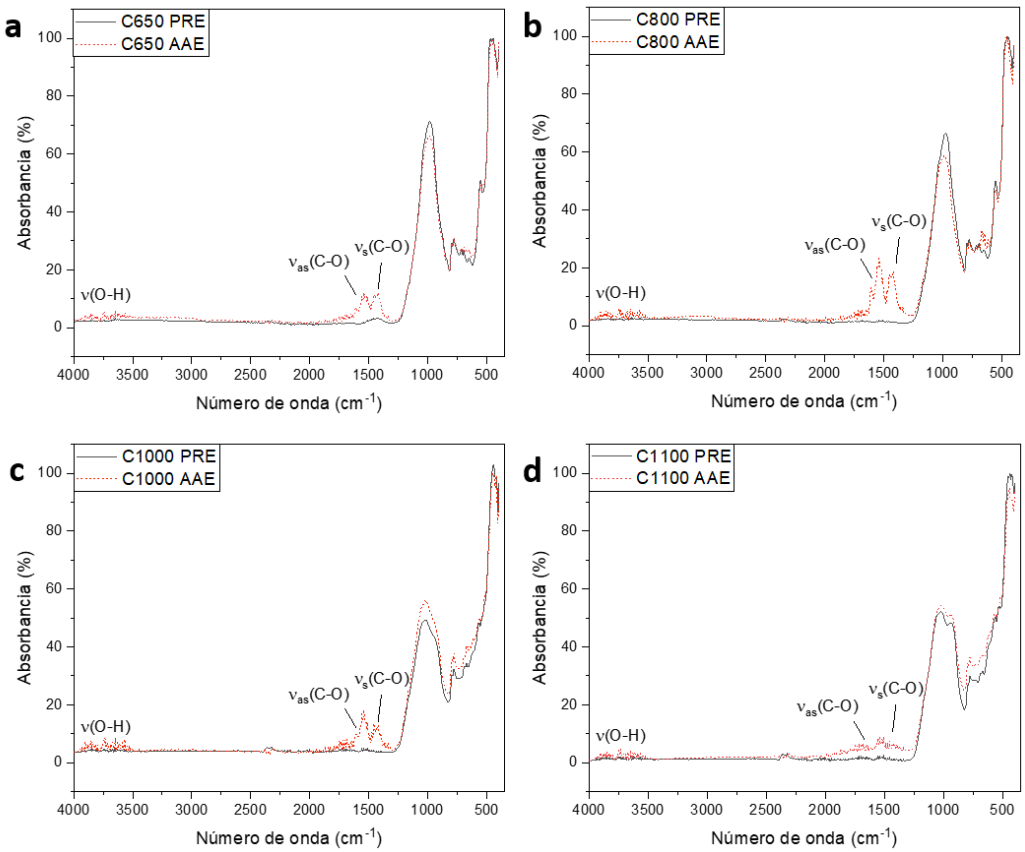


Figura 4.101. Espectros de FTIR-ATR de las probetas cerámicas antes (PRE) y después del tratamiento con el ácido acético espesado (AAE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Se distinguen las bandas asociadas al acetato de calcio en todas las probetas.

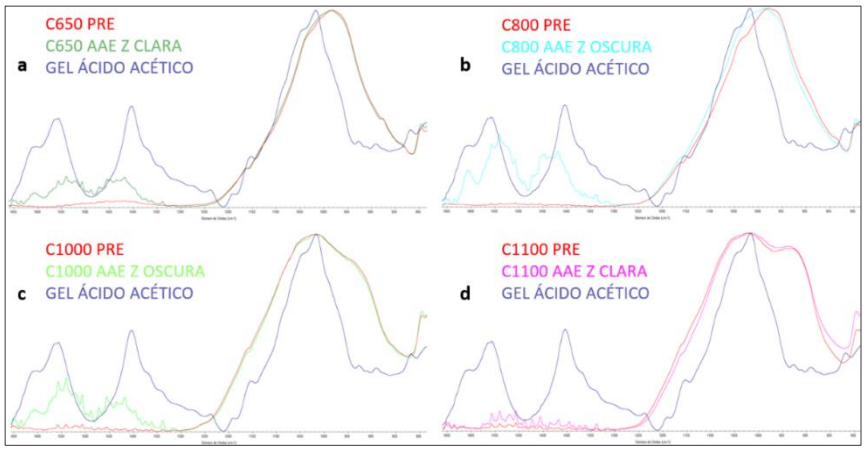


Figura 4.102. Detalle de los espectros escalados de FTIR-ATR de las probetas cerámicas antes (PRE) y después del tratamiento con el ácido acético espesado (AAE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Se han identificado bandas ligadas al acetato de calcio entre 1250-1650 cm^{-1}.

Mediante TG-DSC también se estudiaron las manchas aparecidas en las probetas intervenidas con el ácido acético espesado (AAE). En la figura 4.103 se muestran los termogramas obtenidos en las zonas claras y oscuras de cada probeta. En todos ellos, se han identificado diversas pérdidas de masa, aunque en la probeta C1100 AAE han resultado más difíciles de detectar. Entre 100 y 200 ºC se han

identificado dos pérdidas por la presencia de agua higroscópica y sales hidratadas (Moropolou et al, 2016; Cardosso *et al*, 2014; Bakolas *et al*, 1998), con diferencias en el perfil e intensidad de los picos identificados en la derivada de la masa (curva azul), respecto a las comentadas con anterioridad. Cabe destacar que estas muestras eran superficiales por lo que la comparación no es directa. En el caso del acetato de calcio, identificado mediante FTIR-ATR, su descomposición térmica se produce, según la bibliografía, en dos fases: la primera entre 150-200 ºC y entre 200-240 ºC, aproximadamente, la segunda, siguiendo las reacciones que se muestran en la ec. 4.10 (Bilton *et al*, 2012). Alrededor de 400 ºC (entre 260 y 500 ºC), se ha identificado otra pérdida de masa, asociada según Bilton *et al.* (2012), a la descomposición de la acetona, proveniente del acetato transformado (ec. 4.11), aunque las pérdidas en ese mismo rango de temperatura también se pueden asociar al hidróxido de calcio y la moscovita, como se ha comentado anteriormente. Sin embargo, dada la proporción entre las pérdidas identificadas en este rango, y las del carbonato de calcio, teniendo en cuenta que en las muestras de los depósitos calcáreos (DEPO) la cantidad de $Ca(OH)_2$ era muy baja en comparación con la del $CaCO_3$, todo indicaría que se trata de un compuesto diferente a los previamente mencionados, teniendo también presente la identificación de acetato mediante FTIR-ATR, indicado previamente. Finalmente, la pérdida de masa entre 530 y 670 ºC indica la descomposición del $CaCO_3$ en CaO (ec. 4.12). Por lo tanto, los resultados de TG-DSC, han corroborado la presencia de acetato de calcio, como consecuencia del tratamiento realizado con el ácido acético espesado, tanto en las zonas claras como en las oscuras, en todas las probetas excepto en la elaborada a 1100ºC quizás por su menor porosidad, respecto al resto de probetas, elaboradas a menores temperaturas. Sin embargo, la existencia de este acetato de calcio, no es la responsable de la aparición de manchas de distinta tonalidad ya que se ha identificado en ambas zonas.

$$(Ca(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O) + Q \rightarrow Ca(CH_3COO)_2 + xH_2O$$ **Ecuación 4.10**

$$Ca(CH_3COO)_2 + Q \rightarrow CaCO_3 + CH_3COCH_3$$ **Ecuación 4.11**

$$CaCO_3 + Q \rightarrow CaO + CO_2$$ **Ecuación 4.12**

Dado que, como se aprecia en la figura 4.103, los termogramas de ambas zonas, tanto la zona clara como la oscura, han resultado muy similares, para comparar las probetas tras los tratamientos respecto a la fase previa a la carbonatación (PRE), se tomó una muestra general, incluyendo ambas zonas. En estas muestras, los resultados previamente comentados, relacionados con la descomposición del acetato de calcio hidratado, se han visto parcialmente difuminados, ya que las sales de acetato se encontraban en la superficie y, al analizar una muestra general, la intensidad de las variaciones en la masa ha disminuido (fig. 4.104). Esto se ha visto corroborado por los valores de la estimación del contenido de $Ca(CH_3COO)_2$ y $CaCO_3$ en las muestras analizadas, tanto las correspondientes a las manchas, como las de la muestra total (tabla 4.61).

Además, la cuantificación de la cantidad de carbonato de calcio en cada fase (PRE, CAR, POST) (tabla 4.62) ha permitido calcular la eficacia del tratamiento realizado con el ácido acético espesado (AAE), como se recoge en la tabla 4.63. De este modo, el contenido en $CaCO_3$ tras las intervenciones ha igualado al contenido previo a la carbonatación (PRE), en este caso no solo en C1100 como se observó en los tratamientos por inmersión, sino también en la probeta C650 AAE, lo que indicaría la total eliminación de los depósitos calcáreos en estas probetas, frente a C800 AAE, en cuyo caso la cantidad de $CaCO_3$ ha disminuido en comparación con la probeta patrón carbonatada (CAR), pero sin igualar a PRE. Por otra parte, en C1000 AAE se ha identificado un aumento del contenido en $CaCO_3$, respecto a las probetas patrón CAR en línea con la identificación de calcita mediante DRX-P y FTIR-ATR en dicha probeta, frente a la probeta patrón (PRE), en la que no se ha identificado. Estos resultados indicarían que los depósitos en C1000 AAE han aumentado tras la limpieza, lo cual no coincide con el aspecto de la probeta, por lo que se puede asociar, como se hizo para la probeta de 800ºC tratada con el EDTA (C800 E), a la heterogeneidad de los depósitos y al análisis de patrones, en vez probetas individuales, lo que pone de manifiesto la limitación de la metodología seguida. No obstante, no se ha identificado una mayor pérdida de masa asociada al carbonato de calcio tras los tratamientos (AAE), respecto a las probetas antes de la carbonatación por lo que no se habría eliminado $CaCO_3$ original de las probetas de baja temperatura, en línea con lo comentado previamente en los tratamientos por inmersión (ver cap. IV, apdo. 2.2.1, 2.3.1 y 2.4.1).

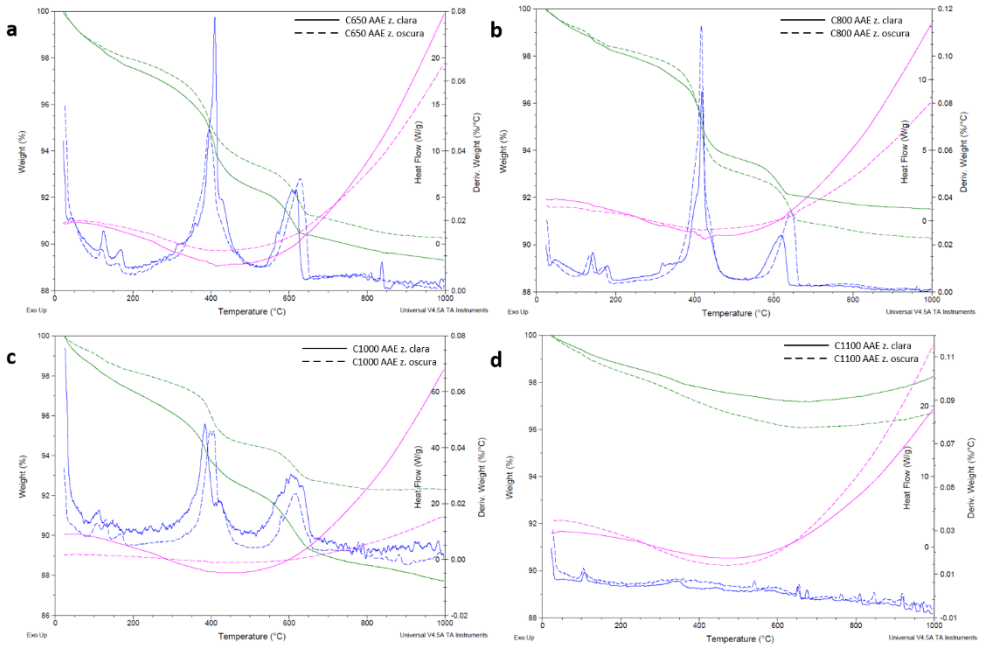


Figura 4.103. Termogramas de las manchas claras y oscuras aparecidas en las probetas cerámicas tras el tratamiento con el ácido acético espesado (AAE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC.

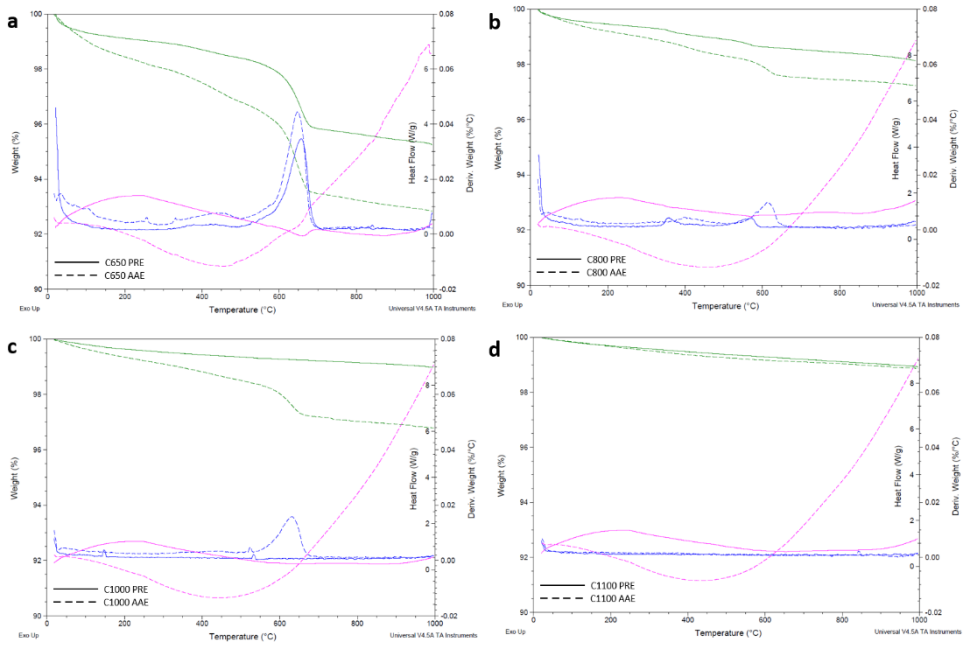


Figura 4.104. Termogramas de las probetas intervenidas con el ácido acético espesado (AAE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC.

Tabla 4.61. Pérdidas de masa vinculadas a la descomposición del acetato de calcio y del carbonato de calcio y en las probetas intervenidas con el ácido acético espesado (AAE), tanto en las muestras superficiales (zonas claras y oscuras), como las muestras totales, de todas las probetas.

Probeta	Pérdida de masa total asociada al $Ca(CH_3COO)_2$ (%)	Pérdida de masa asociada al $CaCO_3$ (%)
C650 AAE z. clara	7,1	1,8
C650 AAE z. oscura	6,3	1,9
C650 AAE	–	3,8
C800 AAE z. clara	5,2	1,2
C800 AAE z. oscura	7,2	1,7
C800 AAE	–	1,3
C1000 AAE z. clara	7,5	2,8
C1000 AAE z. oscura	5,4	1,6
C1000 AAE	–	1,1
C1100 AAE z. clara	1,0	0,4
C1100 AAE z. oscura	1,6	0,3
C1100 AAE	–	–

Tabla 4.62. Pérdidas de masa vinculadas a la descomposición del carbonato cálcico y contenido estimado de del mismo (%) en las probetas intervenidas con el ácido acético espesado (AAE). Se indican los rangos de temperatura del proceso en cada probeta.

Probeta	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
C650 PRE	500	712	2,6	5,9
C650 CAR	513	696	4,1	9,3
C650 AAE	586	695	2,6	5,9
C800 PRE	482	595	0,3	0,7
C800 CAR	519	667	1,1	2,5
C800 AAE	522	649	0,7	1,6
C1000 PRE	–	–	–	–
C1000 CAR	537	642	0,6	1,4
C1000 AAE	550	679	1,1	2,5
C1100 PRE	–	–	–	–
C1100 CAR	519	633	0,4	0,9
C1100 AAE	–	–	–	–

Tabla 4.63. Contenido en carbonato cálcico en las probetas en las distintas fases del proceso (PRE, CAR, AAE), así como en el depósito generado y los restos tras el tratamiento de ácido acético espesado (AAE). Valor estimado relativo de la eficacia del tratamiento expresado en %.

	Probeta	C650	C800	C1000	C1100
% $CaCO_3$	PRE	5,9	0,7	0,0	0,0
	CAR	9,3	2,5	1,4	0,9
	AAE	5,9	1,6	2,5	0,0
	Depósito generado	3,4	1,8	1,4	0,9
	Restos calcáreos tras tratamiento	0,0	0,9	2,5	0,0
	Eficacia del tratamiento (%)	100	50	-83	100

3.2.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas

El análisis del color se realizó en cada una de las piezas antes de la carbonatación (PRE) y tras la intervención (AAE), incluyendo las medidas realizadas en las manchas, que luego se tuvieron en cuenta en los cálculos. Las variaciones en las coordenadas colorimétricas estudiadas, así como la significancia, se calcularon siguiendo la misma metodología utilizada en el resto de tratamientos (ver cap. III, apdo. 4.2.2). La presencia de manchas se ha reflejado en los datos como un aumento de la desviación estándar respecto a las probetas intervenidas con el ANE (cap. IV, apdo. 3.3.1), especialmente en la probeta C800 AAE (tabla 4.64). Los resultados han establecido variaciones significativas en la claridad L^* de todas las probetas, la coordenada a^* en C650 AAE y la coordenada b^* en C800 y C1000 AAE (valores resaltados). Las variaciones significativas han supuesto la disminución de la claridad L^* en todas la probetas, en mayor medida en la probeta C800 AAE; el aumento de la coordenada a^* en la probeta C650 AAE, lo que indica una tendencia hacia tonos más rojizos; y la disminución de la coordenada b^* en las probetas C800 y C1000 AAE, hacia tonalidades azuladas (figs. 4.105 y 4.106).

Tabla 4.64. Datos cromáticos de las probetas intervenidas con el ácido acético espesado (AAE).

Probeta	L* PRE	L* POST	a* PRE	a* POST	b* PRE	b* POST	C* PRE	C* POST	h_{ab} PRE (º)	h_{ab} POST (º)
C650 AAE	55 ± 1	54 ± 1	19,5 ± 0,2	20,0 ± 0,3	23,2 ± 0,3	22,8 ± 0,4	30,31	30,32	49,91	48,86
C800 AAE	57 ± 1	50 ± 2	19,2 ± 0,2	20 ± 2	23,0 ± 0,2	21 ± 2	29,94	29,03	50,16	46,50
C1000 AAE	54,0 ± 0,4	51 ± 1	20,9 ± 0,2	21 ± 1	22,8 ± 0,1	22 ± 1	30,91	30,34	47,53	45,33
C1100 AAE	50,4 ± 0,3	49,1 ± 0,4	16,6 ± 0,2	16,7 ± 0,2	17,2 ± 0,1	17,3 ± 0,3	23,90	24,01	45,91	45,93

Tabla 4.65. Variación de los parámetros cromáticos en las piezas intervenidas con el ácido acético espesado (AAE).

Probeta	ΔL* abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC* abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
C650 AAE	**-1,34**	**-2,42**	**0,43**	**2,21**	-0,35	-1,52	**0,01**	**0,04**	**0,56**	**1,35**
C800 AAE	**-6,75**	**-11,90**	0,80	4,17	**-1,93**	**-8,41**	**-0,91**	**-3,05**	**1,88**	**6,73**
C1000 AAE	**-3,10**	**-5,75**	0,46	2,19	**-1,23**	**-5,39**	**-0,58**	**-1,87**	**1,18**	**3,19**
C1100 AAE	**-1,22**	**-2,41**	0,07	0,40	0,08	0,45	**0,10**	**0,42**	**-0,02**	**1,22**

Tabla 4.66. Significancia de las variaciones de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con el ácido acético espesado (AAE).

	p-valor		
	L*	***a****	***b****
C650 AAE	**0,01**	**0,01**	0,06
C800 AAE	**0,00**	0,37	**0,03**
C1000 AAE	**0,00**	0,11	**0,01**
C1100 AAE	**0,00**	0,61	0,60

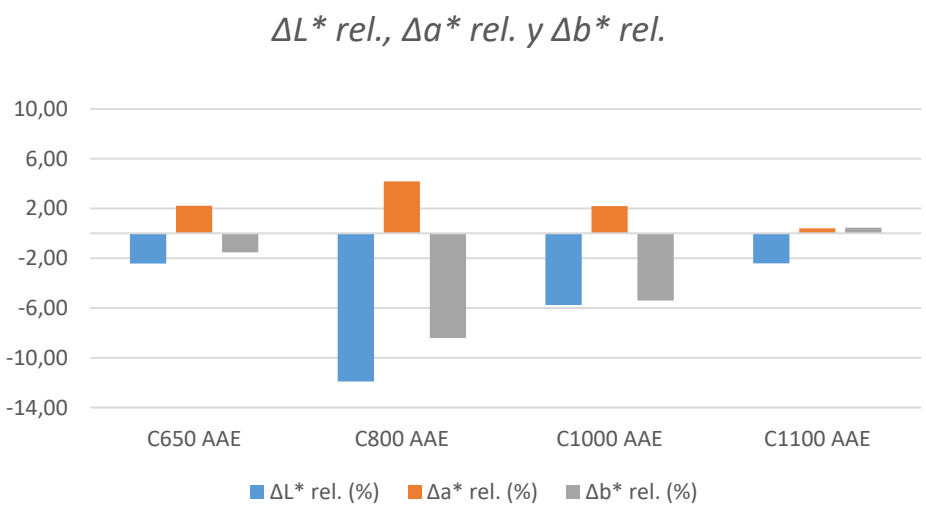


Figura 4.105. Representación gráfica de la variación relativa de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con el ácido acético espesado (AAE).

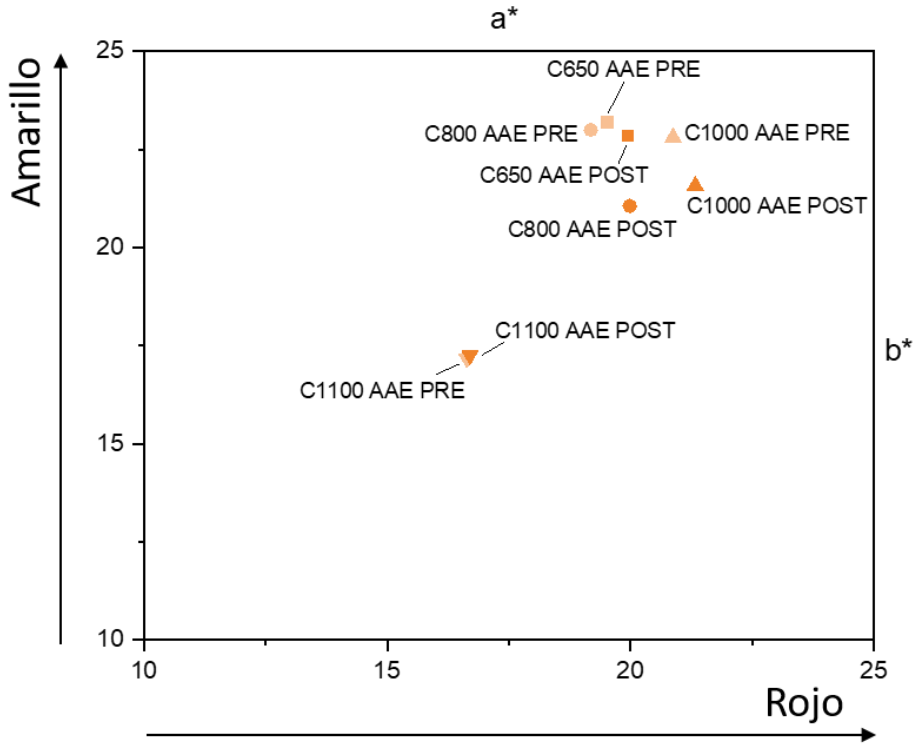


Figura 4.106. Representación gráfica de las coordenadas *a*b** de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento de ácido acético espesado (AAE).

Las variaciones del croma ΔC^* y del ángulo de tono ΔH^* han seguido la misma línea, con la disminución del croma y un aumento del ángulo de tono en las probetas C800 y C1000 AAE (figs. 4.107 y 4.108). En lo que respecta a la variación total del color, los cambios solo serían perceptibles por un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$) en las probetas C800 y C1000 AAE, (fig. 4.109), lo que coincide con las mayores diferencias en las bandas asociadas al acetato de calcio, identificadas mediante FTIR-ATR (Mokrzycki & Tatol, 2011).

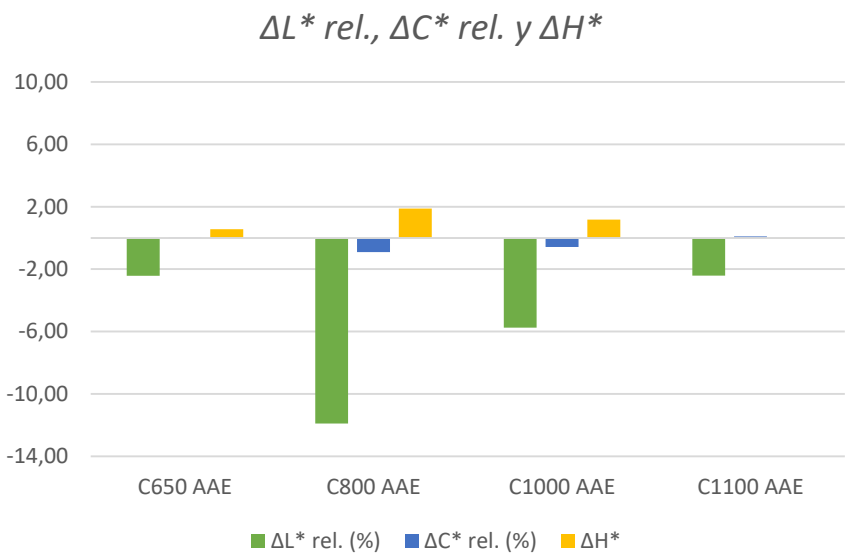


Figura 4.107. Representación gráfica de la variación de la claridad *ΔL**, el croma *ΔC** y el tono *ΔH** en las piezas intervenidas con el tratamiento del ácido acético espesado (AAE).

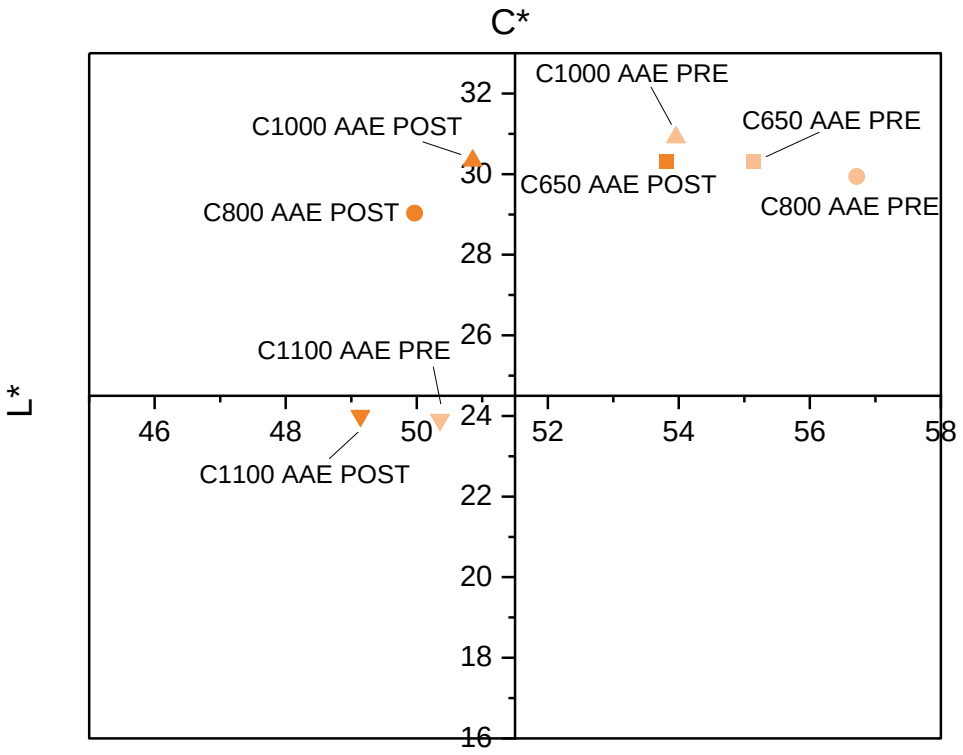


Figura 4.108. Representación gráfica de las coordenadas *L*C** de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento del ácido acético espesado (AAE).

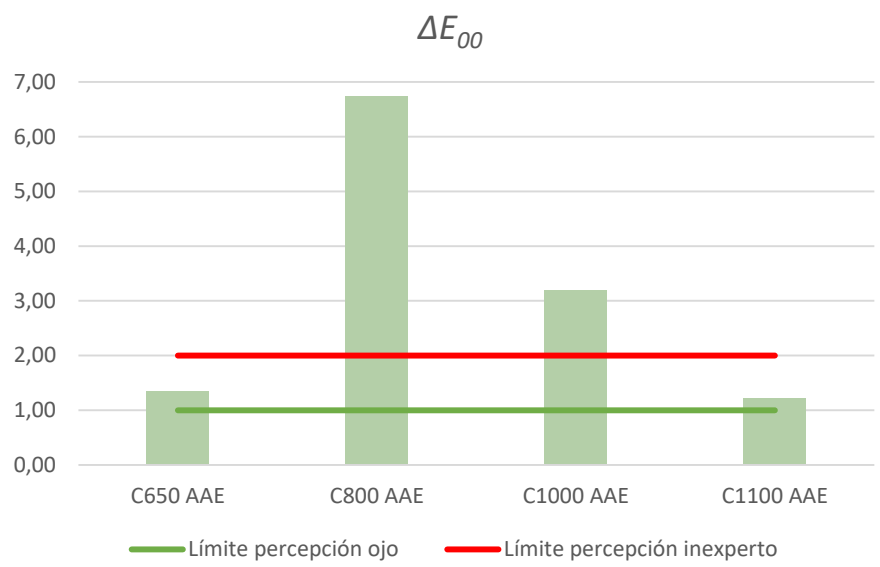


Figura 4.109. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} en las piezas intervenidas con el tratamiento del ácido acético espesado (AAE), respecto al límite de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y al límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

Además, se ha evaluó la superficie de las probetas, a través del parámetro de rugosidad superficial *Rz*, antes de la carbonatación de las probetas (PRE) y después de la eliminación de los depósitos con el ácido acético espesado (AAE), teniendo en cuenta las manchas aparecidas, pero sin distinguirlas del resto de la superficie. Es decir, se llevaron a cabo cinco medidas, siguiendo la metodología utilizada en las probetas PRE. No obstante, no se ha observado una tendencia al alza de la desviación estándar en comparación las probetas intervenidas con el ácido nítrico espesado (ANE), como ocurría con el color. También se calculó la variación absoluta y relativa de dicho parámetro (tabla 4.67). De acuerdo a los resultados de la significancia de las variaciones, *Rz* ha disminuido significativamente en C650, C1000 y C1100 AAE, y aumentado en C800 AAE (valores resaltados, tablas 4.68 y 4.69). En términos relativos, la mayor variación ha tenido lugar en la probeta C650 AAE. (fig. 4.110). No obstante, en C1000 AAE la alta desviación del promedio de las medidas, ha supuesto que la variación absoluta real sea menor a la calculada.

Por otro lado, de igual manera que en las probetas intervenidas por inmersión, se ha analizado la relación entre los restos calcáreos identificados mediante termogravimetría y las variaciones en la micro-rugosidad. Sin embargo, en este caso, no se ha identificado ninguna tendencia clara (fig. 4.111).

Tabla 4.67. Valores de la micro-rugosidad superficial (*Rz*) y su variación (*ΔRz*) de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con ácido acético espesado (AAE).

Probeta	Rz PRE (µm)	Rz POST (µm)	ΔRz abs. (µm)	ΔRz rel. (%)
C650 AAE	16,7 ± 0,3	11 ± 1	**-5,99**	**-35,94**
C800 AAE	12,9 ± 0,1	14 ± 1	**1,26**	**9,77**
C1000 AAE	19 ± 3	16 ± 2	**-3,11**	**-15,99**
C1100 AAE	24,8 ± 0,1	22,5 ± 0,3	**-2,31**	**-9,34**

Tabla 4.68. Significancia de las variaciones de la micro-rugosidad (*Rz*) en las probetas intervenidas con ácido acético espesado (AAE).

	p-valor
	Rz
C650 AAE	**0,00**
C800 AAE	**0,00**
C1000 AAE	**0,00**
C1100 AAE	**0,01**

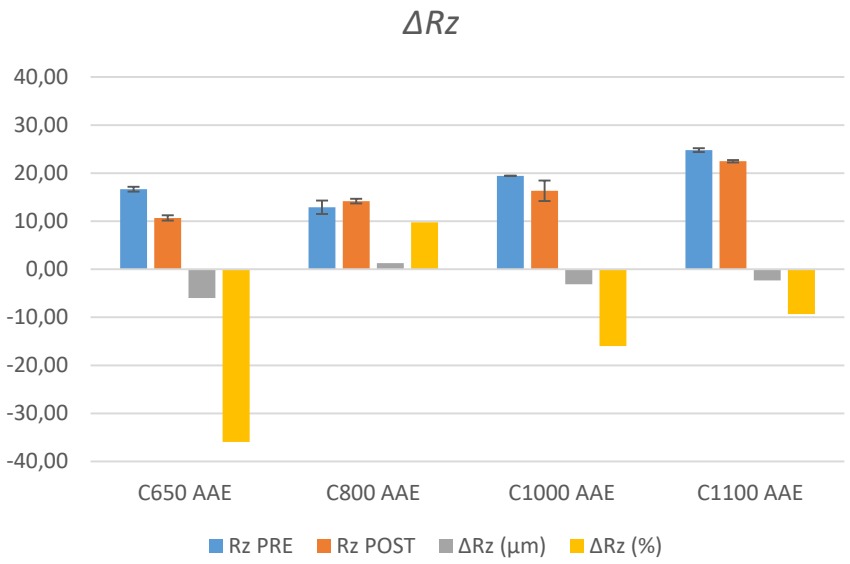


Figura 4.110. Representación gráfica de los valores y la variación en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de las probetas intervenidas con el tratamiento de ácido acético espesado (AAE).

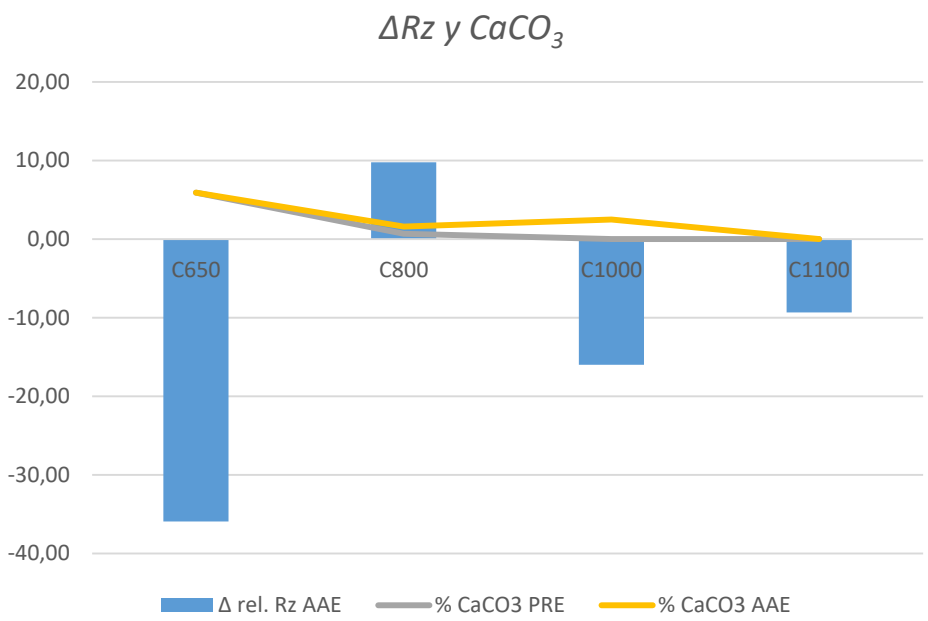


Figura 4.111. Representación gráfica de la variación relativa en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de las probetas intervenidas con el tratamiento de ácido acético espesado (AAE), respecto a la cantidad de carbonato cálcico identificada mediante TG-DSC, antes (PRE) y tras el tratamiento de limpieza (AAE).

Las diferencias previamente comentadas han podido apreciarse en las representaciones tridimensionales de una medida de micro-rugosidad, de las cinco realizadas, representativa de las medias calculadas para las probetas intervenidas antes y después del tratamiento (AAE). Las zonas más claras corresponden a mayores valores de rugosidad, mientras que las zonas más oscuras corresponden a los valores más bajos (figs. 4.112-4.115).

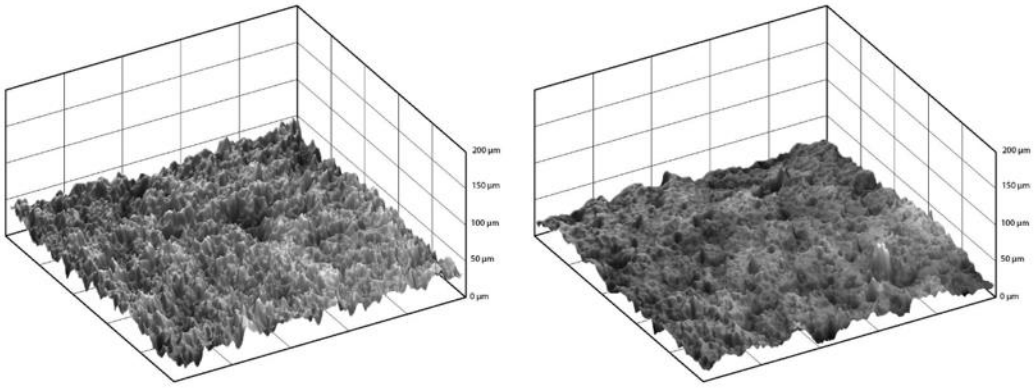


Figura 4.112. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C650 PRE (Ra= 3,59 ± 0,01 µm; Rz= 17 ± 2 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C650 AAE (Ra= 2,2 ± 0,1 µm; Rz= 11 ± 2 µm).

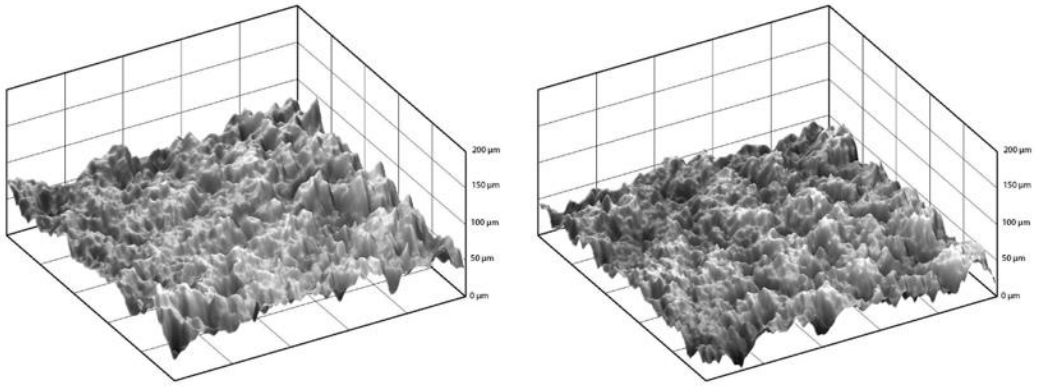


Figura 4.113. A la izquierda, representación tridimensional (Gwyddion®) de la micro-rugosidad en la probeta C800 PRE (Ra= 2,88 ± 0,04 µm; Rz= 13 ± 2 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C800 AAE (Ra= 3,0 ± 0,1 µm; Rz= 14 ± 2 µm).

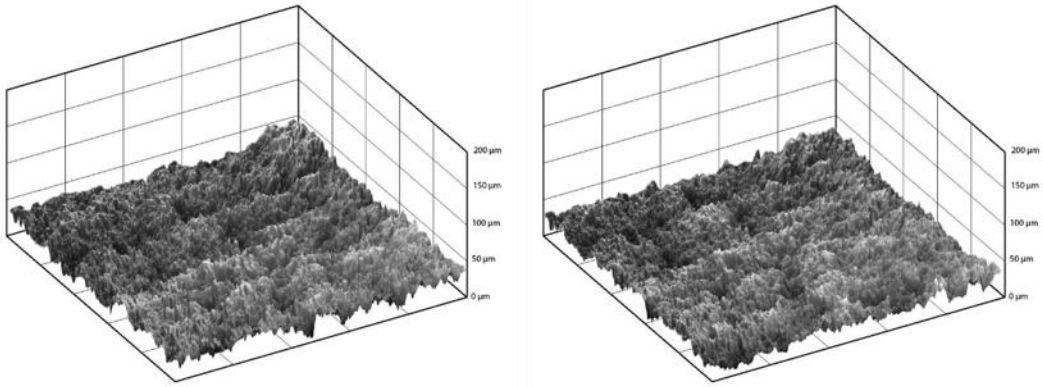


Figura 4.114. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C1000 PRE (Ra= 3,8 ± 0,5 µm; Rz= 19 ± 2 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1000 AAE (Ra= 3,3 ± 0,3 µm; Rz= 16 ± 2 µm).

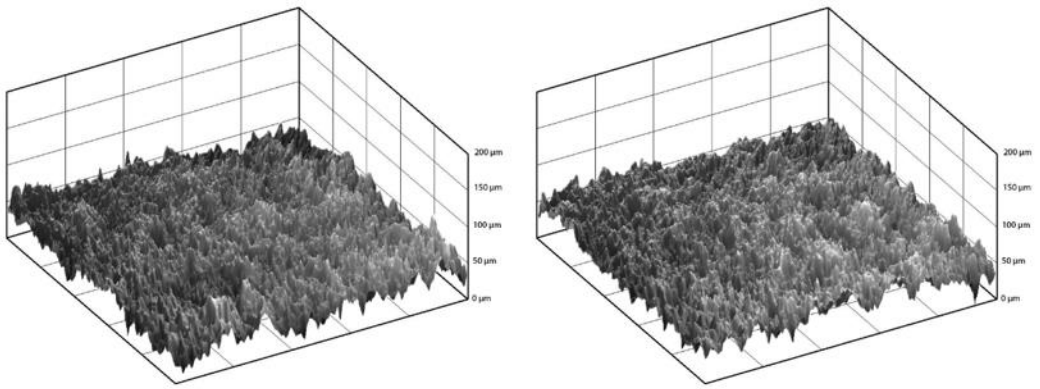


Figura 4.115. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de una de las medidas de la micro-rugosidad en la probeta C1100 PRE (Ra= 5,1 ± 0,2 µm; Rz= 25 ± 3 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1100 AAE (Ra= 5,0 ± 0,1 µm; Rz= 24 ± 3 µm).

Las variaciones en las propiedades físicas e hídricas de las probetas, antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con el ácido acético espesado (AAE), se establecieron a partir del ensayo de saturación a vacío (AENOR, 2007). Asimismo, se calcularon la variación absoluta y relativa en la densidad real, el índice de compacidad y la porosidad abierta (tabla 4.69). En este caso, al tratarse de un ensayo que supone la inmersión de las probetas en agua, se asumió la pérdida del acetato de calcio identificado en las mismas, por lo que las variaciones solo se pueden atribuir a los tratamientos de limpieza y los posibles restos de carbonato de calcio.

En la tabla 4.69, se aprecia cómo las variaciones en la densidad real y el índice de compacidad no han resultado relevantes, ya que los valores son muy cercanos a 0. No obstante, en el caso de la porosidad abierta las diferencias son algo mayores. En las probetas de baja temperatura, C650 y C800 AAE, la porosidad ha disminuido, mientras que en las de alta, ha aumentado, en mayor medida en la probeta C1100 AAE (fig. 4.116). Este descenso en la porosidad abierta podría indicar que los poros superficiales se han obstruido debido a restos de los depósitos de carbonato cálcico, como se había interpretado en los tratamientos por inmersión. No obstante, en este caso, mayores cantidades de $CaCO_3$ tras los tratamientos no han implicado un descenso de la porosidad abierta, como sería el caso de la probeta C1000 AAE (fig. 4.117). Por otro lado, los aumentos de la porosidad abierta, más concretamente el identificado en la probeta C1100 AAE (17 %), podrían suponer una mayor vulnerabilidad ante las condiciones ambientales. Dicho aumento ha sido, en términos absolutos, del orden de la variación en C800 AAE. No obstante, según las variaciones identificadas en la caracterización previa dentro de cada grupo de probetas (C650 ± 0,4; C800 ± 0,3; C1000 ± 0,4; C1100 ± 2,1) (ver cap. IV, apdo. 1.2.2), las elaboradas a 1100 ºC han presentado una desviación estándar mayor (±2 %). Por lo que, atendiendo a este margen, la variación real sería menor, en términos de significancia. En cualquier caso, el valor final de porosidad abierta, contando con dicha variación, no ha alcanzado los valores de la porosidad abierta del resto de probetas, por lo que C1100 AAE no estaría más expuesta que estas.

Tabla 4.69. Valores y variación de los parámetros físicos e hídricos de las probetas de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con ácido acético espesado (AAE).

Probeta	D. real PRE (gr/cm^3)	D. real POST (gr/cm^3)	Δ abs. D. real (gr/cm^3)	Ín. comp. PRE	Ín. comp. POST	Δ abs. Ín. comp.	P. abierta PRE (%)	P. abierta POST (%)	Δ abs. P. abierta (%)	Δ rel. P. abierta (%)
C650 AAE	2,73	2,70	-0,03	0,67	0,69	0,02	32,73	30,66	**-2,07**	**-6,33**
C800 AAE	2,75	2,71	-0,04	0,65	0,68	0,03	34,65	31,57	**-3,08**	**-8,90**
C1000 AAE	2,74	2,75	0,01	0,69	0,68	-0,01	30,52	31,47	**0,96**	**3,14**
C1100 AAE	2,63	2,69	0,06	0,78	0,75	-0,04	21,62	25,35	**3,72**	**17,22**

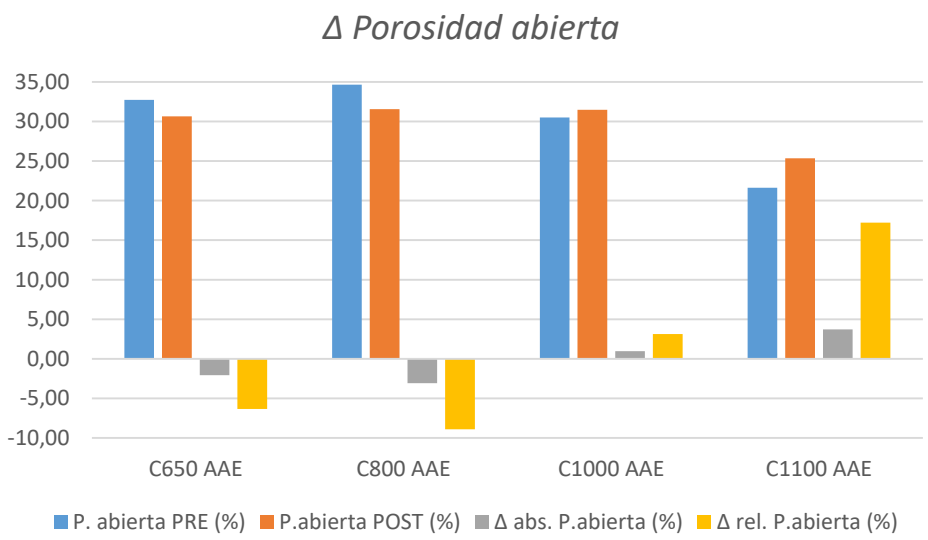
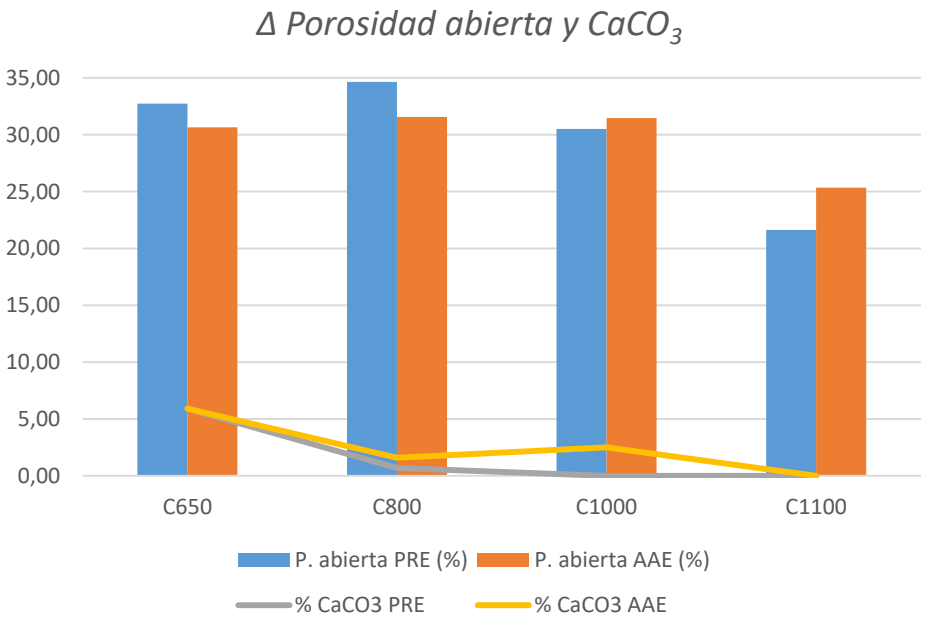


Figura 4.116. Representación gráfica de la porosidad abierta y su variación en las probetas intervenidas con ácido acético espesado (AAE).



4**Figura 4.117.** Representación gráfica de la relación entre la porosidad abierta y la cantidad de carbonato cálcico, antes (PRE) y tras el tratamiento de limpieza con ácido acético espesado (AAE).

3.3. Limpieza con ácido nítrico

En el siguiente apartado se han incluido los datos relativos al tratamiento de ácido nítrico aplicado sobre las cerámicas carbonatadas mediante el gel físico, elaborado con el espesante de goma xantano (Vanzan® NF-C) (ec. 4.13). El tiempo mínimo de tratamiento se estableció en 30 minutos, aunque fue necesario repetirlo en todos los casos, con 10 minutos de aplicación extra (tabla 4.70), de igual forma que con el ácido acético, y también por inmersión en algunos casos. En la imagen (fig. 4.118), se aprecian los resultados de limpieza del tratamiento, en comparación

con las probetas patrón (PRE y CAR). Ha quedado patente la eficacia en cuanto a la eliminación de los depósitos calcáreos en todos los casos, aunque en las cuatro probetas se pueden identificar algunos restos puntuales de los depósitos calcáreos, en forma de veladuras de pequeñas dimensiones. Sin embargo, a simple vista no se han identificado variaciones cromáticas, contrariamente a los resultados de las probetas intervenidas con el ácido acético espesado.

$$2HNO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Ecuación 4.13. Reacción entre el ácido nítrico y el carbonato de calcio, que da lugar a nitrato de calcio, dióxido de carbono y agua.

Tabla 4.70. Datos relativos al tratamiento de limpieza con ácido nítrico espesado (ANE).

Acrónimo	Probeta	Agente (pH)	Método de aplicación	Concentración (% v/v)	Tiempo total	Procedimiento
C650 ANE	C650(3).12	HNO_3 (1,57)	Gel físico (Vanzan® NF-C)	1 %	40’	30’ + LM + 10’
C800 ANE	C800(3).16					
C1000 ANE	C1000(3).13					
C1100 ANE	C1100(3).11					

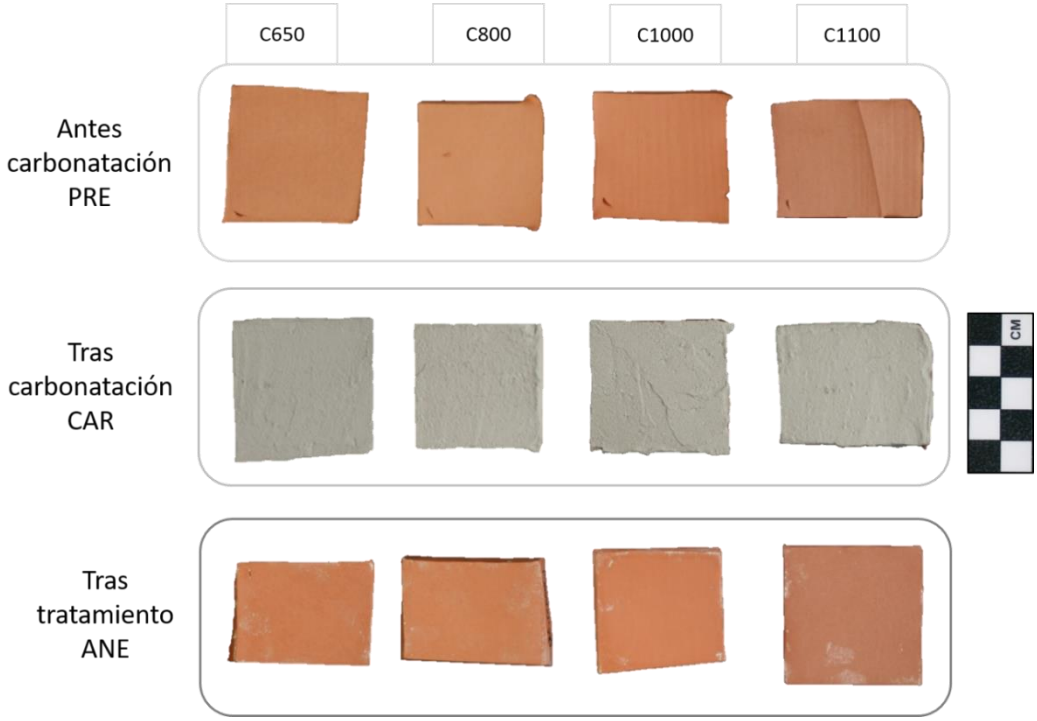


Figura 4.118. Resultado a simple vista de los tratamientos de ácido nítrico espesado (ANE), en comparación con las probetas patrón antes (PRE) y después de la carbonatación (CAR), elaboradas a 650, 800, 1000 y 1100 ºC.

3.3.1. Análisis de la composición química y mineralógica

En comparación con las probetas intervenidas con el ácido acético, en este caso no aparecieron manchas en las superficies de las probetas. Por lo que se llevaron a cabo análisis generales de las piezas intervenidas, como en las probetas intervenidas por inmersión. Su composición mineralógica se estableció mediante DRX-P y los resultados se han comparado con las probetas patrón, para así establecer las variaciones ocurridas tras el tratamiento (ANE). De este modo, en los patrones de DRX-P de las probetas antes de la carbonatación (PRE) y tras la limpieza con el ácido nítrico espesado (ANE), no se han detectado cambios en las fases minerales identificadas para cada temperatura (fig. 4.119). En línea con los resultados obtenidos con los tratamientos por inmersión, el pico máximo de la calcita (2θ = 29,5º) solo se ha detectado en las probetas elaboradas a baja temperatura (C650 y C800 ANE). Dicha fase puede tanto deberse a restos de los depósitos calcáreos, como a la matriz cerámica. Mientras que en C1000 y C1100 ANE, la ausencia de calcita indicaría que no quedan restos de los depósitos calcáreos, ya que a estas temperaturas dicha fase ya se ha descompuesto.

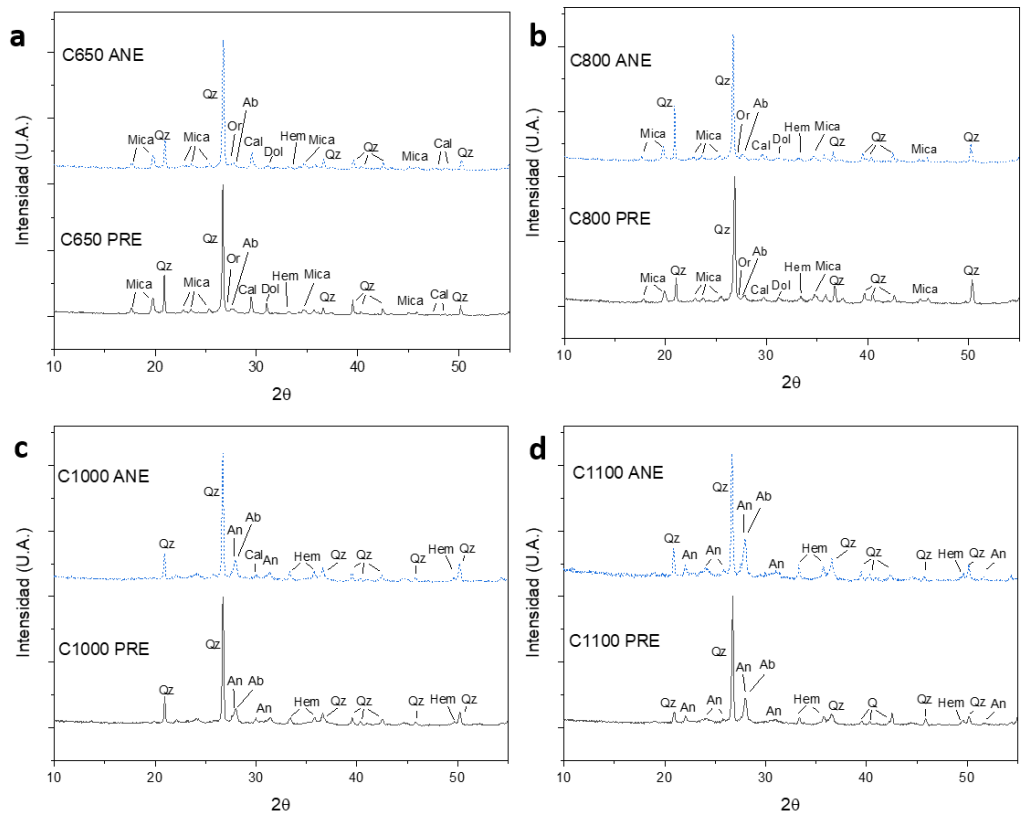


Figura 4.119. Patrones de DRX-P de las probetas antes (PRE) y después de haber sido intervenidas con la disolución de ácido nítrico espesada (ANE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Dol: dolomita; Hem: hematita; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo.

No obstante, en los espectros obtenidos mediante FTIR-ATR de las probetas patrón antes de la carbonatación (PRE), y las intervenidas con el ácido nítrico espesado (ANE), se han identificado ligeras variaciones en forma de ruido en las

regiones 3800-3000 cm^{-1}, 1800-1500 cm^{-1} y 1500-1300 cm^{-1} (fig. 4.120). Los dos primeros rangos se han vinculado a la vibración del agua, mientras el rango entre 1300 y 1500 cm^{-1} se ha relacionado con la vibración del ion nitrato situada entre 1200 y 1500 cm^{-1} (Gan *et al*., 2020; Shao *et al*., 2017). El análisis en detalle de este último rango, con las bandas escaladas a la banda cerca de 1000 cm^{-1}(fig. 4.121), incluyendo también el espectro del gel de ácido nítrico, ha permitido observar que no hay bandas que se puedan asociar al ion nitrato y, por ende, no quedarían restos del nitrato de calcio ($Ca(NO_3)_2$) generado durante los tratamientos de limpieza, ni del gel utilizado. Por lo tanto, la desalación habría sido eficaz, así como el papel japonés como elemento barrera. Esto coincide con la ausencia de manchas superficiales en las probetas, en comparación con las tratadas con el ácido acético espesado (AAE).

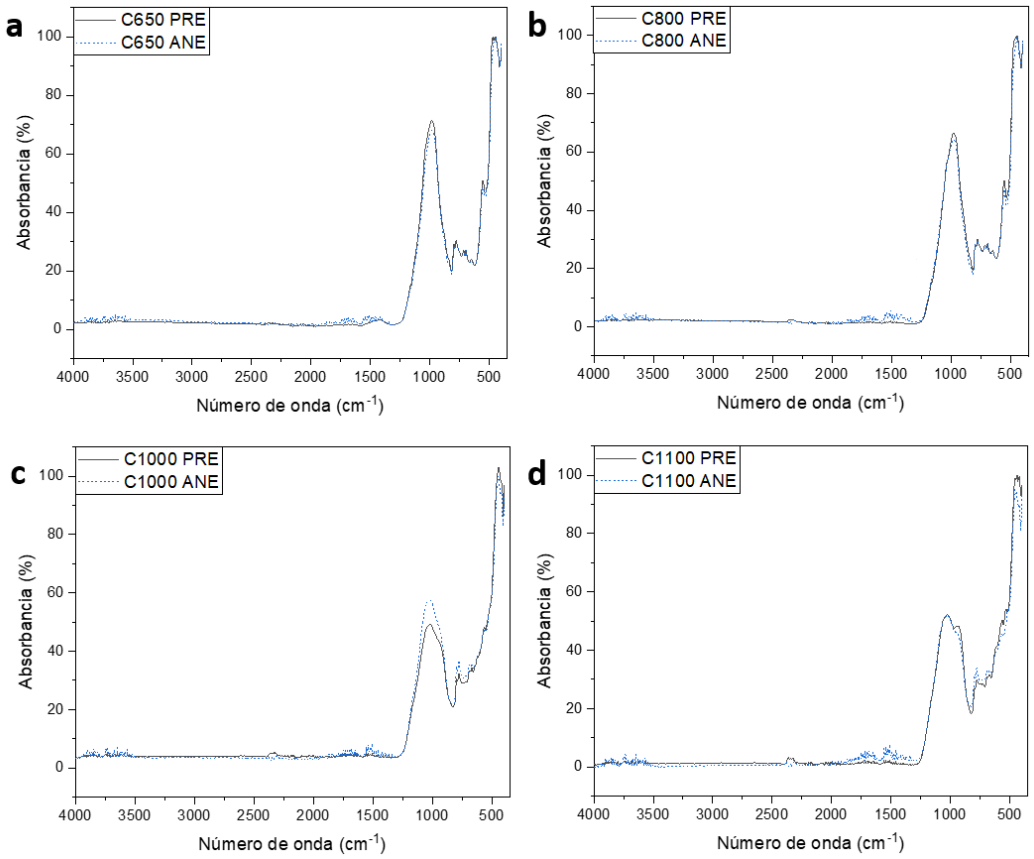


Figura 4.120. Espectros de FTIR-ATR de las probetas cerámicas antes (PRE) y después del tratamiento con el ácido nítrico espesado (ANE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC.

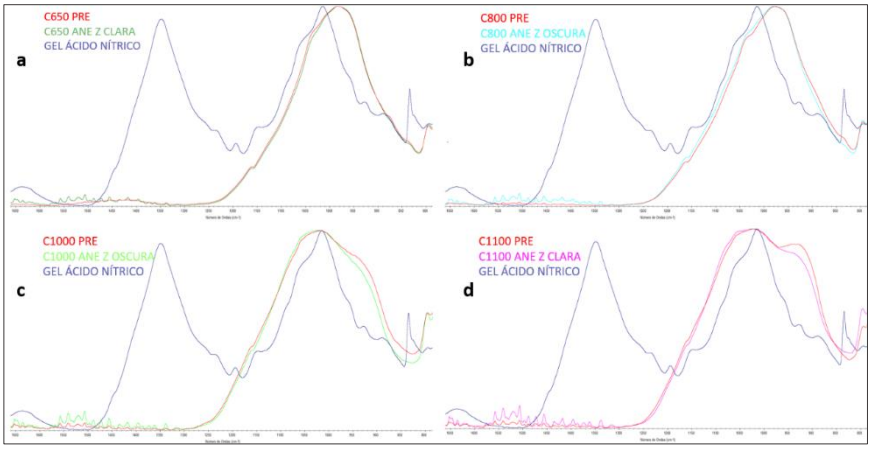


Figura 4.121. Detalle de los espectros escalados de FTIR-ATR de las probetas cerámicas antes (PRE) y después del tratamiento con el ácido nítrico espesado (ANE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. No se han detectado variaciones.

Por otro lado, mediante TG-DSC se estudiaron las variaciones en la masa de las probetas a partir de termogramas, que presentan similitudes a los comentados con anterioridad (fig. 4.122). En esta línea, en las probetas elaboradas a baja temperatura (C650 y C800 ANE) se ha identificado una ligera disminución de la masa hasta 200 ºC, asociada a la descomposición del agua higroscópica y de sales hidratadas. Además, se han identificado otras dos pérdidas, entre 400-500ºC y 500-750ºC, que también han aparecido en la probeta C1000 ANE, aunque en este caso de forma casi imperceptible, del orden de 0,1 %. Por su parte, en la probeta C1100 ANE, no se han identificado variaciones entre los termogramas de la probeta intervenida y la patrón de la misma temperatura. Las pérdidas identificadas en los dos últimos rangos indicados, se han vinculado a la deshidroxilación del agua química, procedente de la moscovita y del hidróxido de calcio procedente de los depósitos, y a la descomposición del carbonato de calcio, respectivamente. La cuantificación del proceso de descomposición del $CaCO_3$ ha permitido establecer la cantidad aproximada de este compuesto en las probetas intervenidas (tabla 4.71). Los datos han establecido mayores cantidades de $CaCO_3$ en las probetas C650 y C800 ANE, disminuyendo drásticamente en C1000 y C1100 ANE. Teniendo en cuenta estos valores, se ha calculado la eficacia de limpieza del tratamiento de ácido nítrico espesado (ANE) (ver cap. III, apdo. 4.1.9). Los mejores resultados se han establecido en las probetas de alta temperatura (C1000 y C1100 ANE), seguidas por C650 y, por último, C800 ANE (tabla 4.72). Estas tendencias no se asemejan a las obtenidas en los tratamientos por inmersión, cuya eficacia aumentaba conforme lo hacía la temperatura de cocción o, mejor dicho, conforme disminuía el depósito generado. De la misma manera, tampoco se han encontrado similitudes con los resultados obtenidos con el ácido acético espesado (AAE). Cabe destacar el alto contenido de $CaCO_3$ identificado en C800 ANE, al ser muy similar al detectado en C800 CAR, lo cual puede deberse, no tanto a la baja eficacia del tratamiento en esta probeta, sino a la heterogeneidad de los depósitos generados y de las probetas, ya que los valores PRE y CAR se han obtenido de probetas patrón, en línea con lo que ocurría en las probetas C800 E y C1000 AAE, previamente comentadas.

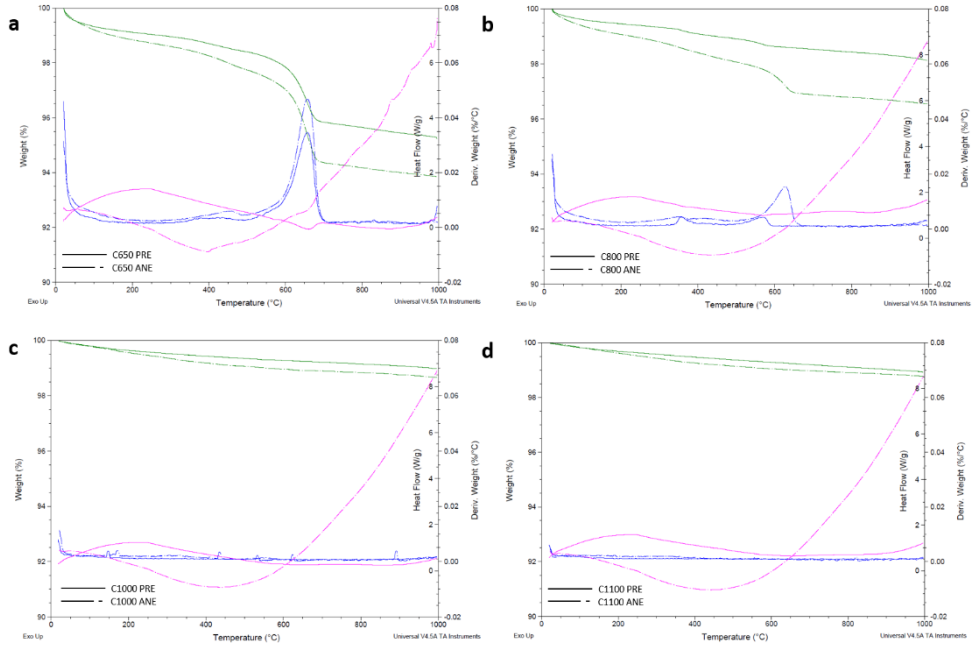


Figura.4.122. Termogramas de las probetas intervenidas con el ácido nítrico espesado (ANE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC.

Tabla 4.71. Pérdidas de masa vinculadas a la descomposición del carbonato cálcico y contenido estimado de del mismo (%) en las probetas intervenidas con el ácido nítrico espesado (ANE). Se indican los rangos de temperatura del proceso en cada probeta.

Probeta	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
C650 PRE	500	712	2,6	5,9
C650 CAR	513	696	4,1	9,3
C650 ANE	516	701	3,3	7,5
C800 PRE	482	595	0,3	0,7
C800 CAR	519	667	1,1	2,5
C800 ANE	552	661	1,0	2,3
C1000 PRE	–	–	–	–
C1000 CAR	537	642	0,6	1,4
C1000 ANE	500	611	0,1	0,2
C1100 PRE	–	–	–	–
C1100 CAR	519	633	0,4	0,9
C1100 ANE	–	–	–	–

Tabla 4.72. Contenido en carbonato cálcico en las probetas en las distintas fases del proceso (PRE, CAR, ANE), así como en el depósito generado y los restos tras el tratamiento de ácido nítrico espesado (ANE). Valor estimado relativo de la eficacia del tratamiento expresado en %.

	Probeta	C650	C800	C1000	C1100
% $CaCO_3$	PRE	5,9	0,7	0,0	0,0
	CAR	9,3	2,5	1,4	0,9
	ANE	7,5	2,3	0,2	0,0
	Depósito generado	3,4	1,8	1,4	0,9
	Restos calcáreos tras tratamiento	1,6	1,6	0,2	0,0
	Eficacia del tratamiento (%)	53	13	85	100

3.3.2. Propiedades físico-hídricas

Este apartado recoge las variaciones en las propiedades físicas e hídricas de las probetas intervenidas con el ácido nítrico espesado (ANE). Dichas propiedades incluyen el color, la rugosidad superficial y las propiedades hídricas.

Los resultados del análisis del color, así como la significancia de las variaciones identificadas (valores resaltados), han puesto de manifiesto cambios en la claridad L^* de la probeta C800 ANE, la coordenada a^* de C650, C800 y C1100 ANE, así como en la coordenada b^* de la probeta C650 ANE. Por lo tanto, la mayor variación se ha identificado en la coordenada cromática a^* (tablas 4.73-4.74). Teniendo en cuenta el análisis estadístico (valores resaltados en tablas 4.74 y 4.75), las variaciones significativas han implicado una ligera disminución de la claridad L^* de la probeta C800 ANE. Mientras que la coordenada a^* ha aumentado en las probetas C650 y C800 ANE, indicando cierta tendencia hacia tonalidades rojizas, pero ha disminuido en C1100 ANE, variando hacia tonos verdes. Por otro lado, la coordenada b^* también ha disminuido en la probeta C650 ANE, lo que indicaría una variación hacia tonos azulados (figs. 4.123 y 4.124). Las variaciones del croma ΔC^* y del ángulo de tono ΔH^* han experimentado ligeros cambios. Así el croma se ha visto incrementado en C650 ANE, y disminuido en C800 y C1100 ANE, siendo mayor la variación en esta última. Por otro lado, el ángulo de tono ha aumentado ligeramente en las tres probetas, siendo menor dicha variación en C1100 ANE (figs. 125 y 126).

Tabla 4.73. Datos cromáticos de las probetas intervenidas con el ácido nítrico espesado (ANE).

Probeta	L* PRE	L* POST	a* PRE	a* POST	b* PRE	b* POST	C* PRE	C* POST	h_{ab} PRE (º)	h_{ab} POST (º)
C650 ANE	56 ± 1	55 ± 1	19,1 ± 0,3	19,8 ± 0,2	23,3 ± 0,4	22,8 ± 0,3	30,13	30,21	50,66	49,01
C800 ANE	56,7 ± 0,4	56,2 ± 0,3	19,2 ± 0,4	19,7 ± 0,3	24 ± 1	23,1 ± 0,4	30,44	30,37	50,98	49,49
C1000 ANE	53 ± 1	52,9 ± 0,4	22,3 ± 0,4	21,2 ± 0,2	22 ± 1	23,0 ± 0,2	31,48	31,23	44,91	47,37
C1100 ANE	50 ± 1	50 ± 1	17,3 ± 0,2	17 ± 0,2	17,8 ± 0,2	17,7 ± 0,2	24,78	24,48	45,79	46,13

Tabla 4.74. Variación de los parámetros cromáticos en las piezas intervenidas con el ácido nítrico espesado (ANE).

Probeta	ΔL* abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC* abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
C650 ANE	-0,75	-1,35	**0,72**	**3,77**	**-0,50**	**-2,14**	**0,08**	**0,28**	**0,87**	**0,99**
C800 ANE	**-0,52**	**-0,92**	**0,56**	**2,94**	-0,55	-2,34	**-0,07**	**-0,21**	**0,79**	**0,79**
C1000 ANE	-0,39	-0,72	-1,14	-5,12	0,75	3,38	-0,25	-0,79	1,34	1,11
C1100 ANE	0,55	1,10	**-0,31**	**-1,81**	-0,11	-0,63	**-0,30**	**-1,20**	**0,14**	**0,58**

Tabla 4.75. Significancia de las variaciones de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con el ácido nítrico espesado (ANE).

	p-valor		
	L*	***a****	***b****
C650 ANE	0,16	**0,00**	**0,04**
C800 ANE	**0,04**	**0,03**	0,16
C1000 ANE	0,29	0,16	0,69
C1100 ANE	0,17	**0,03**	0,39



Figura 4.123. Representación gráfica de la variación relativa de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con el ácido nítrico espesado (ANE).

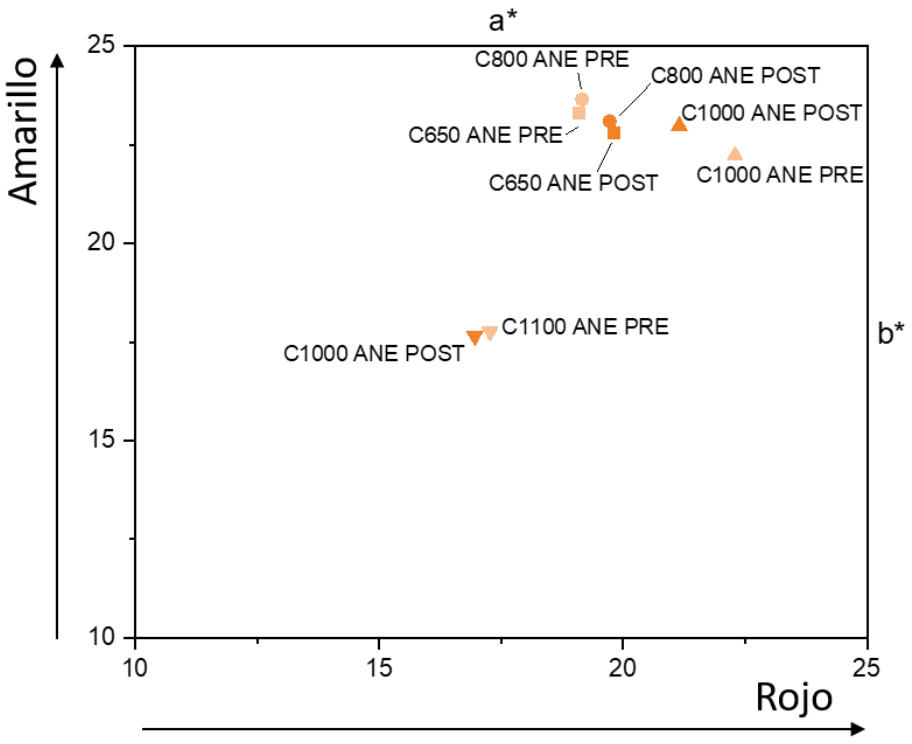


Figura 4.124. Representación gráfica de las coordenadas *a*b** de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento de ácido nítrico espesado (ANE).

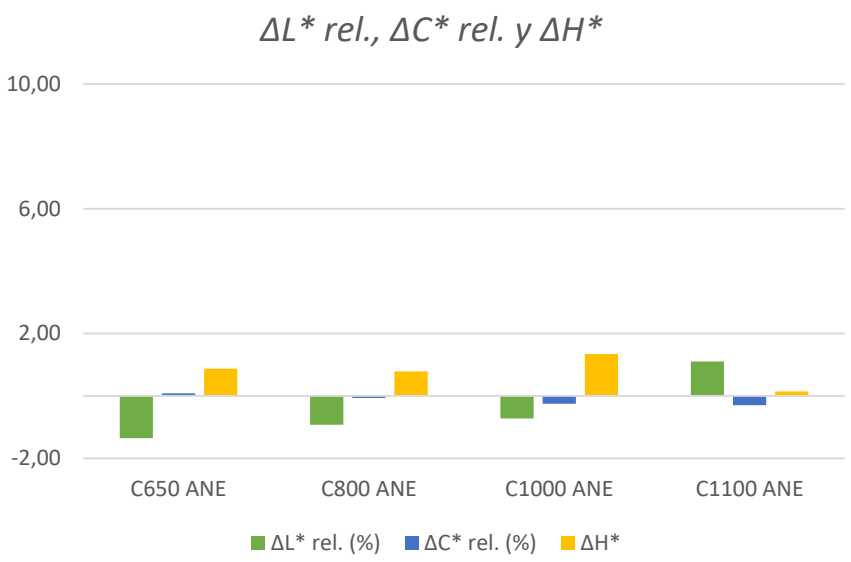


Figura 4.125. Representación gráfica de la variación de la claridad *ΔL**, el croma *ΔC** y el tono *ΔH** en las piezas intervenidas con el tratamiento del ácido nítrico espesado (ANE).

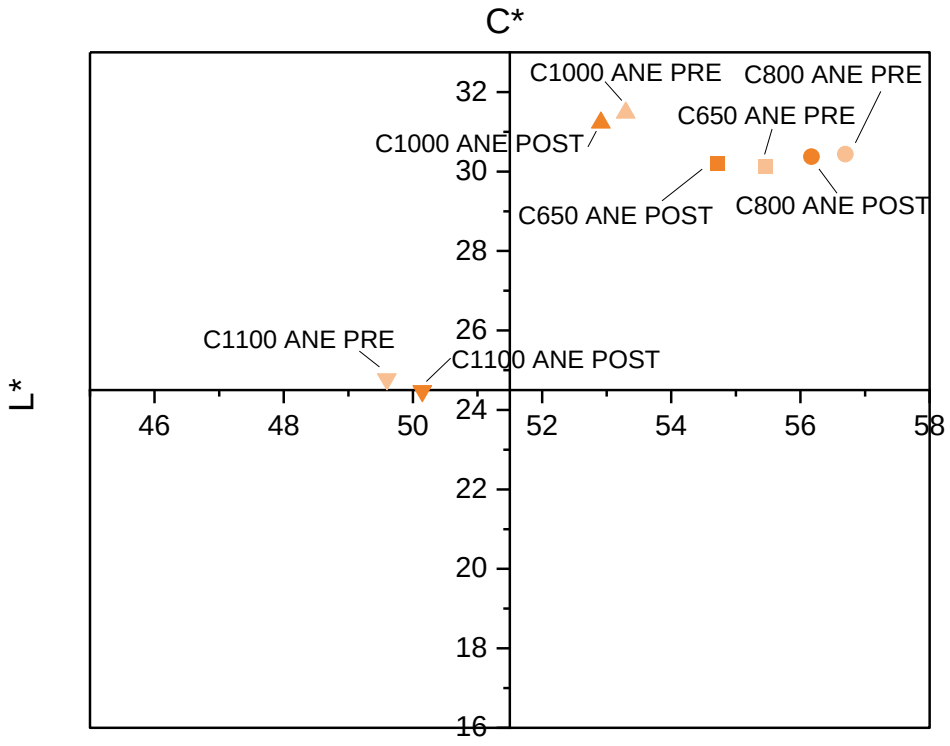


Figura 4.126. Representación gráfica de las coordenadas *L*C** de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento del ácido nítrico espesado (ANE).

En lo que respecta a la variación total del color las diferencias estadísticamente significativas se han identificado en todas las probetas por debajo del límite perceptible por el ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) (Mokrzycki & Tatol, 2011). Solo en la probeta C1000 ANE dicha diferencia ha superado ligeramente el límite, pero estadísticamente las variaciones de los parámetros cromáticos analizados en dicha probeta no han resultado significativas, por lo que la variación total del color tampoco lo sería (fig. 4.127). Respecto al tratamiento realizado por inmersión, los

resultados han mejorado, ya que las variaciones se encuentran en todas las probetas por debajo del límite de percepción del ojo. Esto indica por un lado que, las veladuras blanquecinas identificadas a simple no interfieren en la lectura de las probetas, y que el tratamiento tampoco ha implicado cambios colorimétricos perceptibles. Por lo que la aplicación indirecta en el caso de ácido nítrico es más adecuada, respecto a la inmersión en el mismo agente de limpieza.

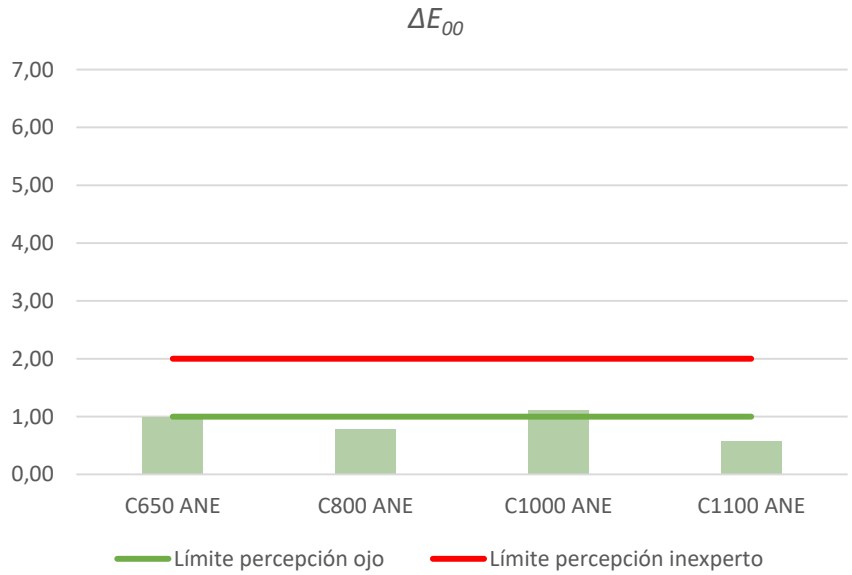


Figura 4.127. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} en las piezas intervenidas con el tratamiento del ácido nítrico espesado (ANE), respecto al límite de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y al límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

Por otro lado, la evaluación de la micro-rugosidad superficial ha identificado diferencias significativas (valores resaltados), en las probetas C650 y C1100 ANE. Dichas variaciones han supuesto un aumento de *Rz* en C650 ANE y una disminución en C1100 ANE. Así, el aumento identificado en C650 ANE puede implicar una mayor vulnerabilidad ante cambios en las condiciones ambientales (tablas 4.76 y 4.77, fig. 4.128). Además, también se ha evaluado la posible relación entre la rugosidad y los restos calcáreos, sin obtener ninguna tendencia clara, como en el caso del ácido acético espesado, contrariamente a lo que ocurría en los tratamientos por inmersión (fig. 4.129).

Tabla 4.76. Valores de la micro-rugosidad superficial (*Rz*) y su variación (*ΔRz*) de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con ácido nítrico espesado (ANE).

Probeta	Rz PRE (µm)	Rz POST (µm)	ΔRz abs. (µm)	ΔRz rel. (%)
C650 ANE	13 ± 1	15,4 ± 0,2	**2,04**	**15,26**
C800 ANE	18 ± 1	13,7 ± 0,3	-3,84	-21,93
C1000 ANE	12,4 ± 0,1	12,8 ± 0,1	0,44	3,55
C1100 ANE	24,5 ± 0,4	22 ± 1	**-2,24**	**-9,14**

Tabla 4.77. Significancia de la variaciones de la micro-rugosidad (*Rz*) en las probetas intervenidas con ácido nítrico espesado (ANE).

	p-valor
	Rz
C650 ANE	**0,00**
C800 ANE	0,09
C1000 ANE	0,07
C1100 ANE	**0,00**

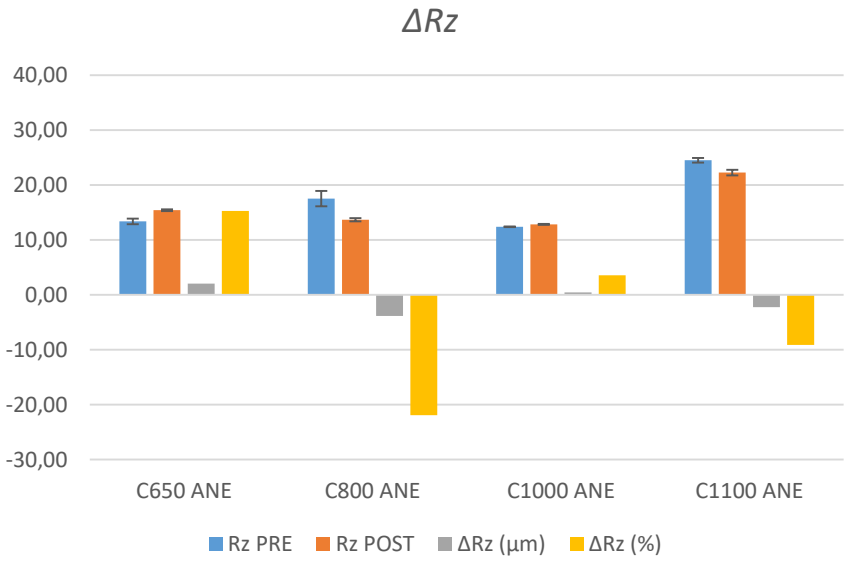


Figura 4.128. Representación gráfica de los valores y la variación en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de las probetas intervenidas con el tratamiento de ácido nítrico espesado (ANE).

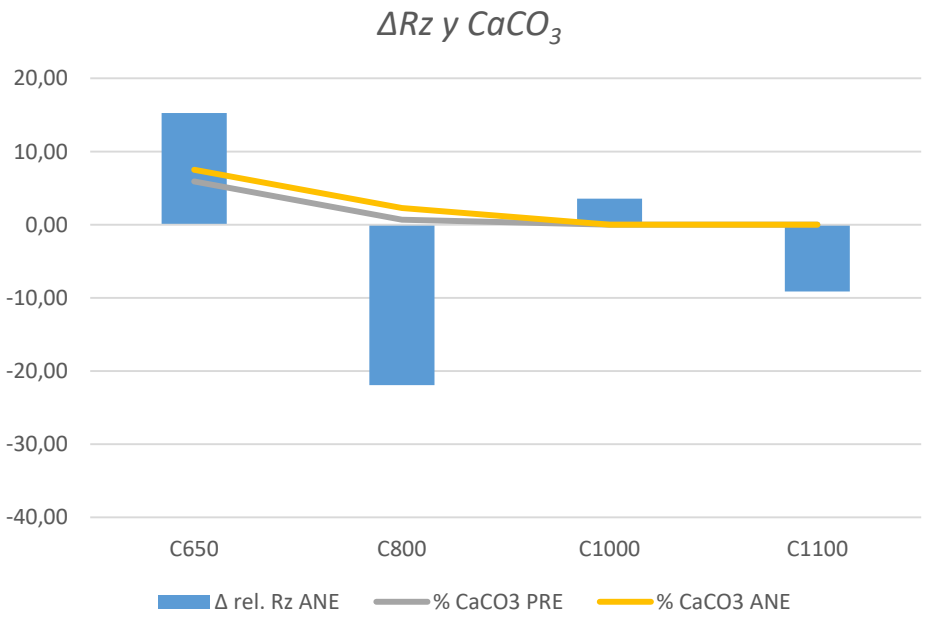


Figura 4.129. Representación gráfica de la variación relativa en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de las probetas intervenidas con el tratamiento de ácido nítrico espesado (ANE), respecto a la cantidad de carbonato cálcico identificada mediante TG-DSC, antes (PRE) y tras el tratamiento de limpieza (ANE).

Las figuras incluidas a continuación, muestran la representación tridimensional de una de las medidas de rugosidad antes (PRE) y después de los tratamientos realizados (ANE), representativas de la media para cada probeta. Los valores más altos de rugosidad coinciden con las zonas más claras, y viceversa (figs. 4.130-4.133).

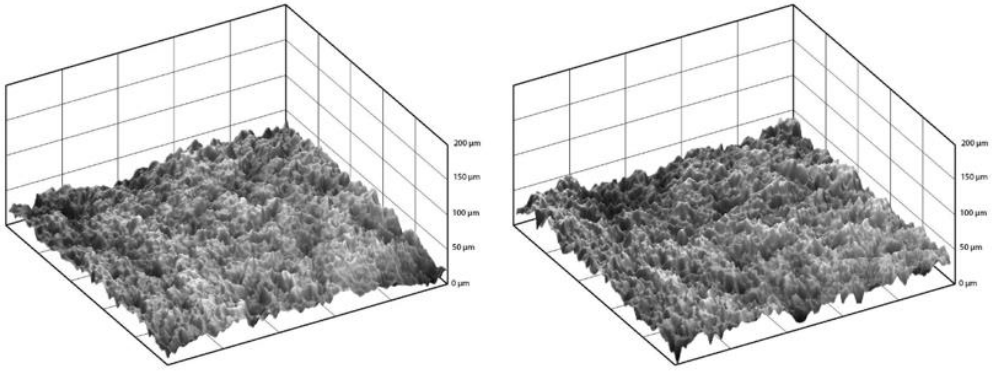


Figura 4.130. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C650 PRE (Ra= 2,8 ± 0,2 µm; Rz= 13 ± 2 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C650 ANE (Ra= 3,30 ± 0,04 µm; Rz= 15 ± 2 µm).

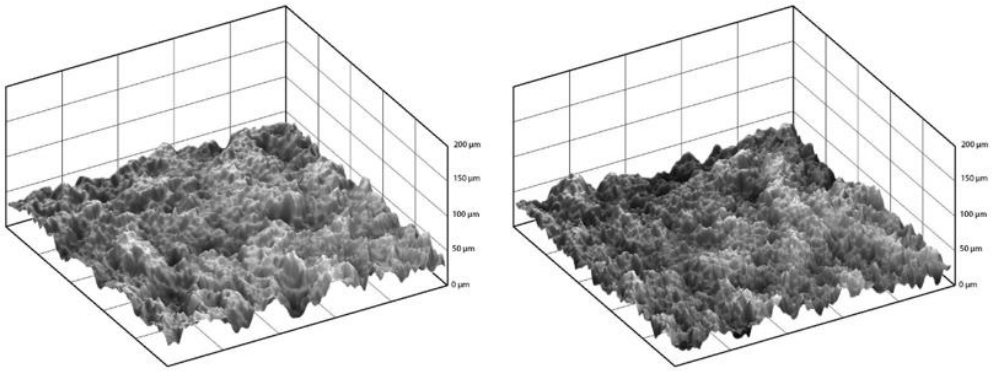


Figura 4.131. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C800 PRE (Ra= 3,2 ± 0,2 µm; Rz= 14 ± 2 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C800 ANE (Ra= 3,2 ± 0,3 µm; Rz= 14 ± 2 µm).

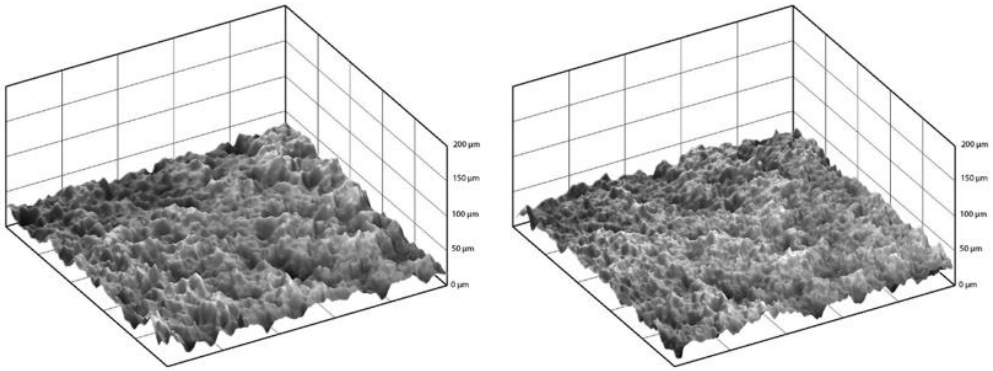


Figura 4.132. A la izquierda, representación tridimensional (Gwyddion®) de la micro-rugosidad en la probeta C1000 AA PRE (Ra= 2,9 ± 0,2 µm; Rz= 12 ± 2 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1000 ANE (Ra= 2,81 ± 0,03 µm; Rz= 13 ± 2 µm).

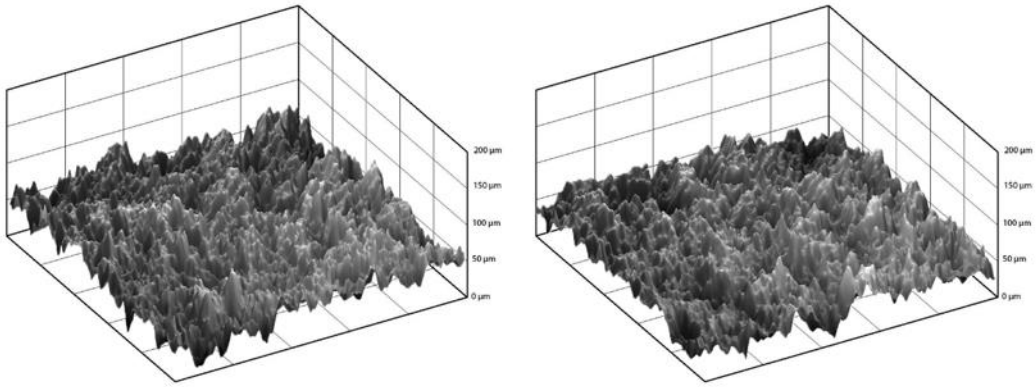


Figura 4.133. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de una de las medidas de la micro-rugosidad en la probeta C1100 PRE (Ra= 5,5 ± 0,2 µm; Rz= 25 ± 3 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1100 ANE (Ra= 5,0 ± 0,2 µm; Rz= 22 ± 3 µm).

Por último, se estudiaron las variaciones en la densidad, el índice de compacidad y la porosidad abierta de las probetas intervenidas con el ácido nítrico espesado (ANE) (tabla 4.78). Los valores obtenidos han mostrado cambios poco relevantes en la densidad real y el índice de compacidad, al ser cercanos a 0, salvo en la probeta C1100 ANE, cuya densidad ha aumentado, mientras que la compacidad ha disminuido. Por otro lado, las variaciones de la porosidad abierta han resultado mayores y significativas teniendo en cuenta los márgenes establecidos en la caracterización previa (C650 ± 0,4; C800 ± 0,3; C1000 ± 0,4; C1100 ± 2,1). En las probetas elaboradas a baja temperatura (C650 y C800 ANE), la porosidad abierta ha disminuido ligeramente (<8 %), mientras que en la probeta C1100 ANE, ha experimentado un gran aumento (>30 %) (fig. 4.134). Esto podría implicar una mayor vulnerabilidad ante cambios en la humedad relativa del medio, aunque el valor final no ha superado los valores de la porosidad abierta del resto de probetas. Además, se ha observado una relación entre estos resultados y los restos de $CaCO_3$ identificados mediante TG-DSC. Así, a mayor eficacia de limpieza del tratamiento, mayor aumento de la porosidad. Y a mayores cantidades de restos calcáreos, la porosidad abierta disminuye al haber taponado los poros (fig. 4.135), en línea con los resultados obtenidos en los tratamientos realizados por inmersión (ver cap. IV, apdo. 2). Aunque dicha tendencia no se ha identificado en las probetas intervenidas con el ácido acético espesado.

Tabla 4.78. Valores y variación de los parámetros físicos e hídricos de las probetas de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con ácido nítrico espesado (ANE).

Probeta	D. real PRE (gr/cm^3)	D. real POST (gr/cm^3)	Δ abs. D. real (gr/cm^3)	Ín. comp. PRE	Ín. comp. POST	Δ abs. Ín. comp.	P. abierta PRE (%)	P. abierta POST (%)	Δ abs. P. abierta (%)	Δ rel. P. abierta (%)
C650 ANE	2,73	2,70	-0,03	0,67	0,69	0,02	32,73	30,84	**-1,89**	**-5,79**
C800 ANE	2,75	2,72	-0,04	0,65	0,68	0,03	34,65	31,91	**-2,74**	**-7,91**
C1000 ANE	2,74	2,74	0,00	0,69	0,69	-0,01	30,52	30,39	-0,13	-0,43
C1100 ANE	2,63	3,03	0,40	0,78	0,72	-0,04	21,62	28,24	**6,62**	**30,61**

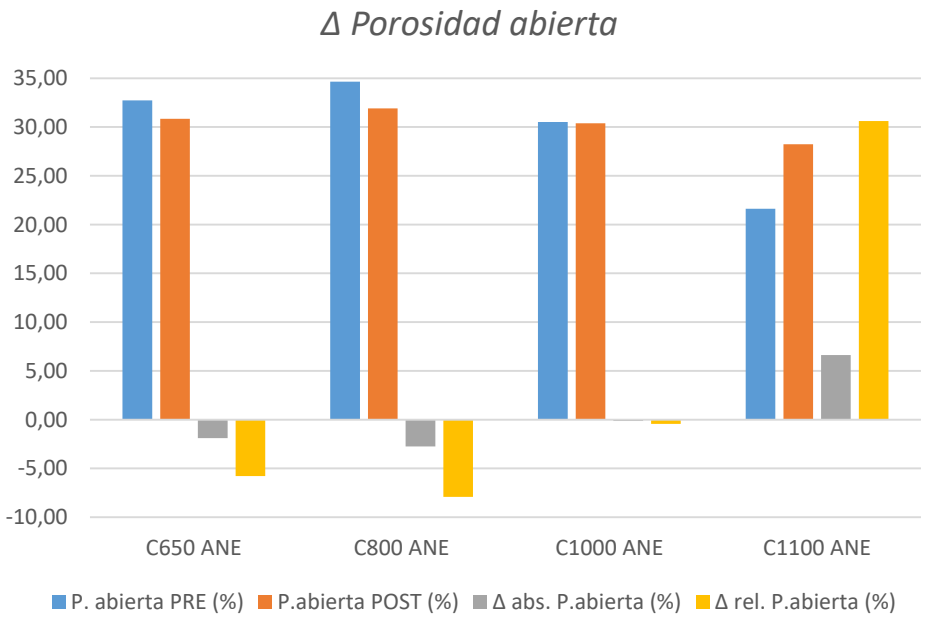


Figura 4.134. Representación gráfica de la porosidad abierta y su variación en las probetas intervenidas con ácido nítrico espesado (ANE).

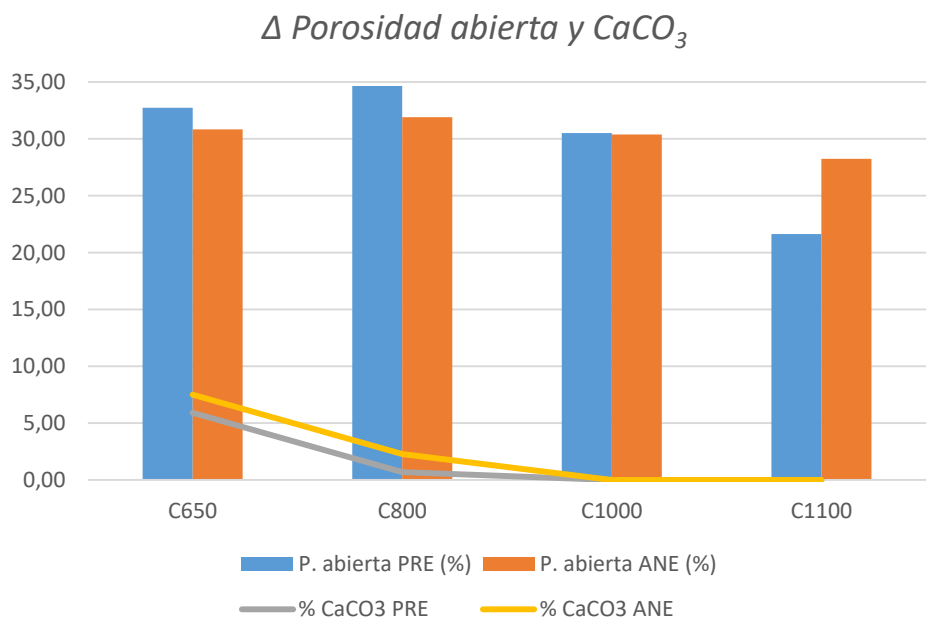


Figura 4.1355. Representación gráfica de la relación entre la porosidad abierta y la cantidad de carbonato cálcico, antes (PRE) y tras el tratamiento de limpieza con ácido nítrico espesado (ANE).

3.4. Limpieza con agente quelante del EDTA

En el siguiente apartado se incluyen los datos relativos al tratamiento con el agente quelante aplicado de forma indirecta sobre las probetas cerámicas tras haber sido espesado con goma xantano (Vanzan® NF-C) (ec. 4.14). El tiempo mínimo de tratamiento se estableció en 30 minutos, aunque fue necesario repetirlo en varias ocasiones, hasta lograr los resultados de limpieza buscados (tabla 4.79). Cada aplicación del agente de limpieza espesado (EE) fue complementada con una limpieza mecánica (LM), siempre y cuando la dureza de los depósitos permitiera su eliminación. El tiempo total de los tratamientos fue similar a la immersión. En la figura 4.136, se aprecia el grado de limpieza de las superficies cerámicas, en comparación con las probetas patrón antes de la carbonatación (PRE) y tras dicho proceso (CAR). Las probetas intervenidas se asemejan en gran medida, aunque se aprecian algunos restos calcáreos puntuales y de pequeño tamaño (C1000 EE).

$$Na_4EDTA + CaCO_3 \rightarrow Na_2CaEDTA + Na_2CO_3$$

Ecuación 4.14. Reacción entre el agente quelante sal tetrasódica del EDTA y el carbonato de calcio, que da lugar al complejo del EDTA y calcio y carbonato de sodio.

Tabla 4.79. Datos relativos al tratamiento de limpieza con el agente quelante espesado (EE).

Acrónimo	Probeta	Agente (pH)	Método de aplicación	Concentración (% m/v)	Tiempo total	Procedimiento
C650 EE	C650(3).17	EDTA-Na_4 (10,79)	Gel físico (Vanzan® NF-C)	1 %	180’	30’ + LM + 30’ + LM + 30’ + 30’ + 30’ + 30’
C800 EE	C800(3).17					
C1000 EE	C1000(3).11					
C1100 EE	C1100(3).16				120’	30’ + LM + 30’ + LM + 30’ + 30’

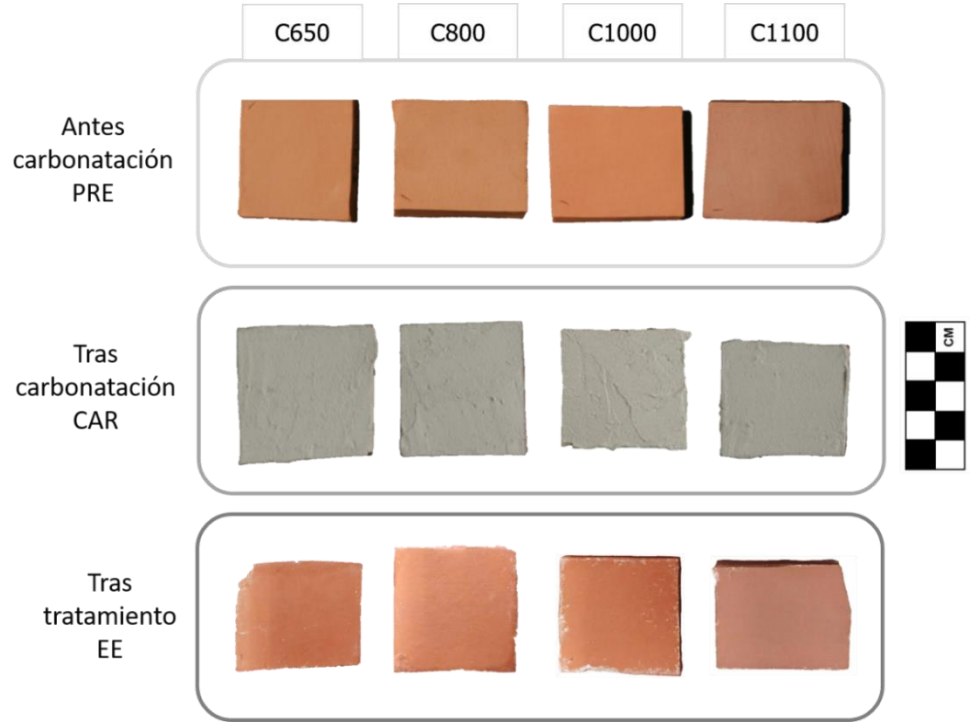


Figura 4.136. Resultado a simple vista de los tratamientos del agente quelante espesado (EE), en comparación con las probetas patrón antes (PRE) y después de la carbonatación (CAR), elaboradas a 650, 800, 1000 y 1100 ºC.

3.4.1. Análisis de la composición química y mineralógica

En línea con los tratamientos del ácido nítrico espesado, en las probetas intervenidas con el agente quelante tampoco han aparecido manchas en las superficies. La composición mineralógica de las probetas intervenidas (EE) se determinó mediante DRX-P y los resultados se compararon con las probetas patrón, para así establecer las variaciones ocurridas. En los patrones obtenidos no se han identificado cambios en las fases minerales, en ninguna de las probetas intervenidas (fig. 4.137). El pico máximo de la calcita ($2\theta = 29{,}5^{o}$) se ha identificado en las probetas de baja temperatura (C650 y C800 EE), pero no en las de alta (C1000 y

C1100 EE). Esto indiciaría la ausencia de restos calcáreos procedentes de los depósitos generados en estas últimas, mientras que en las probetas de baja temperatura la presencia de calcita tanto se puede atribuir a los restos calcáreos como a la matriz cerámica.

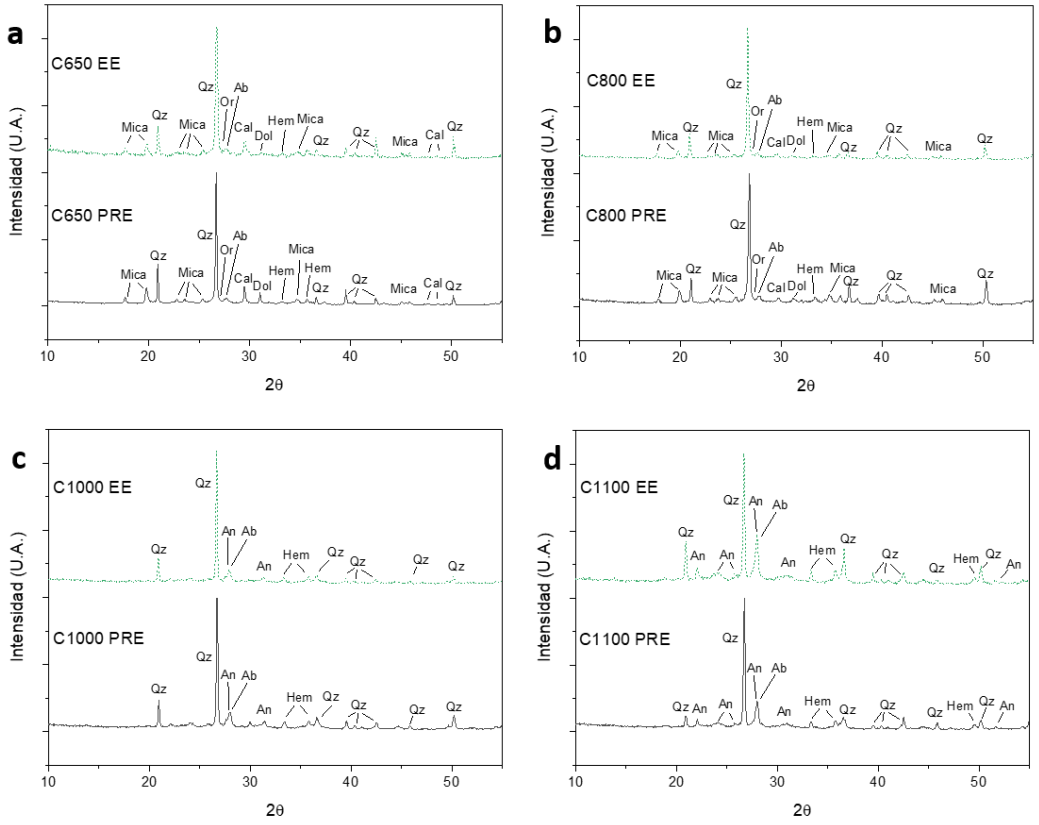


Figura 4.137. Patrones de DRX-P de las probetas antes (PRE) y después de haber sido intervenidas con la disolución del agente quelante espesada (EE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Dol: dolomita; Hem: hematita; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo.

Además, en los espectros obtenidos por FTIR-ATR, tampoco se han identificado bandas nuevas, asociadas a posibles restos del gel o de los productos generados durante el tratamiento (figs. 4.138 y 4.139). Sin embargo, en línea con los resultados de los tratamientos por inmersión, se ha observado un aumento en la intensidad de la banda asignada a la calcita (~1450 cm^{-1}) en las probetas C650 y C800 EE (fig. 4.139). Esto indicaría que aún quedan residuos de los depósitos calcáreos previamente generados, complementando lo observado por DRX-P y, en línea con los tratamientos por inmersión (ver cap. IV, apdo. 2). No obstante, se ha apreciado una alta similitud entre los patrones de las probetas antes de la intervención (PRE), y tras el tratamiento de limpieza con el agente quelante espesado (EE), en comparación con los resultados obtenidos con los agentes ácidos espesados (ver cap. IV, apdo. 3.2 y 3.3). Aunque podría haber aparecido bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) como producto de la reacción entre el agente quelante y los depósitos calcáreos, que no hubiera sido completamente eliminado con la desalación con agua desionizada, como se ha comentado con el tratamiento con el ácido acético espesado, no se han observado cambios en las bandas cercanas

a 1000 y 1923 cm^{-1}, asociadas a dicho compuesto (Joshi *et al*., 2013). Teniendo en cuenta que el proceso de desalación ha sido igual para los tres agentes de limpieza espesados, estos resultados podrían indicar que con el tratamiento por ácido acético se han generado más sales solubles, y que el proceso de desalación no ha sido suficiente, en comparación con la desalación por inmersión.

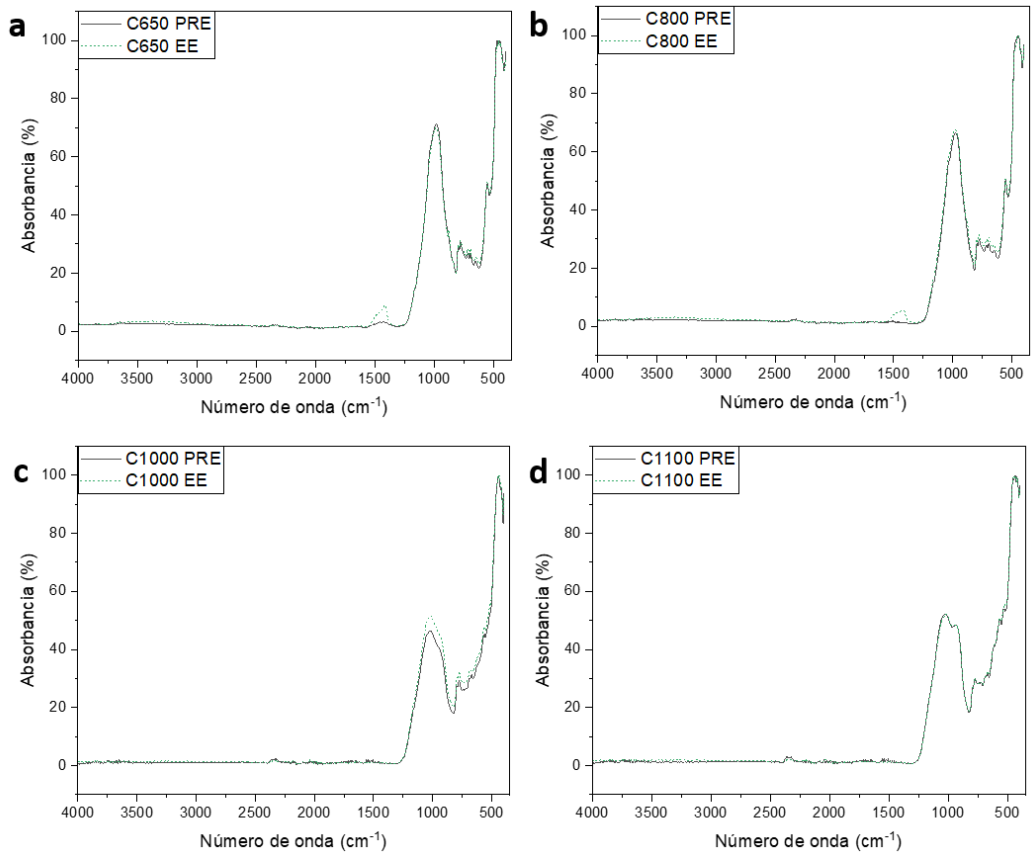


Figura 4.138. Espectros de FTIR-ATR de las probetas cerámicas antes (PRE) y después del tratamiento con el agente quelante espesado (EE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC.

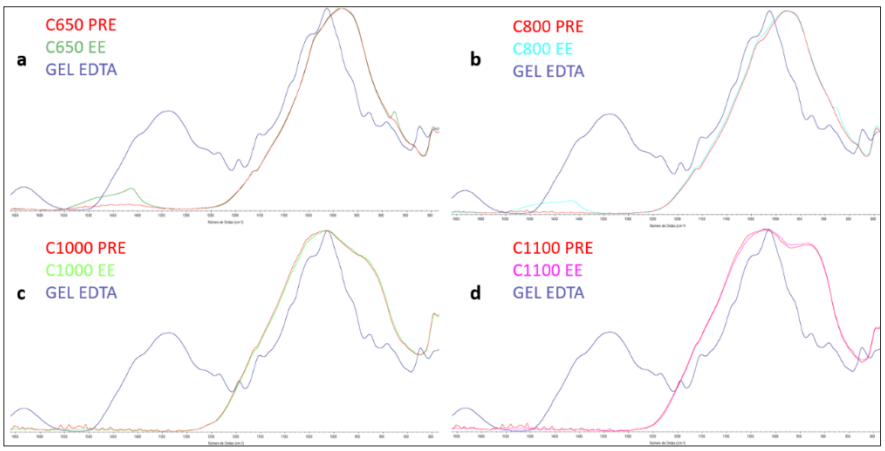


Figura 4.139. Detalle de los espectros escalados de FTIR-ATR de las probetas cerámicas antes (PRE) y después del tratamiento con el agente quelante del EDTA espesado (EE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC. Se corrobora un ligero aumento en la intensidad de la banda asociada a la calcita cercana a 15000 cm^{-1} en las probetas C650 y C800 EE.

Por otro lado, mediante TG-DSC, se han identificado en las probetas elaboradas a baja temperatura (C650 y C800 EE) varias pérdidas de masa, en los mismos rangos comentados con anterioridad. En primer lugar, hasta 200 ºC, se ha identificado la descomposición del agua higroscópica y del agua de hidratación de sales (<200 ºC) (fig. 4.140). Además, en los rangos entre 400-500 ºC y 500-750ºC, se han detectado pérdidas de masa en C650, C800 y C1000 EE, aunque en este último caso su intensidad es tan baja que son prácticamente imperceptibles. Dichas pérdidas se han vinculado, a la deshidroxilación del agua química, procedente de la moscovita y a la descomposición del carbonato de calcio, respectivamente, tal y como se ha comentado con anterioridad. Asimismo, se ha llevado a cabo la cuantificación del $CaCO_3$, estableciendo la cantidad aproximada de este compuesto en las probetas intervenidas (tabla 4.80). Los valores obtenidos han establecido mayores cantidades de carbonato de calcio en las probetas C650 y C800 EE, disminuyendo en C1000 y C1100 EE. Los resultados has mostrado que la cantidad de carbonato de calcio identificado tras la limpieza, ha aumentado en mayor medida, con respecto al carbonato existente en las probetas patrón antes de la carbonatación, en las probetas C650 y C800 EE, y ligeramente en C1000 EE, en línea con los espectros de FTIR-ATR, previamente analizados. Esto implicaría la presencia de restos de los depósitos calcáreos, en línea con lo discutido en los tratamientos anteriores. Por su parte, en la probeta C1100 EE no se han identificado variaciones entre los termogramas de la probeta intervenida y la probeta patrón (C1000 PRE) (fig. 4.140).

Partiendo de los valores de carbonato de calcio de las probetas antes y después de la carbonatación, y tras la limpieza, se ha calculado la eficacia de limpieza del tratamiento (tabla 4.81). Los resultados concuerdan con lo previamente descrito para otros tratamientos, ya que la eficacia ha sido mayor en las probetas de alta temperatura C1000 y C1100 EE, seguidas por C650 EE. En el caso de C800 EE, el valor obtenido es negativo, ya que la cantidad estimada de $CaCO_3$ tras la intervención ha resultado mayor que en la probeta carbonatada, como ya se ha identificado en otras probetas previamente comentadas, C800 E y C1000 AAE, dada la heterogeneidad de los depósitos y el análisis de patrones.

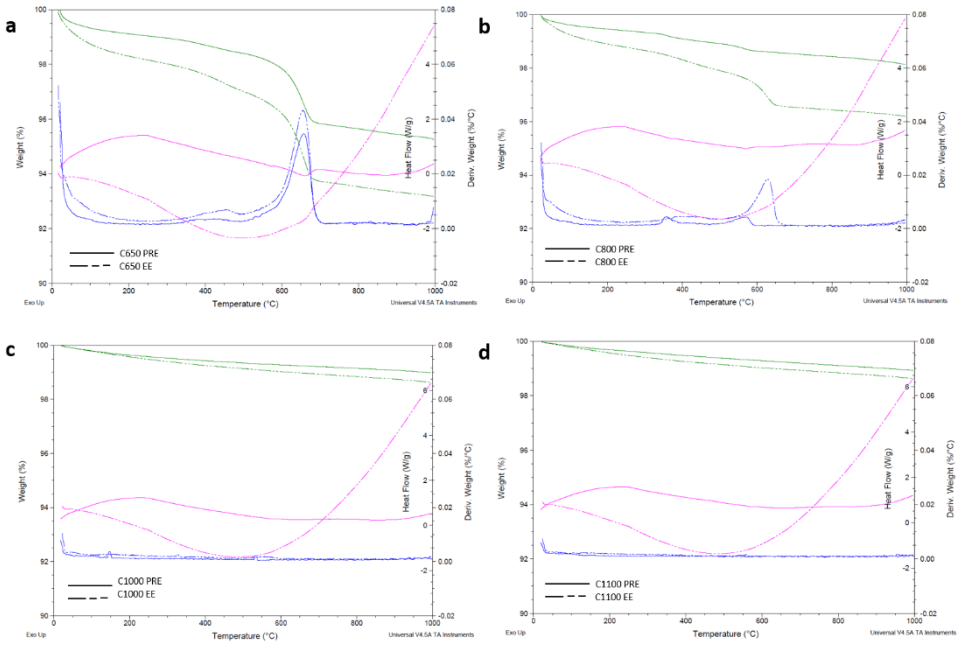


Figura 4.140. Termogramas de las probetas intervenidas con el agente quelante espesado (EE): **a** 650 ºC, **b** 800 ºC, **c** 1000 ºC y **d** 1100 ºC.

Tabla 4.80. Pérdidas de masa vinculadas a la descomposición del carbonato cálcico y contenido estimado de del mismo (%) en las probetas intervenidas con el agente quelante espesado (EE). Se indican los rangos de temperatura del proceso en cada probeta.

Probeta	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
C650 PRE	500	712	2,6	5,9
C650 CAR	513	696	4,1	9,3
C650 EE	538	701	3,1	7,1
C800 PRE	482	595	0,3	0,7
C800 CAR	519	668	1,1	2,5
C800 EE	523	664	1,2	2,7
C1000 PRE	–	–	–	–
C1000 CAR	537	642	0,6	1,4
C1000 EE	485	601	0,2	0,5
C1100 PRE	–	–	–	–
C1100 CAR	519	633	0,4	0,9
C1100 EE	–	–	–	–

Tabla 4.81. Contenido en carbonato cálcico en las probetas en las distintas fases del proceso (PRE, CAR, EE), así como en el depósito generado y los restos tras el tratamiento con el agente quelante espesado (EE). Valor estimado relativo de la eficacia del tratamiento expresado en %.

	Probeta	C650	C800	C1000	C1100
% $CaCO_3$	PRE	5,9	0,7	–	–
	CAR	9,3	2,5	1,4	0,9
	EE	7,1	2,7	0,5	–
	Depósito generado	3,4	1,8	1,6	0,9
	Restos calcáreos tras tratamiento	1,1	2,0	0,5	0,0
	Eficacia del tratamiento (%)	67	-13	71	100

3.4.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas

Este apartado recoge las variaciones en las propiedades físicas e hídricas de las probetas intervenidas con el agente quelante espesado (EE). Dichas propiedades incluyen el color, la rugosidad superficial y las propiedades hídricas.

A partir del análisis del color se han establecido variaciones estadísticamente significativas (valores resaltados), en la claridad *L** de la probeta C800 EE, la coordenada *a** de las cuatro probetas intervenidas y en la coordenada *b** de la probeta C650 y C800 EE. Por lo tanto, la mayor variación se ha observado en la coordenada cromática *a** (tablas 4.82-4.84). Teniendo en cuenta el análisis estadístico, las variaciones significativas han implicado una ligera disminución de la claridad *L** de la probeta C800 EE. Mientras que la coordenada *a** ha aumentado en C800 EE, indicando cierta tendencia hacia tonalidades rojizas, pero ha disminuido en C650, C1000 y C1100 EE, variando hacia tonos verdes. Por otro lado, la coordenada *b** también ha disminuido en la probeta C650 EE, lo que indicaría una variación hacia tonos azulados, pero ha aumentado en C800 EE, hacia tonos amarillos (fig. 4.141 y 4.142).

Tabla 4.82. Datos cromáticos de las probetas intervenidas con el agente quelante espesado (EE).

Probeta	L* PRE	L* POST	a* PRE	a* POST	b* PRE	b* POST	C* PRE	C* POST	h_{ab} PRE (º)	h_{ab} POST (º)
C650 EE	55,8 ± 0,3	55 ± 1	19,3 ± 0,2	18,8 ± 0,3	22,9 ± 0,2	21,7 ± 1	29,90	28,74	49,91	49,15
C800 EE	56,5 ± 0,3	55,3 ± 0,3	18,9 ± 0,1	19,8 ± 0,4	22,7 ± 0,3	24 ± 1	29,55	31,11	50,23	50,59
C1000 EE	53 ± 0,3	53,3 ± 0,2	21,6 ± 0,3	21,1 ± 0,2	23,8 ± 0,3	23,8 ± 0,2	32,14	31,83	47,70	48,41
C1100 EE	50,1 ± 0,4	50,5 ± 0,2	16,6 ± 0,1	16,1 ± 0,2	17,1 ± 0,2	17,3 ± 0,2	23,87	23,67	45,80	47,05

Tabla 4.83. Variación de los parámetros cromáticos en las piezas intervenidas con el agente quelante espesado (EE).

Probeta	ΔL* abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC* abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
C650 EE	-0,57	-1,01	**-0,45**	**-2,36**	**-1,13**	**-4,95**	**-1,16**	**-3,87**	**0,39**	**0,79**
C800 EE	**-1,21**	**-2,15**	**0,84**	**4,46**	**1,32**	**5,82**	**1,56**	**5,27**	**0,19**	**1,32**
C1000 EE	0,34	0,64	**-0,49**	**-2,28**	0,04	0,17	**-0,30**	**-0,94**	**0,39**	**0,47**
C1100 EE	0,32	0,63	**-0,51**	**-3,09**	0,21	1,24	**-0,20**	**-0,84**	**0,52**	**0,56**

Tabla 4.84. Significancia de las variaciones de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con el agente quelante espesado (EE).

	p-valor		
	L*	***a****	***b****
C650 EE	0,06	**0,03**	**0,00**
C800 EE	**0,00**	**0,00**	**0,00**
C1000 EE	0,06	**0,01**	0,80
C1100 EE	0,16	**0,00**	0,14

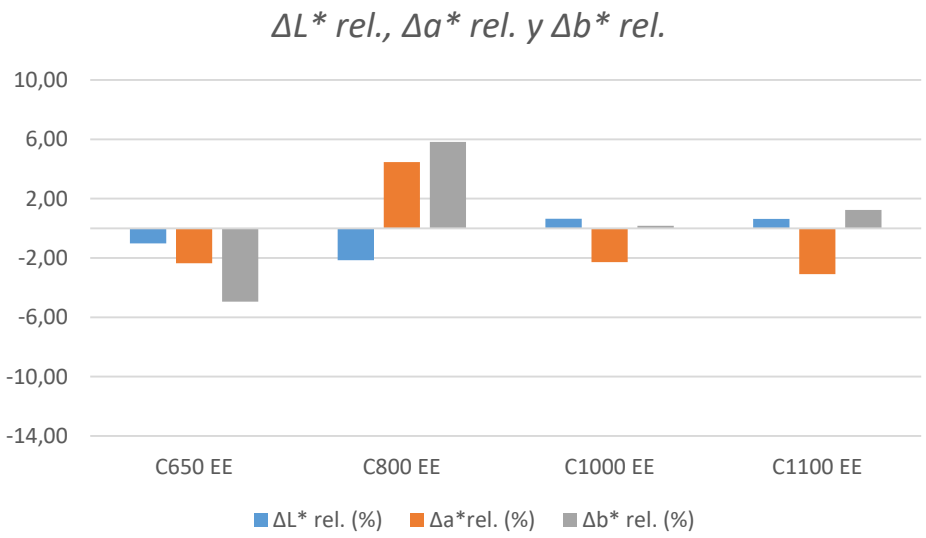


Figura 4.141. Representación gráfica de la variación relativa de las coordenadas *L*a*b** en las probetas intervenidas con el agente quelante espesado (EE).

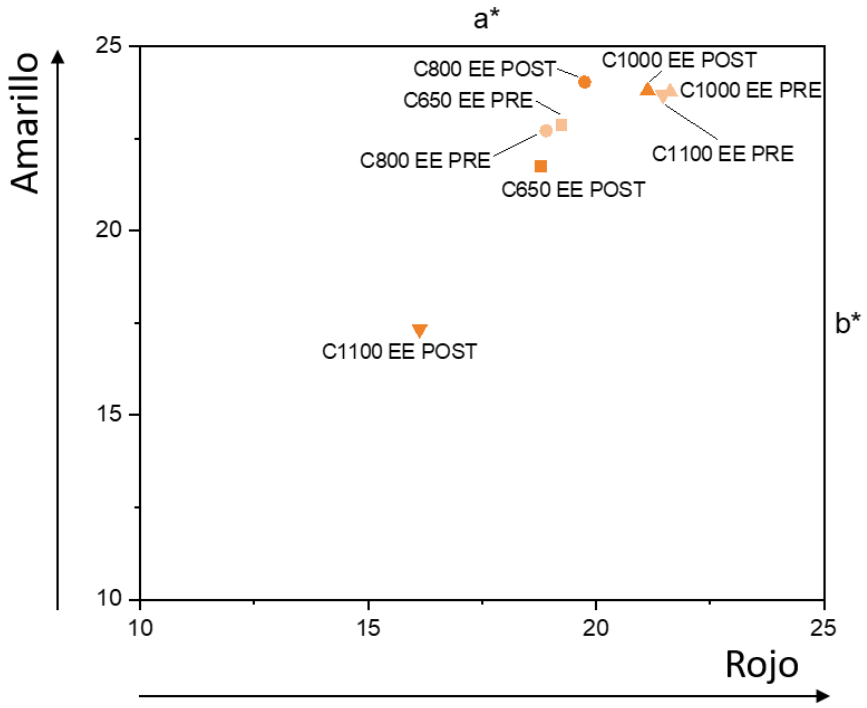


Figura 4.142. Representación gráfica de las coordenadas *a*b** de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento de agente quelante espesado (EE).

En línea con estos resultados, el croma ΔC^* ha disminuido en la probeta C650 EE y, en menor medida, en C1000 y C1100 EE, mientras que ha sufrido un incremento en C800 EE. Además, el ángulo de tono ΔH^* ha aumentado ligeramente en todas las probetas (figs. 4.143 y 4.144). En lo que respecta a la variación total del color ΔE_{00}, todas las variaciones han resultado estadísticamente significativas, pero solo la de la probeta C800 EE ha superado el límite perceptible por el ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$), y sería igualmente perceptible por el público general ($\Delta E_{00} \geq 2$) (Mokrzycki & Tatol, 2011) (fig. 4.145).

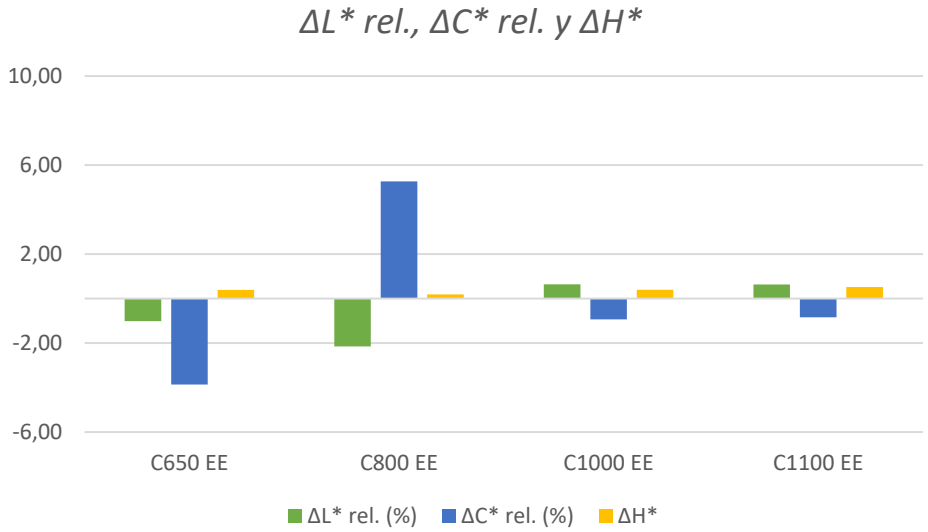


Figura 4.143. Representación gráfica de la variación de la claridad ΔL^*, el croma ΔC^* y el tono ΔH^* en las piezas intervenidas con el tratamiento del agente quelante espesado (EE).

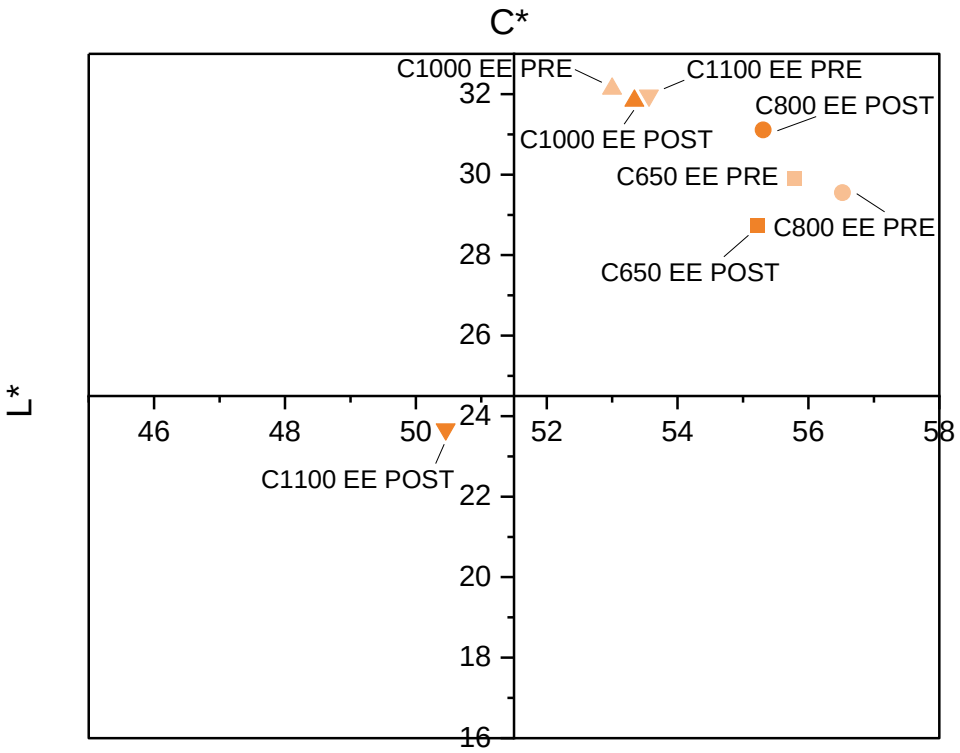


Figura 4.144. Representación gráfica de las coordenadas L^*C^* de las probetas intervenidas, antes (PRE) y tras el tratamiento del agente quelante espesado (EE).

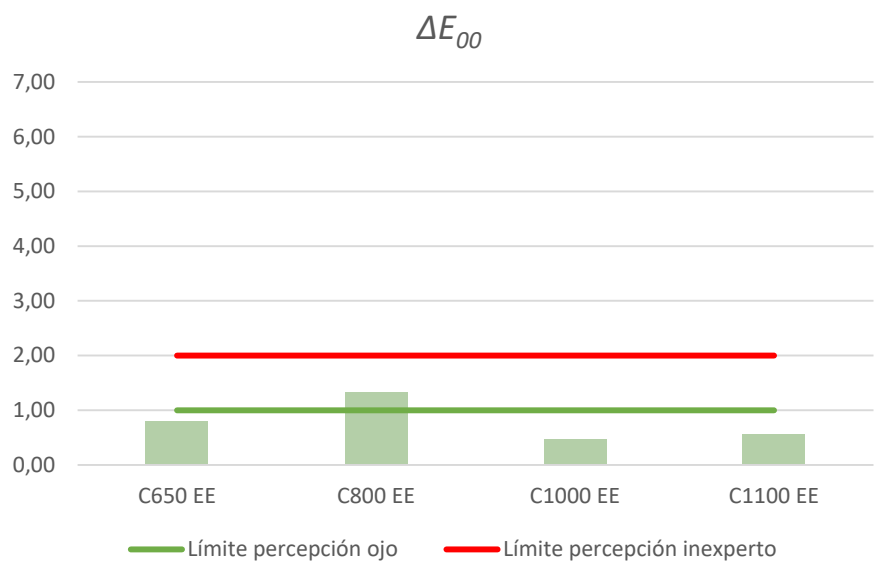


Figura 4.145. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} en las piezas intervenidas con el tratamiento del agente quelante espesado (EE), respecto al límite de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y al límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

Por otro lado, se analizó la micro-rugosidad superficial de las probetas a partir del parámetro *Rz* (ver cap. III, apdo. 4.2.3). Los resultados han establecido diferencias significativas en las probetas C800 y C1100 EE (valores resaltados, tablas 4.85 y 4.86). Dichas variaciones han implicado un aumento de *Rz* en C800 EE y una disminución en C1100 EE (fig. 4.146). El aumento identificado en C800 EE podría suponer una mayor vulnerabilidad de la probeta ante cambios en las condiciones ambientales. Aunque, el valor absoluto de dicha variación es muy similar a la desviación estándar de la probeta patrón (PRE), por lo que no se considera significativa.

Tabla 4.85. Valores de la micro-rugosidad superficial (*Rz*) y su variación (ΔRz) de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con el agente quelante espesado (EE).

Probeta	Rz PRE (µm)	Rz POST (µm)	ΔRz abs. (µm)	ΔRz rel. (%)
C650 EE	18 ± 1	18 ± 1	0,57	3,19
C800 EE	15 ± 1	15,94 ± 0,1	0,82	5,40
C1000 EE	21 ± 1	21 ± 1	-0,23	-1,09
C1100 EE	20,7 ± 0,1	20,45 ± 0,1	**-0,29**	**-1,41**

Tabla 4.86. Significancia de las variaciones de la micro-rugosidad (*Rz*) en las probetas intervenidas con el agente quelante espesado (EE).

	p-valor
	Rz
C650 EE	0,38
C800 EE	**0,02**
C1000 EE	0,69
C1100 EE	**0,04**

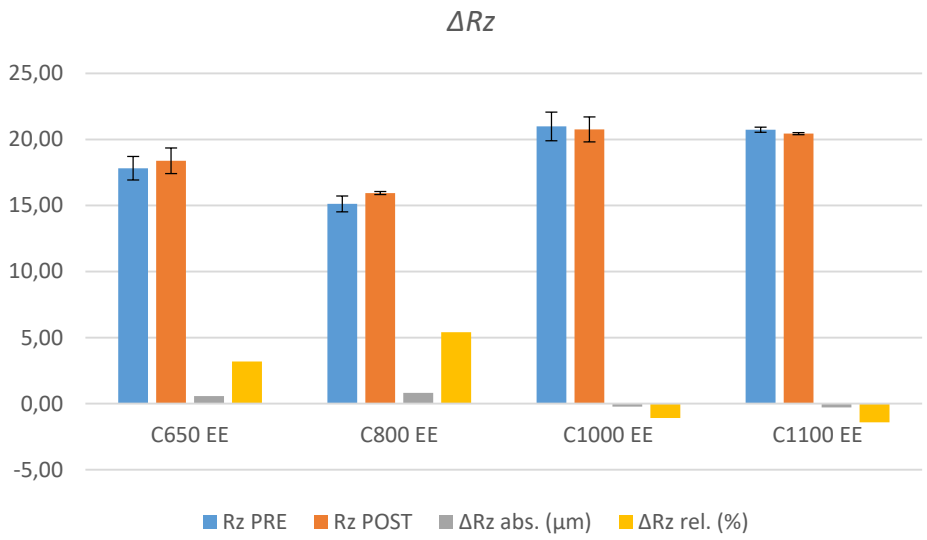


Figura 4.146. Representación gráfica de los valores y la variación en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de las probetas intervenidas con el tratamiento del agente quelante espesado (EE).

Por otro lado, se ha analizado la posible vinculación entre la rugosidad y la presencia de restos calcáreos en las superficies de las probetas (fig. 4.147). A partir de los resultados no se ha podido establecer ninguna tendencia, en línea con el resto de tratamientos realizados mediante el gel físico.

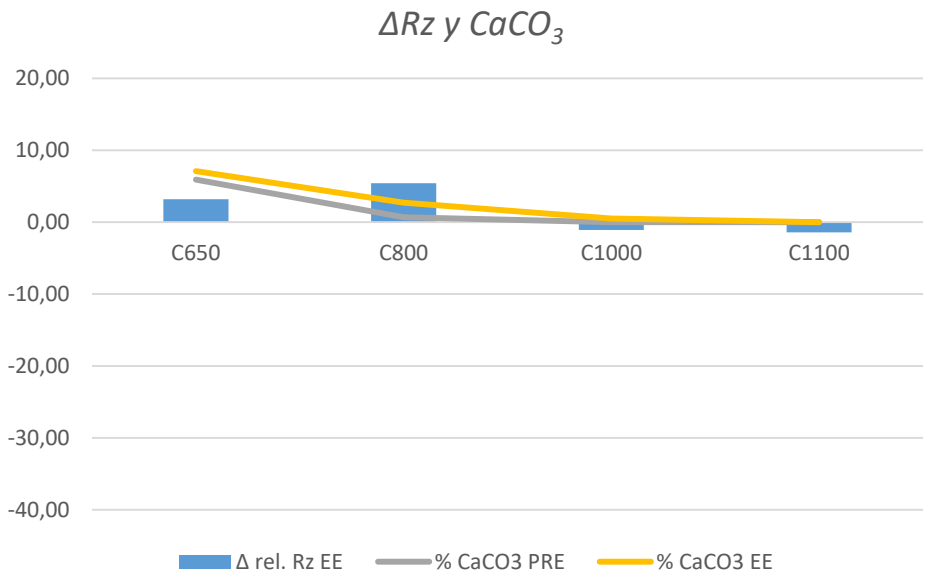


Figura 4.147. Representación gráfica de la variación relativa en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de las probetas intervenidas con el tratamiento del agente quelante espesado (EE), respecto a la cantidad de carbonato cálcico identificada mediante TG-DSC, antes (PRE) y tras el tratamiento de limpieza (EE).

Las figuras a continuación (figs. 4.148-4.151) representan los mapas tridimensionales de una de las medidas de micro-rugosidad antes y después del tratamiento, representativa de las cinco realizadas en cada probeta intervenida

(C650-C1100 EE). Las zonas más claras indican valores más altos de rugosidad, y las más oscuras, valores más bajos.

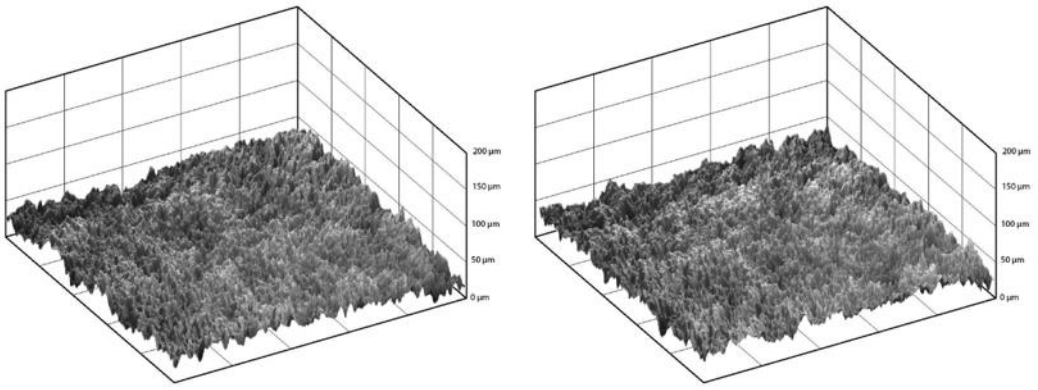


Figura 4.148. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C650 PRE (Ra= 3,6 ± 0,2 µm; Rz= 18 ± 1 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C650 EE (Ra= 3,7 ± 0,2 µm; Rz= 19 ± 1 µm).

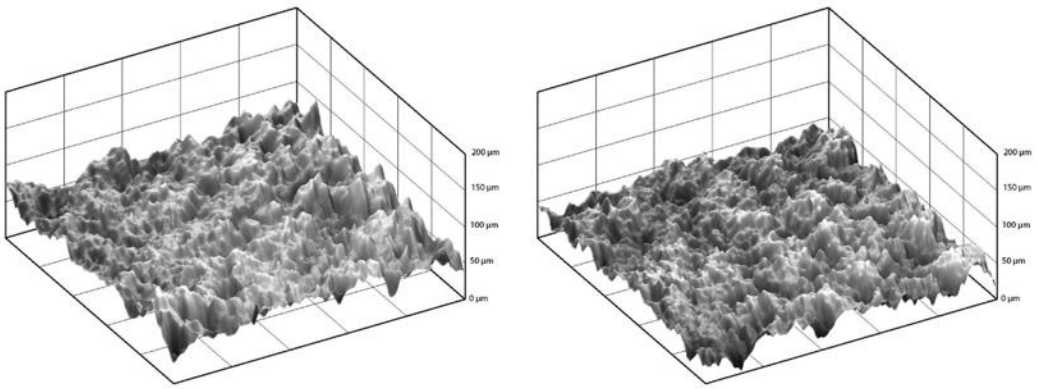


Figura 4.149. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C800 PRE (Ra= 3,6 ± 0,3 µm; Rz= 15,2 ± 0,7 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C800 EE (Ra= 3,7 ± 0,1 µm; Rz= 16,2 ± 0,4 µm).

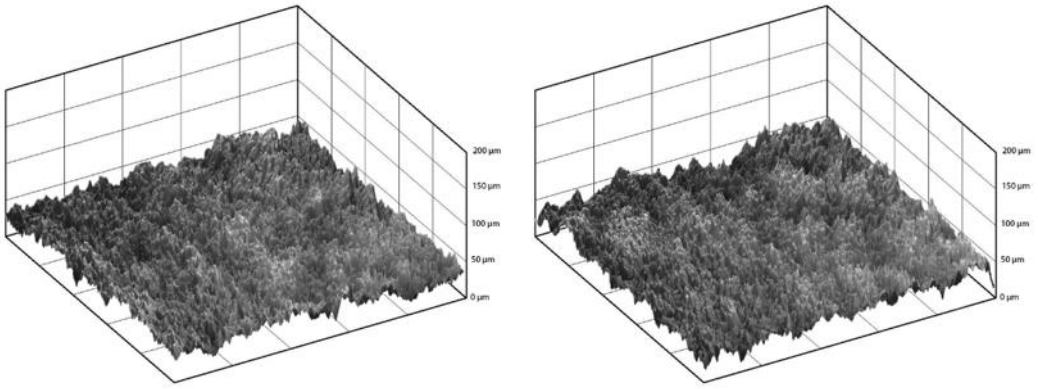


Figura 4.150. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de la micro-rugosidad en la probeta C1000 PRE (Ra= 4,1 ± 0,2 µm; Rz= 21± 1 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1000 EE (Ra= 4,2 ± 0,3 µm; Rz= 21 ± 2 µm).

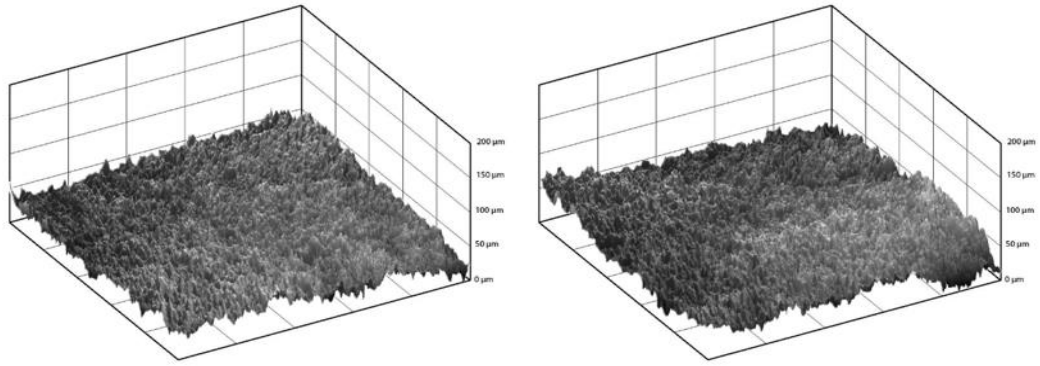


Figura 4.151. A la izquierda, representación tridimensional (*Gwyddion*®) de una de las medidas de la micro-rugosidad en la probeta C1100 PRE (Ra= 4,0 ± 0,1 µm; Rz= 20,6 ± 0,2 µm). A la derecha, la medida realizada tras el tratamiento, C1100 EE (Ra= 3,96 ± 0,03 µm; Rz= 20,4 ± 0,1 µm).

Por último, a continuación se recogen las variaciones en las propiedades físico-hídricas de las probetas intervenidas con el agente quelante espesado (EE) (tabla 4.87). Los datos han mostrado diferencias poco relevantes en la densidad real y el índice de compacidad, al ser cercanos a 0. No obstante, la porosidad abierta ha experimentado importantes cambios, especialmente en la probeta C800 y, en menor medida, C1100 EE (fig. 4.152). Aunque la variación de C650 EE también ha resultado superior al margen de error establecido en la caracterización previa (C650 ± 0,4; C800 ± 0,3; C1000 ± 0,4; C1100 ± 2,1) (valores resaltados), al haber disminuido ligeramente, no se ha considerado una variación relevante. Sin embargo, el incremento de la porosidad abierta podría suponer una mayor vulnerabilidad de C800 y C1100 EE, en mayor medida en la primera, ya que el valor final ha resultado superior al resto de probetas.

Por otro lado, en línea con el resto de tratamientos realizados mediante el gel físico, no se ha identificado una tendencia clara entre los restos de los depósitos calcáreos y las variaciones de la porosidad abierta (fig. 4.153), tal y como se ha descrito previamente en los tratamientos por inmersión.

Tabla 4.87. Valores y variación de los parámetros físicos e hídricos de las probetas de las probetas intervenidas antes de la carbonatación (PRE) y tras el tratamiento con el agente quelante espesado (EE).

Probeta	D. real PRE (gr/cm^3)	D. real POST (gr/cm^3)	Δ abs. D. real (gr/cm^3)	Ín. comp. PRE	Ín. comp. POST	Δ abs. Ín. comp.	P. abierta PRE (%)	P. abierta POST (%)	Δ abs. P. abierta (%)	Δ rel. P. abierta (%)
C650 EE	2,73	2,70	-0,03	0,67	0,68	0,01	32,73	31,46	-1,28	-3,90
C800 EE	2,75	2,72	-0,03	0,65	0,54	-0,11	34,65	45,91	**11,26**	**32,49**
C1000 EE	2,74	2,74	0,00	0,69	0,70	0,00	30,52	30,34	-0,18	-0,58
C1100 EE	2,63	2,69	0,06	0,78	0,75	-0,04	21,62	25,34	**3,71**	**17,18**

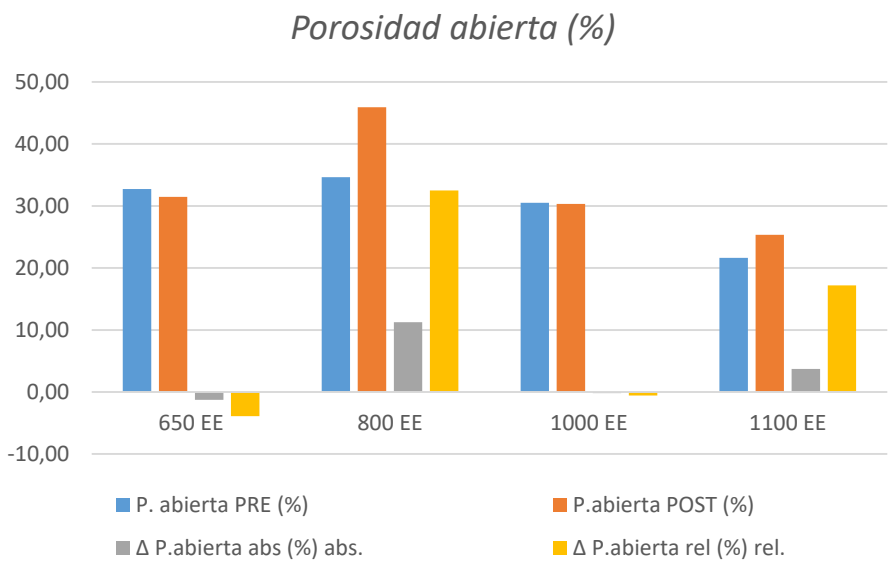


Figura 4.152. Representación gráfica de la porosidad abierta y su variación en las probetas intervenidas con el agente quelante espesado (EE).

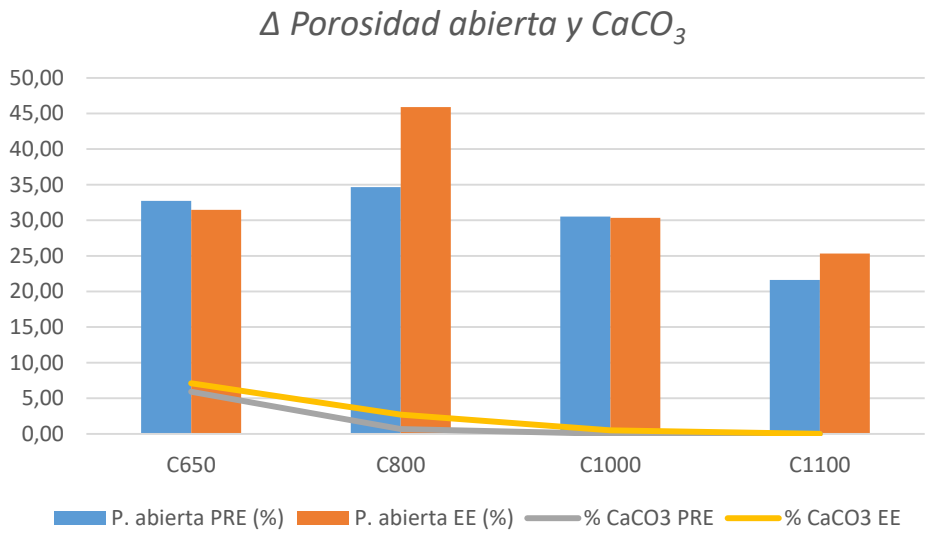


Figura 4.1536. Representación gráfica de la relación entre la porosidad abierta y la cantidad de carbonato cálcico, antes (PRE) y tras el tratamiento de limpieza con agente quelante espesado (EE).

3.5. Conclusiones

Tras los resultados previamente comentados, se podría decir que los tratamientos diseñados para su aplicación indirecta por medio de los geles físicos elaborados con goma xantano (Vanzan® NF-C), han sido eficaces en la eliminación de los depósitos calcáreos generados sobre las probetas cerámicas, con todos los agentes de limpieza utilizados con la excepción del agua desionizada, en base a las observaciones a simple vista y a las variaciones de los parámetros colorimétricos estudiados. Dichas variaciones han coincidido en tendencia y valores con las obtenidas en el tratamiento realizado por inmersión. Por lo que, en el caso del agua

desionizada, la eficacia no estaría vinculada al método de aplicación, sino al agente de limpieza utilizado.

No obstante, en las probetas intervenidas con el ácido acético aparecieron unas manchas, posteriormente identificadas mediante FTIR-ATR y TG-DSC como sales solubles de acetato de calcio, resultantes de la reacción entre el ácido acético y el carbonato de calcio de los depósitos generados. Este resultado indicaría que la desalación tras la limpieza con el ácido acético no fue eficaz. Sin embargo, en las probetas intervenidas con el ácido nítrico y el agente quelante espesados no han aparecido manchas, por lo que se podría suponer que la cantidad de sales generadas en estos casos fue menor, ya que el proceso de desalación ha sido el mismo. No obstante, dicha metodología no sería recomendable, dada la problemática que las sales solubles suponen, tanto a nivel estético como en la cohesión de las pastas cerámicas.

Al margen de las sales solubles, se compararon todas las probetas con los patrones antes de la carbonatación (PRE), con el objetivo de establecer las posibles variaciones ocurridas como consecuencia de los tratamientos. Así a nivel de composición mineralógica, no se han identificado variaciones mediante DRX-P, en línea con los resultados obtenidos por inmersión, salvo en la probeta C1000 AAE en la que se han detectado restos de los depósitos calcáreos, por el pico máximo de la calcita ($2\theta = 29{,}5^{\circ}$). En la misma línea, mediante FTIR-ATR se ha observado un aumento en la intensidad de la banda asociada al carbonato de calcio en C650 y C800 EE, lo que apunta a la presencia de restos de los depósitos calcáreos, de igual modo que ocurría en las probetas intervenidas por inmersión. Mientras que en las probetas tratadas con el ácido nítrico espesado (ANE) no se han identificado restos con dicha técnica, aunque en las intervenidas con el ácido acético esto no se ha podido analizar ya que la banda asociada al acetato de calcio ν_{as}(C-O) 1604 cm^{-1}, se solapa con la del carbonato de calcio $\nu_{as}(CO_3^{2-})$ 1425–1590 cm^{-1}. Sin embargo, los resultados de TG-DSC han mostrado un aumento del contenido de carbonato de calcio en las probetas C650, C800 y C1000 intervenidas con los tres agentes de limpieza, ligeramente menor en las elaboradas a 1000ºC, y con la excepción de las probetas C1100, en línea con los resultados de los tratamientos por inmersión. En todos los casos, dicho aumento se ha vinculado a la presencia de restos calcáreos, aunque mediante FTIR-ATR solo se haya identificado en las intervenidas con el agente quelante. No obstante, se han observado dos anomalías en C800 ANE y EE, ya que el contenido estimado de $CaCO_3$ ha resultado superior o muy similar al detectado en la probeta carbonatada patrón (C800 CAR), lo que indicaría que el tratamiento no habría sido eficaz, lo cual no coincide con los resultados a simple vista. Esto podría explicarse por la heterogeneidad de los depósitos calcáreos, sumado al análisis de muestras patrones y las limitaciones de la técnica utilizada en la cuantificación. No obstante, en ninguna probeta el contenido de carbonato de calcio ha disminuido por debajo de los valores determinados en las probetas patrón antes de la carbonatación (PRE).

En lo que respecta a los cambios identificados en las propiedades físico-hídricas, las diferencias establecidas en los parámetros del color han resultado

mayores tras el tratamiento con el ácido acético espesado, en comparación con los resultados obtenidos por inmersión, debido a las manchas provocadas por la eflorescencia de sales ya comentada. En las cuatro probetas, la diferencia total de color es perceptible por el ojo, en mayor medida en C800 y C1000 AAE, en línea con las mayores variaciones de la coordenada cromática *b**. Sin embargo, en las probetas intervenidas con el ácido nítrico y el agente quelante espesados, dicha variación se ha mantenido por debajo del límite de percepción o ligeramente por encima (C800 EE). Por lo que, en comparación con los tratamientos por inmersión, el método indirecto ha implicado menos cambios en los parámetros cromáticos estudiados. Por otro lado, no se han identificado analogías en la micro-rugosidad, respecto a los tratamientos por inmersión, ya que se han detectado más variaciones significativas y con distintas tendencias. No obstante, a pesar de las variaciones identificadas, la micro-rugosidad superficial solo ha aumentado en C800 AAE y C650 ANE, por lo que los tratamientos no supondrían un aumento de la vulnerabilidad de la mayoría de las probetas ante las condiciones ambientales. Por último, las mayores diferencias respecto a los tratamientos por inmersión se han identificado en las propiedades físico-hídricas analizadas mediante el ensayo de saturación. Según los resultados obtenidos, la porosidad abierta ha aumentado en varias probetas, en mayor medida en las de alta temperatura: C1000 y C1100 AAE; C1100 ANE; y C800 y C1100 EE. En algunos casos, dichas variaciones han superado el 30 % en términos relativos (C1100 ANE y C800 EE), aunque solo en C800 EE el valor final ha superado en más de un 10 %, en valor absoluto, la porosidad abierta previa. Por lo que esta probeta, sería más vulnerable ante condiciones ambientales inadecuadas. No obstante, resulta extraño que un tratamiento indirecto sea más agresivo que uno directo, como la inmersión.

En cuanto a la relación entre la cantidad de carbonato de calcio establecida mediante TG-DSC y la porosidad abierta, identificada en las probetas intervenidas por inmersión, solo se ha cumplido en el caso de las tratadas con el ácido nítrico espesado, y en una probeta tratada con el ácido acético (C800 AAE). Por lo que en general, la tendencia previamente identificada no se ha reproducido con el método de aplicación indirecto.

De acuerdo a los resultados previamente comentados, la eficacia de los tratamientos con los agentes de limpieza espesados ha quedado demostrada, con tiempos de aplicación similares en comparación con los tratamientos por inmersión. Sin embargo, el método de desalación utilizado no ha sido suficiente en el caso del ácido acético, por lo que no se recomendaría. Una alternativa a la desalación por enjuague, sin tener que recurrir a la inmersión, sería utilizar agua desionizada espesada (Sawdy *et al*., 2010). Una vez desarrollado un método de desalación válido para estos tratamientos, su aplicación se recomendaría en limpiezas puntuales, especialmente en piezas con superficies ligeramente sensibles al agua, o con falta de cohesión en las pastas. Salvo en las probetas intervenidas con el ácido acético, las bajas variaciones en los parámetros cromáticos indican la estabilidad de los valores estéticos de las probetas, mejorando los resultados obtenidos en los tratamientos por inmersión. Todo ello, sumado a la estabilidad en la composición, micro-

rugosidad y propiedades físico-hídricas, con la excepción de la probeta C800 EE, hace que los tratamientos se hayan considerado eficaces y respetuosos. En comparación con los tratamientos realizados de forma directa, no se han identificado diferencias relevantes, salvo en probetas de baja temperatura o con baja cohesión. Por un lado, el agente espesante ha mitigado los efectos de la efervescencia como abrasivo superficial y además, al prescindir de la inmersión, las piezas más vulnerables no han experimentado pérdidas matéricas. Por lo tanto, en estos casos sería más recomendable intervenir con los agentes ácidos espesados, en lugar de mediante inmersión.

4. Evaluación de la seguridad de los tratamientos en probetas sin depósitos calcáreos

Con el objetivo de determinar la seguridad de los tratamientos de limpieza diseñados, así como valorar la idoneidad de las técnicas utilizadas, se analizaron los cambios en la composición elemental y mineralógica original ocurridos como consecuencia de los mismos, en probetas cerámicas de baja temperatura de cocción (650 ºC) sin depósitos calcáreos. Aunque esta situación no es realista, puesto que en ningún caso se aplicarían dichos tratamientos de limpieza en piezas cerámicas que no presenten concreciones calcáreas, ha permitido evaluar lo que ocurriría en un caso extremo. De este modo, las diferencias en la composición solo se podrían adscribir a las probetas, sin que los posibles restos calcáreos a eliminar interfieran. Así, se estudiaron las posibles variaciones en la composición elemental y mineralógica mediante FRX, DRX-P, FTIR-ATR, TG-DSC y CI.

Los tratamientos realizados incluyeron disoluciones de ácido acético, ácido nítrico y agente quelante sal tetrasódica del EDTA, de igual manera que en los tratamientos de limpieza de las probetas cerámicas carbonatadas. Los tres agentes de limpieza fueron aplicados tanto por inmersión (tabla 4.88), como espesados con la goma xantano (tabla 4.89). El tiempo de aplicación en todos los casos fue de 30 minutos, en línea con la metodología seguida en las probetas carbonatadas, prescindiendo en este caso de la limpieza mecánica. La neutralización de los tratamientos se llevó a cabo por inmersión y enjuague puntual con agua desionizada, respectivamente.

Los tratamientos se realizaron sobre probetas cerámicas de baja temperatura de cocción (650 ºC), por ser las más vulnerables del conjunto de probetas cerámicas elaborado (650-1100 ºC). Los acrónimos utilizados hacen referencia en primer lugar, a la temperatura de cocción (C650), seguido del agente de limpieza utilizado en cada caso –AA para el ácido acético, AN para el ácido nítrico y E para la sal tetrasódica del EDTA– y el método de aplicación: sin indicación si es por inmersión, y añadiendo una E si se trata del espesante goma xantano. Por último, en todos los casos se ha indicado que las probetas no presentan depósitos calcáreos con una L, de superficie limpia.

Tabla 4.88. Datos relativos a los tratamientos de limpieza realizados sobre las probetas sin depósitos calcáreos, por inmersión con los tres agentes de limpieza seleccionados (C650 AAL, ANL, EL).

Acrónimo	Probeta	Agente (pH)	Método de aplicación	Concentración	Tiempo total
C650 AAL	C650(3).22	CH_3COOH (2,77)	Inmersión	1 %	30’
C650 ANL	C650(3).23	HNO_3 (0,73)			
C650 EL	C650(3).27	EDTA-Na_4 (10,54)			

Tabla 4.89. Datos relativos a los tratamientos de limpieza realizados sobre las probetas sin depósitos calcáreos, con los agentes seleccionados espesados con el gel físico de goma xantano (C650 AAEL, ANEL, EEL).

Acrónimo	Probeta	Agente (pH)	Método de aplicación	Concentración	Tiempo total
C650 AAEL	C650(3).24	CH_3COOH (2,77)	Gel físico (Vanzan® NF-C)	10 %	30’
C650 ANEL	C650(3).25	HNO_3 (0,73)		1 %	
C650 EEL	C650(3).28	EDTA-Na_4 (10,54)			

La composición elemental de las probetas, caracterizada mediante FRX (tabla 4.90), ha determinado los elementos mayoritarios y minoritarios detectados en las probetas sin depósitos calcáreos, tanto antes como después de los tratamientos. Las variaciones absolutas de los óxidos (tablas 4.91 y 4.92), han determinado una baja variabilidad en la composición elemental de las probetas tras los tratamientos, siendo en todos los casos inferiores a ±2 %, por lo que no serían significativas y, por lo tanto, la composición elemental se habría mantenido constante tras los tratamientos. No obstante, se han calculado las variaciones relativas, recogidas en las tablas 4.93 y 4.94.

Por otro lado, los resultados obtenidos mediante DRX-P han indicado, en todos los casos, que las fases minerales detectadas en la probeta patrón (PRE) y en las probetas intervenidas se mantienen constantes (fig. 4.154). Así, la fase mineral de la calcita no se ha visto alterada por los tratamientos aplicados ($2\theta = 29{,}5^{o}$), tanto por inmersión como de forma indirecta con las disoluciones espesadas con goma xantano. Por otro lado, tampoco se han identificado diferencias entre los dos métodos de aplicación utilizados.

Tabla 4.90. Resultados en óxidos de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza detectados por FRX en las probetas sin depósitos calcáreos antes y después de los tratamientos de limpieza. Siendo C650 PRE la probeta patrón, C650 AAL y AAEL las probetas intervenidas con ácido acético por inmersión y con goma xantano respectivamente, C650 ANL y ANEL con ácido nítrico y C650 EL y EEL con la sal tetrasódica del EDTA.

	Elementos mayoritarios y minoritarios (% óxidos)								
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**TiO_2**	**MgO**	**P_2O_5**	**MnO**
C650 PRE	55,88	20,50	9,12	7,18	5,04	1,14	0,46	0,21	0,15
C650 AAL	55,09	19,99	9,95	7,52	5,52	1,29	0,04	0,08	0,17
C650 ANL	57,40	18,57	9,68	7,07	5,39	1,25	0,04	0,14	0,16
C650 EL	55,90	20,60	9,11	7,00	5,09	1,17	0,33	0,22	0,16
C650 AAEL	56,61	19,38	9,56	7,30	5,25	1,21	0,03	0,16	0,15
C650 ANEL	56,70	19,32	9,47	7,46	5,22	1,19	0,03	0,12	0,16
C650 EEL	56,07	20,38	9,31	7,25	5,13	1,15	0,05	0,20	0,16
	Elementos traza (% óxidos)								
Probeta	**BaO**	**SO_3**	**ZrO_2**	**SrO**	**Rb_2O**	**NiO**	**Cr_2O_3**	**Br**	**CO_3O_4**
C650 PRE	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
C650 AAL	0,07	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02
C650 ANL	0,05	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02
C650 EL	0,07	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	–
C650 AAEL	0,06	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
C650 ANEL	0,06	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	–
C650 EEL	0,04	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	–
Probeta	**ZnO**	**Cl**	**CuO**	**PbO**	**As_2O_3**	**CeO_2**	**Ga_2O_3**	**Pr_2O_3**	**Y_2O_3**
C650 PRE	0,02	0,01	0,01	–	–	–	–	–	–
C650 AAL	0,02	0,01	0,01	0,01	–	0,03	–	–	–
C650 ANL	0,02	0,01	0,01	–	–	–	–	–	–
C650 EL	0,02	0,01	0,39	0,01	–	–	0,03	–	–
C650 AAEL	0,02	0,02	0,01	–	–	–	–	–	–
C650 ANEL	0,02	–	0,01	0,01	–	0,03	–	–	–
C650 EEL	0,02	0,02	0,01	0,01	–	–	–	–	–

Tablas 4.91 y 4.92. Variación absoluta calculada en los elementos mayoritarios y minoritarios detectados por FRX en las probetas sin depósitos calcáreos tras los tratamientos de limpieza, por inmersión y espesante.

	Variación absoluta inmersión Δ								
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**TiO_2**	**MgO**	**P_2O_5**	**MnO**
C650 AAL	-0,79	-0,51	0,83	0,34	0,48	0,15	-0,42	-0,13	0,02
C650 ANL	1,52	-1,93	0,56	-0,11	0,35	0,11	-0,42	-0,07	0,01
C650 EL	0,02	0,10	-0,01	-0,18	0,05	0,03	-0,13	0,01	0,01

	Variación absoluta espesante Δ								
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**TiO_2**	**MgO**	**P_2O_5**	**MnO**
C650 AAEL	0,73	-1,12	0,44	0,12	0,21	0,07	-0,43	-0,05	0,00
C650 ANEL	0,82	-1,18	0,35	0,28	0,18	0,05	-0,43	-0,09	0,01
C650 EEL	0,19	-0,12	0,19	0,07	0,09	0,01	-0,41	-0,01	0,01

Tablas 4.93 y 4.94. Variación relativa calculada en los elementos mayoritarios y minoritarios detectados por FRX en las probetas sin depósitos calcáreos tras los tratamientos de limpieza.

	Variación relativa inmersión Δ %								
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**TiO_2**	**MgO**	**P_2O_5**	**MnO**
C650 AAL	-1,41	-2,49	9,10	4,74	9,52	13,16	-91,30	-61,90	13,33
C650 ANL	2,72	-9,41	6,14	-1,53	6,94	9,65	-91,30	-33,33	6,67
C650 EL	0,04	0,49	-0,11	-2,51	0,99	2,63	-28,26	4,76	6,67

	Variación relativa espesante Δ %								
Probeta	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**K_2O**	**TiO_2**	**MgO**	**P_2O_5**	**MnO**
C650 AAEL	1,31	-5,46	4,82	1,67	4,17	6,14	-93,48	-23,81	0,00
C650 ANEL	1,47	-5,76	3,84	3,90	3,57	4,39	-93,48	-42,86	6,67
C650 EEL	0,34	-0,59	2,08	0,97	1,79	0,88	-89,13	-4,76	6,67

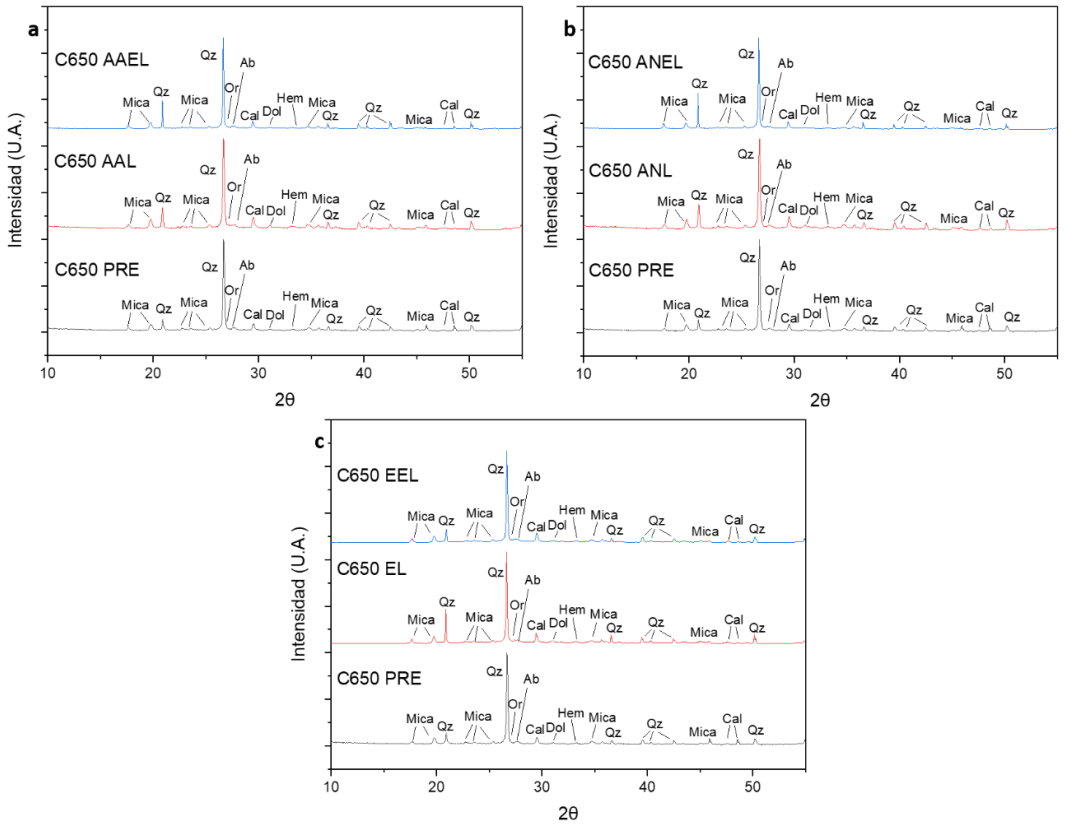


Figura 4.154. Patrones de DRX-P de las probetas antes y después de haber sido intervenidas por inmersión y goma xantano con las disoluciones de: **a** ácido acético, **b** ácido nítrico y **c** sal tetrasódica del EDTA. Ab: albita; An: anortita; Cal: calcita; Dol: dolomita; Hem: hematita; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: quarzo.

Los espectros obtenidos mediante FTIR-ATR han seguido la misma línea que los de DRX-P, ya que tampoco se han observado diferencias tras los tratamientos de limpieza realizados en las probetas (fig. 4.155). La banda asociada a la calcita (~1400 cm^{-1}) se ha identificado en todos ellas, presentando asimismo intensidades muy similares antes y tras los tratamientos de limpieza. Además, no se han observado nuevas bandas vinculadas a sales solubles, como producto de los agentes de limpieza utilizados: alrededor de 1450 cm^{-1} y entre 1604-1528 cm^{-1}, en el caso del acetato de calcio; entre 1200 y 1500 cm^{-1} para el nitrato; y alrededor de 1000 y 1093 cm^{-1} en el caso del bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$). Aunque cabría pensar que estas no se habrían generado debido a la ausencia de depósitos calcáreos, los agentes podrían haber reaccionado con el contenido original de $CaCO_3$ de las pastas.

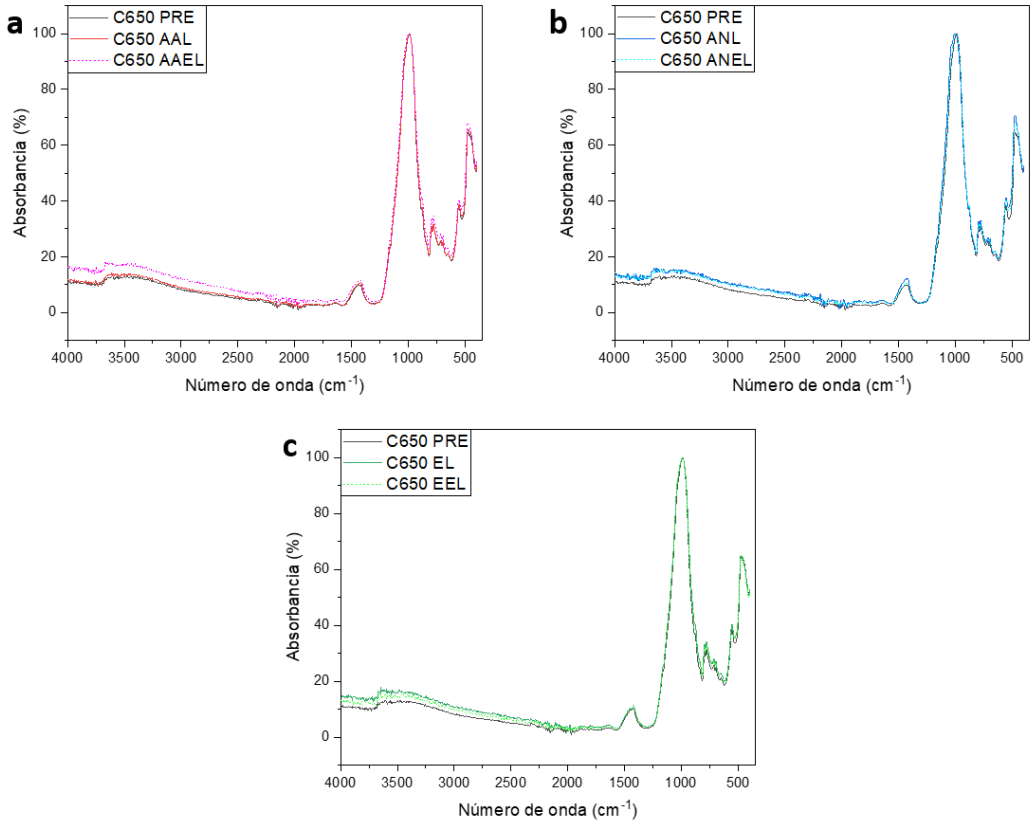


Figura 4.155. Espectros de FTIR-ATR de las probetas antes y después de haber sido intervenidas por inmersión y goma xantano con las disoluciones de: **a** ácido acético, **b** ácido nítrico y **c** sal tetrasódica del EDTA.

A continuación se muestran los resultados de los análisis realizados mediante TG-DSC de las probetas sin depósitos calcáreos intervenidas, en comparación con una probeta patrón de la misma temperatura de cocción (650 ºC), centrados en el contenido de carbonato de calcio. Los resultados se han agrupado por agente de limpieza. En la figura 4.156, que recoge los termogramas de las probetas intervenidas con ácido acético por inmersión y espesado (C650 AAL y AAEL), se puede apreciar la similitud entre las pérdidas de masa asociadas a la descomposición del carbonato de calcio (490-730 ºC). En el termograma de la probeta C650 AAL, se ha identificado una pérdida de masa de 2,7 %. Mientras que en la probeta C650 AAEL dicho valor ha ascendido hasta el 3,0 %. Estos resultados han resultado similares para el ácido nítrico y el agente quelante (fig. 4.157 y 4.158, tabla 4.95). Los termogramas de las probetas intervenidas con el ácido nítrico han puesto de manifiesto una pérdida de masa del 2,8 % en la muestra C650 ANL, y de 3,1 % en C650 ANEL. Por otro lado, en la probeta C650 EL se ha detectado una pérdida de masa del 3,2 %, que asciende ligeramente en C650 EEL (3,5 %). Esto indicaría que el contenido en $CaCO_3$ de las probetas intervenidas es similar en todas ellas, independientemente del método de aplicación y del producto utilizado y, además, dicho contenido es similar al de la probeta patrón. En la tabla 4.96, se han analizado las variaciones respecto a dicha probeta, a partir del contenido estimado de carbonato de calcio. Todas las pérdidas de masa previamente indicadas se han delimitado en un rango entre 2,70 y 3,50 %, por lo que la variación máxima en

términos absolutos es de +0,80 % (Δ máx. = 0,80 %). Así, solo en la probeta C650 AAL se ha observado una menor pérdida de masa, en el rango asociado al carbonato de calcio, respecto a la probeta patrón, lo que indicaría un menor contenido de $CaCO_3$, pero la diferencia es muy baja (-0,10 %), por lo que no se ha considerado significativa. En el resto de probetas se ha identificado un ligero aumento de dicha cantidad, lo cual no tiene sentido teniendo en cuenta los tratamientos aplicados, o se han mantenido invariables (C650 ANL). Dichas variaciones pueden deberse a la heterogeneidad de las probetas, y las limitaciones de la técnica, aun habiéndose elaborado con la misma arcilla comercial y misma metodología. Por otro lado, si los tratamientos no han supuesto una disminución del contenido de carbonato de calcio, susceptible de verse alterado con los agentes de limpieza utilizados, a baja temperatura de cocción, se presupone que a mayor temperatura de cocción y, por ende, menor o nulo contenido de carbonato de calcio, estos cambios tampoco ocurrirán.

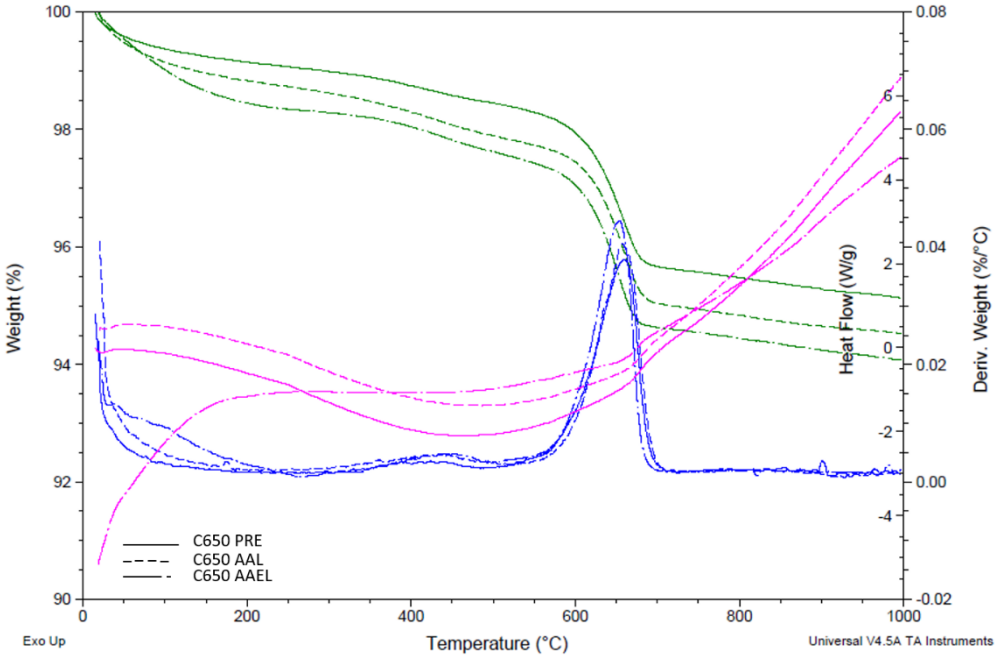


Figura 4.156. Termogramas de las probetas cocidas a 650 ºC sin depósitos calcáreos intervenidas con ácido acético por inmersión (AAL) y espesado con goma xantano (AAEL).

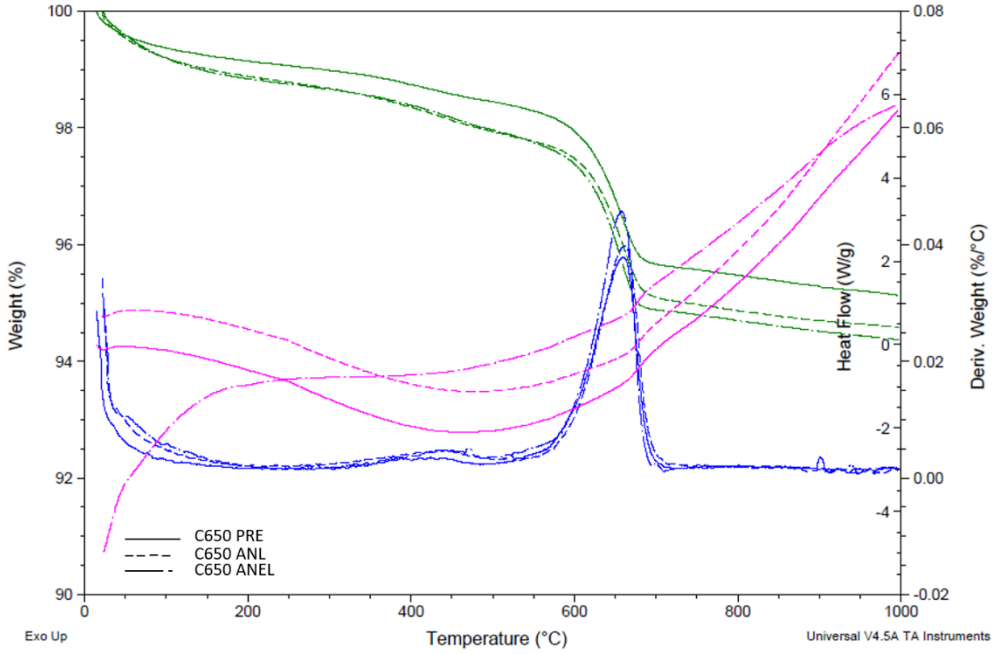


Figura 4.157. Termogramas de las probetas cocidas a 650 ºC sin depósitos calcáreos intervenidas con ácido nítrico por inmersión (ANL) y espesado con goma xantano (ANEL).

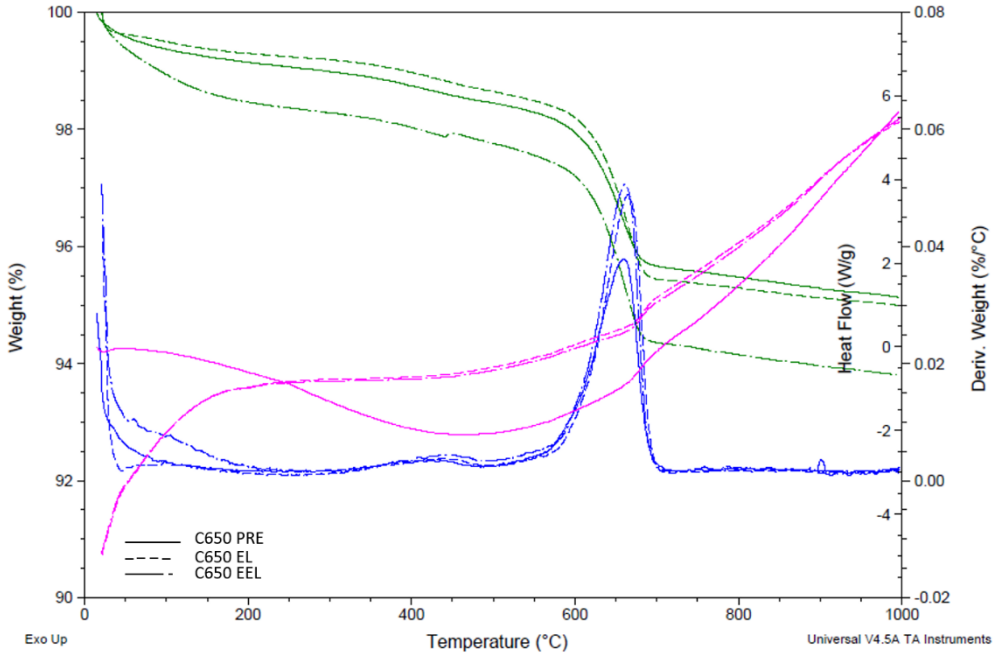


Figura 4.158. Termogramas de las probetas cocidas a 650 ºC sin depósitos calcáreos intervenidas con sal tetrasódica del EDTA por inmersión (EL) y espesada con goma xantano (EEL).

Tabla 4.95. Pérdida de masa (%) y contenido de carbonato de calcio y calcio (%) de las probetas sin depósitos calcáreos antes (PRE) y después de los tratamientos por inmersión y espesados con goma xantano (AAL, AAEL, ANL, ANEL, EL, EEL).

Probeta	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa (%)	% $CaCO_3$	% Ca	g Ca
C650 PRE	510	708	2,8	6,4	2,6	1,0
C650 AAL	549	707	2,7	6,1	2,5	1,0
C650 ANL	500	720	2,8	6,4	2,6	1,0
C650 EL	490	711	3,2	7,3	2,9	1,2
C650 AAEL	534	706	3,0	6,8	2,7	1,1
C650 ANEL	499	726	3,1	7,1	2,8	1,1
C650 EEL	484	715	3,5	8,0	3,2	1,3

Tabla 4.96. Variación absoluta del contenido de carbonato de calcio (%) de las probetas sin depósitos calcáreos antes (PRE) y después de los tratamientos por inmersión y espesados con goma xantano (AAL, AAEL, ANL, ANEL, EL, EEL).

	Variación absoluta Δ	
Probeta	**Pérdida de masa (%)**	**% $CaCO_3$**
C650 AAL	-0,1	-0,2
C650 ANL	–	–
C650 EL	0,4	0,9
C650 AAEL	0,2	0,5
C650 ANEL	0,3	0,7
C650 EEL	0,7	1,6

Además, mediante cromatografía iónica (CI) se analizó la concentración de los cationes sodio, potasio calcio y magnesio (Na^+, K^+, Ca^{2+} y Mg^{2+}) en algunas de las probetas intervenidas (C650 PRE, AAL, ANEL y EEL), con el objetivo de complementar y contrastar los resultados obtenidos mediante FRX, DRX-P, FTIR-ATR y TG-DSC (tabla 4.97). Las variaciones absolutas y relativas calculadas (tablas 4.98 y 4.99), han indicado una disminución en la concentración del catión Ca^{2+} en todos los casos, pero en mayor medida en la probeta C650 EEL, intervenida con el agente quelante espesado. En la concentración del catión K^+ se ha identificado igualmente una disminución en las probetas estudiadas, aunque dichas variaciones han resultado del mismo orden. Mientras que la concentración del catión Na^+ ha disminuido en C650 AAL, pero aumentado en C650 ANEL y EEL. No obstante, a partir del análisis de cuatro probetas patrón C650 PRE (tabla 4.100), se ha calculado la variabilidad en la concentración de dichos cationes entre las probetas cerámicas de partida. De acuerdo a los valores de la desviación estándar para cada catión, las diferencias identificadas y, previamente comentadas, se encuentran dentro de dicho margen. Por lo tanto, no se han considerado significativas y los tratamientos serían seguros, al no modificar la composición de las probetas, a nivel elemental, mineralógico, molecular y catiónico. De manera complementaria se han realizado análisis mediante EDX, pero dada la puntualidad de los mismos no se han considerado significativos y se han incluido en el anexo V.

Tabla 4.97. Concentración de los cationes sodio, potasio, calcio y magnesio (Na^+, K^+, Ca^{2+} y Mg^{2+}) en las probetas C650 PRE, AAL, ANEL y EEL. < LC: valor inferior al límite de cuantificación.

	Concentración de los cationes mg/L			
Probeta	**Sodio Na^+**	**Potasio K^+**	**Calcio Ca^{2+}**	**Magnesio Mg^{2+}**
C650 PRE	1,8	6,4	27,3	< LC
C650 AAL	1,5	4,6	19,8	< LC
C650 ANEL	1,9	4,7	21,9	< LC
C650 EEL	2,3	4,8	18,1	< LC

Tabla 4.98. Variación absoluta de la concentración de los cationes sodio, potasio y calcio (Na^+, K^+ y Ca^{2+}) en las probetas C650 AAL, ANEL y EEL, respecto a la probeta patrón C650 PRE.

	Variación absoluta de la concentración de los cationes Δ mg/L		
Probeta	**Sodio Na^+**	**Potasio K^+**	**Calcio Ca^{2+}**
C650 AAL	-0,3	-1,8	-7,5
C650 ANEL	0,2	-1,7	-5,4
C650 EEL	0,5	-1,5	-9,1

Tabla 4.99. Variación relativa de la concentración de los cationes sodio, potasio y calcio (Na^+, K^+ y Ca^{2+}) en las probetas C650 AAL, ANEL y EEL, respecto a la probeta patrón C650 PRE.

	Variación relativa de la concentración de los cationes Δ mg/L		
Probeta	**Sodio Na^+**	**Potasio K^+**	**Calcio Ca^{2+}**
C650 AAL	-16,1	-27,6	-27,5
C650 ANEL	10,5	-27,0	-19,8
C650 EEL	30,8	-24,1	-33,5

Tabla 4.100. Concentración promedio de los cationes sodio, potasio y calcio (Na^+, K^+ y Ca^{2+}) en cuatro probetas C650 patrón (PRE).

	Concentración de los cationes Δ mg/L		
Probeta	**Sodio Na^+**	**Potasio K^+**	**Calcio Ca^{2+}**
$\bar{x}$ C650 PRE	1,5 ± 0,3	5,2 ± 2,0	23,2 ± 9,1

4.1. Conclusiones

Los resultados obtenidos mediantes las técnicas, tanto las utilizadas en el análisis de las probetas carbonatadas, así como la seleccionada específicamente para el estudio de las probetas intervenidas sin carbonatación previa (CI), han determinado que los tratamientos basados en disoluciones ácidas y el agente quelante, en las concentraciones indicadas, aplicados por inmersión y gel físico, han resultado seguros para las probetas cerámicas de baja temperatura (650 ºC), ya que no han implicado la disminución del contenido original de carbonato de calcio, ni de ningún otro elemento metálico. No obstante, teniendo en cuenta los resultados de los tratamientos de limpieza realizados en las probetas carbonatadas, es preferible evitar la inmersión de cerámicas con baja cohesión, sustituyéndola por métodos indirectos.

Además, la combinación de las técnicas seleccionadas ha permitido analizar la composición de las probetas de manera global, y así establecer la seguridad de

los tratamientos diseñados, que complementa la eficacia previamente estudiada. Esta perspectiva integradora ha resultado necesaria para comprobar los datos y tendencias de cada técnica, que al final, han confluido en la misma conclusión.

5. Tratamientos con geles químicos

Los materiales cerámicos sobre los que se aplicaron los geles químicos previamente comentados (ver cap. III., apdo. 3.1), incluyeron probetas cerámicas elaboradas en condiciones de laboratorio de 2,5 × 2,5 × 1 cm^3 a 650 ºC. Dichas probetas se identificaron como PF650, por pruebas Florencia y la temperatura de cocción, seguido del número de probeta correspondiente. Una vez establecidos los mejores tratamientos en función de los resultados de cada gel utilizado, estos fueron aplicados sobre probetas de mayores dimensiones, 5 × 5 × 1 cm^3, elaboradas a 650, 800, 1000 y 1100 ºC. Su nomenclatura se estableció como DF, por definitivas Florencia, seguida de la temperatura de cocción (DF650-1100), y el número consecutivo de cada probeta.

Tabla 4.101. Características de los materiales cerámicos intervenidos

Acrónimo	T de cocción	Dimensiones
PF650-1 a 49	650 ºC	2,5 × 2,5 × 1 cm^3
DF650-1 a 9	650 ºC	5 × 5 × 1 cm^3
DF800-1 a 9	800 ºC	
DF1000-1 a 9	1000 ºC	
DF1100-1 a 9	1100 ºC	

5.1. Estudios preliminares con los geles químicos

En este apartado se incluyen las pruebas preliminares realizadas con los geles químicos para determinar, en primer lugar, su estabilidad física en contacto con los agentes de limpieza y, en segundo lugar, los tiempos de carga y aplicación de los mismos. Así como el proceso para eliminar las sales solubles generadas por la reacción entre los agentes de limpieza seleccionados y los depósitos calcáreos.

5.1.1. Estabilidad física de los geles químicos

En primer lugar, dado que se desconocía la estabilidad física y química de los geles disponibles en las disoluciones de carácter ácido y básico a utilizar para los tratamientos de limpieza, se llevó a cabo una prueba previa de estabilidad física de los mismos, incluyendo los menos retentivos (*dry*), los tipo *Peggy*, y los formulados con glucosa y derivados (ver cap. III., apdo. 3.1). La pérdida de masa de los geles tras haber estado en contacto con los agentes de limpieza, implicaría una disminución de la estabilidad de los mismos, al perder parte de su materia por inmersión en las distintas disoluciones.

Para la realización de la prueba preliminar, se prepararon las tres disoluciones de ácido acético 1 % v/v, nítrico 1 % v/v, y sal tetrasódica del EDTA 1% m/v. A continuación, se tomó un fragmento de cada uno de los geles y se introdujo en cada disolución en una proporción aproximada de 1:10 m/v. Se midió la variación de la masa a lo largo de 5 horas –a los 30, 60, 180 y 300 minutos– y, por último, pasadas 17 horas desde el inicio de la inmersión. A partir de los datos obtenidos, se calculó la variación absoluta y relativa para cada caso y se han comparado los valores obtenidos para todos los geles, con las tres disoluciones preparadas.

5.1.2. Tiempos de carga y aplicación de los geles químicos

Con el objetivo de establecer la metodología y tiempos de aplicación de todos los geles acuosos cuya estabilidad física había sido previamente testada, se llevaron a cabo varias pruebas de limpieza en probetas cerámicas elaboradas a 650 ºC (PF650-1 a 49). Los productos utilizados incluyeron las disoluciones ácidas y los agentes quelantes seleccionados como agentes de limpieza, comentados con anterioridad.

Se realizaron pruebas con diferentes tiempos de carga de los geles (1, 2, 3 y 4 horas), y distintos tiempos de aplicación (30, 45, 60, 120 minutos). También se estudió y determinó el número de aplicaciones a realizar dependiendo del producto y gel utilizados, y se observaron las diferencias que presentan los geles en cuanto a capacidad de retención, adherencia, manejabilidad y coloración tras las aplicaciones. A continuación, se detallan las pruebas más significativas, recogidas también al final del apartado en la tabla 4.102.

Se comenzó con aplicaciones consecutivas de 30 minutos cada una, con los geles *Peggy 5, 6* y *Starch 3* y las disoluciones de ácido acético (PF650-1,2 y 3) y del EDTA (PF650-21, 22 y 23) También con los geles *HWR, MWR, C2 y C4.* La metodología desarrollada para el ácido acético se utilizó también para el ácido nítrico, y el agente quelante, con variaciones en los tiempos y número de aplicaciones para este último. En todos los casos, tras cada aplicación de los geles se realizó una eliminación mecánica de los depósitos calcáreos con palitos de naranjo, hasta que dicha limpieza pusiera en riesgo la superficie cerámica, momento a partir del cual se dio por finalizada.

La mayoría de las pruebas se realizaron con los geles en forma de lámina, aunque también con el gel *Peggy 5* en formato goma y lápiz, cargados con ácido acético (PF650-48), y con la sal tetrasódica del EDTA (PF650-49). Su acción limpiadora se consiguió, en ambos casos, mediante suaves aplicaciones sucesivas con uno de los extremos de cada formato del gel, sobre los depósitos a reblandecer. Seguidamente, estos se eliminaron mecánicamente con los palitos de madera y se repitió aplicación, siguiendo el mismo procedimiento previamente descrito, para eliminar los restos puntuales y veladuras.

Por otro lado, se realizaron pruebas de limpieza con otros productos de carga que incluyeron: agua desionizada, vinagre de manzana y zumo de limón natural. Estos agentes de limpieza suponen alternativas más respetuosas con el medio ambiente. Por este motivo, se realizaron dos pruebas con el gel *Starch 3* cargado con zumo de limón ─pH 2,0─ (PF650-44), y con vinagre de manzana ─pH 2,6─ (PF650-45). Para las pruebas con agua desionizada (AD) se utilizó el gel *Peggy 5* (PF650-8 y 9).

De forma complementaria a los geles de acción química, se decidió evaluar la eficacia de limpieza de un gel de acción mecánica o *peelable*. El gel utilizado (*peelable* ó 7420), se trata de un gel físico en forma de dispersión que se aplica con espátula o pincel en una capa de un espesor de aproximadamente 1-3 mm y se deja actuar hasta que seque para retirarlo. Este proceso suele tardar unas 4-7 horas, para el espesor previamente indicado. Si fuera necesario, el tiempo de la primera aplicación puede aumentarse hasta las 24 horas, aunque no es recomendable por el riesgo de que la capacidad de arranque sea excesiva. Antes de retirarlo, se comprueba si se encuentra completamente seco, ya que de otro modo, quedarían restos adheridos. Si está seco, se despega con cuidado uno de los extremos con la punta del bisturí y, con unas pinzas se tira ligeramente hacia arriba para separarlo. Se comprueba la eficacia de la adhesión de los depósitos y si se han eliminado restos cerámicos superficiales. En caso de quedar restos, bien como depósitos o como veladuras, se lleva a cabo una segunda aplicación, siguiendo la metodología previamente descrita. De este modo, se realizaron varias pruebas en probetas divididas en cuatro secciones (PF650-31 y 32). De tal forma que, en la primera se aplicó el gel sin cargar (blanco, pH≈7), en la segunda cargado con ácido cítrico (pH≈5), en la tercera cargado con ácido clorhídrico (pH≈1-2), y en la cuarta cargado con una combinación de ambos ácidos (pH≈1-2). Una vez secos los geles, se retiraron mecánicamente con ayuda de unas pinzas, eliminando con ellos los depósitos calcáreos. Seguidamente, se repitió la operación directamente sobre la superficie cerámica manteniendo la división en las cuatro secciones. Además, se llevó a cabo otra prueba combinando la acción mecánica de este gel con un segundo tratamiento químico (PF650-43). Para la primera aplicación se utilizó el gel sin cargar (blanco), con un secado de 3-4 horas, para después retirarlo mecánicamente. Después, se realizó la limpieza química con el gel *Peggy 5* cargado durante 30 minutos con ácido acético 1 % v/v y una primera aplicación de 30 minutos, seguida de otra con el reverso del mismo gel durante 15 minutos. Los tiempos de carga y aplicación se vieron reducidos en este caso puesto que los restos a eliminar eran menores en comparación con la limpieza mecánica manual.

Tabla 4.102. Resumen de las pruebas de limpieza más significativas. AA: ácido acético; B: blanco, sin carga; AC: ácido cítrico; HCl: ácido clorhídrico; EDTA: sal tetrasódica del EDTA; 1-2AP: 1-2ª aplicación; LM: limpieza mecánica; V: reverso.

Probeta	Agente (pH)	Gel	Tiempo carga	Número y tiempo de aplicación
PF650-1	AA (2,5)	*Peggy 5*	1AP: 180’ 2AP: 180’	1AP: 30’+30’+60’+60’+LM+V+60’ 2AP: 30’
PF650-2		*Peggy 6*		1AP: 30’+30’+LM+30’+30’+30’ 2AP: 60’
PF650-3		*Starch 3*		1AP: 30’+30’+60’+60’+LM+V+60’ 2AP: 30’
PF650-8	Agua desionizada (8,9)	*HWR*	–	1AP: 60’+LM+V+60’+LM 2AP: 60’
		MWR		
		C2		
		C4		
PF650-9		*Peggy 5*	–	1AP: 60’+LM+V+60’+LM 2AP: 60’
		Peggy 6		
		Starch 3		
		–		
PF650-21	EDTA (10,9)	*Peggy 5*	1AP: 120’ 2AP: 60’	1AP: 60’+LM+V+60’+LM 2AP: 60’
PF650-22		*Peggy 6*		
PF650-23		*Starch 3*		
PF650-31	B (7), AC (5), HCl (1-2), AC+HCl (1-2)	*Peelable (7420)*	–	Hasta secado
PF650-32				
PF650-36	AA (2,5)	*Peggy 5*	1AP: 120’	1AP: 60’+LM

PF650-37			2AP: 60’	2AP: 4 zonas (1) – (2) 30’+LM (3) 45’+LM (4) 60’+LM
			1AP: 120’	1AP: 60’+LM+V+60’+LM
			2AP: 60’	2AP: 4 zonas (1) – (2) 20’+LM (3) 40’+LM (4) 60’+LM
PF650-43	B (7)	*Peelable (7420)*	–	Hasta secado
	AA (2,5)	*Peggy 5*	1AP: 30’	1AP: 30’+V+15’
PF650-44	Limón (2,0)	*Starch 3*	1AP: 120’	1AP: 60’+LM+V+60’+LM
PF650-45	Vinagre (2,5)	*Starch 3*	2AP: 60’	2AP: 60’
PF650-46	DOTA (11,0)	*Peggy 5*	1AP: 120’	1AP: 60’+LM+V+120’+LM
PF650-47	EDTA (11,1)	*Peggy 5*	2AP: 60’	2AP: –/30’/45’/60’+V+30’+30’
			3AP: 60’	3AP: 60’+V+60’
PF650-48	AA (2,5)	*Peggy 5 goma y lápiz*	1AP: 120’	1AP: 20 aplicaciones+LM
PF650-49	EDTA (10,9)	*Peggy 5 goma y lápiz*	2AP: 60’	2AP: 10 aplicaciones

5.1.3. Eliminación de sales solubles

Como producto de las reacciones químicas ocurridas entre las disoluciones utilizadas y el carbonato de calcio contenido en las concreciones, aparecen distintas sales que pueden degradar a largo plazo las cerámicas, según su porosidad. Estas sales son el acetato de calcio (procedente de la reacción con el ácido acético, el nitrato de calcio (del ácido nítrico) y el carbonato de sodio (procedente de la sal tetrasódica del EDTA).

Para su eliminación, se realizaron diversas pruebas, tanto con los métodos de aplicación tradicionales (inmersión y enjuague), como con geles acuosos, como el gel *Peggy 5* y el *Starch 3*, por tener una alta difusión, lo que favorecería la absorción de las sales. Así, se llevaron a cabo varios ensayos de desalación sobre probetas previamente intervenidas con el gel *Peggy 5* cargado con ácido acético, ya que era el único agente con el que habían aparecido eflorescencias, tanto en su aplicación con el gel físico como con los geles químicos (DF650-2 y DF650-4).

Con el objetivo de determinar el número de aplicaciones necesarias para completar el proceso de desalación se llevaron a cabo pruebas de una y dos aplicaciones con los geles *Peggy 5* y *Starch 3*. La desalación se monitorizó mediante análisis de micro-FTIR (ver cap. III, apdo. 4.1.8). Así, se dividió una de las probetas previamente intervenida (PF650-38), en dos secciones: en la zona superior se realizó una única aplicación con el gel *Peggy 5* cargado con agua desionizada, mientras que en la zona inferior se realizaron dos aplicaciones consecutivas. En la probeta PF650-39, previamente intervenida con ácido acético aplicado con el gel *Peggy 5*, se siguió el mismo procedimiento, pero con el gel *Starch 3*. La aplicación de ambos geles finalizó pasadas unas tres horas por cada aplicación sin alcanzar un secado completo ya que podía provocar el arranque parcial de las superficies cerámicas.

En otra de las probetas previamente intervenidas (PF650-40), el proceso de desalación se realizó por inmersión en agua desionizada, en un ratio 1:15 m/v. El proceso se monitorizó con medidas de conductividad siguiendo el mismo método aplicado con anterioridad (ver cap. III, apdo. 3.3) (Unruh, 2001; White *et al*., 2010). En otra probeta (PF650-41), la eliminación de sales consistió en el enjuague de la superficie, dejando correr sobre la misma el volumen correspondiente de agua desionizada según el ratio 1:15 m/v. Se llevaron a cabo tres enjuagues en el tiempo entre cada medida de conductividad.

Además, para conocer el contenido en sales que se encontraban originalmente en las probetas cerámicas, es decir, sin intervenir, se realizaron varias pruebas de desalación de una probeta patrón cocida a 650 ºC y seccionada en cuatro fragmentos. Uno de ellos se desaló por inmersión (IN), otro por enjuague (ENJ), el tercero, dividido a su vez por la mitad, con el gel *Peggy 5*, con una (P5 1AP) y dos aplicaciones (P5 2AP). Lo mismo en el cuarto fragmento, desalado con el gel *Starch 3*, una mitad con una aplicación (S3 1AP) y la otra con dos aplicaciones consecutivas (S3 2AP). La cantidad de agua desionizada usada en todos los casos

se calculó siguiendo aproximadamente el ratio 1:15 m/v y las medidas de conductividad siguieron la metodología utilizada previamente (White *et al*., 2010). Mientras que para los geles, debido a los bajos valores de la conductividad, se decidió dar por finalizado el proceso tras alcanzar $k_{norm} \leq 2$ solo en una ocasión, frente a dos en el resto de casos. Las medidas de conductividad en este caso se llevaron a cabo una vez finalizadas las dos aplicaciones sobre las probetas, tras esperar unas 3 y 6 horas respectivamente para su secado. Posteriormente, los fragmentos de los geles usados fueron introducidos en agua desionizada, siguiendo el mismo ratio usado con anterioridad (1:15 m/v), para evaluar la conductividad.

A continuación, se llevó a cabo otra prueba para determinar si habían quedado sales solubles en el interior de las piezas previamente desaladas (PF650-38, 39, 41 y patrón-650ºC) que, en condiciones ambientales desfavorables (alta HR y T), pudieran aparecer en la superficie en forma de eflorescencias. Así, se introdujeron las probetas previamente desaladas en un recipiente hermético con un vaso de precipitados con agua desionizada en el interior y se dejaron reposar durante 15 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, no se observó que el agua hubiera condensado por lo que se introdujo el recipiente en una estufa a 40 ºC durante 6 horas. Como tampoco se apreciaron cambios, se aumentó la temperatura hasta 80 ºC, generando una alta condensación (100 % HR) dentro del recipiente donde se depositaron las cerámicas durante 20 horas. Pasado este tiempo, a simple vista no se apreciaron eflorescencias, lo que cabía pensar que todos los tratamientos de desalación evaluados habían sido eficaces. No obstante, se realizaron medidas mediante micro-FTIR para estudiar la posible aparición de eflorescencias (ver cap. III, apdo. 4.1.8).

Por otro lado, se estudió la posible reutilización del gel *Peggy 5* usado para la desalación de las probetas cerámicas (tabla 4.103). En primer lugar se enjuagaron los fragmentos de dicho gel ya usados con agua desmineralizada y se introdujeron en un baño, también de agua desmineralizada, en un ratio aproximado de 1:15 g/mL durante 15 minutos. Ya que, según las pruebas de desalación este tiempo era suficiente para la eliminación de las sales (ver cp. IV, apdo. 5.2.3). Pasado este tiempo, se renovó el agua aumentando el ratio a 1:75 g/mL, y el tiempo hasta los 60 minutos. Esta operación se repitió tres veces, lo que hizo un total de 3 horas y 15 minutos de inmersión en agua desmineralizada. Al no haber recuperado la consistencia original, se cambió de nuevo el agua y se introdujeron de nuevo en un baño durante 60 horas.

Tabla 4.103. Resumen de las pruebas realizadas para la reutilización del gel *Peggy 5* tras la desalación de las muestras intervenidas.

Gel	Producto	Ratio (g/mL)	Tiempo inmersión (min)
Peggy 5	Agua desmineralizada	1:15	15
		1:75	60
			60
			60
			3600

5.1.4. Limpieza de probetas cerámicas

Finalmente, teniendo todo lo anteriormente descrito en cuenta, se seleccionaron varios tratamientos por su eficacia y las características de los geles utilizados. Estos se llevaron a cabo sobre las probetas cerámicas definitivas (DF) de mayor tamaño y elaboradas a cuatro temperaturas diferentes: 650, 800, 1000 y 1100 ºC. Estas probetas fueron caracterizadas mediante las mismas técnicas que las intervenidas por inmersión y los geles de goma xantano, aunque dichos resultados no hayan sido incluidos en este documento. La composición de dichas probetas fue determinada mediante FRX, DRX-P y TG-DSC. También se utilizó la micro-FTIR, cuyos resultados se discuten a continuación. Mientras que las propiedades físico-hídricas se estudiaron mediante espectrofotometría, rugosimetría óptica y el ensayo de saturación a vacío UNE-EN 1936:2007 (AENOR, 2007).

5.2. Resultados de los tratamientos con los geles químicos

Los resultados recogidos en los siguientes apartados incluyen la estabilidad de los geles químicos cargados con los agentes de limpieza seleccionados, la metodología desarrollada para la limpieza de las probetas elaboradas a 650 ºC con todos los geles, así como la selección y aplicación de algunos de los tratamientos realizados en las probetas DF650-1100. Asimismo, se indican los resultados de las pruebas de desalación tras las intervenciones, así como de las pruebas para la reutilización del gel *Peggy 5*. Por otro lado, también se describen los resultados obtenidos de las medidas de micro-FTIR, las imágenes y microanálisis de MEB-EDX y de los análisis elementales de FRX.

5.2.1. Estabilidad física de los geles químicos

Los resultados obtenidos han permitido evaluar la variación de la masa de los geles a lo largo del tiempo de carga con los agentes de limpieza seleccionados (tablas 4.104-4.106 y figs. 4.159-4.161). En el caso de los geles acuosos más retentivos o *dry*, de pHEMA/PVP, se aprecia una menor disminución de la masa en el gel *MWR* cargado con el ácido acético (MAA) y el nítrico (MAN), salvo en este último para altos tiempos de carga. No obstante, para el ácido nítrico, dicha variación se ha igualado, incluso ha superado a la sufrida por el mismo gel cargado con la sal tetrasódica del EDTA (ME) (-22,56 y -19,64 %, respectivamente). En el caso del gel más retentivo, el *HWR*, las variaciones han resultado mayores en todos los casos, aunque similares para la carga del ácido acético (HAA) y el agente quelante (HE) (-22 y -25 %), y más altas cuando está cargado con el ácido nítrico (HAN) (-34 %). Se podría decir que para MAA y MAN la variación ha aumentado de manera proporcional según el tiempo, mientras que el gel ME ha variado más al inicio del proceso, pero luego se ha estabilizado. En el caso de los *HWR* la variación también ha sido gradual, con mayores valores para el ácido nítrico (HAN).

Tabla 4.104. Datos referentes a la variación relativa de la masa (Δ rel.) en geles de pHEMA/PVP (%) a lo largo del tiempo indicado. Donde MAA, MAN y ME, son el gel *Medium Water Retenttion (MWR)* cargado respectivamente con las disoluciones de ácido acético, ácido nítrico y la sal tetrasódica del EDTA. Mientras que HAA, HAN y HE corresponden al gel *High Water Retention (HWR)* cargado con las mismas disoluciones.

	Δ rel. masa en geles de pHEMA/PVP (%)					
Tiempo	**MAA**	**MAN**	**ME**	**HAA**	**HAN**	**HE**
30'	-2,53	-4,04	-14,10	-8,85	-10,44	-8,45
60'	-3,70	-6,47	-14,89	-11,98	-14,87	-12,48
180'	-6,69	-12,52	-16,97	-18,09	-25,02	-19,47
300'	-9,40	-17,78	-17,47	-22,39	-31,13	-22,99
>1200'	-10,45	-22,56	-19,64	-21,99	-33,57	-24,47

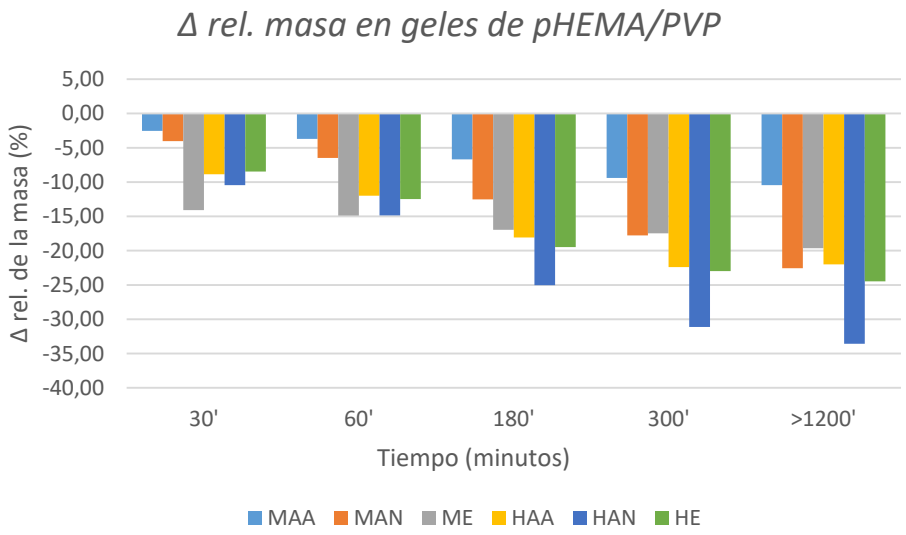


Figura 4.159. Representación gráfica de la variación relativa de la masa (%) en los geles acuosos formulados con pHEMA/PVP, (*Medium Water Retention (M)* y *High Water Retention (H)*), cargados con los tres agentes de limpieza seleccionados: ácido acético (AA), ácido nítrico (AN), y agente quelante del EDTA (E).

En el caso de los geles de PVA o *Peggy*, los valores han establecido una alta estabilidad de ambos con las tres disoluciones, con una variación entre +4 y -8 % hasta pasados los 300 minutos. Solo en la medida realizada a las 17 horas se han identificado las mayores variaciones en los geles inmersos en la disolución básica (P5E y P6E), con una disminución entre -14 y -24 %.

Por último, el grupo de geles cuya composición incluye derivados de la glucosa, ha presentado la mayor estabilidad para todos los geles testados, ya que todas las variaciones se han delimitado en un rango entre +1,5 y -13 %. De todas formas, se ha apreciado una ligera disminución de la masa, más acusada en los geles inmersos en la disolución básica (C2E, C4E y S3E), con valores entre -9,5 y -13 %, mientras que el resto de variaciones no han superado -4,5 %.

Tabla 4.105. Datos referentes a la variación relativa de la masa (Δ rel.) en geles de PVA (%) a lo largo del tiempo indicado. Donde P5AA, P5AN y P5E, son el gel *Peggy 5* cargado respectivamente con las disoluciones de ácido acético, ácido nítrico y la sal tetrasódica del EDTA. Mientras que P6AA, P6AN y P6E corresponden al gel *Peggy 6* cargado con las mismas disoluciones.

	Δ rel. masa en geles de PVA (%)					
Tiempo	**P5AA**	**P5AN**	**P5E**	**P6AA**	**P6AN**	**P6E**
30'	0,37	-1,76	-3,29	-1,49	1,72	-0,60
60'	0,07	-2,51	-4,66	-1,95	2,70	-1,74
180'	-0,37	-2,53	-6,24	-2,13	3,38	-4,86
300'	-0,32	-1,88	-6,40	-1,42	3,32	-7,29
>1200'	1,15	-0,45	-14,34	-2,16	2,56	-23,17

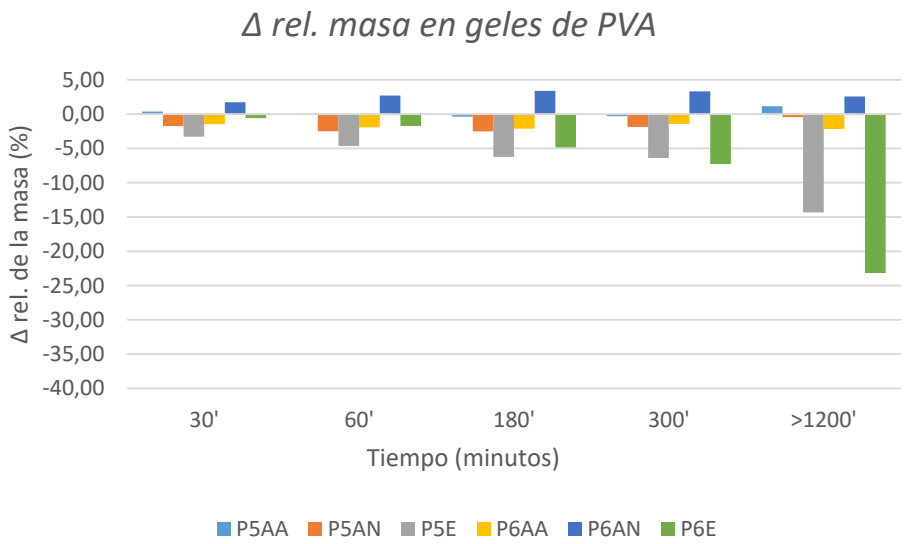


Figura 4.160. Representación gráfica de la variación relativa de la masa (%) en los geles de PVA, *Peggy 5* y *Peggy 6*, cargados con los tres agentes de limpieza seleccionados: ácido acético (AA), ácido nítrico (AN), y agente quelante del EDTA (E).

Tabla 4.106. Datos referentes a la variación relativa de la masa (Δ rel.) en geles derivados de la glucosa (%) a lo largo del tiempo indicado. Donde C2AA, C2AN y C2E, se tratan del gel *PVA_AMY1* cargado respectivamente con las disoluciones de ácido acético, ácido nítrico y la sal tetrasódica del EDTA. Lo mismo para los geles *C4* y *Starch 3 (S3).*

	Δ rel. masa en geles derivados de la glucosa (%)								
Tiempo	**C2AA**	**C2AN**	**C2E**	**C4AA**	**C4AN**	**C4E**	**S3AA**	**S3AN**	**S3E**
30'	-3,64	1,43	-3,72	-2,80	-0,20	-6,63	1,28	1,19	-3,69
60'	-4,27	0,99	-3,88	-0,94	-0,20	-6,63	1,28	0,83	-4,58
180'	-4,45	1,71	-5,44	-1,34	0,41	-6,12	-0,71	-0,07	-5,05
300'	-3,74	1,34	-5,64	-0,51	-1,14	-7,67	-0,25	0,83	-8,35
>1200'	-2,51	1,48	-9,44	0,08	0,75	-11,49	0,79	0,83	-12,71

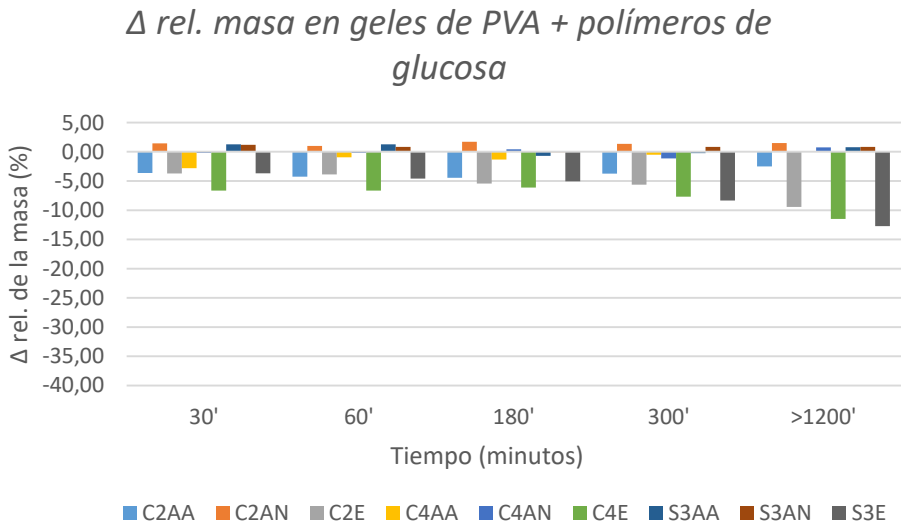


Figura 4.161. Representación gráfica de la variación relativa de la masa (%) en los geles acuosos formulados con PVA y polímeros de la glucosa, como la amilosa (*C2*), amilopectina (*C4*) y el almidón (*S3*), cargados con los tres agentes de limpieza seleccionados: ácido acético (AA), ácido nítrico (AN), y agente quelante del EDTA (E).

En general, se puede afirmar que los geles con mayor estabilidad son los formulados con PVA y derivados de la glucosa, seguidos de los compuestos únicamente por PVA y, por último, los geles de pHEMA/PVP, que han experimentado las mayores variaciones. Además, estos últimos han resultado ser menos estables con el ácido nítrico, mientras que el resto (PVA y PVA y glucosa), han mostrado mayores variaciones con el agente quelante del EDTA.

Con estos datos, se decidió utilizar todos los geles testados para las pruebas preliminares de limpieza, sin sobrepasar los 120 minutos de carga en los geles de pHEMA/PVP y los 180 minutos en los compuestos por PVA, aceptando su estabilidad para valores ácidos y básicos de pH.

5.2.2. Tiempos de carga y aplicación de los geles químicos

La realización de las pruebas de limpieza sobre las probetas cerámicas y el posterior análisis de los resultados, han permitido determinar los tiempos de carga y aplicación adecuados de los geles ensayados.

En primer lugar, tras varias pruebas se estableció el tiempo mínimo de carga entre 60 y 120 minutos, ya que mayores tiempos de carga no suponían una diferencia en cuanto a la eficacia de los tratamientos. La elección de un tiempo de carga u otro dependerá del número de aplicaciones que se vayan a realizar. Dado que la primera aplicación se realiza sobre los depósitos, el tiempo de carga en este caso se alarga hasta los 120 minutos. Mientras que la carga de la segunda aplicación, que se realiza sobre la superficie cerámica parcialmente cubierta por restos de los depósitos y, por lo tanto, es más vulnerable, se estableció en 60 minutos. Por otro lado, el tiempo mínimo de la primera aplicación de los geles sobre las cerámicas se determinó en 60 minutos, a partir de aplicaciones consecutivas de 30 minutos. Tras

la primera aplicación, se llevó a cabo la eliminación mecánica (LM) de los depósitos con palitos de madera y se decidió reutilizar el reverso de los geles (V), puesto que aún conservaban parte del producto cargado. No obstante, se observó que solo algunos geles lo permitían –*MWR, HWR, Peggy 5, Peggy 6* y *Starch 3*–, aunque el gel *Peggy 6* presentaba una manejabilidad menor, lo que dificultaba dicha aplicación. El resto de los geles (*C2* y *C4),* experimentaban un secado excesivo como para garantizar una buena eficacia de limpieza a la hora de utilizar su reverso.

Con el objetivo de determinar el tiempo de duración de la aplicación con el reverso de los geles (V), se realizó una primera aplicación de 60 minutos en la probeta PF650-36 (tabla 4.107) con el gel *Peggy 5* cargado durante 120 minutos con ácido acético (1 % v/v). Pasado ese tiempo, se realizó la limpieza mecánica (LM). A continuación, se dividió la probeta en cuatro secciones. En la primera no se continuó con el tratamiento, en la segunda se le dio la vuelta al gel (V), para utilizar el reverso que se aplicó durante 30 minutos. En la tercera sección, el tiempo de esta aplicación se aumentó hasta los 45 minutos y en la cuarta se extendió hasta los 60. En los tres últimos casos, se realizó una segunda limpieza mecánica (LM) con los palitos de madera. Aunque no se apreciaron grandes diferencias entre las cuatro secciones, ya que en todos los casos se conservaba un velo blanquecino sobre la superficie, la zona 4 parecía a simple vista más limpia. Las superficies correspondientes a las zonas 1 y 4 fueron analizadas mediante micro-FTIR. Los espectros de las superficies de las probetas patrón, tanto antes del proceso de carbonatación como después, permitieron identificar varias bandas vinculadas al ion carbonato (fig. 4.162). Una de ellas, la vibración combinada cercana a 2500 cm^{-1} (Ylmén & Jäglid, 2013), otra entre 1400 y 1600 cm^{-1}, correspondiente a la $\nu_{as}(CO_3^{2-})$ (Musumeci *et al*., 2007) y, a menores longitudes de onda, alrededor de 1000 cm^{-1} se identificó otra banda correspondiente a la vibración $\nu_s(CO_3^{2-})$. Finalmente, fue la banda cercana a 2500 cm^{-1} la seleccionada para identificar y determinar la distribución de dicho compuesto en los mapas realizados a partir de los análisis, que se muestran a continuación, dado que es la que permite su diferenciación del acetato de calcio (ver cap. III, apdo. 4.1.8).

Como se puede ver en la figura 4.162, la intensidad de la banda asociada al carbonato es mayor en las zonas 1 y 4 de la probeta PF650-36 (fig. 4.162, 1 y 2, respectivamente), en comparación con la probeta patrón (PRE), aunque en la zona 4 (fig. 4.162, 2), dicha intensidad sea ligeramente menor comparada con la zona 1 (fig. 4.162, 1). Estos resultados corroboraron las apreciaciones hechas a simple vista, ya que efectivamente, en la zona 4 (fig. 4.162, 2), donde se había realizado una aplicación de 60’ con el reverso del gel cargado con la disolución de ácido acético, la cantidad de carbonato de calcio era menor que en la zona 1 (fig. 4.162, 1), aunque quedaran restos, lo que indica que los tiempos utilizados (60’+LM+V+60’) no habrían sido suficientes. Por lo tanto, se decidió realizar otra prueba (PF650-37) (tabla 4.107), añadiendo otra aplicación, para la cual se utilizó también el gel *Peggy 5* cargado con ácido acético (1 % v/v), durante 60 minutos, ya que los depósitos remanentes eran velos blanquecinos por lo que una acción tan intensa como para la eliminación de los depósitos previos no era necesaria. La primera aplicación se llevó a cabo en toda la probeta (PF650-37) por igual: carga

de 120 minutos, seguida de una aplicación de 60 minutos (1AP), con limpieza mecánica (LM), y otra aplicación de 60 minutos con el reverso del gel (V), seguida, si fuera necesario, por otra limpieza mecánica, más suave (LM). De nuevo, se dividió la probeta en cuatro secciones, de las cuales la primera permaneció intacta, tras la 1AP. En la segunda se realizó una segunda aplicación (2AP) de 20 minutos, en la tercera de 40 y en la cuarta de 60 minutos. Una vez se hubo secado la probeta, se podía apreciar a simple vista que la zona 4 presentaba la mayor eficacia de limpieza.

Tabla 4.107. Resumen de las pruebas de limpieza realizadas en las probetas PF650-36 y PF650-37. AA: ácido acético; 1-2AP: 1-2ª aplicación; LM: limpieza mecánica; V: reverso.

Probeta	Agente (pH)	Gel	Tiempo carga	Número y tiempo de aplicación
PF650-36	AA (2,5)	*Peggy 5*	1AP: 120’ 2AP: 60’	1AP: 60’+LM 2AP: 4 zonas (1) – (2) 30’+LM (3) 45’+LM (4) 60’+LM
PF650-37			1AP: 120’ 2AP: 60’	1AP: 60’+LM+V+60’+LM 2AP: 4 zonas (1) – (2) 20’+LM (3) 40’+LM (4) 60’+LM

En la figura 4.162, 3, se puede apreciar cómo la intensidad de la banda del carbonato cálcico es mucho más baja que en las pruebas realizadas en la probeta PF650-36, por debajo incluso del contenido de este compuesto en la probeta patrón (PRE). A partir de estos resultados, se establecieron los protocolos de carga y aplicación recogidos en la tabla 4.107 para cada uno de los agentes de limpieza.

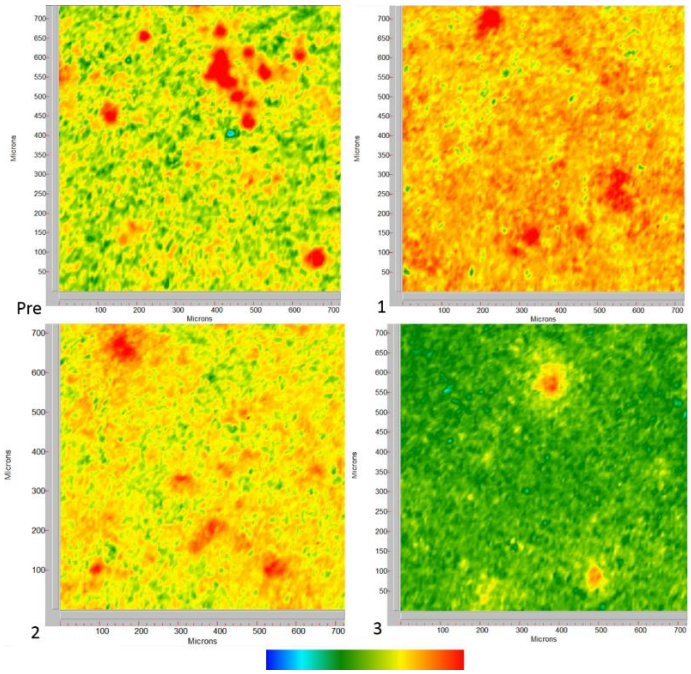


Figura 4.162. Distribución de la banda de carbonato (2685-2455 cm^{-1}), en la muestra patrón 650 ºC (PRE), en las probetas PF650-36 zona 1 (1) y 4 (2) y PF650-37 zona 4 (3), intervenidas con el gel *Peggy 5* cargado con ácido acético 1 % v/v, con distinto número de aplicaciones. En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de la banda seleccionada (carbonato), de menor (azul) a mayor (rojo).

Los tiempos de aplicación establecidos dependen del pH de las disoluciones utilizadas, como ocurría con la inmersión y el gel físico. Así, para las disoluciones ácidas los tiempos de la primera aplicación más adecuados se establecieron en 60 minutos (1AP), seguidos de una limpieza mecánica con palito de naranjo (LM), tras la que se aplicó el reverso durante otros 60 minutos (V), seguida de otra limpieza mecánica (LM), siempre y cuando no se viera comprometida la superficie cerámica. A continuación, se cargaba otro fragmento del gel con la disolución, esta vez durante 60 minutos, y se aplicaba de nuevo sobre la superficie durante el mismo tiempo (2AP). Si la limpieza no hubiera sido aún satisfactoria, se podría aplicar de nuevo el reverso del gel durante otros 60 minutos. En general, para los depósitos presentes, esta metodología de limpieza fue suficiente. A pesar de ello, se podría repetir la segunda aplicación tras 60 minutos de carga del gel, tantas veces como fuera necesario. Sin embargo, en el caso de la disolución de la sal tetrasódica del EDTA los tiempos de aplicación se modificaron, ya que la eficacia era más baja que con las disoluciones ácidas, aumentando el número de aplicaciones y la duración de los tratamientos. De este modo, se realizó una primera aplicación de 60 minutos (1AP), tras la carga del gel durante 120 minutos, seguida de una limpieza mecánica (LM). A continuación, se aplicó el reverso del gel (V) durante 120 minutos y, si era necesario y posible, se realizaba de nuevo una limpieza mecánica (LM). Posteriormente, se cargaba otro fragmento del gel durante 60 minutos y se aplicaba durante el mismo tiempo (2AP), se giraba (V) y se dejaba actuar durante 60 minutos. Si fuera necesario, se llevaría a cabo una tercera aplicación, tras la carga de otro gel durante 60 minutos, al que se le daría la vuelta y se dejaría actuar durante el mismo tiempo. Este último paso se repetiría tantas veces como fuera preciso (tabla 4.108).

Tabla 4.108. Resumen de los tratamientos diseñados para la eliminación de los depósitos calcáreos en las probetas cerámicas. Incluye los tiempos de carga, número de aplicaciones y tiempos de cada aplicación. Leyenda: 1AP/2AP: primera/ segunda aplicación; LM: limpieza mecánica; V: vuelta del gel; [] solo si es necesario.

	1AP **Carga 120'**	**2AP** **Carga 60'**	**3AP** **Carga 60'**	**[3AP** **Carga 60']**
Dis. ácidas	60'+LM+V+60'+LM	60'[+V+60']	[60'+V+60']	[60'+V+60']
Dis. básicas	60'+LM+V+120'+LM	60'+V+60'	60'+V+60'	[60'+V+60']

En cuanto al uso de los formatos goma y lápiz del gel *Peggy 5* cargados con la disolución del ácido acético (PF650-48 y 49), pudo apreciarse cómo, tras una limpieza mecánica seguida de la limpieza con los geles (ver cap. IV, apdo. 5.1.2), se generaron restos provenientes de dichos geles sobre las superficies cerámicas. Estos se quedaron adheridos, modificando las propiedades cromáticas de las cerámicas al adquirir una apariencia más oscura. No obstante, los formatos de goma y lápiz resultaron útiles a la hora de eliminar veladuras en tiempos cortos (<5 minutos), ya que la limpieza de las superficies tras la segunda aplicación fue bastante eficaz (fig. 4.163). Aunque hay que tener en cuenta que se necesita aplicar cierta presión sobre las superficies y, si la cerámica no presenta suficiente consistencia, puede que no la resista.

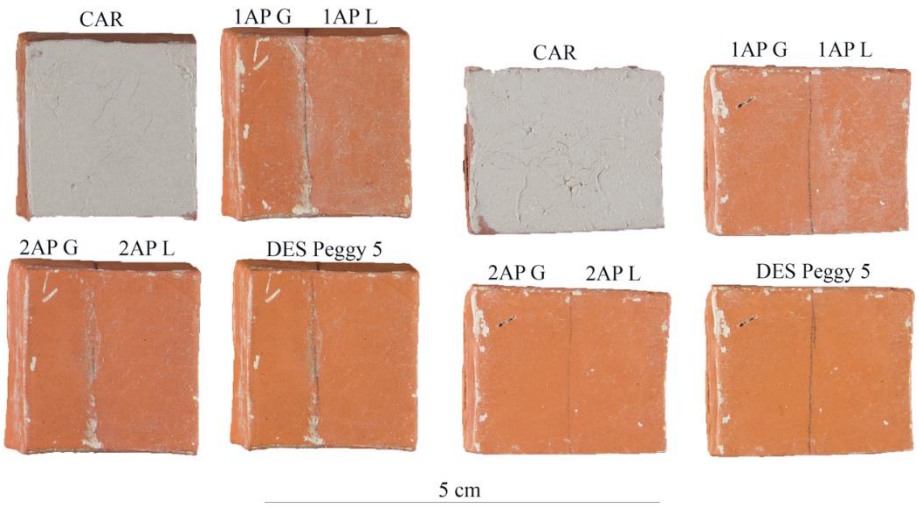


Figura 4.163. A la izquierda, la probeta PF650-48 intervenida con los formatos goma (G) y lápiz (L) *Peggy 5* (mitad izquierda y derecha, respectivamente), con dos aplicaciones (1-2AP) y la desalación con el gel *Peggy 5* en formato de lámina, cargado con agua desionizada (DES *Peggy 5).* A la derecha, la probeta PF650-49, intervenida siguiendo la misma metodología pero con la disolución del agente quelante como carga. La limpieza mecánica (LM) se ha llevado a cabo entre la primera y la segunda aplicación.

Para comprobar la eficacia y seguridad de la limpieza con los formatos de goma (G) y lápiz (L) del gel *Peggy 5*, cargados con la disolución de ácido acético y de la sal tetrasódica del EDTA, se realizaron medidas en las superficies de las probetas PF650-48 y 49 intervenidas con el formato goma, por su mejor manejabilidad respecto al formato lápiz, con resultados similares en la eficacia de limpieza. Las imágenes de la figura 4.164 muestran la intensidad de la banda del carbonato en dichas probetas (fig. 4.164., 1 y 2), siendo en ambos casos bastante similar a la detectada en la probeta patrón (fig. 4.164, PRE), aunque con una cierta disminución en la cantidad de las áreas de mayor concentración (color rojo). Estos resultados indicarían que las probetas intervenidas con el gel *Peggy 5* formato goma han conservado en gran medida el carbonato de calcio presente originalmente en las probetas.

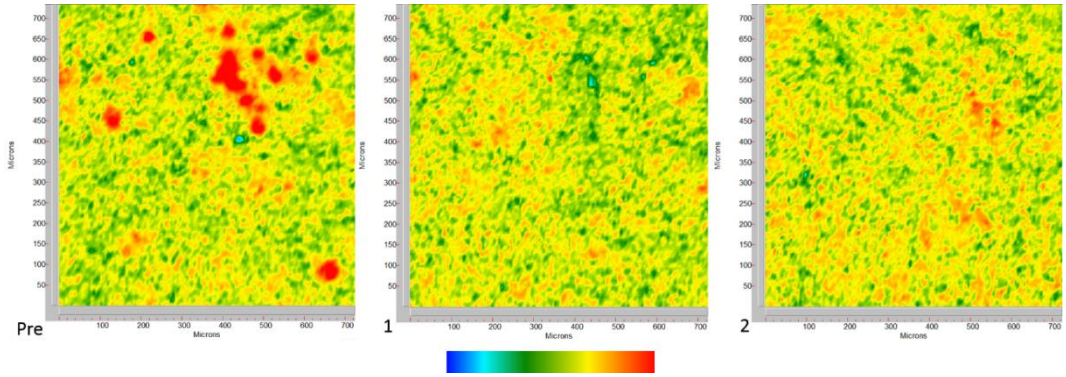


Figura 4.164. Distribución de la banda de carbonato (2685-2455 cm^{-1}), en la muestra patrón 650 ºC (PRE), en la probeta PF650-48 (1) y la probeta PF650-49 (2), intervenidas con el gel *Peggy 5* en formato goma, cargado con ácido acético y la sal tetrasódica del EDTA, respectivamente. En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de la banda seleccionada (carbonato), de menor (azul) a mayor (rojo).

En lo que respecta al uso de otros productos de carga de los geles, como el zumo de limón natural (PF650-44) y el vinagre de manzana (PF650-45), a simple vista se podía apreciar que tras la primera aplicación se había producido una variación del color de la superficie, pues presentaban manchas oscuras, que permanecían tras la segunda aplicación, pero desaparecieron tras la desalación (fig. 4.165). Por ello, se podrían asociar a la presencia de sales solubles, en línea con lo comentado en el tratamientos con el ácido acético espesado (ver cap. IV, apdo. 3.2) Del mismo modo, también se apreciaron manchas en los laterales de las piezas, que podrían coincidir con los límites de difusión de los productos. Además, la coloración naranja de los geles utilizados era bastante acusada, lo que puso de manifiesto una alta alterabilidad de las superficies cerámicas. Por otro lado, los resultados obtenidos tras la prueba de limpieza realizada con el agente quelante DOTA (PF650-46), han indicado que no hay diferencias relevantes respecto al uso de la sal tetrasódica del EDTA como agente quelante (PF650-47) (fig. 4.166).

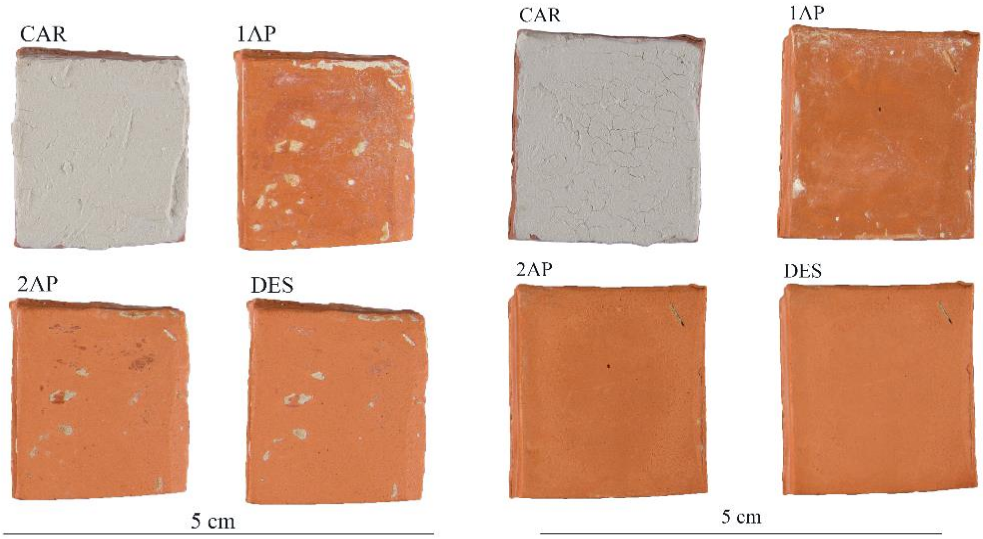


Figura 4.165. A la izquierda, probeta PF650-44 intervenida el gel *Peggy 5* cargado con el zumo de limón, y a la derecha, probeta PF650-45 intervenida con el gel *Peggy 5* cargado con vinagre de manzana. Tras la carbonatación (CAR), tras la primera y segunda aplicación de los geles (1-2AP) y tras la desalación realizada con el gel *Peggy 5* en lámina cargado con agua desionizada (DES).

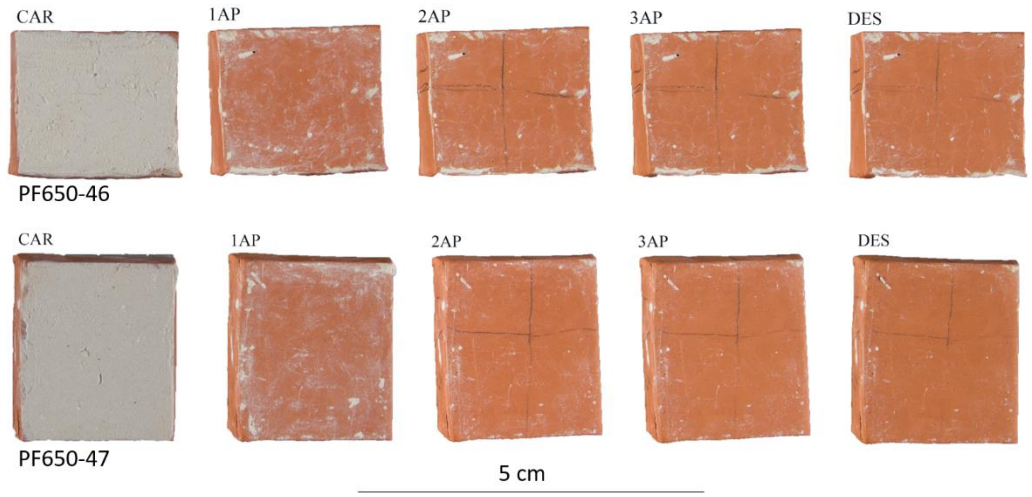


Figura 4.166. Probeta PF650-46 (arriba) y PF650-47 (abajo), intervenidas con el gel *Peggy 5* cargado con el agente quelante DOTA y EDTA, respectivamente. Imágenes tras la carbonatación (CAR), tras la primera, segunda y tercera aplicación de los geles (1-2-3AP), y tras la desalación realizada con el gel *Peggy 5* en lámina cargado con agua desionizada (DES).

La figura 4.167, incluye la representación de la banda del carbonato en las probetas utilizadas para las pruebas realizadas con el zumo de limón, el vinagre y el agente quelante DOTA (fig. 4.167, 1, 2 y 3, respectivamente), frente a la probeta patrón (fig. 4.167, PRE). En las imágenes se aprecia cómo la intensidad de dicha banda disminuyó drásticamente tras las aplicaciones con los productos naturales, mientras que en el caso del DOTA la intensidad se asemejaba bastante a la de la probeta patrón. Esto concuerda con la alta alteración de las probetas intervenidas con el limón y el vinagre, al haber disminuido la intensidad de dicha banda. Estas observaciones hacen pensar que los productos naturales utilizados no son adecuados para el tratamiento de las probetas elaboradas a 650 ºC. No obstante, sería interesante realizar pruebas para determinar los resultados en probetas de mayor temperatura de cocción (≥800 ºC). Sin embargo, en el caso del agente quelante DOTA, las imágenes muestran que el contenido de carbonato de calcio es bastante alto, similar aunque un poco mayor al detectado en la probeta patrón, por lo que el tratamiento sería eficaz y, al mismo tiempo, respetuoso (fig. 4.167, PRE y 3). Sin embargo, al no presentar ninguna ventaja frente al uso de la sal tetrasódica del EDTA como agente quelante (PF650-47), se descartaría su uso en estos tratamientos.

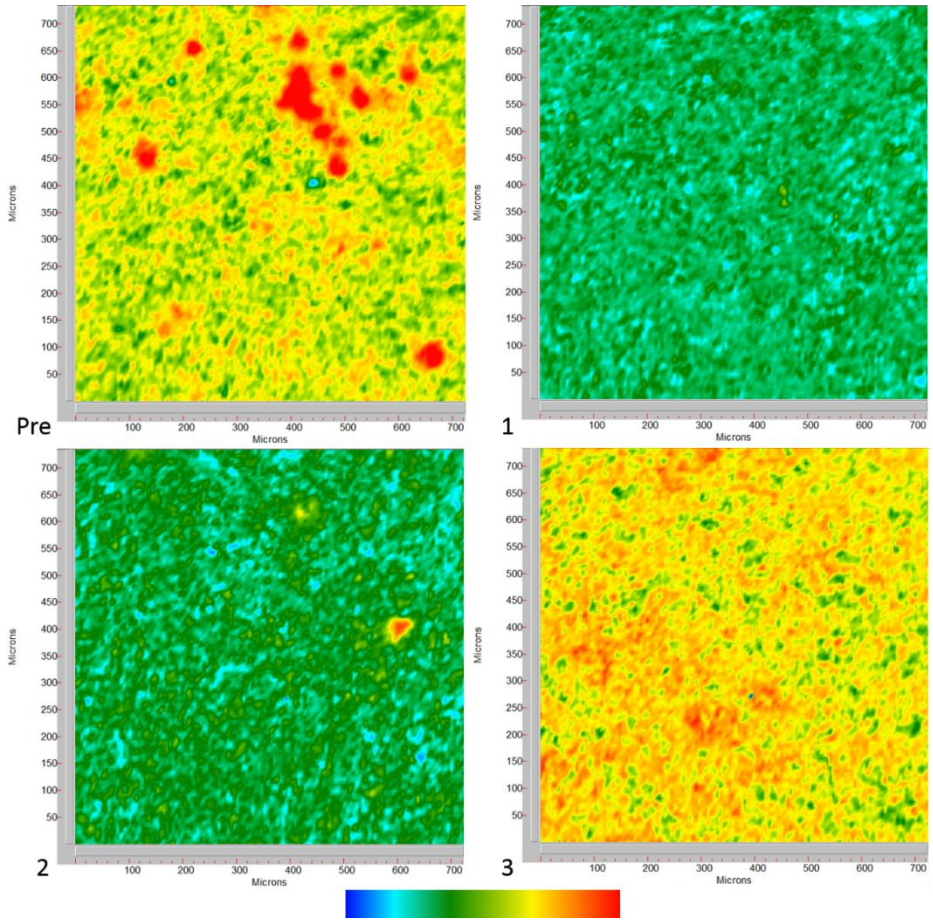


Figura 4.167. Distribución de la banda del carbonato (2685-2455 cm^{-1}), en la muestra patrón 650 ºC (PRE), en la probeta PF650-44 intervenida con el zumo de limón (1), la probeta PF650-45 intervenida con el vinagre (2) y la PF650-46 intervenida con el agente quelante DOTA (3). En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de la banda, de menor (azul) a mayor (rojo).

Por otro lado, las pruebas realizadas con los geles cargados con agua desionizada (PF650-8 y 9), arrojaron buenos resultados (fig. 4.168). En ambos casos se siguió la metodología desarrollada previamente. Así, se realizó una primera aplicación de 60 minutos (1AP), seguida de una limpieza mecánica (LM), tras la cual se aplicó el reverso del gel (V) durante otros 60 minutos; y una segunda aplicación de otros 60 minutos (2AP). Para todos los geles probados, los depósitos se reblandecieron lo suficiente para su posterior eliminación mecánica con los palitos de madera. Esto puede deberse a que los depósitos no presentaban una adherencia muy alta a la superficie cerámica. No obstante, estos tratamientos no mostraron una alta eficacia en la eliminación de los restos más superficiales, en forma de veladura. De este modo, quedó justificada la necesidad de utilizar productos químicos para conseguir una mayor eficacia de limpieza.

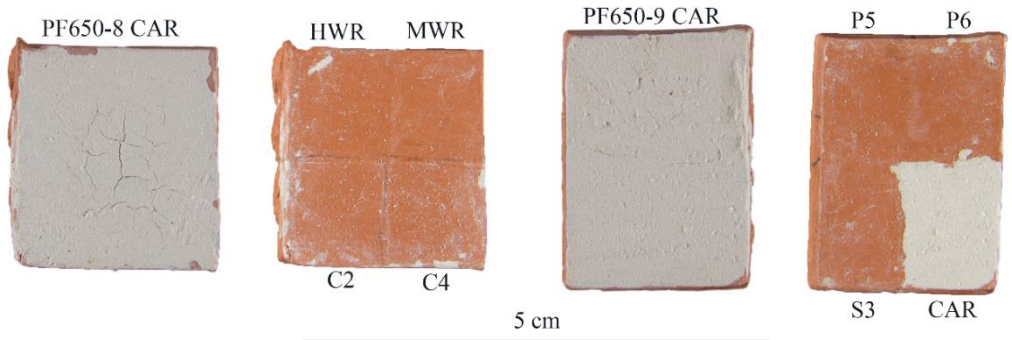


Figura 4.168. A la izquierda, la probeta PF650-8 dividida en cuatro secciones e intervenida con los geles *HWR, MWR, C2* y *C4*, y a la derecha la probeta, PF650-9 intervenida con los geles *Peggy 5 (P5), .Peggy 6 (P6)* y *Starch 3 (S3)*, en todos los casos cargados con agua desionizada y aplicados tras una limpieza mecánica.

En lo que respecta a las pruebas realizadas con el gel de acción mecánica *peelable* ó 7420 en las probetas PF650-31 y 32 (fig. 4.169), se ha observado que tras la primera aplicación, la superficie se ha oscurecido en las zonas intervenidas con el gel cargado con el ácido cítrico (AC), y con la mezcla de ácido cítrico y clorhídrico (AC + HCl) (zonas 2 y 4, respectivamente). Por otro lado, la segunda aplicación ha resultado eficaz y no ha dañado la superficie, salvo en el caso de la mezcla de los dos ácidos (AC + HCl) (zona 4), debido a un secado excesivo (>24 h), lo que provocó el arranque parcial de la superficie. También en el caso del ácido clorhídrico (HCl, zona 3), el gel mostró una ligera coloración naranja. Así, se ha concluido que la primera aplicación se puede extender hasta las 24 horas, sin que suponga un riesgo para la superficie, siempre y cuando no entre en contacto con la misma. Mientras que la segunda aplicación no debe superar el tiempo de secado, que suele ser entre 3 y 7 horas. A simple vista, el gel cargado con los ácidos cítrico y clorhídrico ha generado alteraciones en el color de la superficie cerámica por lo que no serían válidos (fig. 4.169).

Según las imágenes que muestran la distribución de la banda del carbonato obtenidas mediante micro-FITR (fig. 4.170), se ha apreciado cómo la intensidad de dicha banda es bastante alta en la zona 4 de la probeta PF650-31 (intervenida con el gel cargado con la mezcla de ácido cítrico y clorhídrico (AC + HCl) (fig. 4.170, 1), por encima de la intensidad detectada en la probeta patrón (fig. 4.170, PRE). Mientras que en el caso de las zonas 1 y 3 intervenidas con el gel sin cargar (B) y el gel cargado con ácido clorhídrico (HCl) (fig. 4.170, 2 y 3 respectivamente), dicha intensidad ha disminuido respecto a la detectada en la zona 4 (AC + HCl). No obstante, se han identificado diferencias entre ambas zonas, ya que la zona 1 (B) (fig. 4.170, 2), la intensidad similar a la de la probeta patrón, mientras que en la zona 3 (HCl) (fig. 4.170, 3), la intensidad ha disminuido respecto a la probeta patrón. Estos resultados indican que la prueba realizada con el gel sin cargar sería la más idónea, teniendo en cuenta tanto la eficacia de la limpieza como la seguridad del tratamiento, por la conservación del carbonato cálcico originalmente presente en las superficies de las probetas.

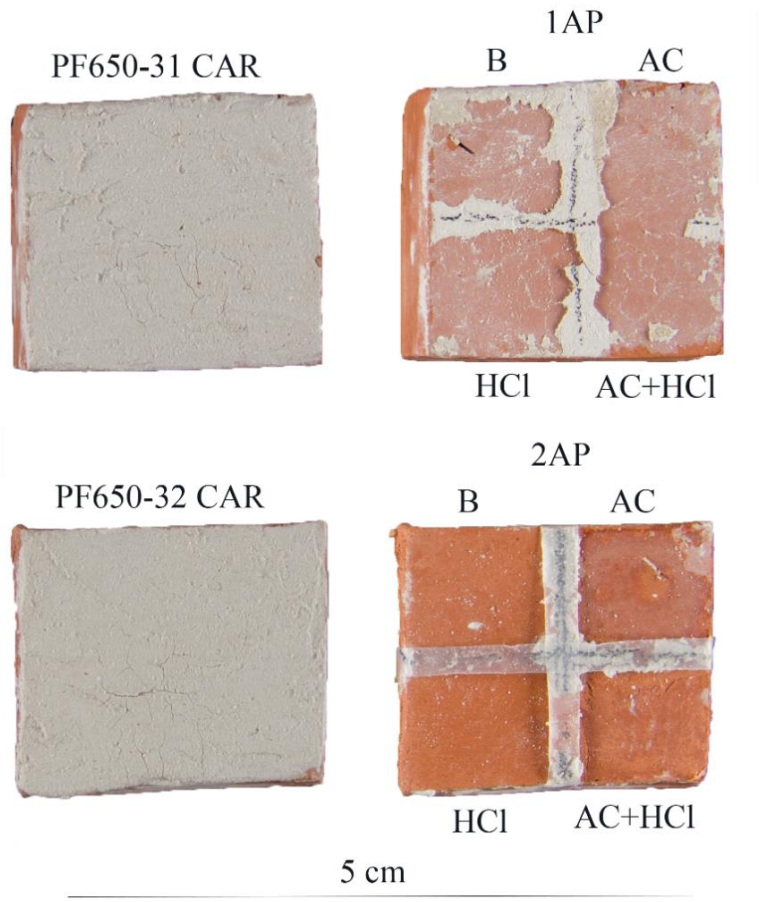


Figura 4.169. En la zona superior de la imagen, la probeta PF650-31 y en la inferior, PF650-32 intervenidas con el gel de acción mecánica 7420, sin cargar (B), cargado con ácido cítrico (AC), ácido clorhídrico (HCl) y con ambos (AC + HCl), primera y segunda aplicación respectivamente (1-2AP).

En cuanto a los resultados de la intervención basada en la aplicación del gel de acción mecánica sin cargar (B) seguida de uno acuoso cargado con ácido acético realizada en la probeta PF650-43 (tabla 4.102), son bastante prometedores, ya que la eficacia ha sido muy alta, con tiempos de aplicación bajos y sin alteración física de la superficie cerámica (fig. 4.171).

Por lo tanto, se ha podido concluir que el gel de acción mecánica, o *peelable*, es eficaz sin cargar, tanto seguido de una segunda aplicación con el mismo gel (sin superar las 24 horas de aplicación), como de una química, siempre y cuando la superficie cerámica presente una estabilidad física suficiente como para soportar esta acción. Por ello, se propone combinar ambos tipos de tratamiento, para que la segunda aplicación mecánica, que puede suponer un mayor riesgo para las piezas, sea sustituida por una limpieza química.

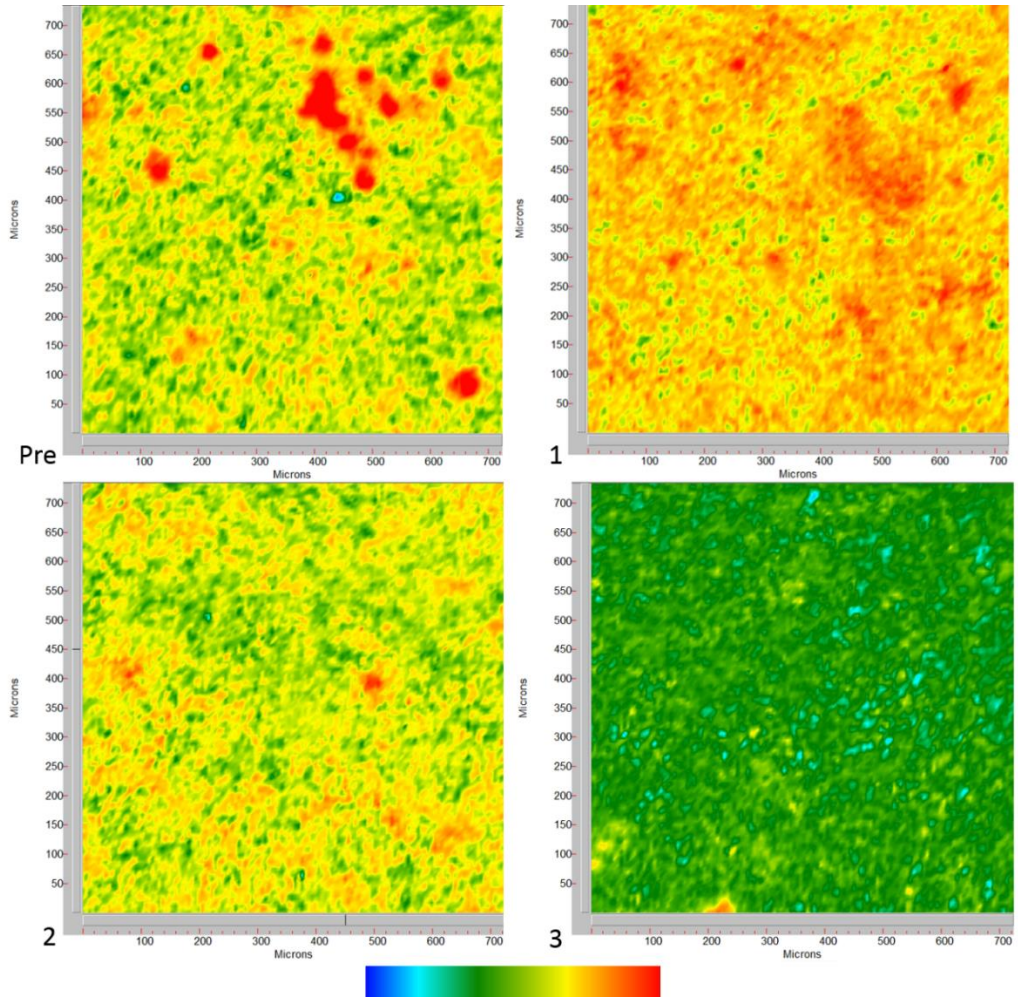


Figura 4.170. Distribución de la banda de carbonato (2685-2455 cm^{-1}), en la muestra patrón 650º (PRE), en la zona 4 de la probeta PF650-31, intervenida con el gel de acción mecánica cargado con el ácido cítrico y el ácido clorhídrico (AC +HCl) (1), y la zona 1 intervenida con el gel sin cargar (B) (2). y la zona 3 intervenida con el ácido clorhídrico (HCl) (3) de la probeta PF650-32. En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de la banda seleccionada (carbonato), de menor (azul) a mayor (rojo).

Entre las observaciones derivadas de todas las pruebas realizadas, destaca que la eficacia de los geles acuosos probados ha sido en todos los casos alta, alcanzando el objetivo de eliminación de los depósitos, salvo para los geles cargados con agua desionizada. No obstante, se han apreciado diferencias en cuanto a los tiempos de aplicación, siendo los tratamientos de mayor duración aquellos basados en el agente quelante del EDTA.

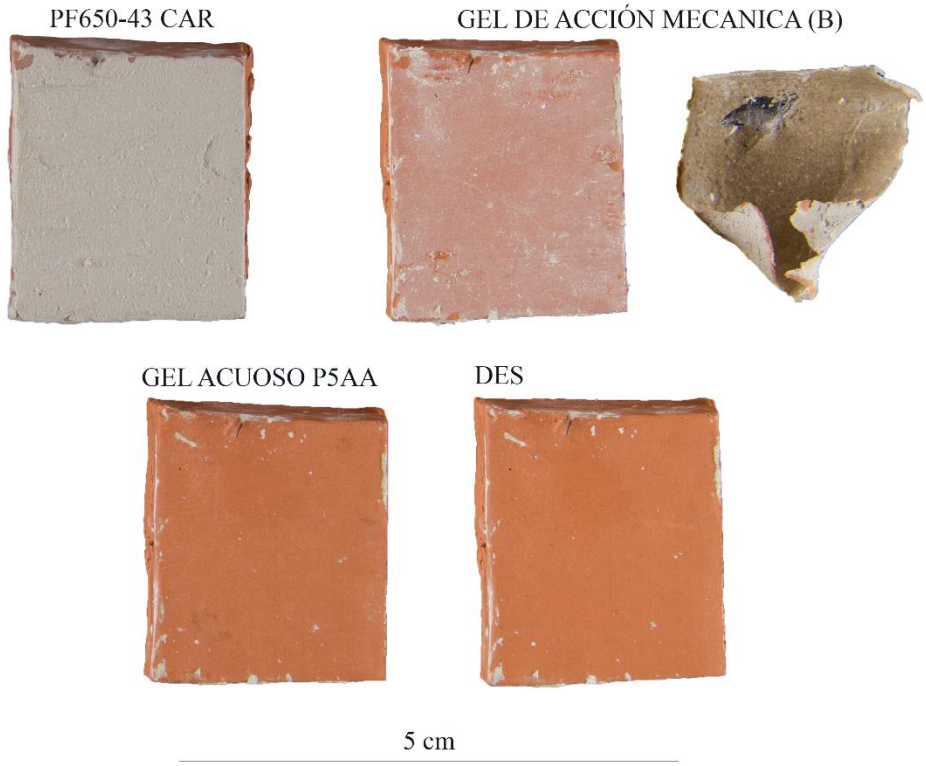


Figura 4.171. Resultado de la intervención de la probeta PF650-43, con una primera aplicación con el gel de acción mecánica sin cargar (B), seguida de otra aplicación con el gel acuosos *Peggy 5* cargado con la disolución de ácido acético (P5AA), y finalmente, tras la desalación realizada con el gel *Peggy 5* en lámina cargado con agua desionizada (DES).

También se han identificado variaciones en cuanto a la coloración de los geles acuosos tras los tratamientos, es decir, a la alteración de la superficie cerámica dependiendo de la temperatura de cocción y de la disolución utilizada (ácida o básica) (fig. 4.172). De este modo, la coloración de dichos geles ha sido más acusada en las probetas de baja temperatura de cocción (650 y 800 ºC) intervenidas con las disoluciones ácidas, lo que indicaría la eliminación de parte del material cerámico.

Las pruebas también han permitido establecer diferencias en cuanto a la adherencia de los geles, a su capacidad retentiva y manejabilidad (tabla 4.109). Teniendo todo esto cuenta, se seleccionó un gel de cada tipología (*dry*, *Peggy* y derivados de la glucosa), para usar en las probetas cerámicas de mayor tamaño (DF650-1100). Así se decidió que el *Medium Water Retention (MWR)*, el *Peggy 5* y el *Starch 3* (PVA + almidón), eran los más adecuados.

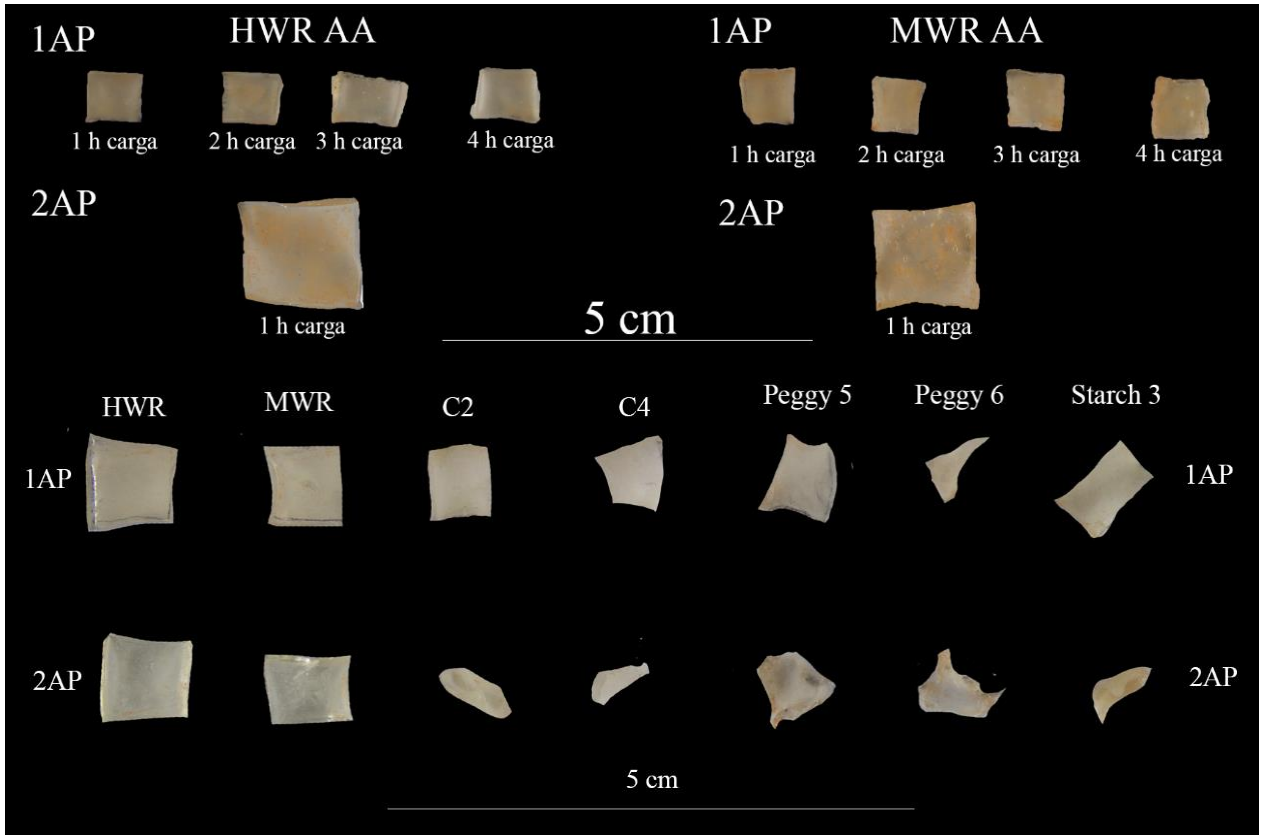


Figura 4.172. Arriba, ejemplo de coloración de los geles *Nanorestore Gel® HWR y MWR* cargados con la disolución de ácido acético (AA) pero con distintos tiempos de carga (1-4 horas de carga), aplicados durante 1 hora en todos los casos (1-2AP), frente a la falta de coloración de los geles cargados con agua desionizada, abajo. Todos los geles se han aplicado sobre probetas elaboradas a 650 ºC.

Tabla 4.109. Características de los geles acuosos testados observadas durante las pruebas de limpieza, incluyendo su adherencia, capacidad retentiva y manejabilidad. Se han destacado los geles seleccionados de acuerdo a sus propiedades. Leyenda: - baja; +- media; + alta; ++ muy alta; +++ excesiva.

	Adherencia	**Capacidad retentiva**	**Manejabilidad**
Medium Water Retention (MWR)	+	+-	+
High Water Retention (HWR)	-	-	+
Peggy 5	++	++	++
Peggy 6	+++	++	-
C2 (amilosa)	-	+++	+-
C4 (amilopectina)	-	+++	+-
S3 (almidón)	+	++	++

A modo de resumen, el tiempo mínimo de carga se estableció en 120 minutos para la primera aplicación, y en 60 minutos para las aplicaciones consecutivas, pudiendo utilizar el reverso de los geles (V), salvo en el caso de *C2* y *C4*. El número de aplicaciones se estableció en dos como mínimo, aunque dependerá del pH, ya que para valores básicos de los agentes de limpieza serán necesarias más aplicaciones. En cuanto a los diversos formatos de los geles, la goma y el lápiz del gel *Peggy 5* dieron buenos resultados con bajos tiempos de aplicación, cargados con la disolución de ácido acético. Por otro lado, el gel de acción mecánica (peelable) resultó eficaz en la eliminación de depósitos con baja adherencia a las superficies cerámica en una primera aplicación. Sin embargo, no se recomienda realizar aplicaciones directamente sobre las superficies cerámicas con dicho gel, debido a los cambios cromáticos que se han observado. No obstante, dicha acción mecánica puede complementarse con la acción química de un gel acuoso, como el *Peggy 5*.

5.2.3. Eliminación de sales solubles

Los resultados derivados de las pruebas de desalación, comparando geles acuosos frente a métodos más tradicionales, como la inmersión y el enjuague, han determinado que el uso de los primeros resulta suficiente para eliminar las sales solubles derivadas de los tratamientos de limpieza realizados con geles acuosos.

La comparación entre los métodos previamente mencionados ha puesto de manifiesto una mayor extracción de sales usando los métodos tradicionales de inmersión y enjuague, por la mayor duración de los tratamientos para alcanzar el valor establecido para la variable ($k_{norm} \leq 2$) (Unruh, 2001; White *et al*., 2010). En todos los casos, el proceso se llevó a cabo por duplicado, alcanzando dicho valor en dos ocasiones. En las figuras incluidas a continuación (figs. 4.173 y 4.174), se representa cómo el mayor pico de desalación se ha producido transcurridos los primeros 5 minutos, disminuyendo en gran medida a partir de los 15 minutos (tabla 4.110), y siendo siempre más bajos en la segunda fase del proceso (2AP). No obstante, se han identificado diferencias en cuanto a los tratamientos. Así en la tabla 4.110 y las figuras 4.173 y 4.174, se aprecia cómo los valores de la desalación con geles han resultado bastante menores respecto a los de la inmersión y el enjuague.

Dado que los valores de la variable de la conductividad (k_{norm}) no son del mismo orden, se han representado por separado aquellos valores obtenidos de la desalación por inmersión y enjuague, frente a la desalación con los geles (fig. 4.174). De este modo, se aprecian más claramente las diferencias en cuanto los distintos métodos, siendo la inmersión el método que más sales ha extraído, seguido por el enjuague, el gel *Peggy 5* y el *Starch 3*.

Tabla 4.110. Valores de la variable de la conductividad k_{norm} a partir de las medidas realizadas durante cada método de desalación probado en probetas previamente intervenidas: inmersión (IN), enjuague (ENJ), gel *Peggy 5* (P5) y gel *Starch 3* (S3), habiendo usado en todos los casos agua desionizada como carga.

	PF650-40		**PF650-41**		**PF650-38**		**PF650-39**	
	Inmersión		**Enjuague**		***Peggy 5***		***Starch 3***	
Tiempo (min.)	IN 1	IN 2	ENJ 1	ENJ 2	P5 1AP	P5 2AP	S3 1AP	S3 2AP
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	69,56	4,47	48,04	14,75	5,55	**1,54**	**1,14**	**0,34**
15	11,22	3,47	5,96	5,25	**1,00**	**0,15**		
30	5,47	3,68	4,41	2,43				
60	5,09	3,21	**1,39**	**1,09**				
120	4,65	3,14						
180	5,73	2,83						
240	4,30	2,48						
300	**1,56**	2,07						
360		**0,67**						

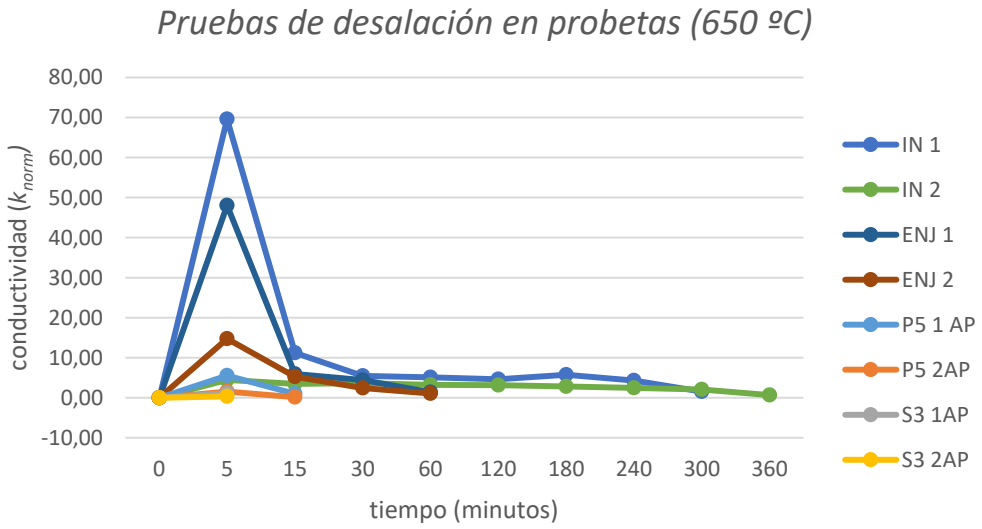


Figura 4.173. Representación gráfica de los valores de la variable de conductividad (k_{norm}) de las pruebas de desalación realizadas en cuatro probetas previamente intervenidas, incluyendo los métodos de inmersión (IN), enjuague (ENJ), gel *Peggy 5* (P5) y gel *Starch 3* (S3).

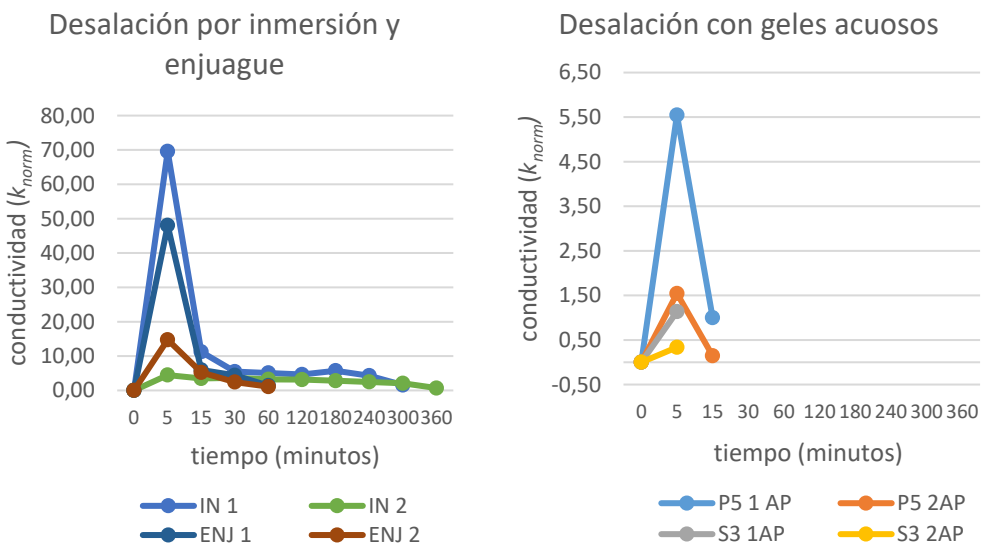


Figura 4.174. Representación gráfica de los valores de la variable de la conductividad (k_{norm}) de las pruebas de desalación realizadas en las cuatro probetas previamente intervenidas, a la izquierda por inmersión (IN) y enjuague (ENJ) y, a la derecha, de las pruebas realizadas con los geles *Peggy 5* (P5) y *Starch 3* (S3).

Con el objetivo de determinar las sales solubles presentes de forma natural en las probetas, se realizaron las mismas pruebas de desalación pero en una probeta cerámica patrón (PRE), sin intervenir ni carbonatar. Los resultados para todos los métodos de desalación están recogidos en la tabla 4.111 y representados en las figuras 4.175 y 4.176. Se aprecia que las tendencias de cada método han coincidido con las obtenidas tras la desalación de las probetas intervenidas, previamente comentadas.

De este modo, la extracción de sales ha sido mayor con los métodos de inmersión y enjuague. Además, los valores correspondientes a la segunda aplicación de los geles han sido muy bajos, indicando que el grado de extracción de sales es también bajo, por lo que esta segunda aplicación no se consideraría necesaria. No obstante, a partir de la comparación de los valores de variable de la conductividad (k_{norm}), se ha observado que, aunque son del mismo orden, en la probeta patrón son más bajos, para los cuatro procedimientos evaluados. Es decir, los métodos de desalación han seguido la misma tendencia, pero la cantidad de sales que contiene la probeta patrón es menor que la que aparece en las probetas intervenidas. Esto indicaría que se han generado sales solubles como resultado de las reacciones químicas ocurridas entre el depósito calcáreo y los agentes de limpieza, pero la diferencia no ha sido tan grande, lo que indicaría que parte se podría estar eliminando con los propios geles utilizados durante la limpieza.

Tabla 4.111. Valores de la variable de la conductividad (k_{norm}) de cada uno de los métodos de desalación probado en la probeta patrón: inmersión (IN), enjuague (ENJ), gel *Peggy 5* (P5) y gel *Starch 3 (S3*), habiendo usado en todos los casos agua desionizada como agente de carga.

	Patrón PF650							
	Inmersión		**Enjuague**		***Peggy 5***		***Starch 3***	
Tiempo (min.)	IN 1	IN 2	ENJ 1	ENJ 2	P5 1AP	P5 2AP	S3 1AP	S3 2AP
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	45,90	3,32	19,31	12,07	3,43	2,86	1,43	4,37
15	19,05	5,13	8,41	4,38	**1,80**	**1,16**	**0,73**	-0,06
30	12,06	**1,89**	3,88	2,51				**0,14**
60	6,88		**1,91**	**1,15**				
120	8,80							
180	2,16							
240	2,20							
300	**1,17**							

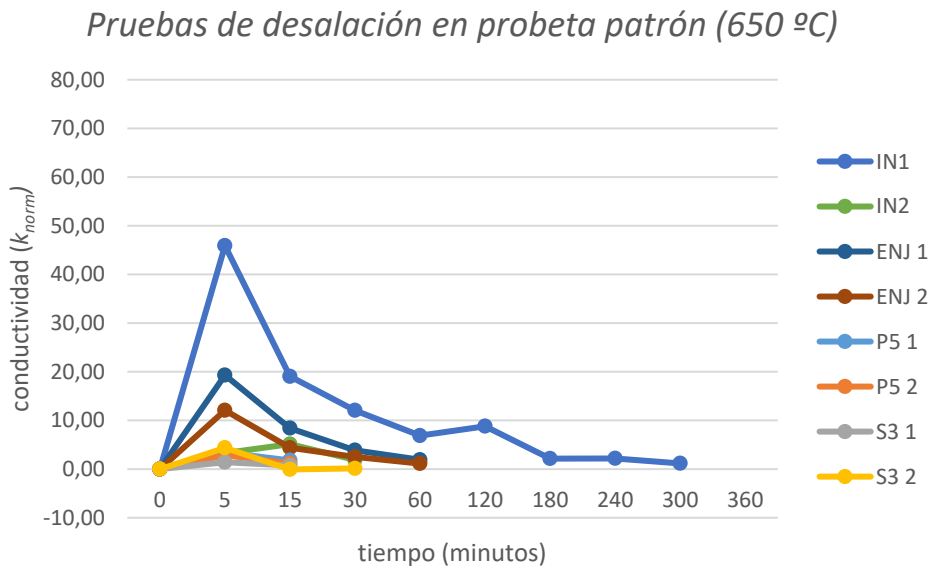


Figura 4.175. Representación gráfica de los valores de la variable de la conductividad (k_{norm}) de las pruebas de desalación realizadas en la probeta patrón, incluyendo los métodos de inmersión (IN), enjuague (ENJ), gel *Peggy 5* (P5) y gel *Starch 3* (S3), con agua desionizada.

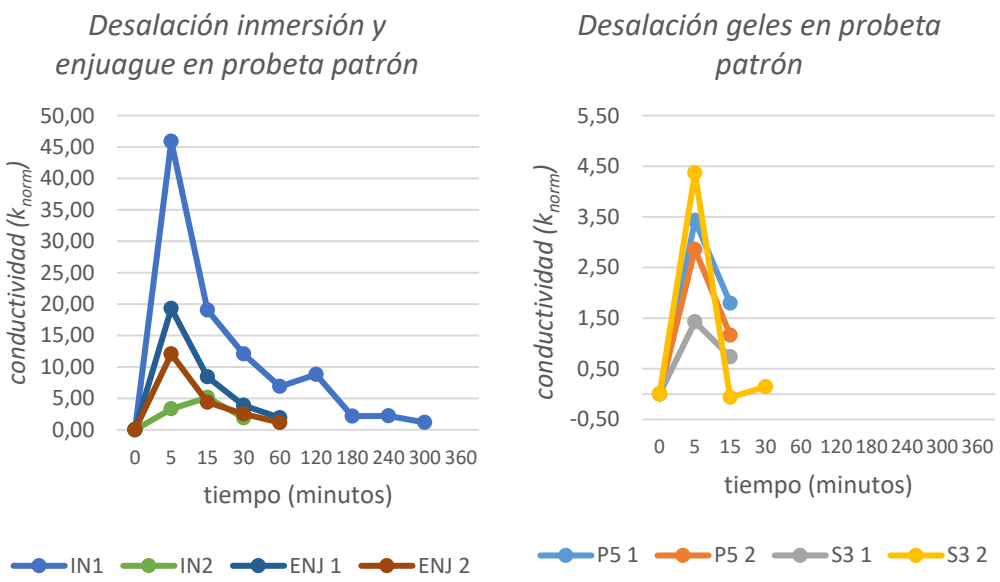


Figura 4.176. A la izquierda, representación gráfica de los valores de la variable de la conductividad (k_{norm}) de las pruebas de desalación en la probeta patrón (650 ºC) por inmersión (IN) y enjuague (ENJ) y, a la derecha, de las pruebas realizadas con los geles *Peggy 5* (P5) y *Starch 3* (S3).

Para comprobar esta teoría, se realizaron medidas mediante micro-FTIR del gel *Peggy 5* cargado con ácido acético utilizado en un tratamiento de limpieza, frente a uno limpio. Los resultados obtenidos por micro-FTIR, tras la congelación de las muestras con nitrógeno líquido para garantizar su conservación y permitir su análisis, indicaron que el contenido de acetato de calcio era ligeramente más alto en el caso del gel utilizado para la limpieza. Como se puede ver en los espectros (fig. 4.177), el correspondiente al gel cargado presenta una banda cercana a 1600 cm^{-1} resultado de la combinación de varias bandas de vibración asimétricas C-O del acetato ν_{as} (C-O) a 1528, 1560, 1578 y 1604 cm^{-1} (Musumeci *et al*., 2007). Además, esta variación también es notable en la representación de la distribución de dicha banda, dadas las tonalidades verdes en el gel cargado con el ácido acético en comparación con los tonos azules del gel sin cargar (fig. 4.178). Esto demostraría que el gel *Peggy 5* habría realizado una doble función, ya que además de permitir la reacción entre el agente de limpieza cargado, el ácido acético en este caso, y los depósitos, además ha absorbido parte de los productos resultantes de dichas reacciones. Sería interesante realizar la misma prueba con el resto de geles, sobre todo con los más retentivos, dadas las diferencias en cuanto a la difusión que presenta cada formulación. No obstante, cabría pensar que aquellos geles formulados también con PVA, como el *Peggy 6*, el *C2*, *C4* y el *Starch 3 (S3)* actuarían de manera similar, por la semejanza en su composición, lo que podría suponer una ventaja frente a las formulaciones más retentivas (*MWR*, *HWR*).

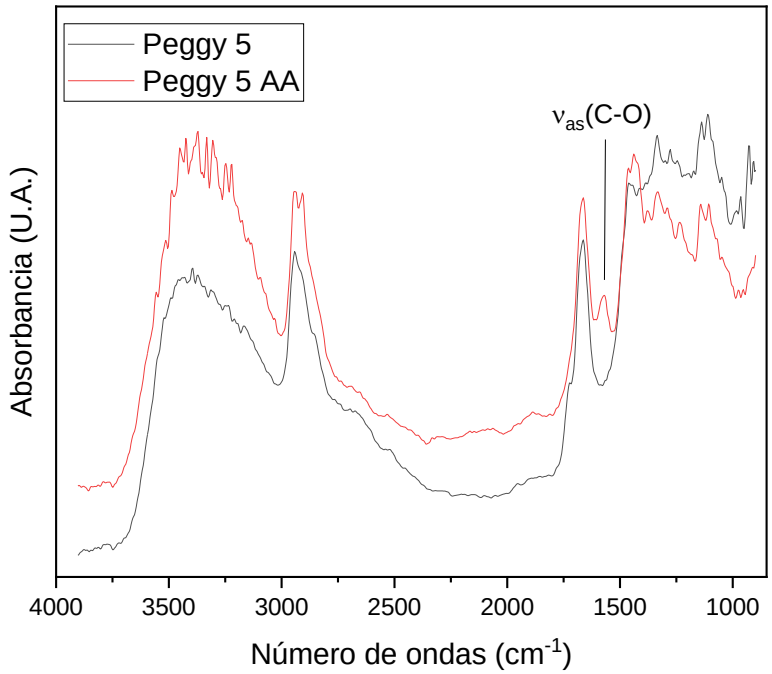


Figura 4.177. Espectros de micro-FTIR de las bandas del gel *Peggy 5*, limpio, y el mismo gel cargado con ácido acético tras haberlo aplicado durante una hora sobre depósitos calcáreos *(Peggy 5 AA).* En este segundo espectro, se aprecia una banda asociada al acetato de calcio (1528, 1560, 1578, 1604 cm^{-1}) (Musumeci *et al*., 2007).

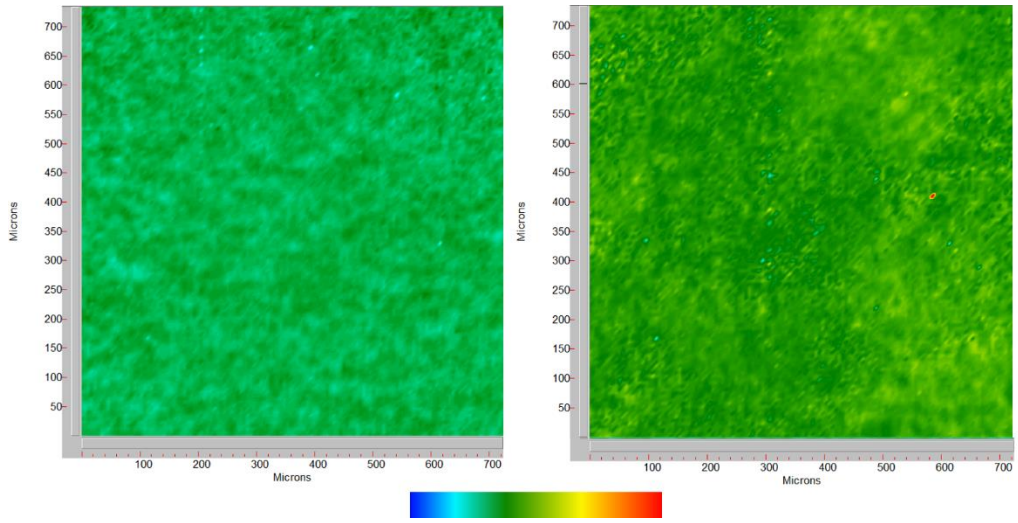


Figura 4.178. Distribución de la banda del acetato (1610-1550 cm^{-1}), de un fragmento del gel *Peggy 5* sin cargar (izquierda), y tras haberse usado en un tratamiento de limpieza con ácido acético (derecha). En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de la banda seleccionada (acetato), de menor (azul) a mayor (rojo).

Por otro lado, se realizó una comparación entre las medidas micro-FTIR de las probetas desaladas antes y después de haber forzado las condiciones ambientales adversas (alta HR y T) que podrían favorecer la aparición de eflorescencias. En las probetas desaladas con los geles acuosos con una y dos aplicaciones, las medidas se han llevado a cabo en la zona desalada en una sola ocasión (1AP), ya que al no aparecer sales en ese caso, no se justificaba realizar medidas en la zona desalada dos veces consecutivas (2AP). Así, se ha observado que en la mayoría de los casos no ha aumentado el contenido en acetato de calcio, tal y como se aprecia en la

distribución de la banda del acetato en las probetas PF650-38, 39 y 40 (fig. 4.179, 1 y 2 y fig. 4.180, 5-8), con la excepción de la probeta PF650-41, desalada mediante enjuague con agua desionizada (fig. 4.179, 3 y 4). Por lo tanto, las medidas realizadas en las probetas desaladas con los geles *Peggy 5* (PF650-38) y *Starch* 3 (PF650-39), han determinado que ambos métodos son igual de eficaces que la inmersión, y menos invasivos, lo que justifica su uso como método de desalación tras los tratamientos de limpieza realizados con los geles químicos. Por otro lado, teniendo en cuenta los datos relativos a la desalación con enjuague, la aparición de sales solubles podría indicar que el procedimiento ha sido eficaz pero solo de forma puntual, no homogénea como la desalación por inmersión, por lo que no se recomendaría su uso.

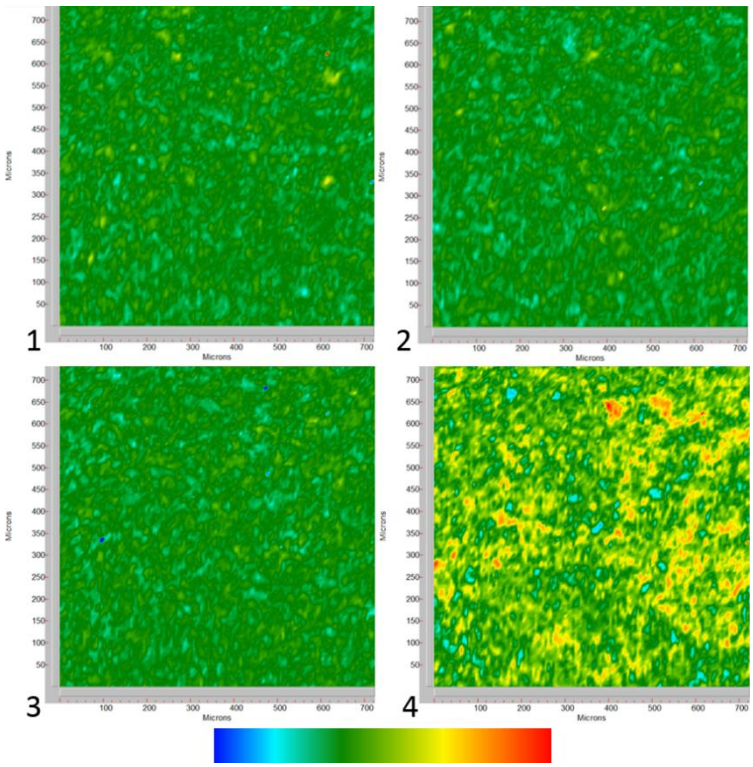


Figura 4.179. Distribución de la banda de acetato (1610-1550 cm^{-1}), en la probeta desalada por inmersión PF650-40, antes y después de haberla sometido a condiciones ambientales desfavorables (1 y 2, respectivamente), y la probeta desalada por enjuague PF650-41, antes (3) y después (4). En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de la banda seleccionada (acetato), de menor (azul) a mayor (rojo).

Finalmente, las pruebas realizadas para la desalación del gel *Peggy 5* de cara a su posible reutilización basadas en inmersiones consecutivas (ver cap. IV, apdo. 5.1.3) han indicado que, aunque se hayan eliminado las sales, este no ha recuperado la consistencia previa a la desalación. El excesivo secado ocurrido durante el proceso de extracción de las sales, ha impedido la recuperación de su consistencia original, lo que ha resultado en la disminución de su capacidad retentiva. Teniendo en cuenta estos resultados, el gel no podría ser reutilizado, ya que no garantizaría la eliminación de las sales solubles generadas por las reacciones químicas entre los productos utilizados y los depósitos calcáreos.

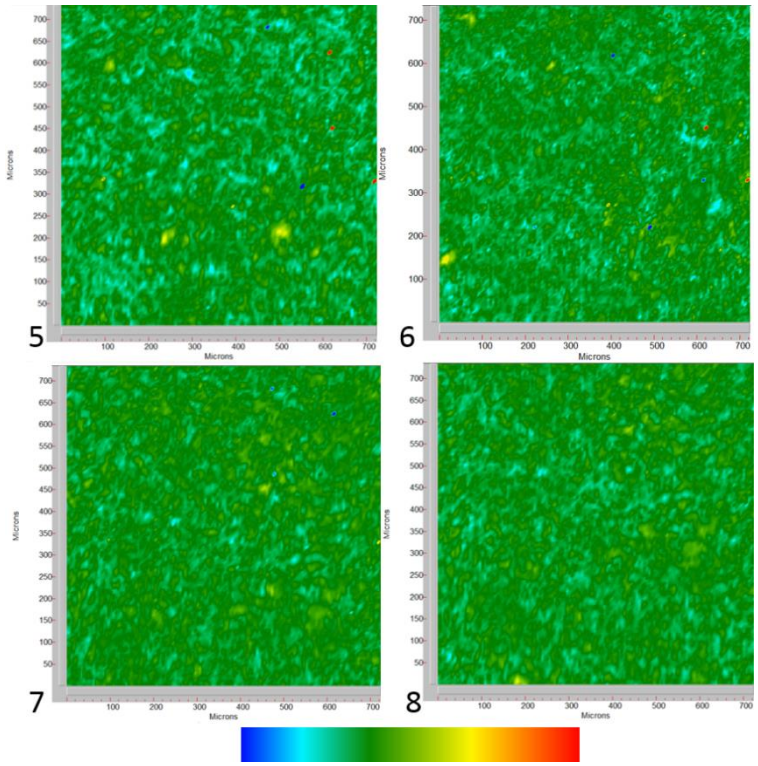


Figura 4.180. Distribución de la banda de acetato (1610-1550 cm^{-1}), en la probeta desalada con el gel *Peggy 5* PF650-38, antes y después de haberla sometido a condiciones ambientales desfavorables (5 y 6, respectivamente), y la probeta desalada con el gel *Starch 3* PF650-39, antes (7) y después (8). En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de la banda seleccionada (acetato), de menor (azul) a mayor (rojo).

En conclusión, las pruebas realizadas para la desalación de las probetas han determinado que una aplicación del gel *Peggy 5* cargado con agua, sin que llegue a secarse completamente sobre las muestras, es un tratamiento válido ya que elimina las sales solubles generadas durante el tratamiento. Sin embargo, el gel no podría ser reutilizado al no haber recuperado sus propiedades originales.

5.2.4. Limpieza de probetas cerámicas

Teniendo en cuenta los resultados descritos en los apartados anteriores, se seleccionaron tres geles acuosos, uno de cada tipología (*Medium Water Retention, Peggy 5 y Starch 3*), para llevar a cabo la limpieza de las probetas denominadas como definitivas (DF650-1100). Dichos geles fueron cargados con las tres disoluciones previamente seleccionadas: ácido acético 1 % v/v, ácido nítrico 1 % v/v y sal tetrasódica del EDTA tetra hidrato 1 % m/v. Todos los tratamientos incluyeron la posterior eliminación de sales solubles con el gel *Peggy 5* cargado con agua desionizada.

Durante la limpieza de las probetas elaboradas entre 650 y 1100 ºC, se identificó una diferencia en cuanto a la humectación de los depósitos dependiendo de la temperatura de cocción. Así, en las probetas de mayor temperatura (1000 y 1100 ºC), los depósitos se humectaron en mayor medida que en las probetas de menor temperatura de cocción (650 y 800 ºC), siendo los tiempos de carga y aplicación los mismos. Esto supuso una diferencia en la eliminación mecánica, ya

que los depósitos de las probetas de baja temperatura se separaron fácilmente de la superficie, lo que permitió una limpieza más sencilla y rápida, frente a los depósitos de las probetas de alta temperatura, que presentaban una mayor adherencia a las superficies cerámicas.

Por otro lado, se realizaron medidas puntuales mediante micro-FTIR en los grupos de probetas DF650 y DF1000, para determinar los cambios en cuanto a la cantidad de carbonato cálcico presente en la superficie de las muestras, así como los posibles restos de sales solubles tras los tratamientos de limpieza y desalación. En primer lugar, la probeta patrón DF650 PRE, presentaba una cantidad media de carbonato de calcio, un poco de acetato de calcio y niveles muy bajos de nitrato de calcio (fig. 4.181, a,b,c). Mientras que en la probeta carbonatada DF650 CAR, la cantidad aumentó en los tres compuestos medidos (fig. 4.181, d,e,f). Cabe indicar que en la banda del acetato ν_{as}(C-O) a 1604 cm^{-1} podría haber cierta componente de la $\nu_{as}(CO_3^{2-})$ a 1425–1590 cm^{-1}, lo que explicaría dicho aumento. Mientras que en el caso del nitrato, el ligero aumento observado podría deberse a impurezas del depósito generado, procedente del suelo del yacimiento añadido a la cal en pasta (ver cap. IV, apdo. 1.2.1).

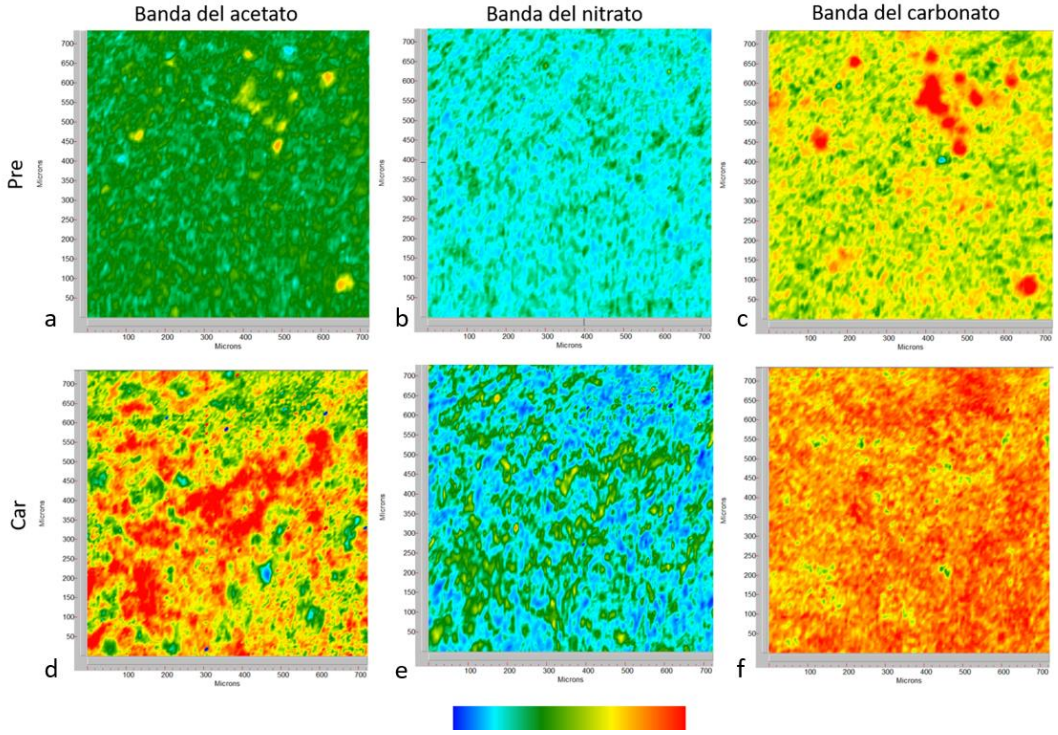


Figura 4.181. Distribución de las bandas seleccionadas de acetato (1610-1550 cm^{-1}) (a,d), nitrato (1355-1335 cm^{-1}) (b,e) y carbonato (2685-2455 cm^{-1}) (c,f), en las probetas patrón elaboradas a 650 ºC antes de la carbonatación (arriba, PRE) y una vez carbonatada (abajo, CAR). En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de cada banda estudiada (acetato, nitrato y carbonato), de menor (azul) a mayor (rojo).

Sin embargo, según las medidas realizadas en las probetas intervenidas se ha determinado que el contenido de carbonato de calcio en superficie ha disminuido por debajo del original en todos los casos, con la excepción del tratamiento de sal tetrasódica del EDTA aplicado con los geles *Peggy 5* y *Starch 3*, ya que dicho

contenido no ha disminuido tanto (fig. 4.182, 8 y 9, respectivamente). No obstante, el compuesto vinculado a la banda del carbonato, puede tratarse tanto de carbonato de calcio como de carbonato de sodio –resultante de la reacción entre el carbonato cálcico y el agente quelante–, ya que no se pueden distinguir mediante micro-FTIR.

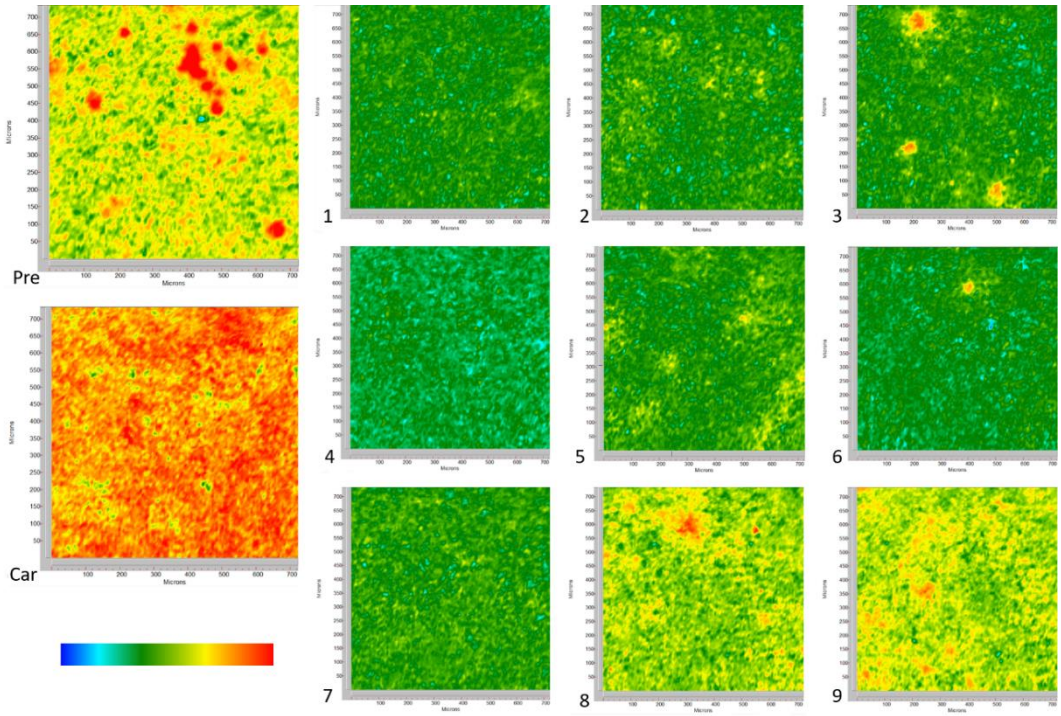


Figura 4.182. Distribución de la banda de carbonato (2685-2455 cm^{-1}) en la probetas de 650 ºC antes de la carbonatación (PRE) y después (CAR), así como tras los tratamientos con los geles cargados con las disoluciones de ácido acético (AA), ácido nítrico (AN) y sal tetrasódica del EDTA (E): (1) *MWRAA*, (2) *P5AA*, (3) *S3AA*, (4) *MWRAN*, (5) *P5AN*, (6) *S3AN*, (7) *MWRE*, (8) *P5E*, (9) *S3E*. En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de la banda estudiada (carbonato), de menor (azul) a mayor (rojo).

Por este motivo, fue necesario utilizar una técnica complementaria como la MEB-EDX. Los resultados obtenidos de las probetas analizadas, tanto de la patrón como de las intervenidas con la sal tetrasódica del EDTA han establecido que el contenido en sodio (Na) es muy bajo en todos los casos (<1 %), y además es bastante similar entre las probetas intervenidas y la patrón (tabla 4.112). Lo que indicaría que su contenido no se ha visto modificado por los tratamientos. De este modo, las bandas detectadas asociadas al ion carbonato se corresponderían con carbonato de calcio. Por otro lado, se ha detectado un aumento en el contenido de Ca en la probeta DF650 *MWRE*, mientras que según los resultados de micro-FTIR esa probeta es la que menos carbonato de calcio presentaba. Esto podría explicarse debido a la puntualidad de los análisis realizados por EDX. Por ello, estos resultados se han contrastado mediante análisis elementales de FRX de las tres probetas intervenidas, frente a la probeta patrón (tabla 4.113), y los valores han indicado una alta similitud entre todas ellas, incluyendo en el contenido de Ca y Na, con mayor concentración de calcio respecto a la probeta patrón. Por un lado, esto ha confirmado que el contenido de Na no ha aumentado como consecuencia del tratamiento con el agente quelante, por lo que no se ha generado bicarbonato de sodio y la banda del ion carbonato identificada mediante micro-FTIR corresponde

al carbonato de calcio. Además, las tendencias observadas en la distribución de dicha banda concuerdan con el aumento identificado en las probetas intervenidas con el agente quelante del EDTA, con la máxima concentración en la tratada con el gel *S3E*.

Tabla 4.112. Contenido en masa % de los elementos detectados en las áreas de las probetas cerámicas analizadas por MEB-EDX a 100 aumentos. Las probetas incluyen una muestra patrón (PRE), y tres probetas intervenidas con el agente quelante del EDTA aplicado mediante los geles *MWR (MWRE), Peggy 5 (P5E)* y *Starch 3 (S3E).*

% masa	Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	Ti	Na
DF650 PRE	46,40	23,20	11,07	7,72	**6,39**	3,55	1,15	**0,52**
DF650 *MWRE*	44,42	20,85	9,81	7,11	**12,93**	3,34	0,95	**0,60**
DF650 *P5E*	49,16	21,45	11,39	7,39	**4,82**	3,68	1,12	**0,98**
DF650 *S3E*	49,35	23,10	11,48	7,67	**2,87**	3,47	1,14	**0,92**

Tabla 4.113. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios expresados en óxidos (%) de las probetas cerámicas intervenidas con el agente quelante del EDTA aplicado mediante los geles *MWR (MWRE), Peggy 5 (P5E)* y *Starch 3 (S3E).*

% masa	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	MgO	TiO_2	Na_2O
DF650 PRE	52,99	19,67	9,06	5,24	**7,38**	4,02	1,18	**0,39**
DF650 *MWRE*	46,39	19,67	12,63	8,15	**9,74**	1,78	1,35	**0,28**
DF650 *P5E*	46,87	19,75	12,62	8,29	**9,87**	1,00	1,39	**0,20**
DF650 *S3E*	46,57	19,71	12,68	8,21	**10,06**	1,16	1,33	**0,28**

Por otro lado, gracias a las imágenes de MEB se han establecido cambios en cuanto al aspecto de las superficies cerámicas. Así, en la probeta patrón se identificaron unas partículas claramente diferenciadas del resto de la superficie (fig. 4.183), que por medio de análisis puntuales EDX, se determinaron como carbonato de calcio, por su alto contenido en calcio. También se compararon estos resultados con análisis del área circundante, que se identificó como la pasta cerámica, por el alto contenido en aluminio, silicio, magnesio y hierro.

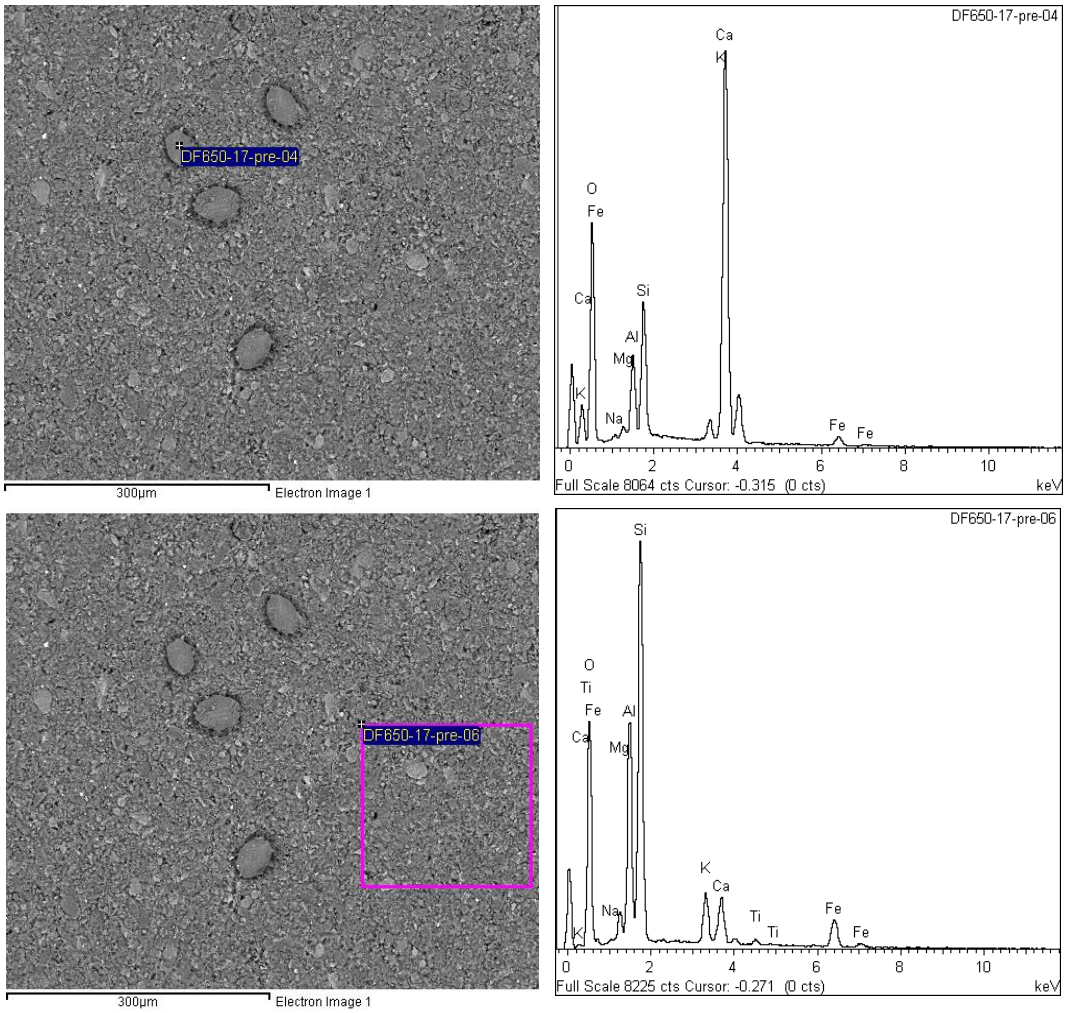


Figura 4.183. Imágenes MEB realizadas por electrones secundarios de la superficie de la probeta patrón de 650 ºC (DF650 PRE). En la zona superior de la figura se muestra el análisis por EDX de una de las partículas de carbonato de calcio detectadas. En la zona inferior, el análisis de la zona circundante, identificada como la matriz cerámica.

Estas partículas identificadas como carbonato de calcio no se observaron en las probetas intervenidas con los geles cargados con la sal tetrasódica del EDTA (fig. 4.184), lo que indicaría que los tratamientos utilizados las eliminaron. Además, en las tres probetas intervenidas las superficies mostraron una morfología diferente a la de la probeta patrón, indicando una alteración causada por los tratamientos.

En lo que respecta a las sales solubles resultantes de las reacciones entre el carbonato cálcico y las disoluciones añadidas a los geles, no fueron detectadas en ningún caso en cantidades superiores a las de la muestra patrón (fig. 4.185, 1-3, 4-6), salvo en el caso de las probetas intervenidas con el agente quelante del EDTA (fig. 4.185, 7-9). La particularidad de estos resultados, comentada con anterioridad, es que la banda del carbonato identificada por micro-FTIR se puede deber tanto al carbonato de calcio como al de sodio. No obstante, los análisis realizados mediante EDX y FRX han permitido identificar estos restos como carbonado de calcio, por lo que los métodos de desalación habrían sido eficaces en todos los casos.

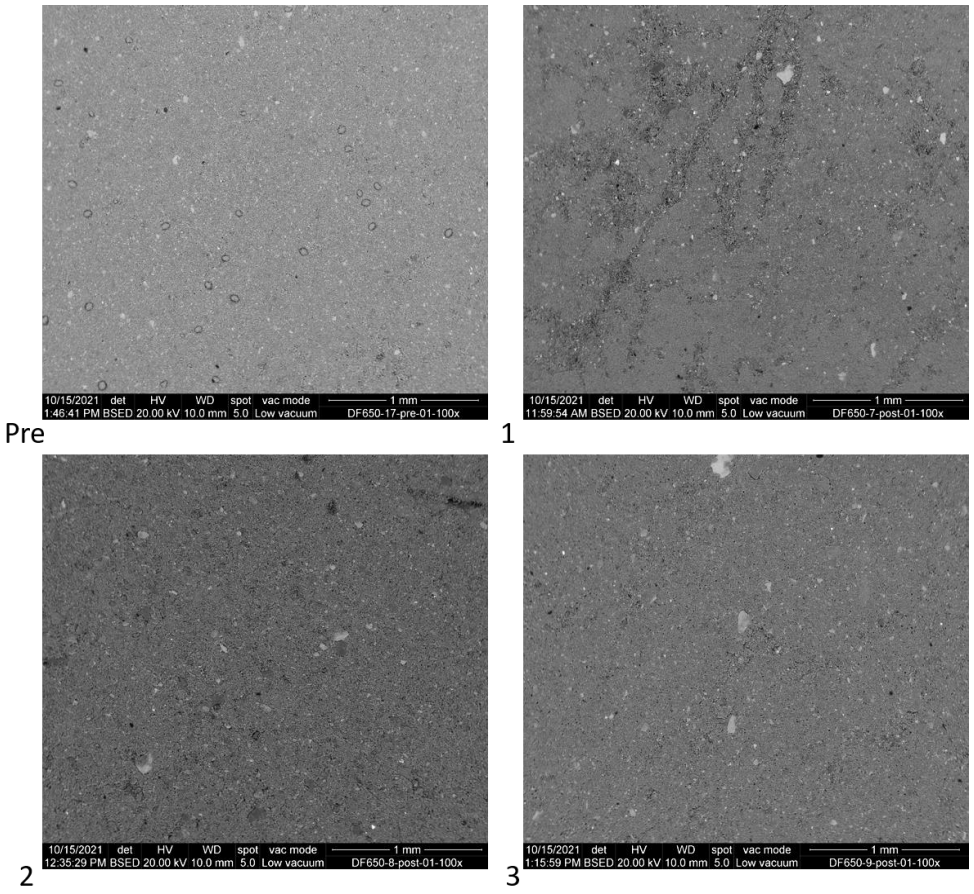


Figura 4.184. Imágenes MEB realizadas con electrones retrodispersados a 100 aumentos de las superficies de la probeta patrón 650 ºC (DF650 PRE), así como de las intervenidas con el agente quelante del EDTA cargado en los geles *MWR* (1), *Peggy 5* (2) y *Starch 3* (3). Se aprecian las diferencias en cuanto la morfología de las superficies y la pérdida de las partículas identificadas como carbonato de calcio en la probeta patrón DF650 PRE. Además, en la probeta intervenida con *MWRE* (1), se aprecian unas marcas longitudinales seguramente causadas por la limpieza mecánica.

Por otro lado, la muestra patrón elaborada a 1000 ºC (DF1000 PRE), no presentaba ni acetato, ni nitrato, ni carbonato de calcio en superficie (fig. 4.186, a,b,c). Aunque como en el caso de la probeta carbonatada de 650 ºC (DF650 CAR), estas cantidades aumentaron para las tres sales estudiadas tras el proceso de carbonatación (fig. 4.186, d,e,f).

Las medidas realizadas tras los tratamientos sobre las probetas elaboradas a 1000 ºC demostraron la eficacia de los mismos, pues no se han encontrado restos de carbonato de calcio en la superficie de las probetas medidas (fig. 4.187), así como tampoco se han detectado sales resultantes de las reacciones (fig. 4.188).

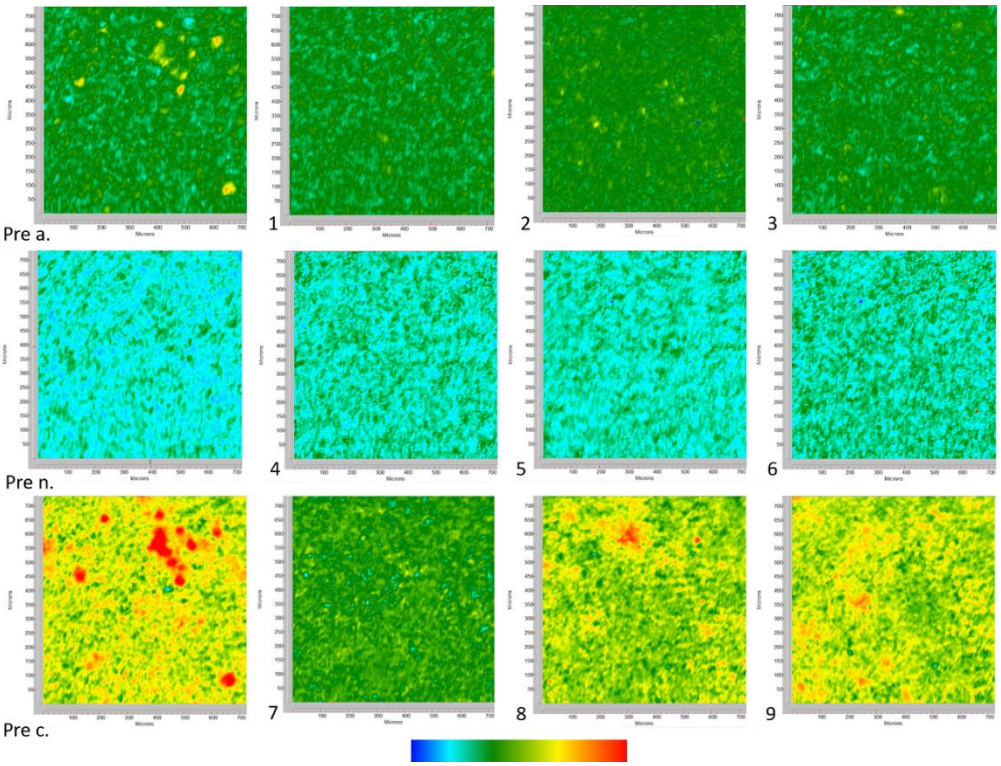


Figura 4.185. Distribución de la banda del acetato en la probeta patrón DF650 PRE (Pre a.) y en las probetas DF650 intervenidas: (1) *MWRAA*, (2) *P5AA*, (3) *S3AA*. Distribución de la banda del nitrato en la probeta patrón DF650 PRE (Pre n.) y en las probetas DF650 intervenidas: (4) *MWRAN*, (5) *P5AN*, (6) *S3AN*. Distribución de la banda del carbonato en la probeta patrón DF650 PRE (Pre c.) y en las probetas DF650 intervenidas: (7) *MWRE*, (8) *P5E*, (9) *S3E*. En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de la banda analizada (acetato), de menor (azul) a mayor (rojo).

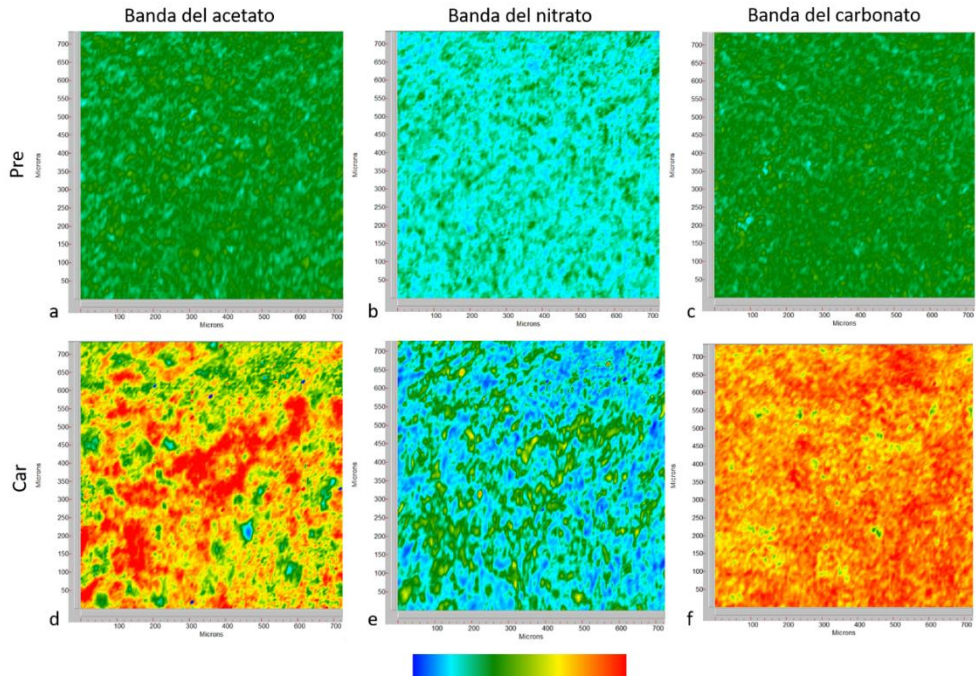


Figura 4.186. Distribución de las bandas de acetato (1610-1550 cm^{-1}) (a,d), nitrato (1355-1335 cm^{-1}) (b,e) y carbonato (2685-2455 cm^{-1}) (c,f), de las probetas patrón elaboradas a 1000 ºC antes de la carbonatación (arriba, PRE) y una vez carbonatada (abajo, CAR). En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de cada banda estudiada (acetato, nitrato y carbonato), de menor (azul) a mayor (rojo).

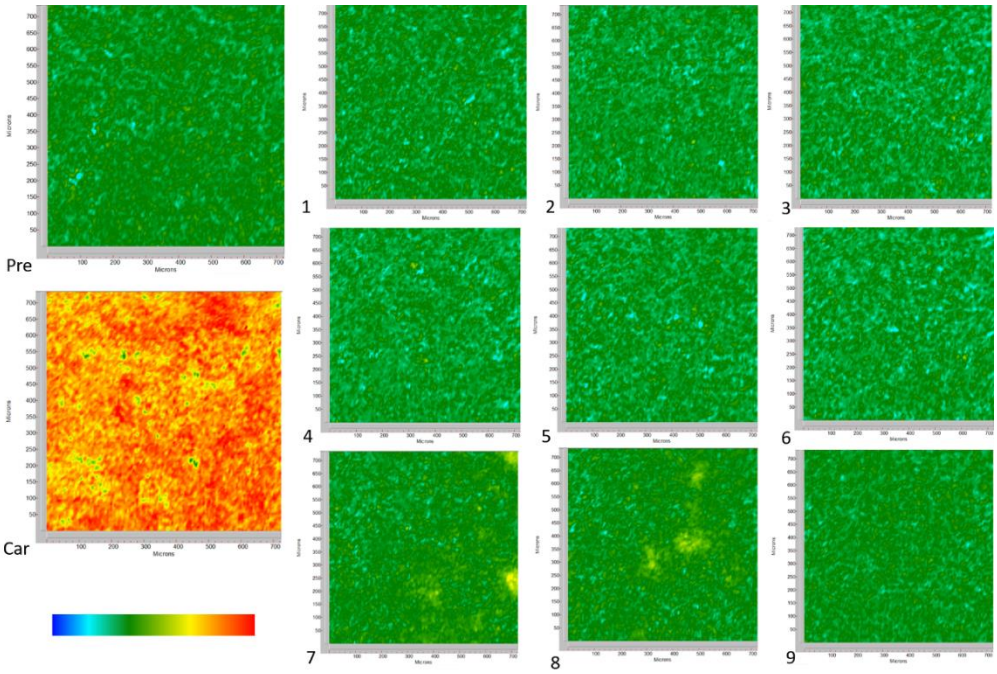


Figura 4.187. Distribución de la banda de carbonato (2685-2455 cm^{-1}) en la probetas de 1000 ºC antes de la carbonatación (PRE) y después (CAR), así como tras los tratamientos con los geles cargados con las disoluciones de ácido acético (AA), ácido nítrico (AN) y sal tetrasódica del EDTA (E): (1) *MWRAA*, (2) *P5AA*, (3) *S3AA*, (4) *MWRAN*, (5) *P5AN*, (6) *S3AN*, (7) *MWRE*, (8) *P5E*, (9) *S3E*. En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración de la banda carbonato, de menor (azul) a mayor (rojo).

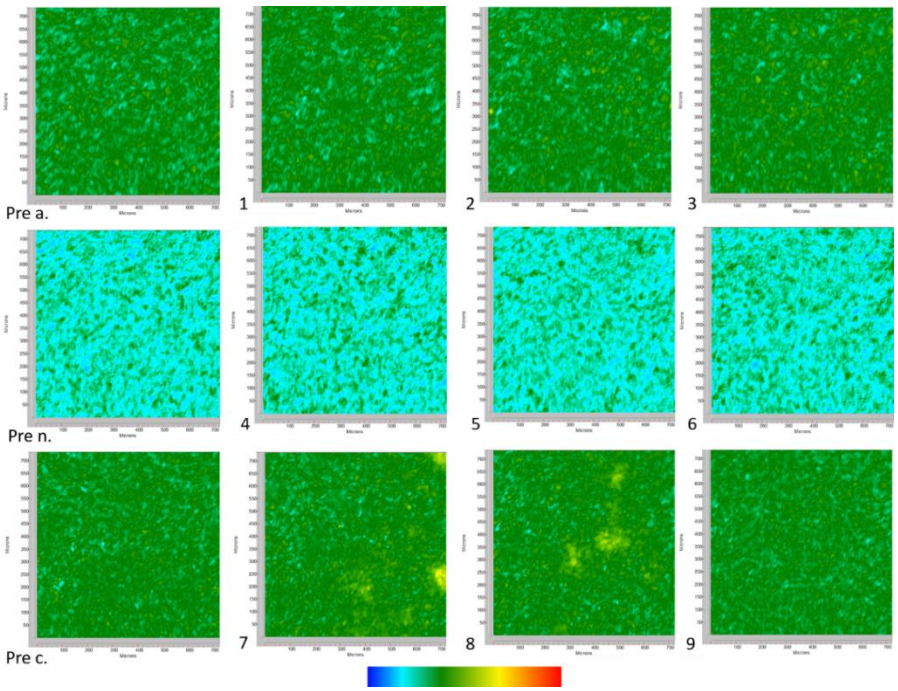


Figura 4.188. Distribución de las bandas del acetato (PRE a.), nitrato (PRE n.) y carbonato (PRE c.) en la probeta patrón DF1000-19 PRE y en las probetas DF1000 intervenidas: (1) *MWRAA*, (2) *P5AA*, (3) *S3AA*, (4) *MWRAN*, (5) *P5AN*, (6) *S3AN*, (7) *MWRE*, (8) *P5E* y (9) *S3E*. En la parte inferior, la escala de intensidad de concentración la banda analizada (acetato), de menor (azul) a mayor (rojo).

En general, se puede afirmar que los tratamientos de limpieza basados en la aplicación de los geles *MWR, Peggy 5 y Starch 3,* han eliminado los depósitos calcáreos previamente generados. No obstante, en las probetas de baja temperatura de cocción, DF650, el contenido original de carbonato de calcio ha disminuido con los agentes ácidos, según la representación de la banda asociada a dicho compuesto identificado mediante micro-FTIR. Con la excepción de las probetas intervenidas con el agente quelante añadido a los geles *Peggy 5* y *Starch 3.* Esto indicaría que el agente quelante ha resultado menos agresivo respecto a los productos ácidos. No obstante, en las mismas probetas, se ha identificado mediante MEB-EDX la pérdida de partículas superficiales de $CaCO_3$ debido a los tratamientos realizados con el agente quelante, independientemente del gel utilizado. Además, también se han identificado marcas superficiales causadas por la limpieza mecánica. En cuanto a las probetas de alta temperatura DF1000, dada la ausencia de $CaCO_3$ en su composición original, los resultados han establecido una alta eficacia de limpieza de todos los tratamientos, independientemente del agente de limpieza y gel utilizado. Además, tanto en DF650 como DF1000, no se han detectado sales procedentes de las intervenciones realizadas, por lo que el proceso de desalación diseñado y realizado con el gel *Peggy 5* ha sido igualmente eficaz. De hecho, la banda asociada al ion carbonato identificada en las probetas intervenidas con los geles *Peggy 5* y *Starch 3* cargados con el agente quelante, se ha descartado como carbonato de sodio, mediante los análisis de EDX y FRX realizados. Por lo tanto, los tres geles cargados con los tres agentes de limpieza y, aplicados con los tiempos previamente establecidos, han resultado eficaces. No obstante, en base a los resultados de micro-FTIR, la mayoría de los tratamientos, con la excepción de *P5E* y *S3E*, han disminuido el contenido de $CaCO_3$ superficial de las probetas de baja temperatura (650 ºC).

5.3. Conclusiones

En primer lugar, se ha determinado la estabilidad de los geles acuosos testados al añadir las disoluciones de ácido acético, ácido nítrico y agente quelante del EDTA, así como la duración de dicha estabilidad. Los geles más estables han sido los formulados con PVA y polímeros de glucosa (amilosa, amilopectina y almidón), seguidos de los compuestos únicamente por PVA y, por último, los formulados con pHEMA/PVP. Estos han resultado menos estables con el ácido nítrico, mientras que los que contienen PVA, lo han sido con el agente quelante del EDTA. Teniendo esto en cuenta, se ha establecido el tiempo de carga máximo en 120 minutos para los de pHEMA/PVP y en 180 para el resto. Sin embargo, de cara a los tratamientos de limpieza, los tiempos de carga se establecieron en 120 minutos para la primera aplicación, y en 60 para las sucesivas aplicaciones, pudiéndose utilizar incluso el reverso de los geles, salvo los formulados con amilosa y amilopectina (*C2* y *C4*). Además, también se ha establecido el tiempo mínimo de aplicación en 60 minutos. Así como el mínimo número de aplicaciones se ha marcado en dos, aunque a pH básicos han sido necesarias más aplicaciones. Por otro lado, se ha demostrado la viabilidad y eficacia de los geles *Peggy 5* y *Starch 3,* cargados con agua desionizada para la desalación de las probetas tras las intervenciones con los geles acuosos, con resultados comparables a la inmersión,

aunque posteriormente no puedan ser reutilizados, al menos en el caso del *Peggy 5*. Así como se ha probado que durante los tratamientos con el ácido acético, el gel *Peggy 5* ha absorbido parte de las sales solubles generadas, disminuyendo la posibilidad de que aparezcan eflorescencias. No obstante, habría que comprobar si esto ocurre con todos los geles acuosos, o solo con los menos retentivos.

Tras las pruebas realizadas con los geles acuosos evaluados, se ha determinado que los que presentan mejores propiedades para los tratamientos de limpieza son el *MWR*, *Peggy 5* y *Starch 3*, en cuanto a capacidad retentiva, manejabilidad y adherencia a las superficies tratadas. Los distintos formatos comercializados del gel *Peggy 5* (goma y lápiz), han dado buenos resultados cargados con la disolución de ácido acético y el agente quelante del EDTA, con bajos tiempos de aplicación. Resultan especialmente recomendables en la eliminación de restos puntuales en forma de veladuras, ya que garantizan un gran control de la intervención, sin afectar al carbonato de calcio superficial, de acuerdo a los resultados obtenidos mediante micro-FTIR. El único inconveniente sería la deposición de partículas de los polímeros sobre las superficies, aunque se ha probado que estos restos pueden asimismo ser eliminados con el método utilizado para la desalación (aplicación del gel *Peggy 5* en lámina cargado con agua desionizada). Por otro lado, el gel de acción mecánica, o *peelable*, ha resultado eficaz en la eliminación de depósitos con baja adherencia a las superficies cerámicas, en una primera aplicación. Aunque no se recomienda realizar aplicaciones directas sobre las cerámicas, por los cambios cromáticos que suponen. En base a las pruebas realizadas, ambos tratamientos pueden complementarse para conseguir intervenciones más seguras. Así, primero se realizaría una limpieza mecánica de los depósitos superficiales, seguida de una intervención química con los geles acuosos.

En lo que respecta a la eficacia de la limpieza, las pruebas realizadas con agua desionizada han resultado poco eficaces, justificando el uso de agentes con pH ácido y básico. En cuanto a los agentes de limpieza seleccionados, independientemente de la temperatura de cocción, los tratamientos diseñados con los geles acuosos han resultados muy eficaces, obteniendo los mismos resultados que con los tratamientos por inmersión o con el gel físico. Sin embargo, en las probetas de baja temperatura DF650, se ha detectado mediante micro-FTIR y MEB-EDX la eliminación del carbonato de calcio original de las superficies de las probetas, con la excepción de los geles *Peggy 5* y *Starch 3* cargados con el agente quelante del EDTA (E). Ya que en estas dos probetas se ha identificado la banda asociada al ion carbonato mediante micro-FTIR, y por EDX y FRX se ha comprobado que no se ha producido un aumento en el contenido de Na, descartando la posibilidad de que se tratara de carbonato de sodio procedente de la reacción ocurrida durante el tratamiento de limpieza. En base a los resultados de micro-FTIR, esto indicaría que los geles menos retentivos cargados con el agente quelante han resultado menos agresivos que los agentes ácidos. Sin embargo, en la probeta intervenida con el gel *MWR* cargado con el agente quelante (E), las variaciones del carbonato de calcio identificadas mediante micro-FTIR y MEB, no se han reflejado en los análisis de FRX. No obstante, es necesario complementar y contrastar estos

resultados con los de las probetas intervenidas con los agentes ácidos. Dichos resultados, ya realizados, serán presentados en futuras publicaciones, sumados a los obtenidos mediante DRX-P y TG-DSC, así como el estudio de las propiedades físico-hídricas con diversas técnicas no destructivas (TND) (colorimetría, micro-rugosimetría óptica y ensayo de saturación).

Por otro lado, sería también interesante analizar mediante MEB-EDX las probetas intervenidas con los agentes ácidos para comprobar si existen diferencias respecto al agente quelante, en la eliminación del carbonato superficial. No obstante, dado que en dos de las probetas intervenidas con el agente quelante en las que mediante micro-FTIR se ha comprobado que no ha disminuido el contenido de carbonato de calcio, y aun así, no se han identificado las partículas de Ca, cabría pensar que este efecto habría sido aún mayor en las intervenidas con los ácidos, ya que en ellas no se ha detectado nada de $CaCO_3$.

En cuanto a los productos naturales testados, como el vinagre de manzana y el zumo de limón natural, los resultados han mostrado que las probetas elaboradas a 650 ºC se han visto bastante afectadas por los tratamientos. Antes de descartarlos como alternativas a los productos comerciales, sería conveniente realizar más pruebas en probetas de mayor temperatura de cocción y menores concentraciones de los productos. Por otro lado, el agente quelante DOTA no ha mostrado una mayor eficacia que el del EDTA, en igualdad de condiciones, por lo que no se recomienda su uso, teniendo también en cuenta su elevado coste.

6. Referencias

AENOR. (2007). *UNE-EN 1936:2007 Métodos de ensayo para piedra natural Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total*.

AENOR. (2011). *UNE-EN 15886 Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo Medición del color de superficies*.

Arizzi, A., & Cultrone, G. (2012). Aerial lime-based mortars blended with a pozzolanic additive and different admixtures: A mineralogical, textural and physical-mechanical study. *Construction and Building Materials*, *31*, 135-143. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.069

Berducou, M. C. (Ed.). (1990). *La Conservation en archéologie: méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*. Masson.

Buys, S., & Oakley, V. (1993). *The conservation and restoration of ceramics*. Butterworth-Heinemann.

Cámara, B., De Buergo, M. Á., Fort, R., Souza-Egipsy, V., Perez-Ortega, S., De Los Ríos, A., Wierzchos, J., & Ascaso, C. (2015). Anthropic effect on the lichen colonization in building stones from cultural heritage. *Periodico di Mineralogia*, *84*(3A), 539-552. https://doi.org/10.2451/2015PM0030

Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., & De La Torre, M. J. (2001). Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, *13*(3), 621-634. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0621

De Bonis, A., Cultrone, G., Grifa, C., Langella, A., Leone, A. P., Mercurio, M., & Morra, V. (2017). Different shades of red: The complexity of mineralogical and physico-chemical factors influencing the colour of ceramics. *Ceramics International*, *43*(11), 8065-8074. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.127

Derrick, M. R., Stulik, D., & Landry, J. M. (1999). *Scientific Tools for Conservation Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. The Getty Conservation Institute.

Diaz-Hernandez, J. L., Sánchez-Soto, P. J., Raigón-Pichardo, M., Ruiz-Conde, A., & García-Ramos, G. (1994). Ceramic properties of a Spanish clay containing illite, chlorite, and quartz. Ceramic properties of a Spanish clay containing illite, chlorite, and quartz. *British Ceramic Transactions*, *93*(5), 196-201.

El Halim, M., Daoudi, L., & El Alaoui El Fels, A. (2021). How elemental composition influences the color of igneous and sedimentary rocks: Case of the High Atlas rocks of Morocco. *Color Research & Application*, col.22735. https://doi.org/10.1002/col.22735

Falchi, L., Orio, E., Balliana, E., Izzo, F. C., & Zendri, E. (2019). Investigation on the relationship between the environment and istria stone surfaces in Venice. *Atmospheric Environment*, *210*, 76-85. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.044

Fernández Ibáñez, C. (2003). Las sales y su incidencia en la conservación de la cerámica arqueológica. *Monte Buciero, ISSN 1138-9680*, *9*, 303-325.

Fort, R. (1996). Análisis del sistema poroso de las rocas. En F. Mingarro Martín (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 227-236). Editorial Complutense S.A.

Gaines, G. L., & Vedder, W. (1964). Dehydroxylation of muscovite. *Nature*, *201*(495). https://doi.org/10.1038/201495a0

Gan, F., Wu, K., Ma, F., & Du, C. (2020). In Situ Determination of Nitrate in Water Using Fourier Transform Mid-Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy Coupled with Deconvolution Algorithm. *Molecules (Basel, Switzerland)*, *25*(24). https://doi.org/10.3390/molecules25245838

Guichen, G. (1984). Educating for conservation. *Museum International*, *36*(4), 232-233. https://doi.org/10.1111/j.1468-0033.1984.tb00534.x

Hein, A., Müller, N. S., Day, P. M., & Kilikoglou, V. (2008). Thermal conductivity of archaeological ceramics: The effect of inclusions, porosity and firing temperature. *Thermochimica Acta*, *480*(1-2), 35-42. https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.09.012

J. Saikia, B. (2014). Spectroscopic Estimation of Geometrical Structure Elucidation in Natural SiO2 Crystal. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, *2*(2), 28-33. https://doi.org/10.12691/jmpc-2-2-3

James Dwight, D., S Hurlbut, C. J., & Klein, C. (1990). *Manual de mineralogía de Dana* (3.ª ed.). Reverté.

Joshi, S., Kalyanasundaram, S., & Balasubramanian, V. (2013). Quantitative Analysis of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate in Solid Mixtures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). *Applied Spectroscopy*, *67*(8), 841-845. https://doi.org/10.1366/12-06915

Kezuka, Y., Kawai, K., Eguchi, K., & Tajika, M. (2017). Fabrication of Single-Crystalline Calcite Needle-Like Particles Using the Aragonite–Calcite Phase Transition. *Minerals*, *7*(8), 133. https://doi.org/10.3390/min7080133

Khachani, M., El Hamidi, A., Halim, M., & Arsalane, S. (2014). Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)2. *Journal of Materials and Environmental Science*, *5*(2), 615-624.

Korkanç, M., & Savran, A. (2015). Impact of the surface roughness of stones used in historical buildings on biodeterioration. *Construction and Building Materials*, *80*(November), 279-294. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.073

Linares, J., Huertas, F., & Capel, J. (1983). La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Granada*, *8*(0), 479-490. https://doi.org/10.30827/cpag.v8i0.1224

Maniatis, Y., & Tite, M. S. (1981). Technological examination of Neolithic-Bronze Age pottery from central and southeast Europe and from the Near East. *Journal of Archaeological Science*, *8*(1), 59-76. https://doi.org/10.1016/0305-4403(81)90012-1

Menéndez, E., Vega, L., & Andrade, C. (2012). Use of decomposition of portlandite in concrete fire as indicator of temperature progression into the material. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *110*(1), 203-209. https://doi.org/10.1007/s10973-011-2159-4

Mokrzycki, W., & Tatol, M. (2011). Color difference Delta E - A survey Colour difference Δ E - A survey Faculty of Mathematics and Informatics. *Machine Graphics and Vision*, *20*(4), 383-411. https://doi.org/10.1007/s10817-009-9143-8

Montoya, C., Lanas, J., Arandigoyen, M., Casado, P. J. G., & Alvarez, J. I. (2004). Mineralogical, chemical and thermal characterisations of ancient mortars of the church of Santa María de Irache Monastery (Navarra, Spain). *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, *37*(270), 433-439. https://doi.org/10.1617/13918

Moropoulou, A., Apostolopoulou, M., Moundoulas, P., Aggelakopoulou, E., Siouta, L., Bakolas, A., Douvika, M., Karakitsios, P., & Asteris, P. G. (2016). The role of restoration mortars in the earthquake protection of the Kaisariani Monastery. *ECCOMAS Congress 2016 VII European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering M. Papadrakakis, V. Papadopoulos, G. Stefanou, V. Plevris (eds.) Crete Island, Greece, 5–10 June 2016*.

Moropoulou, A., Bakolas, A., & Bisbikou, K. (1995). Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. *Thermochimica Acta*, *269-270*, 743-753. https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02570-7

Musumeci, A. W., Frost, R. L., & Waclawik, E. R. (2007). A spectroscopic study of the mineral paceite (calcium acetate). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *67*(3-4), 649-661. https://doi.org/10.1016/J.SAA.2006.07.045

Pavía, S. (2006). The determination of brick provenance and technology using analytical techniques from the physical sciences. *Archaeometry*, *48*, 201-218.

Pearson, C. (1987). *Conservation of marine archaeological objects*. Butterworth-Heinemann.

Sawdy, A., Lubelli, B., Voronina, V., & Pel, L. (2010). Optimizing the Extraction of Soluble Salts from Porous Materials by Poultices. *Studies in Conservation*, *55*, 26-40.

Seetha, D., & Velraj, G. (2016). Characterization and chemometric analysis of ancient pot shards trenched from Arpakkam, Tamil Nadu, India. *Journal of Applied Research and Technology*, *14*(5), 345-353. https://doi.org/10.1016/j.jart.2016.08.002

Ševčík, R., Šašek, P., & Viani, A. (2018). Physical and nanomechanical properties of the synthetic anhydrous crystalline CaCO3 polymorphs: vaterite, aragonite and calcite. *Journal of Materials Science*, *53*(6), 4022-4033. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1884-x

Shao, Y., Du, C., Shen, Y., Ma, F., & Zhou, J. (2017). Evaluation of net nitrification rates in paddy soil using mid-infrared attenuated total reflectance spectroscopy. *Analytical Methods*, *9*(5), 748-755. https://doi.org/10.1039/C6AY02868C

Sharma, G., Wu, W., & Dalal, E. N. (2005). The CIEDE2000 Color-Difference Formula: Implementation Notes, Supplementary Test Data, and Mathematical Observations. *Col Res Appl, 30*, 21-30. https://doi.org/10.1002/col

Sheikhattar, M., Attar, H., Sharafi, S., & Carty, W. M. (2016). Influence of surface crystallinity on the surface roughness of different ceramic glazes. *Materials Characterization*, *118*, 570-574. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.07.003

Tite, M. S. (1991). The Impact of Electron Microscopy on Ceramic Studies. *Proceedings of the British Academy, 77*, 111-131.

Unruh, J. (2001). A Revised Endpoint for Ceramics Desalination at the Archaeological Site of Gordion. *Studies in Conservation, 46*(2), 81-92. https://doi.org/10.2307/1506839

White, C., Pool, M., & Carroll, N. (2010). Short Communication: A Revised Method to Calculate Desalination Rates and Improve Data Resolution. *Journal of the American Institute for Conservation*, *49*(1), 45-52. https://doi.org/10.1179/019713610804500564

Ylmén, R., & Jäglid, U. (2013). Carbonation of Portland Cement Studied by Diffuse Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, *7*(2), 119-125. https://doi.org/10.1007/s40069-013-0039-y

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PARTE II:
CERÁMICAS ARQUEOLÓGICAS

7. Caracterización previa

7.1. Descripción y estudio de las cerámicas seleccionadas

Con el objetivo de evaluar la eficacia y seguridad de los tratamientos de limpieza estudiados en piezas reales, se seleccionaron muestras cerámicas con depósitos calcáreos, procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar (Guadamur, Toledo). La selección se llevó a cabo entre cerámicas fragmentadas recuperadas de dos unidades estratigráficas (UUEE) del área 5 del yacimiento, situada en la colina central del mismo y asociada a un edificio de planta rectangular en torno a un gran patio. La cronología establecida para esta área data los materiales encontrados entre los siglos X y XI. El contexto de las UUEE 5006 y 5007 corresponde a uno doméstico, concretamente se ha asociado a un vertedero, dada la alta fragmentación y tipología de los objetos aparecidos, así como desperdicios de huesos de animales y cenizas de desecho doméstico (Rojas, 2022) (ver cap. I, apdo. 5).

De entre los materiales cerámicos encontrados, la selección se realizó en base al estudio organoléptico de las pastas en un corte reciente, así como de las superficies, para establecer diferencias en cuanto al color, depuración de las pastas, granulometría de los desgrasantes, atmósfera de cocción y tratamiento final de las cerámicas. Teniendo esto en cuenta, se eligieron un total de treinta y cinco muestras cerámicas, de las cuales solo dos presentaban decoración pintada. Dichas piezas se agruparon en cuatro conjuntos, tres sin decoración, denominados G6; G7a y G7c, y uno formado por las muestras con decoración pintada, G610 y G611 (tabla 4.114). Las siglas indican el yacimiento del que proceden, con la G de Guarrazar, seguido de la última cifra de la UE, y el número correlativo correspondiente según la muestra.

En cuanto a las características de las muestras, el grupo identificado como G6 incluía fragmentos de vasijas fabricadas a torno rápido, de pastas depuradas, con desgrasantes minerales de cuarzo y mica de tamaño muy pequeño. Su coloración era homogénea y naranja, como consecuencia de una atmósfera de cocción oxidante, y la superficie se aprecia bruñida (fig. 4.189). Al interior, eran fácilmente apreciables las huellas de torno. Por otro lado, las muestras con decoración pintada, recuperadas de la misma UE (5006), eran similares a dicho conjunto, en cuanto a color, atmósfera de cocción, depuración de las pastas, tipología y granulometría de los desgrasantes y modelado a torno. Sin embargo, la superficie se apreciaba lisa y con dos tipos de decoración pintada. La muestra nombrada como G610, presentaba unas veladuras agrisadas sin forma definida, mientras que en la cerámica G611 se podían distinguir unos trazos sinuosos verticales, de anchura y longitud variable y color rojizo, dispuestos entre sí de forma paralela (fig. 4.190). Dicha decoración de trazo serpenteante permitió encuadrarla en ese período de la época emiral, tal y como se ha documentado a través de cerámicas, con tipologías similares, halladas en contextos de esa fase de importantes yacimientos de esta zona del

valle del Tajo, como son Santa María de Melque (San Martín de Montalbán, Toledo) (Caballero et al., 2003), la Vega Baja de Toledo (Gómez Laguna & Rojas Rodríguez-Malo, 2009; Juan & Cáceres, 2010) o la Villa Romana de Carranque (García-Entero et al., 2017). El hecho de que se trataran de fragmentos pertenecientes a paredes sin formas concretas dificultó conocer el tipo de vasija, así como otros aspectos que pudieran contribuir a determinar su cronología. No obstante, por el espesor y curvatura se asociaron a paredes de jarras/jarros, tazones y cuencos, al tratarse de las tipologías más frecuentes en los registros arqueológicos. Sin duda, estos fragmentos cerámicos ayudan a reconstruir los recipientes más habituales en la vida doméstica de los habitantes de Guarrazar entre la segunda mitad del siglo VIII y la primera del IX.



Figura 4.189. Conjunto cerámico denominado G6, de pastas depuradas y rojizas, con la superficie bruñida (G61-G69), anverso a la izquierda, reverso a la derecha.

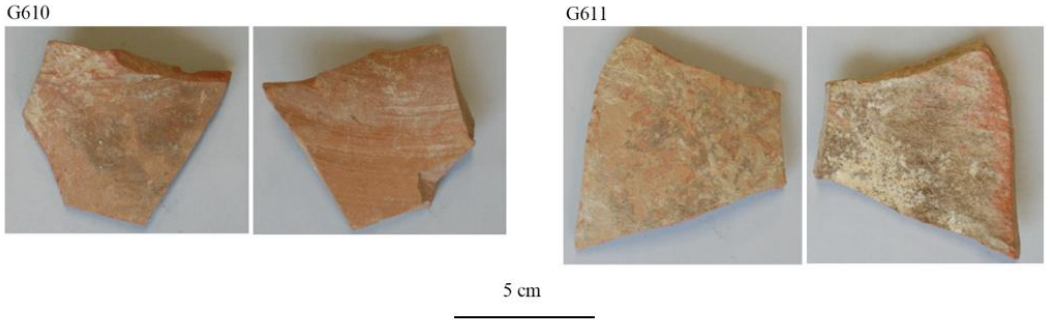


Figura 4.190. Fragmentos cerámicos G610 y G611 con decoración pintada en sus superficies. La imagen de la izquierda de cada pieza corresponde al anverso, y la de la derecha al reverso.

Por otro lado, las pastas de los fragmentos procedentes de la UE 5007 permitieron englobarlos en dos subgrupos. Así, el conjunto G7a presentaba unos barros decantados con inclusiones minerales finas, superficie alisada y de color ocre, con acanaladura horizontal al exterior y huellas de torno al interior (fig. 4.191). Si bien la presencia de acanaladuras se consideró en ocasiones como algo meramente decorativo, muchos investigadores le atribuyen una función práctica. En el caso de los restos cerámicos de la UE 5007, por el tipo de acanaladuras, el espesor y curvatura de las paredes es probable que la mayor

parte pertenecieran a recipientes de tipo jarra/jarro/jarrita, pero también se encuentran en otras de tipo botella, redoma, aceitera, etc., así como algunas ollas u orzas. Según la tabla de clasificación de M. Retuerce, las cerámicas pertenecientes a jarras se podrían encuadrar en el grupo de "forma C", mientras que las de tipo botella, redoma, etc., se encuadrarían en la "forma B" y las ollas u orzas en la "forma F" (Retuerce Velasco, 1998). Las tipologías y el uso de barros blanquecinos y amarillentos, los encuadran cronológicamente en el siglo X y primera mitad del XI, en concordancia con las cerámicas de cocina halladas en la misma UE.



Figura 4.191. Conjunto cerámico denominado G7a, de barros ocres y con acanaladuras superficiales (G71a-G711a), el anverso se muestra en la imagen de la izquierda y, a la derecha, el reverso.

Finalmente, el conjunto denominado G7c es el que presentaba mayores diferencias respecto a los anteriores. De tonalidades heterogéneas marrones y negruzcas, debidas a una atmósfera de cocción reductora y una exposición directa al fuego, bien durante su cocción o predeposicional, con restos de hollín superficiales, por su uso como cerámica de cocina (fig. 4.192). La poca cantidad de estos restos negruzcos superficiales, vinculados a hollín, impidió su identificación mediante las técnicas utilizadas en la investigación. No obstante, esta interpretación se ha apoyado tanto en las características de las piezas como en la bibliografía consultada (García-Entero et al., 2017; Vigil-Escalera & Quirós Castillo, 2016). Las pastas eran poco depuradas con desgrasantes minerales de sílice y mica de tamaño medio-grande, adecuadas como material refractario. En el interior se apreciaban huellas de torno menos marcadas que en el resto de conjuntos. La rugosidad de estos fragmentos era mayor como consecuencia de la composición de las pastas. La mayoría de los recipientes usados para cocinar con uso directo en el fuego corresponden a las formas denominadas ollas, orzas y marmitas, que frecuentemente tienen una o dos asas de pequeño tamaño entre el borde y los hombros, como en el fragmento G71c. Según la tabla de clasificación elaborada por M. Retuerce se agrupan en la "forma F" y, cronológicamente, la mayoría se encuadran entre los siglos X y XI (Retuerce Velasco, 1998).



Figura 4.192. A la izquierda el anverso del conjunto cerámico denominado G7c, de pastas marrones y poco depuradas, con restos de hollín en algunas zonas (G71c-G713c), a la derecha su reverso.

La adscripción a cada conjunto cerámico se realizó en base a las similitudes apreciables a simple vista. No obstante, esto no implica que los fragmentos formen parte de una misma pieza, aunque presenten similitudes en cuanto a composición y tipología (tabla 4.114).

En lo que respecta a los depósitos calcáreos, presentaban una alta heterogeneidad en cuanto a extensión, dureza y grosor. Así como, en algunos casos aparecían parcialmente cubiertos por materiales terrosos de color grisáceo. Los de mayor dureza se han identificado en la muestra G611 y en el conjunto G6, mientras que en G7c presentaban una alta adherencia e incrustación por la rugosidad superficial. Contrariamente, en las muestras del grupo G7a, su adherencia y dureza era menor.

Tabla 4.114. Información de las muestras cerámicas procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar.

Área	UE	Nº bolsa	Conjunto	Nº fragmentos	Sigla	Color	Tratamiento superficial	Atmósfera de cocción
5	5006	472	G6	9	G61-G69	Naranja	Bruñido	Homogénea, oxidante
	5007	467	G7a	11	G71a-G711a	Ocre	Acanalado	
			G7c	13	G71c-G713c	Marrón, negruzco	Espatulado	Heterogénea, reductora
	5006	530	–	–	G610	Naranja	Alisado + decoración pintada	Homogénea, oxidante
			–	–	G611			

De los conjuntos previamente descritos, se seleccionaron un total de siete fragmentos para probar los tratamientos de limpieza diseñados y aplicados previamente en las probetas cerámicas (ver cap. IV, parte I). Para los tratamientos por inmersión y gel físico se eligieron las piezas G62, G71a y G71c. Estas muestras fueron estudiadas antes y después de la limpieza. Así, su composición se estableció mediante FRX, DRX-P, DRX-AO, FTIR-ATR y TG-DSC, y se determinaron propiedades como el color, la micro-rugosidad óptica y las propiedades físico-hídricas. Para las pruebas de limpieza realizadas con los geles químicos se seleccionaron los fragmentos G61, G72a, G72c y G611 (tabla 4.115). Estos fragmentos fueron previamente analizados mediante FRX, DRX-P, FTIR-ATR, micro-FTIR y TG-DSC y, posteriormente, con micro-FTIR.

Tabla 4.115. Resumen de los tratamientos realizados en las muestras cerámicas del yacimiento arqueológico de Guarrazar.

Muestra	**G62**	**G71a**	**G71c**	**G61**	**G72a**	**G72c**	**G611**
Método de aplicación	Inmersión y gel físico			Geles químicos			
Agentes	Ácido acético, ácido nítrico y sal tetrasódica del EDTA			Ácido acético y sal tetrasódica del EDTA			

7.2. Análisis de la composición química y mineralógica de las cerámicas

A continuación, se presentan los resultados del análisis de la composición elemental de las muestras cerámicas mediante FRX (tabla 4.116). Para evaluar la representatividad de los depósitos calcáreos en los fragmentos cerámicos, se llevaron a cabo análisis de las muestras seleccionadas para los tratamientos, tras haber eliminado la capa superficial de depósitos con vibroincisor (G62, G71a, G71c y G611). Por ello, se distinguieron entre las muestras PRE, sin depósitos superficiales, y las muestras CAR, con dichos depósitos, de forma análoga a las probetas cerámicas.

En primer lugar, se estudiaron los conjuntos previamente establecidos a partir del análisis organoléptico de las pastas: G6, G7a, G7c, analizando aparte las muestras decoradas G610 y G611.

Los resultados obtenidos en las piezas estudiadas antes de eliminar el depósito calcáreo, es decir las nombradas como CAR (tablas 4.116-4.119), has mostrado una composición fundamentalmente de aluminosilicatos, por su alto contenido en óxido de silicio y de aluminio, con diferencias importantes en la cantidad de óxido de calcio. Dichas concentraciones permitieron agrupar las muestras cerámicas en tres conjuntos diferenciados por su contenido en óxido de calcio, que coincidía con la agrupación realizada mediante el examen organoléptico de las piezas y descrita anteriormente: grupo G6 CAR (% CaO =

13 ± 1), G7a CAR (% CaO = 25 ± 3) y G7c CAR (% CaO = 6 ± 1). Por otro lado, las muestras decoradas G610 y G611 CAR por su contenido en óxido de calcio (% CaO G610 = 13,12 %; % CaO G611 = 27,20 %) deberían haberse incluido en los grupos G6 y G7a CAR, respectivamente. No obstante, como se ha indicado previamente, estas muestras se han tratado de forma separada, por la decoración pintada presente en sus superficies. El contenido en CaO identificado en las muestras puede deberse tanto a los depósitos como a las propios fragmentos, lo cual se discute más adelante. El resto de elementos mayoritarios identificados en las muestras se han identificado en concentraciones similares en las piezas de los distintos grupos. Así, el óxido de hierro (Fe_2O_3) se ha establecido en concentraciones alrededor del 7 %, mientras que los óxidos de magnesio y potasio han aparecido en menores concentraciones, cerca del 4,5 %, cada uno. Como elementos minoritarios (<2 %), se han identificado el óxido de titanio, de sodio y de potasio, a concentraciones similares en todas las muestras cerámicas estudiadas. Estos elementos bien pueden tratarse de impurezas de la pasta arcillosa, como de contaminantes procedentes del enterramiento, como los fosfatos usados como fertilizantes (Maritan et al., 2009; Maritan & Mazzoli, 2004; Rodrigues & da Costa, 2016). No obstante, su baja concentración no se ha considerado representativa en el total de las muestras.

Asimismo, el cálculo del coeficiente de variación permitió determinar que el promedio del contenido de los elementos en cada conjunto era bastante homogéneo, al tratarse de valores bajos en general y, en todos los casos, inferiores al 15 % (tablas 4.116-4.120), en línea con otros estudios (García Heras et al., 2006). Con la excepción del óxido de sodio en el grupo G7c CAR (tabla 4.188). No obstante, el contenido en óxido de calcio presentaba una mayor heterogeneidad, respecto a otros compuestos como el óxido de silicio y el de aluminio. Dicha heterogeneidad era también alta en elementos de menor peso atómico (Mg, Na, P), cuya proporción era muy baja, por lo que no se ha considerado tan relevante en el análisis de las muestras. Por otro lado, la representación gráfica de la distribución del contenido en SiO_2, Fe_2O_3 y CaO de todas las muestras analizadas ha corroborado la diferenciación previamente comentada en el CaO, observada para los tres conjuntos cerámicos (fig. 4.193). Con las excepciones de las muestras G610 y G611 CAR que, por su composición, se englobarían en los conjuntos G6 y G7a CAR, respectivamente, pero, al mostrar decoración pintada, se han separado del resto de muestras, como ya se ha comentado (fig. 4.194).

Tabla 4.116. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios expresados en óxidos de las muestras cerámicas agrupadas como G6 CAR. Donde $\bar{x}$ es el promedio y CV el coeficiente de variación.

	Elementos mayoritarios (% óxidos)								
Muestra	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**K_2O**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**
G61 CAR	49,67	17,07	15,08	7,21	4,47	4,44	0,90	0,73	0,41
G62 CAR	50,14	18,05	12,84	7,75	4,41	4,74	0,88	0,75	0,44
G63 CAR	49,36	17,64	13,88	7,59	4,39	4,87	0,93	0,78	0,54
G64 CAR	50,95	18,47	11,84	7,72	4,00	4,88	0,89	0,74	0,50
G65 CAR	51,89	19,05	12,13	6,75	3,47	4,77	0,80	0,58	0,56
G66 CAR	50,64	17,38	12,93	7,23	4,87	4,74	0,94	0,85	0,41
G67 CAR	50,65	17,87	12,70	7,42	4,46	4,78	0,94	0,74	0,43
G68 CAR	51,88	18,39	11,06	7,56	4,03	5,00	0,87	0,80	0,40
G69 CAR	51,66	18,07	11,52	7,66	3,96	5,04	0,90	0,79	0,40
$\bar{x}$	51 ± 1	18 ± 1	13 ± 1	7,4 ± 0,3	4,2 ± 0,4	4,8 ± 0,2	0,90 ± 0,04	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1
CV %	1,8	3,3	9,8	4,3	9,6	3,7	4,9	10,0	13,6

Tabla 4.117. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios expresados en óxidos de las muestras cerámicas agrupadas como G7a CAR. Donde $\bar{x}$ es el promedio y CV el coeficiente de variación.

	Elementos mayoritarios (% óxidos)								
Muestra	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**K_2O**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**
G71a CAR	43,87	14,51	25,33	6,85	4,02	3,78	0,91	0,46	0,26
G72a CAR	45,24	14,96	22,24	6,46	5,60	3,60	0,84	0,58	0,48
G73a CAR	44,62	14,71	23,18	6,43	5,24	3,98	0,92	0,50	0,42
G74a CAR	40,67	13,62	28,57	6,20	5,93	3,40	0,78	0,43	0,39
G75a CAR	45,23	15,34	21,13	6,53	6,02	4,04	0,84	0,58	0,28
G76a CAR	45,34	15,22	21,70	6,61	5,36	3,85	0,89	0,59	0,44
G77a CAR	42,88	13,33	26,67	6,09	6,03	3,30	0,84	0,57	0,27
G78a CAR	41,22	13,68	27,92	6,29	5,80	3,40	0,82	0,44	0,42
G79a CAR	40,69	12,91	30,08	6,18	5,11	3,46	0,83	0,41	0,32
G710a CAR	42,79	13,64	26,39	6,05	6,08	3,43	0,83	0,51	0,28
G711a CAR	45,34	15,69	20,87	6,77	5,68	3,89	0,86	0,55	0,34
$\bar{x}$	43 ± 2	14 ± 1	25 ± 3	6,4± 0,3	6 ± 1	3,7 ± 0,3	0,85 ± 0,04	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1
CV %	4,4	6,5	13,1	4,2	10,9	7,3	4,5	13,1	22,1

Tabla 4.118. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios expresados en óxidos de las muestras cerámicas agrupadas como G7c CAR. Donde $\bar{x}$ es el promedio y CV el coeficiente de variación.*La cerámica G710c CAR no se pudo analizar por falta de muestra.

	Elementos mayoritarios (% óxidos)								
Muestra	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**K_2O**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**
G71c CAR	60,74	17,35	4,33	5,78	3,95	5,16	0,84	1,46	0,39
G72c CAR	56,80	18,74	6,66	7,24	3,63	4,91	0,92	0,70	0,39
G73c CAR	58,27	18,91	5,13	6,77	3,60	5,20	0,85	0,88	0,38
G74c CAR	59,11	19,51	2,50	7,83	3,52	5,30	0,96	0,93	0,32
G75c CAR	58,49	18,70	5,45	6,89	3,56	5,05	0,88	0,62	0,35
G76c CAR	58,87	18,49	6,17	6,69	2,93	5,10	0,79	0,63	0,32
G77c CAR	57,94	18,84	5,77	7,03	3,45	5,00	0,90	0,65	0,41
G78c CAR	56,66	19,30	6,27	7,50	3,56	4,67	0,93	0,77	0,33
G79c CAR	57,49	19,04	5,73	7,11	3,70	4,96	0,91	0,69	0,37
G711c CAR*	57,44	18,64	6,67	7,08	3,47	4,69	0,90	0,76	0,34
G712c CAR	58,29	18,75	5,59	6,96	3,54	4,88	0,90	0,67	0,41
G713c CAR	56,86	18,72	6,79	7,40	3,50	4,73	0,90	0,76	0,33
$\bar{x}$	58 ± 1	19 ± 1	6 ± 1	7 ± 1	3,5 ± 0,2	5,0 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,2	0,36 ± 0,03
CV %	2,0	2,8	21,6	7,2	6,6	4,1	5,1	28,8	9,5

Tabla 4.119. Valores promedio, desviación estándar y coeficiente de variación para cada uno de los grupos cerámicos establecidos (G6, G7a y G7c CAR). Donde $\bar{x}$ es el promedio y CV el coeficiente de variación.

	Promedio de elementos mayoritarios (% óxidos)								
Grupo G6	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**K_2O**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**
$\bar{x}$	51 ± 1	18 ± 1	13 ± 1	7,4 ± 0,3	4,2 ± 0,4	4,8 ± 0,2	0,90 ± 0,04	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1
CV %	1,8	3,3	9,8	4,3	9,6	3,7	4,9	10,0	13,6
Grupo G7a	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**K_2O**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**
$\bar{x}$	43 ± 2	14 ± 1	25 ± 3	6,4± 0,3	6 ± 1	3,7 ± 0,3	0,85 ± 0,04	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1
CV %	4,4	6,5	13,1	4,2	10,9	7,3	4,5	13,1	22,1
Grupo G7c	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**K_2O**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**
$\bar{x}$	58 ± 1	19 ± 1	6 ± 1	7 ± 1	3,5 ± 0,2	5,0 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,2	0,36 ± 0,03
CV %	2,0	2,8	21,6	7,2	6,6	4,1	5,1	28,8	9,5

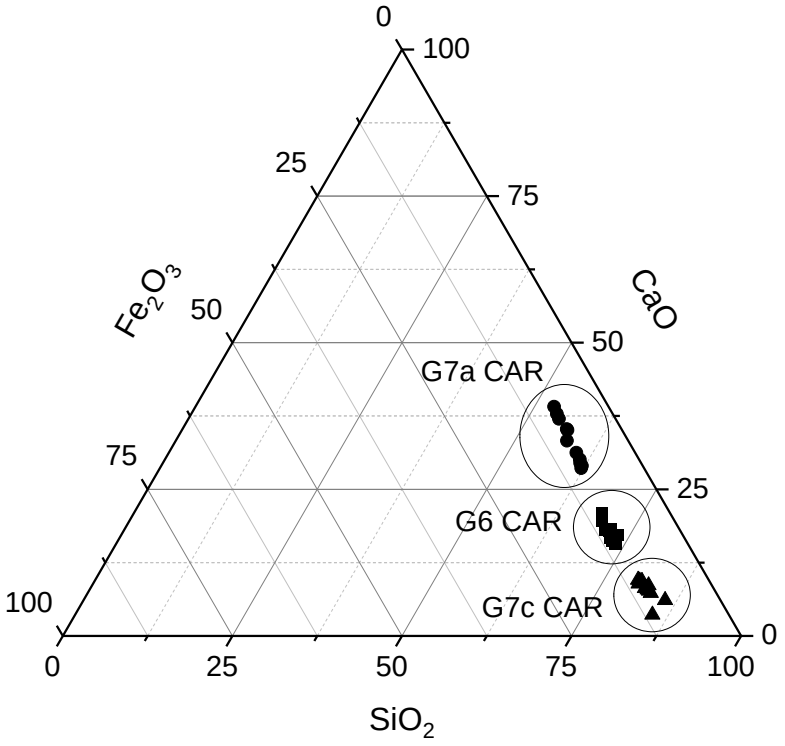


Figura 4.193. Representación gráfica de la distribución de las muestras cerámicas según su contenido en SiO_2, CaO y Fe_2O_3. Las mayores variaciones se han identificado en la cantidad de SiO_2 y CaO, que las agrupa en tres conjuntos: G6 ■, G7a ● y G7c CAR ▲.

Tabla 4.120. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios expresados en óxidos de las muestras cerámicas G610 y G611 CAR.

	Elementos mayoritarios (% óxidos)								
Muestra	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**K_2O**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**
G610 CAR	50,79	17,63	**13,12**	7,36	4,41	4,86	0,87	0,53	0,42
G611 CAR	42,77	13,11	**27,20**	6,01	5,07	4,10	0,77	0,41	0,55

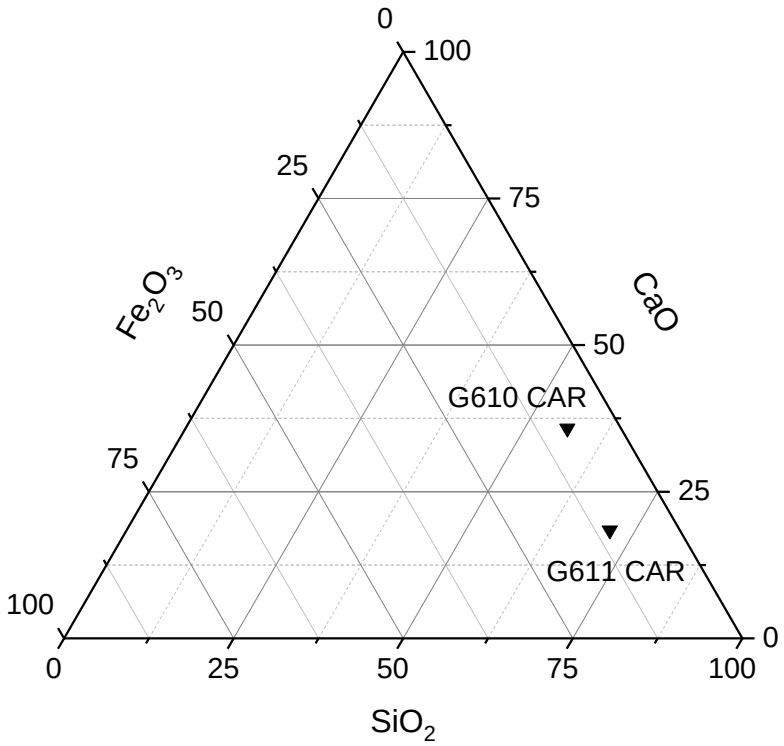


Figura 4.194. Representación gráfica de la distribución de las muestras G610 y G611 CAR ▼ según su contenido en SiO_2, CaO y Fe_2O_3.

Una vez justificada la agrupación de las muestras, así como la homogeneidad de los fragmentos en cuanto a su composición elemental, se seleccionó una pieza de cada conjunto para llevar a cabo los tratamientos por inmersión y con el gel físico, y otra pieza de cada grupo para las pruebas realizadas con los geles químicos. Así, se eligieron las siguientes muestras por su tamaño y depósitos calcáreos superficiales: G61, G62, G71a, G72a, G71c y G72c CAR. Entre las dos muestras decoradas, se seleccionó la G611 CAR para ser intervenida únicamente por medio de los geles químicos, debido a que el resto de tratamientos podrían dañar dicha decoración.

Como se ha indicado al inicio del apartado, se llevaron a cabo análisis de algunas de las muestras tras haber eliminado de forma mecánica (vibroincisor) los depósitos calcáreos (G62, G71a, G71c y G611 PRE), y así fue posible establecer la representatividad de los depósitos en las muestras. A partir de los datos obtenidos, no se han identificado grandes variaciones entre las muestras PRE y CAR (tabla 4.121), lo que indicaría que la cantidad de los depósitos era baja y poco representativa en comparación con la matriz arcillosa. En base a estos datos, las muestras se han considerado como calcáreas (CaO > 6 %) (Maniatis & Tite, 1981), siendo G71c la menos calcárea (CaO > 6,3 %). Estos resultados indicarían que las cerámicas estudiadas fueron manufacturadas a partir de tres pastas arcillosas, según las diferencias establecidas en el contenido del óxido de calcio mediante FRX.

Tabla 4.121. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios expresados en óxidos de las muestras cerámicas G62, G71a, G71c y G611 PRE y CAR.

	Elementos mayoritarios (% óxidos)									
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G62 PRE	50,19	18,09	**12,41**	7,96	4,74	4,47	0,89	0,77	0,36	0,11
G62 CAR	50,09	18,03	**12,82**	7,75	4,74	4,40	0,88	0,75	0,44	0,10
G71a PRE	43,83	14,50	**25,31**	6,84	3,78	4,02	0,90	0,46	0,26	0,08
G71a CAR	43,72	14,55	**25,20**	6,84	3,85	4,05	0,93	0,47	0,30	0,08
G71c PRE	59,77	17,55	**6,30**	5,15	4,44	4,08	1,35	0,89	0,35	0,12
G71c CAR	60,68	17,33	**5,77**	5,15	4,32	3,95	1,45	0,84	0,39	0,11
G611 PRE	43,32	13,28	**26,31**	6,09	5,23	4,12	0,82	0,36	0,47	<0,10
G611 CAR	42,77	13,11	**27,20**	6,01	5,07	4,10	0,77	0,41	0,55	<0,10

Por otro lado, la composición mineralógica de las muestras cerámicas G62, G71a, G71c y G611 CAR, intervenidas por inmersión y gel físico, se analizó mediante DRX-P y DRX-AO. Los resultados han permitido discutir asimismo la temperatura de cocción equivalente.

A continuación, se comenta la homogeneidad de los conjuntos en cuanto a su composición mineralógica, corroborando la homogeneidad de la composición elemental. Los patrones de DRX-P, en la figura 4.195, han coincidido con la diferenciación realizada a partir de los análisis de FRX, distribuyendo las muestras en tres grupos y, aparte, las piezas decoradas (G610 y G611 CAR). De este modo, en el conjunto G6 CAR (G61-G69), se ha identificado cuarzo (SiO_2) [JCPDS 01-086-1629], moscovita ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) [JCPDS 00-046-0741], anortita [JCPDS 00-041-1486], ortoclasa ($K(AlSi_3O_8)$) [JCPDS 00-022-1212], calcita ($CaCO_3$) [JCPDS 01-086-2339] y gehlenita ($Ca_2Al(SiAl)O_7$) [JCPDS 01-089-1580]. No obstante, se han apreciado diferencias en las muestras G64 y G65 CAR. Por un lado, la intensidad de los picos a 27-28º (2θ), asociados a la ortoclasa y la anortita, ha disminuido respecto al resto de muestras, mientras que la gehlenita no se ha identificado. En el resto del conjunto, se han identificado las mismas fases aunque con variaciones en la intensidad de sus picos.

En el conjunto cerámico G7a CAR (G71-G711a), se han identificado las mismas fases que en G6 CAR. En general, las muestras de cada conjunto

han mostrado cierta similitud entre sí, con diferencias en la intensidad de los picos de algunas de las fases identificadas (fig. 4.195), probablemente debido a la heterogeneidad propia de los materiales cerámicos. Por ejemplo, el pico cercano a 27,5º (2θ), asociado a la ortoclasa, presenta una mayor intensidad en las muestras G710 y G711a CAR; igualmente, el pico máximo de la calcita a 29,5º (2θ) también presenta diferencias en cuanto a su intensidad, aunque se detecta en todas las muestras. Por otro lado, destaca la intensidad de los picos a 36,7º (2θ) en la muestra G78a, y a 39,5º (2θ) en G72a, ambos asociados al cuarzo. Así como los picos entre 35 y 37º, vinculados a la ortoclasa, la anortita y el cuarzo, que en la muestra G75a presentan mayor intensidad que en el resto. No obstante, no se ha identificado anortita en G77a ni G79a CAR (2θ = 27-28º), pero sí en G74a CAR, aunque su intensidad sea baja. De igual manera, las fases ortoclasa y anortita (2θ = 30,3-30,8º) se han identificado en forma de "hombros", o picos poco pronunciados, en G73a y G79a CAR.

En cuanto al grupo G7c CAR (G71c-G713c), las fases minerales identificadas han coincidido con las anteriores, salvo por la ausencia de gehlenita. Aunque el conjunto ha resultado bastante homogéneo (fig. 4.195), se han observado diferencias en la intensidad de los picos a 27,6º y 27,9º (2θ), asociados respectivamente, a la ortoclasa y anortita. De igual modo, pero en menor medida ha ocurrido con el pico a 24,3º (2θ), asociado a la anortita.

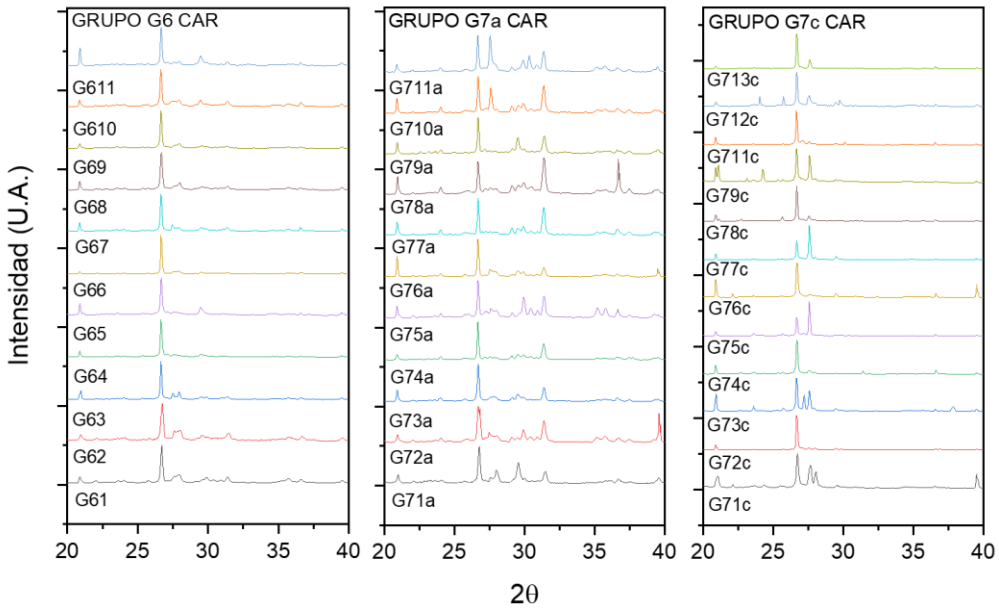


Figura 4.195. Patrones de DRX-P de los fragmentos cerámicos que forman los grupos G6, G7a y G7c CAR.

No obstante, la variación en la intensidad de los picos se puede deber a la propia heterogeneidad de las cerámicas, ya que se han identificado las mismas fases minerales en todas en las muestras de cada conjunto. Además, las muestras en polvo, preparadas a partir de 5 g de cada fragmento, se han considerado suficientemente significativas.

Por otro lado, la muestra G611 CAR difería de las anteriores por la presencia de dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) [JCPDS 01-073-2361], hematites (Fe_2O_3) [JCPDS 01-089-0598] y magnesita ($MgCO_3$) [JCPDS 01-080-0042], aunque también presentaba gehlenita (fig. 4.196). Dichos fragmentos se han considerado representativos de cada uno de los conjuntos, tanto en cuanto a composición elemental como mineralógica.

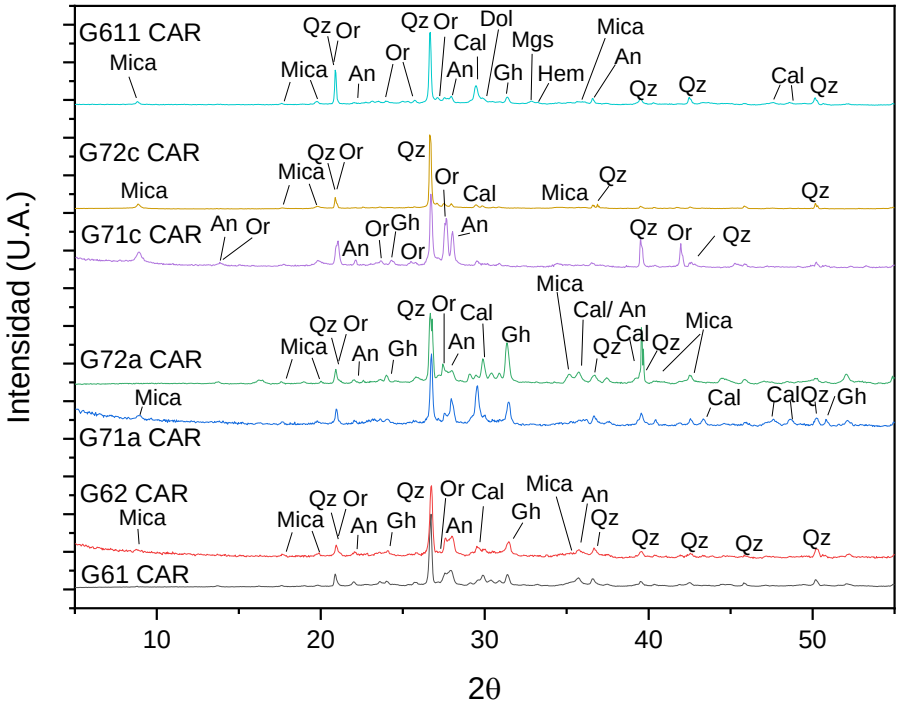


Figura 4.196. Patrones de DRX-P de las muestras cerámicas G62, G71a, G71c y G611 CAR. An: anortita; Cal: calcita; Dol: dolomita; Gh: gehlenita; Hem: hematites; Mgs: magnesita; Mica: moscovita y/o illita; Or: ortoclasa; Qz: cuarzo.

Además, se compararon los patrones de DRX-P de las muestras seleccionadas para los tratamientos de limpieza, con y sin los depósitos calcáreos (CAR y PRE, respectivamente) (fig. 4.197). Los resultados han puesto de manifiesto la alta similitud entre las muestras y, por lo tanto, la baja influencia de los depósitos calcáreos en la totalidad de las mismas, como se ha observado en el pico máximo de la calcita ($2\theta = 29{,}5^{o}$) indicado en la figura 4.197, en línea con los resultados de la composición elemental. No obstante, se han apreciado algunas diferencias en cuanto a la intensidad de las fases identificadas, sobre todo en G71c, debidas a la heterogeneidad de la pieza, teniendo en cuenta la baja depuración de su pasta, en comparación con el resto de muestras analizadas (G62, G71a, G611).

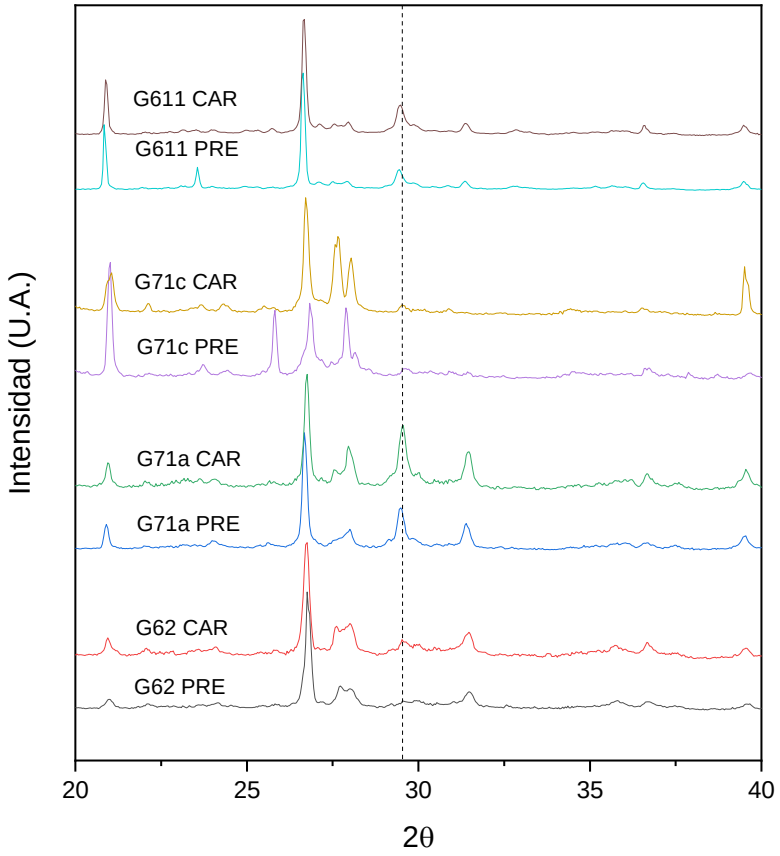


Figura 4.197. Patrones de DRX-P de los fragmentos cerámicos G62, G71a, G71c y G611 PRE y CAR La línea de puntos indica la posición del pico máximo de la calcita (29,5º), cuya intensidad es mayor en las muestras G71a y G611, pero similar entre las muestras PRE y CAR, en línea con los datos de FRX.

Para complementar el estudio mineralógico, se llevó a cabo un análisis semicuantitativo (%) de las fases cristalinas previamente identificadas, por el método Chung (1975) (tabla 4.122). Dado el alto margen de error de dicho método (5-10 %), los resultados se han interpretado como proporciones relativas. De este modo, las fases con mayor contenido en las muestras cerámicas han incluido el cuarzo, la moscovita, la anortita y la ortoclasa. En menores concentraciones se ha identificado la calcita, seguida de la gehlenita. Por otro lado, las fases dolomita, magnesita y hematites han aparecido en concentraciones muy bajas (0-8 %). Las muestras G71a y G611 CAR han mostrado una mayor cantidad de calcita respecto al resto, en línea con los resultados obtenidos mediante FRX, que indicaban un mayor contenido en CaO para estas muestras, entre 25 y 27 %. Aunque en G611 CAR dicho CaO proviene también, en menor medida, de la dolomita.

Tabla 4.122. Concentraciones relativas en % de las fases cristalinas identificadas por DRX-P de las muestras G62, G71a, G71c y G611 CAR.

Muestra	Cuarzo	Filosilicatos (moscovita)	Plagioclasas (anortita)	Feldespato potásico	Calcita	Dolomita	Magnesita	Gehlenita	Hematites
G62 CAR	14-24	23-33	26-36	7-17	0-8	-	-	2-12	-
G71a CAR	18-28	17-27	16-26	8-18	6-16	-	-	5-15	-
G71c CAR	18-28	23-33	21-31	15-25	0-8	-	-	-	-
G611 CAR	22-32	15-25	15-25	8-18	3-13	0-8	0-8	0-9	0-7

En lo que respecta a la temperatura de cocción, la presencia de ciertas fases indica los límites máximos y mínimos del proceso de cocción (fig. 4.198), lo que ha permitido realizar una estimación de la misma. Según afirman varios autores, la calcita se descompone a partir de 800 ºC (Cultrone et al., 2001; Nodari et al., 2007), la dolomita según unos autores a partir de 700 ºC (Cultrone et al., 2001), o entre 750-800 ºC (Nodari et al., 2007), y la magnesita a partir de 650 ºC (Linares et al., 1983). La gehlenita se forma a partir de 800-850 ºC como resultado de la reacción de la sílice de los filosilicatos o el cuarzo con la calcita y/o dolomita descompuestas (CaO y MgO) (Cultrone et al., 2001; Linares et al., 1983; Nodari et al., 2007; Riccardi et al., 1999). Según Cultrone *et al*. (2001), su intensidad aumenta a partir de 900 ºC, pero al tratarse de una fase metaestable, esta disminuye al alcanzar temperaturas superiores a 1000 ºC. Además, a partir de dicha temperatura puede reaccionar con la sílice del cuarzo para dar lugar a wollastonita y anortita, esta última en cerámicas calcáreas, ricas en carbonatos. Por otro lado, el hematites puede encontrarse de forma original en la materia prima o como fase de alta temperatura, procedente de la descomposición de filosilicatos con hierro a partir de 900 ºC (Linares et al., 1983), aunque otros estudios sitúan este proceso a menores temperaturas, 700-850 ºC (Nodari et al., 2007; Riccardi et al., 1999).

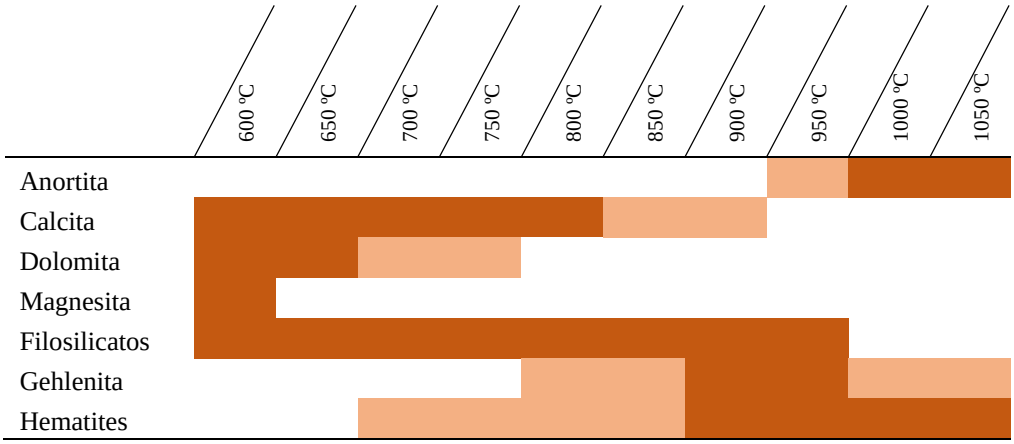


Figura 4.198. Esquema de la descomposición y formación de algunas de las fases minerales identificadas según la temperatura de cocción. El tono más oscuro indica mayor concentración, frente al tono más claro asociado a menores concentraciones por formación o descomposición.

Teniendo esto en cuenta, la presencia de anortita en todas las muestras indica que se alcanzaron al menos 1000 ºC durante el proceso de cocción. Además, su alta concentración en todas las muestras, respecto al resto de fases, ha determinado también que se trata de una arcilla calcárea. No obstante, el proceso de cocción no habría sido homogéneo, ya que esta fase se ha identificado junto a otras en proceso de descomposición, dado el bajo contenido de las mismas, frente al de anortita. De este modo, en algunas de las muestras, resulta más correcto hablar de un rango de temperatura de cocción (tabla 4.123). En las muestras G62 y G71a CAR, en las que se han identificado calcita y gehlenita, la temperatura mínima de cocción se ha estimado entre 800 y 900 ºC, ya que el carbonato no se ha descompuesto y, al mismo tiempo se ha formado la gehlenita (tabla 4.123). En la cerámica G71c, en la que no se ha identificado gehlenita, pero sigue habiendo calcita y anortita, la temperatura de cocción se ha establecido alrededor de 1000 ºC, ya que la calcita se ha transformando en anortita casi en su totalidad, dadas las proporciones de ambas fases. Mientras que la muestra G611 es la única en la que se ha identificado magnesita, dolomita y hematites (en bajas concentraciones), lo que indicaría que, al menos, ciertas zonas de la muestra no habrían superado los 650 ºC, mientras que otras rondarían los 1000 ºC, por la identificación de anortita y gehlenita. Las diferencias observadas ponen de manifiesto la alta heterogeneidad de las muestras, debido a la heterogeneidad del proceso de cocción.

Tabla 4.123. Estimación de los límites de la temperatura alcanzada durante el proceso de cocción de las muestras cerámicas a partir de su composición mineralógica.

Muestra	T. mínima/ T. máxima
G62 CAR	800-900 ºC/ ~1000 ºC
G71a CAR	800-900 ºC/ ~1000 ºC
G71c CAR	~1000 ºC
G611 CAR	<650 ºC/ ~1000 ºC

Respecto a la mineralogía de arcillas analizada por DRX-P y DRX-AO, la única fase identificada ha sido la illita, lo que indica una alta homogeneidad de la fase arcillosa y, por lo tanto, y muy probablemente, un único yacimiento común de la arcilla utilizada en la elaboración de las cerámicas. El estudio de la anchura a media altura del pico de la mica (FWHM) se vincula a su cristalinidad, de tal manera que, a menor anchura del pico, mayor cristalinidad. Generalmente, a mayor temperatura de cocción, mayor cristalinidad y menor anchura del pico máximo de la mica. (Gál et al., 2018; Odriozola & Martínez-Blanes, 2007). Aunque los resultados tanto pueden deberse a la temperatura de cocción como a los materiales de partida, las muestras G62 y G71a CAR contienen arcillas con una cristalinidad bastante similar, lo que encaja con los resultados del análisis de las fases cristalinas y la estimación de la temperatura de cocción previamente comentada. Por otro lado, el pico de la mica de G71c CAR presenta una anchura a media altura mayor, en comparación con G62 CAR, lo que podría indicar una menor cristalinidad, y por tanto, una temperatura de cocción ligeramente menor. Con la excepción de G611 CAR,

cuyos resultados parecen indicar la baja concentración de la fase illita en la muestra, lo que ha impedido determinar su cristalinidad (fig. 4.199). Sin embargo, tal y como indican Maggetti y Rossmainith (1981), las técnicas de DRX no son tan útiles en la caracterización de cerámicas elaboradas entre 600-1000 ºC, al no haber casi diferencias a nivel mineralógico, lo que respalda las dificultades encontradas.

Tabla 4.124. Análisis semicuantitativo de la mineralogía de arcillas realizado mediante DRX-AO. La anchura a media altura (FWHM) de la mica se ha medido en la reflexión a 10Å.

Muestra	Fases cristalinas (%) Mica-Illita	FWHM (10Å)
G62 CAR	100	0,200º
G71a CAR	100	0,250º
G71c CAR	100	0,311º
G611 CAR	100	–

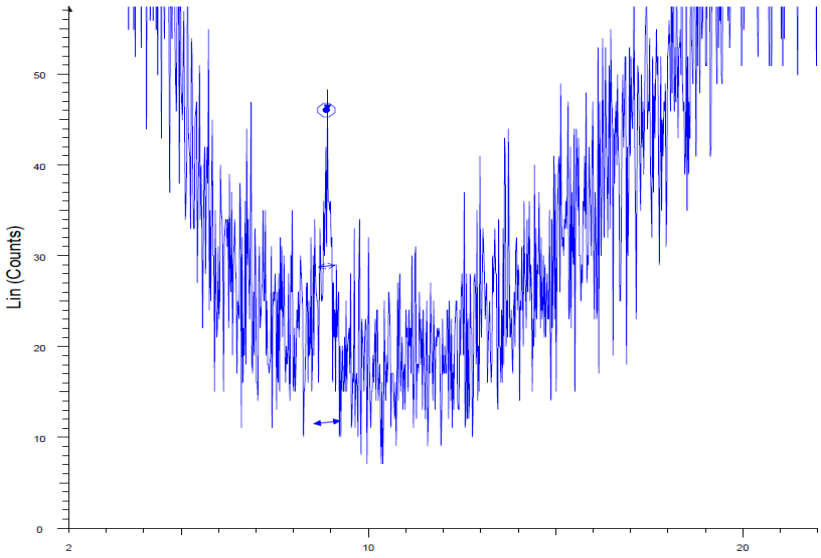


Figura 4.199. Patrón de DRX-AO con la mineralogía de arcillas de la muestra de G611 CAR. AOEG: Agregado orientado tratado con etilenglicol (azul) (2θ).

Las decoraciones de las muestras G610 y G611 también fueron estudiadas mediante DRX-P, aunque los resultados obtenidos no han permitido definir la composición de las mismas, debido a la baja cantidad de muestra, obtenida por raspado con bisturí de las superficies decoradas. Las finas capas de las decoraciones, sumado a que solo se contaba con dos fragmentos decorados, han resultado en cantidades de muestras insuficientes, con contaminación procedente de la pasta cerámica subyacente. No obstante, de acuerdo a la bibliografía, los pigmentos más comunes en la decoración de cerámica son los óxidos, desde la prehistoria hasta época medieval (Capel, et al, 2006; di Lernia et al., 2016; Domingo, et al., 2012; García-Entero et al., 2017). Concretamente, los tonos rojizos se consiguen mayormente con óxidos

de hierro (Fe_2O_x), cuya tonalidad final depende de la temperatura y atmósfera de cocción. Aunque históricamente también se ha utilizado el cinabrio o bermellón (HgS), pero en menor medida debido al alto coste de su producción (Hunt-Ortiz, et al., 2011). Es por ello que, dadas las características de la cerámica emiral de Guarrazar, la decoración rojiza con formas serpenteantes de la pieza G611 se ha considerado como un óxido de hierro (García-Entero et al., 2017; Sanfeliu Lozano & Cebrián Fernández, 2008). Mientras que los restos identificados en la pieza G610, de tonalidades grisáceas, podría tratarse de un óxido de manganeso, aunque dado su alto estado de degradación no es posible asegurarlo.

Asimismo, se estableció la composición mineralógica de los depósitos presentes en las superficies de las muestras cerámicas seleccionadas (DEPO). Las muestras se obtuvieron mecánicamente mediante raspado con bisturí. Los resultados han indicado que se tratan de depósitos calcáreos ya que, en todos los casos, se ha identificado la calcita [JCPDS 01-072-1651] como fase mayoritaria. No obstante, se han identificado otras fases cuyos picos presentan menores intensidades, incluyendo mica [JCPDS 00-046-0741], cuarzo [JCPDS 01-086-1629] y anortita [JCPDS 01-089-1459] (fig. 4.200), que se han vinculado a impurezas procedentes del suelo del yacimiento, ya que no había contaminación de las pastas cerámicas en las muestras analizadas.

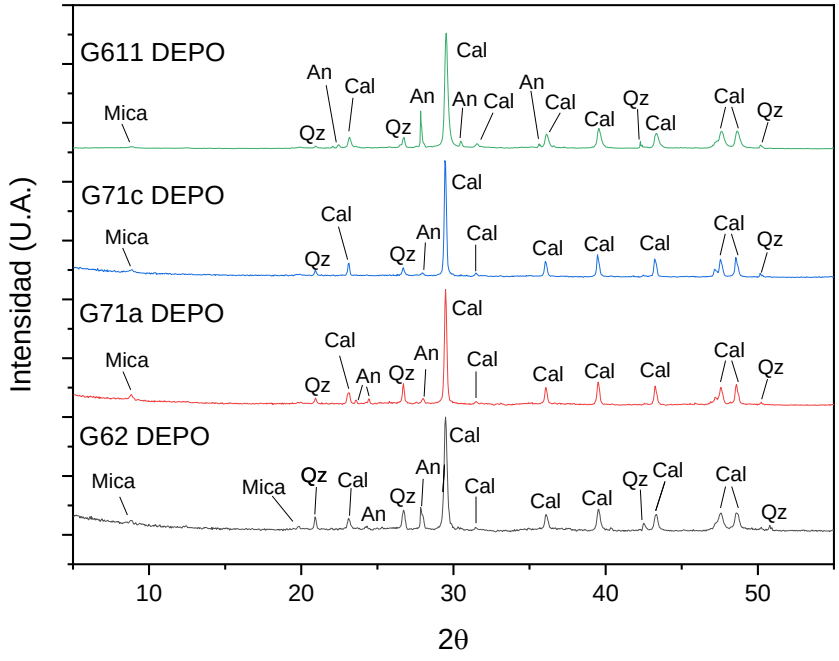


Figura 4.200. Patrones de DRX-P de los depósitos superficiales presentes en las muestras cerámicas analizadas: G62, G71a, G71c y G611 DEPO. An: anortita; Cal: calcita; Mica: moscovita y/o illita; Qz: cuarzo.

La homogeneidad de los conjuntos se determinó también mediante FTIR-ATR (fig. 4.201). En general, se han identificado dos bandas asociadas a la vibración del ion carbonato. Una banda ancha alrededor de 1450 cm^{-1}, que se aprecia con mayor intensidad en el conjunto G7a CAR (G71a-G711a). Así como otra banda más estrecha alrededor de 900 cm^{-1}, visible solo en algunas de las muestras de dicho conjunto (G71a, G73a, G74a, G76a, G78a, G79a y G710a). No obstante, la banda más destacada a aparecido en todas las muestras alrededor de 1000 cm^{-1}, y se ha vinculado a las vibraciones de los enlaces Si-O y Al-Si-O, propios de los aluminosilicatos. El resto de fases no se han logrado identificar con claridad, debido al solapamiento de muchas de las bandas en el mismo rango de número de onda. En los espectros de las muestras seleccionadas para los tratamientos de limpieza, analizados separadamente (fig. 4.202), se han estudiado las diferencias en la intensidad de las bandas vinculadas al ion carbonato (~1450 y 900 cm^{-1}) según cada conjunto, aunque entre las muestras sin (PRE) y con depósitos calcáreos (CAR), no se han observado diferencias reseñables, indicando la baja concentración de los depósitos frente a las pastas.

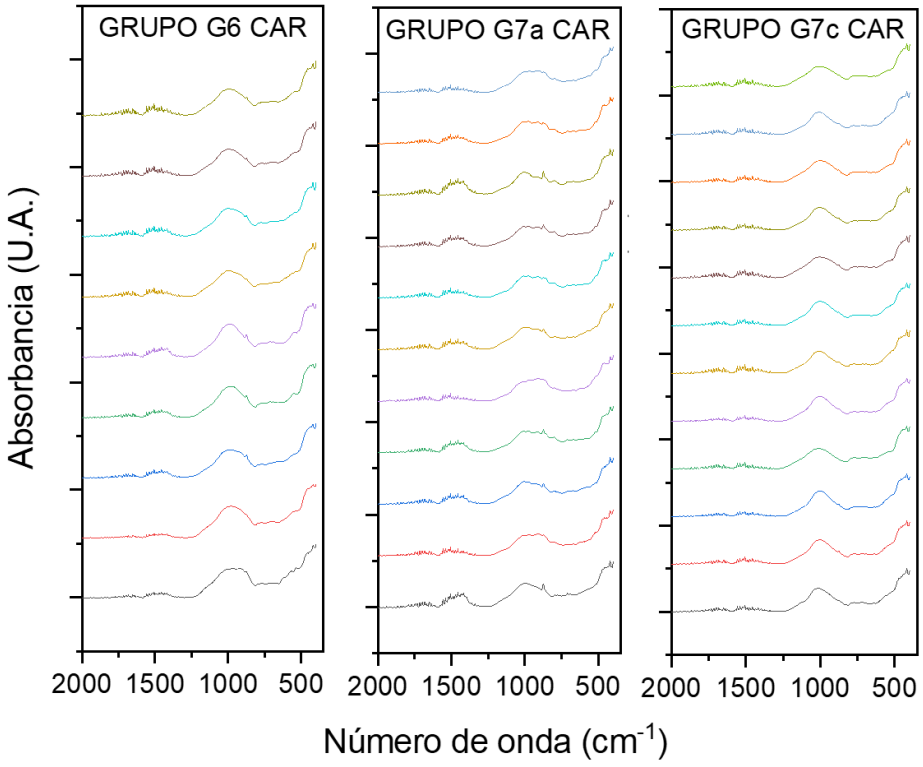


Figura 4.201. Espectros de FTIR-ATR de las muestras cerámicas que conforman los conjuntos G6 (G61-G69), G7a (G71-G711a) y G7c CAR (G71-G713c).

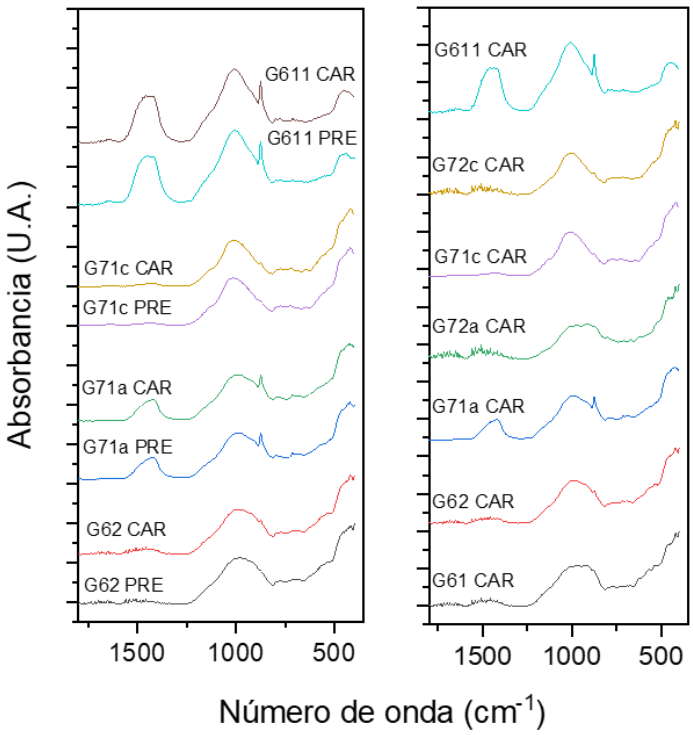


Figura 4.202. A la izquierda, espectros de FTIR-ATR de las muestras cerámicas G62, G71a, G71c y G611 PRE y CAR, sin variaciones significativas en las bandas asignadas a la calcita (~1450 y 900 cm^{-1}) entre PRE y CAR, pero sí entre las piezas seleccionadas, con mayores intensidades en esa región en G71a y G611, en línea con los resultados de DRX-P y FRX. A la derecha, espectros de las muestras seleccionadas para los tratamientos por inmersión y espesante (G62, G71a y G71c CAR), y geles químicos (G61, G72a y G72c CAR).

De manera complementaria al análisis cualitativo de la composición mineralógica realizado por DRX-P, se llevó a cabo la cuantificación mediante TG-DSC de algunas de las fases minerales previamente identificadas en los conjuntos cerámicos. De este modo, en el conjunto G6 CAR (G61-G69 CAR) (fig.4.203), se ha identificado una ligera pérdida de masa hasta 150 ºC, vinculada a la descomposición del agua higroscópica. Además, se ha identificado una pérdida de masa significativa entre 460 y 750 ºC, vinculada a la descomposición de carbonatos, en este caso del carbonato de calcio. Dicha pérdida de masa ha resultado similar en todas las muestras del conjunto (1,8-2,5 %), salvo en G65 CAR cuyo valor ha aumentado (3,6 %), lo que indicaría un mayor contenido de $CaCO_3$. Además, los valores calculados del promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación (CV) de las pérdidas de masa asociadas a la calcita, así como del porcentaje de este compuesto (tabla 4.125), han indicado cierta heterogeneidad del conjunto (CV>15 %), en lo que respecta al contenido de $CaCO_3$.

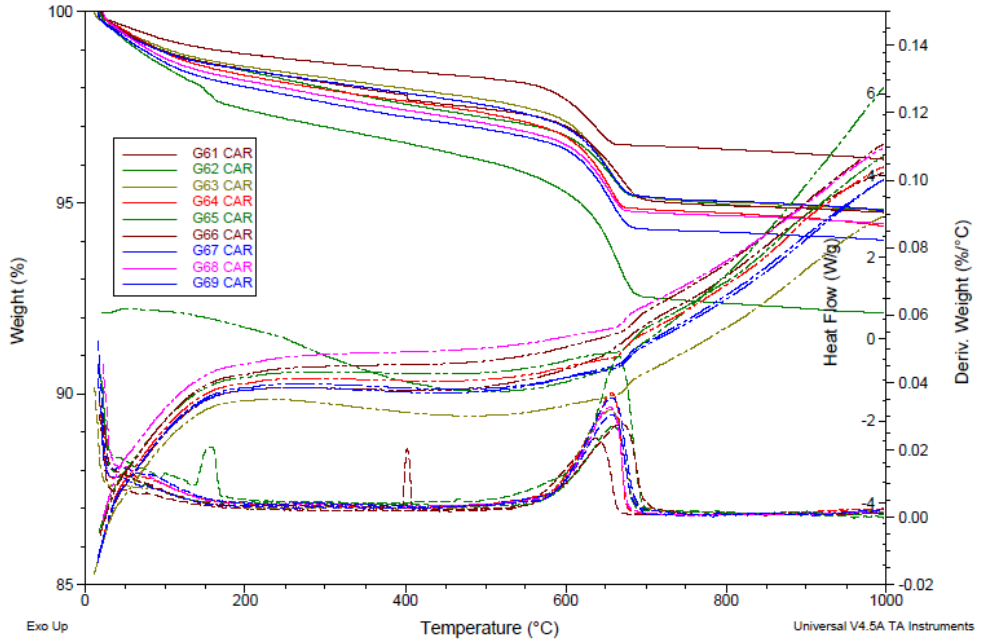


Figura 4.203. Termogramas del conjunto cerámico G6 CAR (G61-G69 CAR).

Tabla 4.125. Pérdida de masa (%) y contenido de carbonato de calcio (%) de las muestras cerámicas pertenecientes al conjunto G6 CAR. Donde $\bar{x}$ es el promedio y CV el coeficiente de variación. Se indican los rangos de temperatura a los cuales tiene lugar el proceso de descomposición de dicho compuesto en cada muestra analizada.

Muestra	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
G61 CAR	494	683	1,8	4,1
G62 CAR	525	696	2,0	4,5
G63 CAR	476	753	2,7	6,1
G64 CAR	506	697	2,5	5,7
G65 CAR	489	707	3,6	8,2
G66 CAR	520	744	2,5	5,7
G67 CAR	461	752	2,6	5,9
G68 CAR	513	706	2,3	5,2
G69 CAR	529	709	2,5	4,1
$\bar{x}$			2,5 ± 0,5	6 ± 1
CV %			21,6	21,6

Por otro lado, el conjunto G7a CAR (G71a-G711a CAR), ha mostrado mayor heterogeneidad que el anterior, (CV>50 %) (tabla 4.126). En los termogramas (fig. 4.204), se han identificado variaciones en las pérdidas de masa asociadas al carbonato de calcio (440-790 ºC), dependiendo del fragmento. De este modo, los valores más bajos se han identificado en las muestras de G72a, G75a y G711a CAR (1,2-1,6 %), frente a G71a y G79a CAR (7-7,2 %). Esto ha dejado constancia de las diferencias en el contenido de carbonato de calcio dentro del conjunto, aunque los valores medios hayan permitido distinguirlo del conjunto G6 CAR, que presentaba en general, menores pérdidas de masa en el mismo rango de temperaturas.

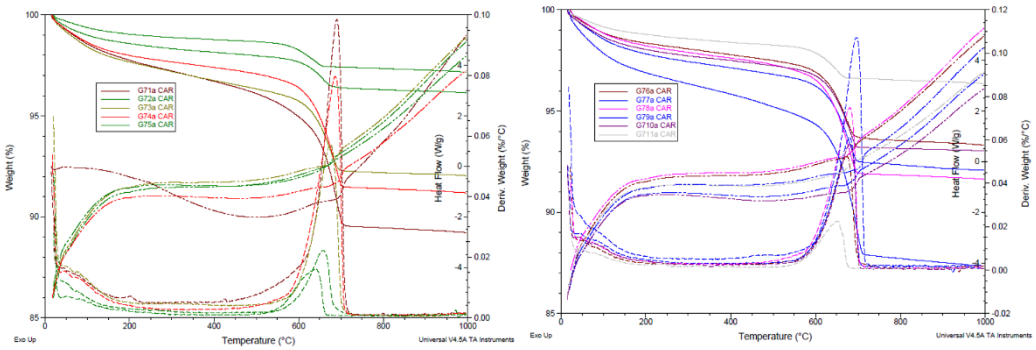


Figura 4.204. Termogramas del conjunto cerámico G7a CAR (G71a-G711a CAR). A la izquierda, G71a-G75a CAR y, a la derecha, G76a-G711a CAR.

Tabla 4.126. Pérdida de masa (%) y contenido de carbonato de calcio (%) de las muestras cerámicas pertenecientes al conjunto G7a CAR. Donde $\bar{x}$ es el promedio y CV el coeficiente de variación, así como se incluyen los rangos de temperatura a los cuales tiene lugar el proceso de descomposición de dicho compuesto en cada muestra analizada.

Muestra	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
G71a CAR	441	721	7,0	15,9
G72a CAR	539	730	1,5	3,4
G73a CAR	526	736	4,0	9,1
G74a CAR	479	790	5,7	13,0
G75a CAR	510	670	1,2	2,7
G76a CAR	550	745	3,7	8,4
G77a CAR	523	714	4,3	9,8
G78a CAR	455	736	5,6	12,7
G79a CAR	525	730	7,2	16,4
G710a CAR	538	721	3,9	8,9
G711a CAR	509	693	1,6	3,6
$\bar{x}$			4 ± 2	9 ± 5
CV %			56,4	56,4

En lo que respecta al conjunto G7c CAR (G71c-G713c) (fig. 4.205), el coeficiente de variación ha indicado también cierta heterogeneidad entre las muestras, aunque no tan alta como en el grupo G7a (tabla 4.127). Las pérdidas de masa entre 510-730 ºC han oscilado entre 0,4 (G74c CAR) y 2,3 % (G76c CAR), aunque la mayoría se han identificado en un rango entre 1,2 y 1,7 %. Por otro lado, se han identificado otras pérdidas de masa entre 300 y 500 ºC, vinculadas a la descomposición de agua estructural, probablemente procedente de la moscovita, identificada mediante DRX-P, en línea con los resultados de las probetas cerámicas previamente comentados. Además, se han identificado pequeñas pérdidas de masa a diversas temperaturas (180, 800, 900 ºC), vinculadas a minerales que, aunque no se encuentren en todas las muestras, no son significativos, dada su baja concentración en las mismas. Por lo que, quizás

podrían tratarse de desgrasantes añadidos a la pasta, lo que encajaría con la descripción de este conjunto en comparación con los previamente comentados, ya que sus pastas están poco depuradas y presentan desgrasantes minerales de granulometría media que podrían explicar la heterogeneidad de las muestras analizadas.

En general, las pérdidas de masa asociadas al carbonato de calcio han resultado las más bajas de los tres conjuntos. Seguido por el conjunto G6 CAR y, por último, el G7a CAR, con las mayores pérdidas de masa en ese rango de temperatura. Esta interpretación coincide con los resultados previamente indicados obtenidos mediante DRX-P, FTIR-ATR y FRX.

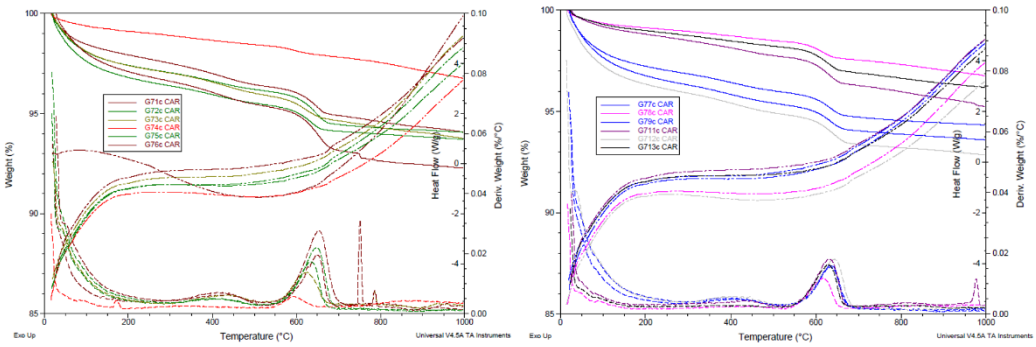


Figura 4.205. Termogramas del conjunto cerámico G7c CAR (G71c-G713 CAR). A la izquierda, G71c-G76c CAR y, a la derecha, G77c-G713c CAR.

Tabla 4.127. Pérdida de masa (%) y contenido de carbonato de calcio (%) de las muestras cerámicas pertenecientes al conjunto G7c CAR. Donde $\bar{x}$ es el promedio y CV el coeficiente de variación. Se indican los rangos de temperatura a los cuales tiene lugar el proceso de descomposición de dicho compuesto en cada muestra analizada.

Muestra	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
G71c CAR	539	697	1,4	3,2
G72c CAR	512	705	1,7	3,9
G73c CAR	521	697	1,3	3,0
G74c CAR	535	653	0,4	0,9
G75c CAR	511	704	1,4	3,2
G76c CAR	527	726	2,3	5,2
G77c CAR	514	713	1,3	3,0
G78c CAR	528	669	0,8	1,8
G79c CAR	512	711	1,3	3,0
G711c CAR	539	690	1,3	3,0
G712c CAR	520	711	1,5	3,4
G713c CAR	531	687	1,2	2,7
$\bar{x}$			1,3 ± 0,5	3 ± 1
CV %			34,4	34,4

Una vez establecida la homogeneidad de los conjuntos cerámicos, se han analizado de forma individualizada los fragmentos G62, G71a, G71c y G611 PRE y CAR. Los resultados han mostrado una alta similitud entre los termogramas de ambas fases, con la excepción de las muestras G62 PRE y CAR, que han presentado una mayor diferencia en la pérdida de masa del rango asociado al carbonato de calcio, con un valor de 0,9 % (fig. 4.206, tabla 4.128). Mientras las variaciones en G71a y G71c PRE y CAR han resultado iguales o inferiores a 0,4 %. Esto indicaría que los depósitos contienen poca cantidad de carbonato cálcico en comparación con el que compone las pastas. Por lo tanto, en general, la representatividad de los depósitos calcáreos en las muestras ha resultado baja, y, por ende, la mayor parte del carbonato de calcio correspondería a las pastas cerámicas. Este resultado contrasta con las pérdidas de masa asociadas a los depósitos en las probetas cerámicas carbonatadas (CAR), con valores entre 0,3 y 1,8 %, siendo el valor más bajo el correspondiente a las mayores temperaturas de cocción (ver cap. IV, apdo. 1.2.1). Cabe señalar que la dolomita previamente identificada en la muestra G611 mediante DRX-P, en menor proporción respecto a la calcita, no ha sido identificada mediante TG-DSC, debido probablemente al solapamiento de sendos procesos de descomposición (450-550 ºC) (Moropoulou et al., 1995).

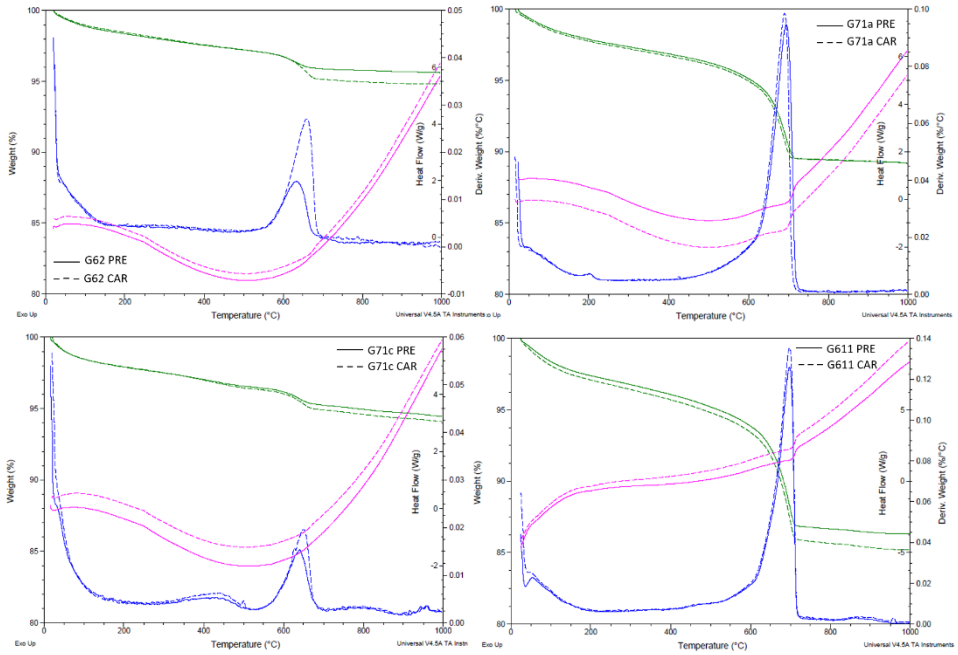


Figura 4.206. Termogramas de las muestras cerámicas G62, G71a, G71c y G611 seleccionadas para los tratamientos de limpieza, con y sin depósitos calcáreos superficiales (CAR y PRE, respectivamente).

Tabla 4.128. Pérdida de masa (%) y contenido de carbonato de calcio (%) de las muestras cerámicas G62, G71a, G71c y G611 PRE y CAR. Se indican los rangos de temperatura a los cuales tiene lugar el proceso de descomposición de dicho compuesto en cada muestra analizada.

	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
G62 PRE	552	691	1,1	2,5
G62 CAR	525	696	2,0	4,5
G71a PRE	443	729	7,1	16,1
G71a CAR	441	721	7,0	15,9
G71c PRE	543	698	1,2	2,7
G71c CAR	539	697	1,4	3,2
G611 PRE	503	725	8,3	18,9
G611 CAR	520	724	8,7	19,8

En base a los termogramas previamente comentados, se han observado diferencias entre las muestras en lo que respecta a las pérdidas de masa asociadas a la descomposición del carbonato de calcio, en un rango aproximado entre 500-750 ºC. A continuación, se analizan y comparan los termogramas de las muestras seleccionadas para llevar a cabo los tratamientos por inmersión y gel físico (G62, G71a y G71c CAR), así como con los geles químicos (G61, G72a, G72c y G611 CAR) (fig. 4.207, tabla 4.129). Las pérdidas de masa asociadas a dicha descomposición han tenido lugar entre 494 y 730 ºC con un valor máximo de 8,7 % en la muestra G611 CAR, que ha supuesto un 19,8 % de $CaCO_3$. En la muestra G71a CAR la pérdida de masa ha disminuido hasta 7,0 %, que en términos de $CaCO_3$ sería 15,9 %. Mientras que en G61 y G62 CAR las pérdidas de masa se han determinado alrededor de 2,0 % (4 % de $CaCO_3$). Y en el resto de muestras (G72a, G71c y G72c CAR), dichos valores

han resultado inferiores al 2 %, lo que supone menos del 4 % de $CaCO_3$. Por otro lado, se han identificado otras pérdidas de masa, asociadas a la evaporación del agua higroscópica y de hidratación de sales, inferiores al 2 % (<200 ºC), por lo que su relevancia en las muestras es baja. A mayores temperaturas, entre 200 y 500 ºC, se han observado pérdidas de masa asociadas a la deshidroxilación de agua estructural, en G611, G71c y G72c CAR, vinculada a la moscovita, previamente identificada mediante DRX-P.

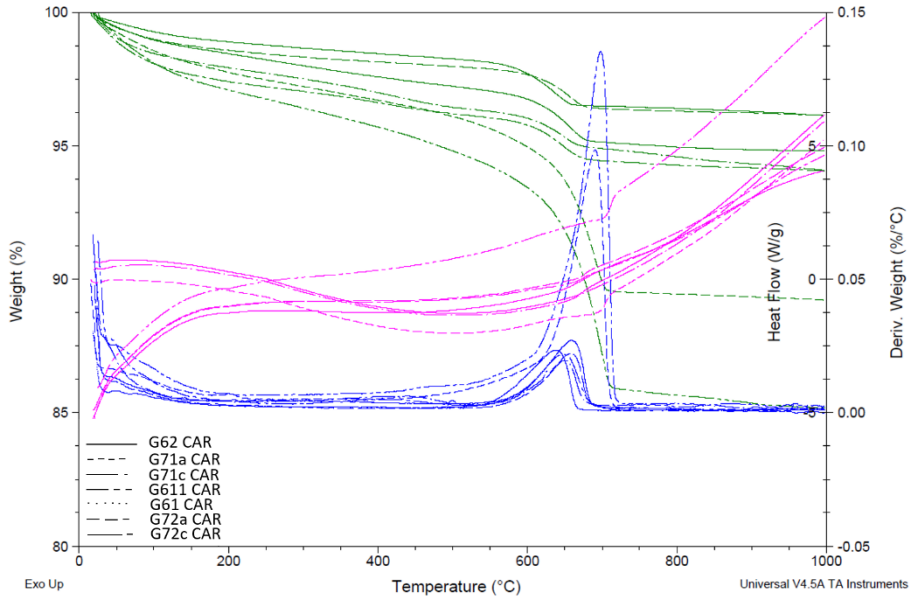


Figura 4.207. Termogramas de las muestras seleccionadas para los tratamientos por inmersión y gel físico (G62, G71a y G71c CAR), y los geles químicos (G61, G72a, G72c y G611 CAR).

Tabla 4.129. Pérdida de masa (%) y contenido de carbonato de calcio (%) en las muestras cerámicas G62, G71a, G71c y G611 CAR. Se indican los rangos de temperatura a los cuales tiene lugar el proceso de descomposición de dicho compuesto en cada muestra analizada.

Muestra	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
G61 CAR	494	683	1,8	4,1
G62 CAR	525	696	2,0	4,5
G71a CAR	441	721	7,0	15,9
G72a CAR	539	730	1,5	3,4
G71c CAR	539	697	1,4	3,2
G72c CAR	512	705	1,7	3,9
G611 CAR	520	724	8,7	19,8

Por otro lado, se ha estudiado el contenido de carbonato de calcio en los depósitos calcáreos de las cerámicas G62, G71a, G71c y G611 (DEPO). Los resultados (fig. 4.208), han puesto de manifiesto una alta homogeneidad entre las muestras, en línea con DRX-P. Las pérdidas de masa asociadas al $CaCO_3$ han oscilado entre 24 y 28 %, lo que supone más del 50 % en cada muestra (tabla 4.130). A menores temperaturas, también se han identificado pequeñas pérdidas de masa (<3 %). Hasta 200 ºC dichas pérdidas se han vinculado al agua higroscópica y de hidratación, y entre 300 y 500 ºC las pérdidas de masa se deben a la descomposición del agua estructural de fases como la moscovita, previamente identificada mediante DRX-P. Dadas los bajos valores de dichas pérdidas, en comparación con las vinculadas al $CaCO_3$, se han considerado poco representativas en el conjunto de las muestras analizadas.

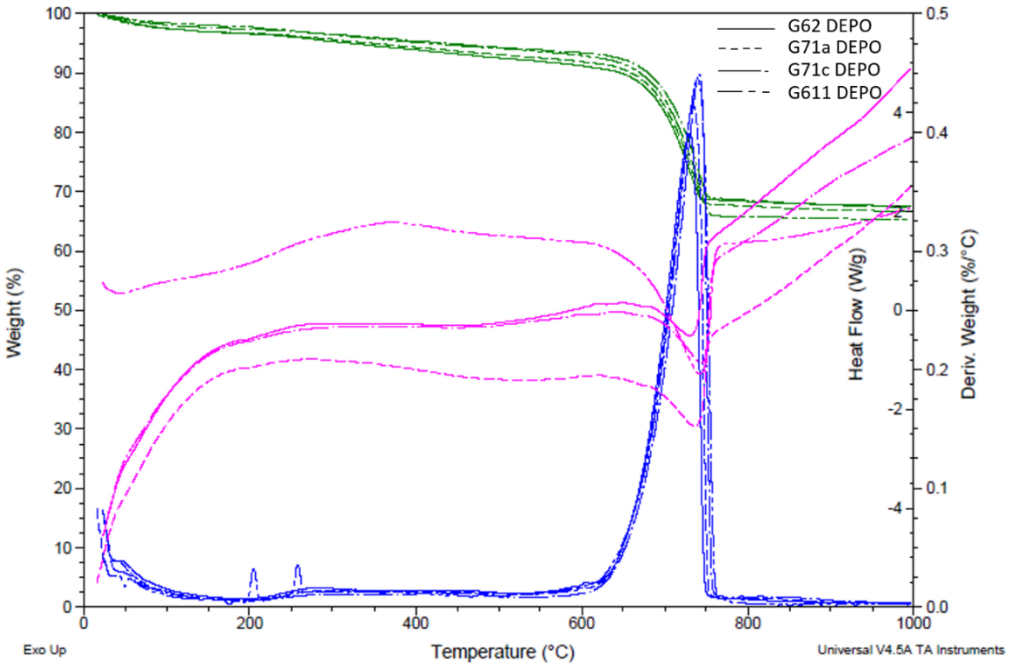


Figura 4.208. Termogramas de los depósitos calcáreos (DEPO) de las muestras G62, G71a, G71c y G611.

Tabla 4.130. Pérdida de masa (%) y contenido de carbonato de calcio (%) en los depósitos calcáreos en las muestras cerámicas G62, G71a, G71c y G611 CAR. Se indican los rangos de temperatura a los cuales tiene lugar el proceso de descomposición de dicho compuesto en cada muestra analizada.

Muestra	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
G62 DEPO	526	825	24,0	54,6
G71a DEPO	529	783	25,1	57,1
G71c DEPO	547	779	25,2	57,3
G611 DEPO	565	764	27,6	62,8

7.3. Análisis del color y de la micro-rugosidad

Además de establecer la composición de los fragmentos cerámicos seleccionados para los tratamientos de limpieza por inmersión y con el gel físico, se estudió el color de los mismos. Mediante colorimetría se analizaron los parámetros cromáticos del anverso (ANV) y del reverso (REV) en zonas libres de depósitos, así como del depósito (DEPO) y de la decoración superficial (DECOR). Los resultados han evidenciado una alta homogeneidad entre los fragmentos (tabla 4.131). No obstante, el anverso de la pieza G71c, ha mostrado unos valores más bajos para la coordenada cromática *b**, lo que se corresponde con unas tonalidades más marrones, respecto a las piezas G62, G71a y G611. Además, los valores de la coordenada cromática *a** de la decoración rojiza de G611 (DECOR) han resultado mayores que en el resto, solo superados por los datos correspondientes al reverso de la misma pieza. Por otro lado, los valores de las coordenadas medidas en los depósitos calcáreos (DEPO), han mostrado similitudes entre ellos, con diferencias significativas en la claridad *L**, aunque en algunos casos dicha variación no ha sido tan evidente respecto a las superficies cerámicas (G71a y G611 DEPO), quizás debido a la heterogeneidad de los depósitos que no recubren las cerámicas en su totalidad. Todos los datos obtenidos se han localizado en el primer cuadrante del sistema *CIE L*a*b** (figs. 4.209 y 4.210). Por otro lado, se ha calculado la variación total del color entre el anverso sin depósitos en comparación con los valores cromáticos de las concreciones. (fig. 4.211). Los resultados han demostrado una variación bastante significativa en G71c, dados los tonos más marrones-negruzcos que presenta, aunque en las cuatro probetas, dicha variación sería perceptible por el ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$).

Tabla 4.131. Valores medios de los parámetros cromáticos *L*a*b**, *C** y h_{ab} en G62, G71a, G71c, G611 CAR.

Muestra	L* CAR	a* CAR	b* CAR	C* CAR	h_{ab} CAR (º)
G62 ANV	68 ± 1	4,9 ± 0,4	15 ± 1	16,10	72,45
G62 REV	62 ± 2	7 ± 1	16 ± 1	17,55	67,17
G62 DEPO	70 ± 1	3,5 ± 0,1	13,5 ± 0,4	13,91	75,62
G71a ANV	67 ± 1	6 ± 1	17 ± 1	18,24	70,67
G71a REV	62 ± 1	5 ± 1	15 ± 2	16,26	70,83
G71a DEPO	63,6 ± 0,2	3,6 ± 0,1	13,1 ± 0,4	13,58	74,81
G71c ANV	36 ± 2	4 ± 1	8 ± 1	9,06	61,83
G71c REV	53 ± 3	5 ± 1	11 ± 1	12,36	67,62
G71c DEPO	71 ± 2	3,1 ± 0,2	13 ± 1	12,83	76,09
G611 ANV	66 ± 1	7 ± 1	18 ± 1	18,92	67,49
G611 REV	60 ± 1	13 ± 2	18 ± 2	21,58	54,04
G611 DEPO	67± 3	3,7 ± 0,4	13,2 ± 0,2	13,73	74,51
G611 DECOR	63 ± 1	9 ± 1	18 ± 1	19,84	62,32

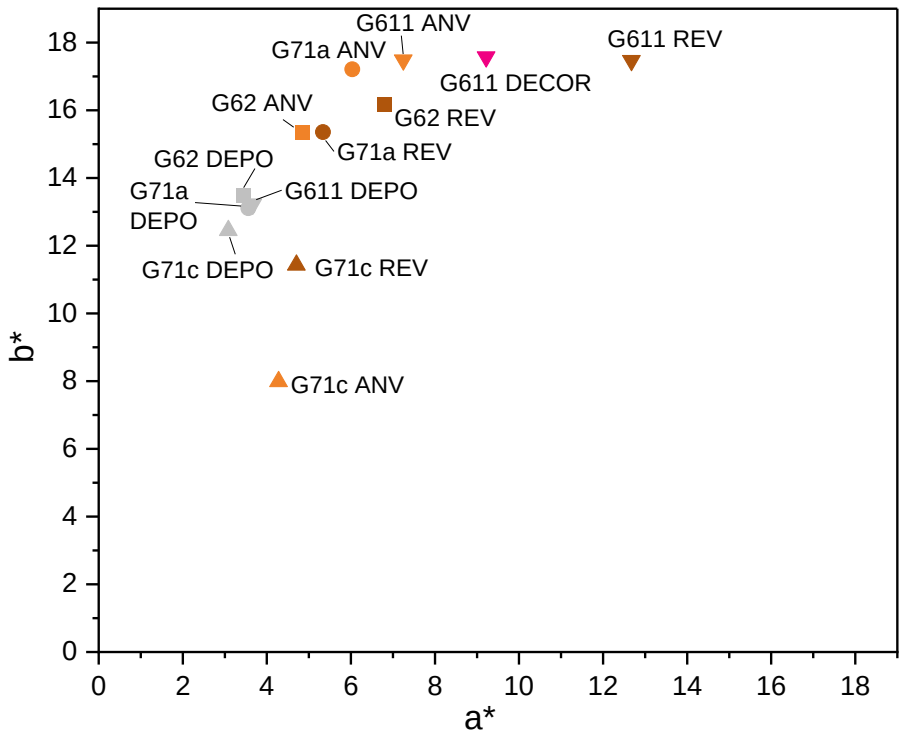


Figura 4.209. Representación gráfica de las coordenadas cromáticas *a*b** de los fragmentos G62 ■, G71a ●, G71c ▲ y G611 ▼CAR.

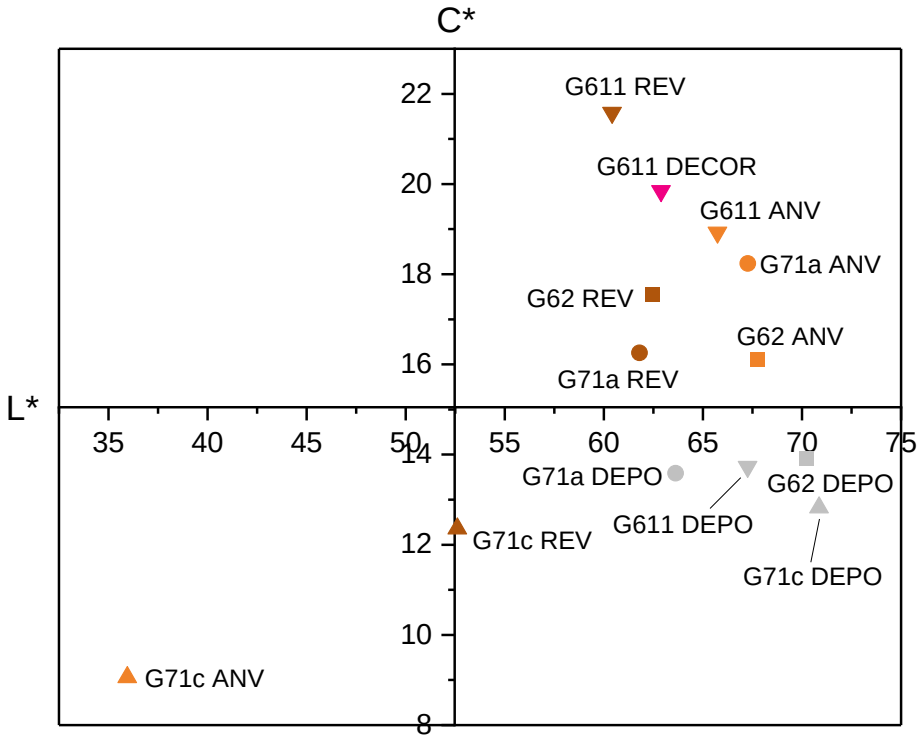


Figura 4.210. Representación gráfica de las coordenadas cromáticas claridad *L** y croma *C** de los fragmentos G62 ■, G71a ●, G71c ▲ y G611 ▼CAR.

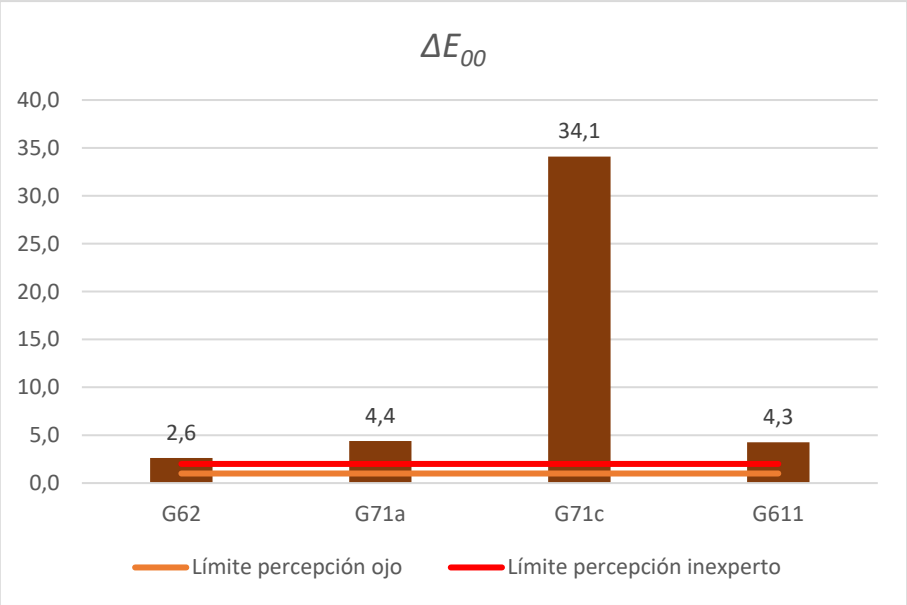


Figura 4.211. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} del anverso de los fragmentos cerámicos G62, G71a, G71c y G611 respecto a los depósitos calcáreos (DEPO). Se indican los límites de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y el límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$). En el fragmento G71c la variación es significativa debido a los tonos oscuros de dicha pieza, frente a las tonalidades blanquecinas de los depósitos.

Asimismo, se determinó la micro-rugosidad superficial del anverso de las muestras arqueológicas G62, G71a, G71c y G611, en zonas libres de depósitos calcáreos. En las tablas 4.132 y 4.133 se han recogido los valores medios para el eje x y el eje y de los parámetros *Ra* y *Rz* (ver cap. III, apdo. 4.2.3). Dada la similitud entre ambos ejes, se calcularon los valores medios (tabla 4.134, fig. 4.212). En todos los casos, la pieza que ha mostrado una menor rugosidad ha sido G62, debido al bruñido de su superficie, seguida de G611, G71a y G71c, por lo que los resultados estarían vinculados a los tratamientos superficiales de cada muestra (Ionescu et al., 2019; Ionescu & Hoeck, 2020; Rueff et al., 2021). Respecto a las probetas cerámicas, estos valores se asemejan a los obtenidos en las elaboradas a 1000 y 1100 ºC (ver cap. IV, apdo. 1.2.1). Con excepción de G71c, cuya rugosidad ha resultado mayor que la del resto de probetas, debido ya no a la temperatura de cocción, sino a la propia composición de la pasta, formada por un barro menos depurado y desgrasantes de mayor granulometría (Mentesana et al., 2019).

Por otro lado, se estudió la micro-rugosidad de los depósitos calcáreos en la superficie del anverso de las piezas (tablas 4.135-4.137) y se calculó la variación respecto a las zonas libres de concreciones (tabla 4.138, fig. 4.213). En general, los valores de los depósitos han mostrado desviaciones mayores que las de las zonas sin depósitos. Además, los resultados del cálculo de la variación han indicado un ligero aumento de la micro-rugosidad en los valores de G62, seguido por G611, siendo más significativo en G71a. No obstante, en G71c se ha identificado una disminución, seguramente debido a la mayor

rugosidad de dicho fragmento respecto a los depósitos, precisamente por la cantidad de inclusiones y su granulometría, como se ha comentado con anterioridad.

Tabla 4.132. Valores medios de los ejes *X* e *Y* del parámetro *Ra* de una zona libre de depósitos calcáreos del anverso de las muestras G62, G71a, G71c y G611 CAR.

	Ra (µm)	
Muestra	**$\bar{x}$ X**	**$\bar{x}$ Y**
G62 ANV	3,8 ± 0,3	4 ± 1
G71a ANV	4 ± 1	5 ± 1
G71c ANV	6 ± 1	6 ± 1
G611 ANV	4,2 ± 0,3	4,4 ± 0,4

Tabla 4.133. Valores medios de los ejes *X* e *Y* del parámetro *Rz* de una zona libre de depósitos calcáreos del anverso de las muestras G62, G71a, G71c y G611 CAR.

	Rz (µm)	
Muestra	**$\bar{x}$ X**	**$\bar{x}$ Y**
G62 ANV	17 ± 1	17 ± 2
G71a ANV	19 ± 3	20 ± 4
G71c ANV	26 ± 2	27 ± 5
G611 ANV	19 ± 1	20 ± 1

Tabla 4.134. Valores medios de los parámetros *Ra* y *Rz* de una zona libre de depósitos calcáreos del anverso de las muestras G62, G71a, G71c y G611 CAR.

Muestra	**Ra (µm)**	**Rz (µm)**
G62 ANV	4,9 ± 0,1	17,2 ± 0,2
G71a ANV	4,4 ± 0,2	20 ± 1
G71c ANV	6,1 ± 0,2	26 ± 1
G611 ANV	4,3 ± 0,2	19 ± 1

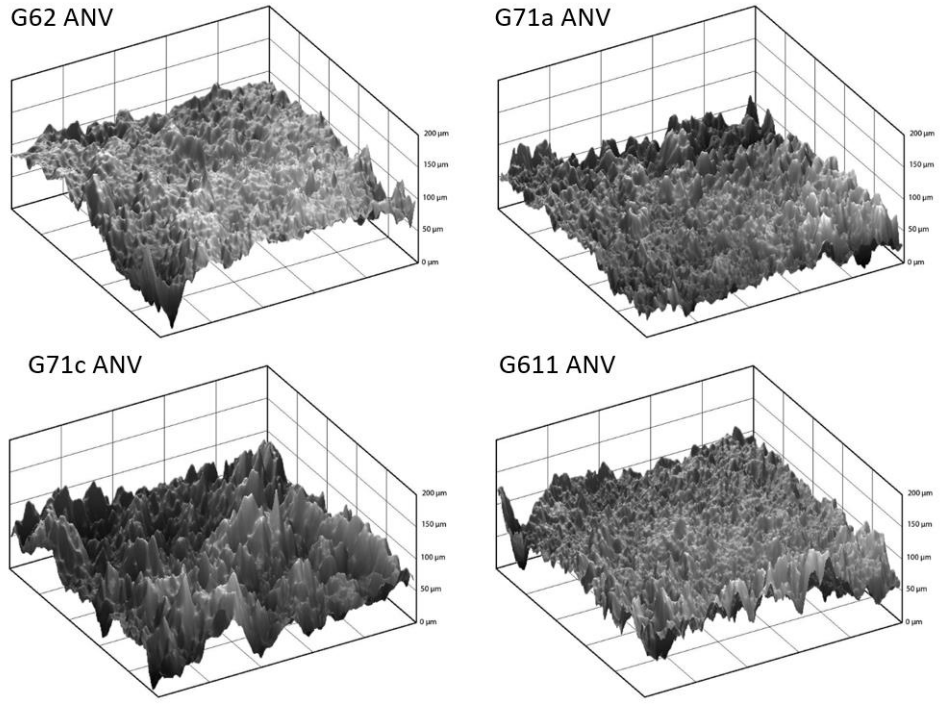


Figura 4.212. Mapas 3D de una de las medidas realizadas en una zona libre de depósitos calcáreos de los fragmentos G62, G71a, G71c y G611 CAR, siendo: G62 CAR Ra = 3,7 ± 0,1; Rz = 16,7 ± 0,3; G71a CAR Ra = 4,5 ± 0,1; Rz = 20,1 ± 0,3; G71c CAR Ra = 6,2 ± 0,1; Rz = 26,9 ± 0,8 y G611 CAR Ra = 4,4 ± 0,3; Rz = 20 ± 2.

Tabla 4.135. Valores medios de los ejes *X* e *Y* del parámetro *Ra* de los depósitos calcáreos presentes en el anverso de las muestras G62, G71a, G71c y G611 CAR.

	Ra (µm)	
Muestra	**$\bar{x}$ X**	**$\bar{x}$ Y**
G62 DEPO	5 ± 1	5 ± 1
G71a DEPO	7 ± 2	7 ± 2
G71c DEPO	5 ± 1	6 ± 1
G611 DEPO	5 ± 1	5 ± 1

Tabla 4.136. Valores medios de los ejes *X* e *Y* del parámetro *Rz* de los depósitos calcáreos presentes en el anverso de las muestras G62, G71a, G71c y G611 CAR.

	Rz (µm)	
Muestra	**$\bar{x}$ X**	**$\bar{x}$ Y**
G62 DEPO	21 ± 1	22 ± 6
G71a DEPO	28 ± 5	30 ± 6
G71c DEPO	22 ± 5	24 ± 6
G611 DEPO	23 ± 2	24 ± 3

Tabla 4.137. Valores medios de los parámetros *Ra* y *Rz* de los depósitos calcáreos presentes en el anverso de las muestras G62, G71a, G71c y G611 CAR.

Muestra	Ra (µm)	Rz (µm)
G62 DEPO	4,9 ± 0,2	22 ± 1
G71a DEPO	6,7 ± 0,4	29 ± 1
G71c DEPO	5,3 ± 0,4	23 ± 2
G611 DEPO	5,37 ± 0,01	23,3 ± 0,3

Tabla 4.138. Variación de los parámetros *Ra* y *Rz* de una zona libre de depósitos calcáreos del anverso de las muestras G62, G71a, G71c y G611 CAR, respecto a los depósitos calcáreos (DEPO).

Muestra	Δ Ra (µm)	Δ Rz (µm)
G62	0,11	4,52
G71a	2,31	8,95
G71c	-0,84	-3,35
G611	1,08	3,90

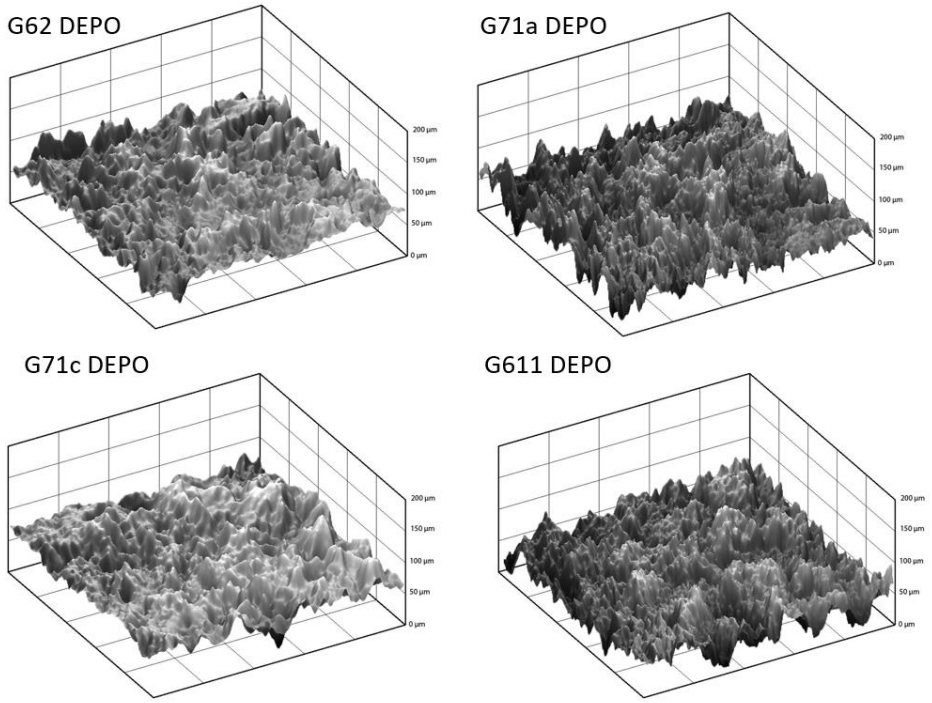


Figura 4.213. Mapas 3D de una de las medidas realizadas en los depósitos calcáreos de los fragmentos G62, G71a, G71c y G611 CAR, siendo: G62 DEPO Ra = 4,5 ± 0,5; Rz = 19 ± 2; G71a DEPO Ra = 6,6 ± 0,4; Rz = 29 ± 5; G71c DEPO Ra = 5,6 ± 0,3; Rz = 24 ± 1 y G611 DEPO Ra = 5,4 ± 0,1; Rz = 23,1 ± 0,1.

8. Tratamientos de limpieza por inmersión

Las pruebas de limpieza con el método de inmersión se realizaron sobre un fragmento de cada grupo cerámico: G62, G71a y G71c. Buscando una mayor homogeneidad, dichas piezas se dividieron a su vez, en seis fragmentos, tres para los tratamientos por inmersión con los dos agentes ácidos y el agente quelante (1-3), y otros tres para los tratamientos con el gel físico (4-6).

Los tiempos del tratamiento por inmersión se basaron en los diseñados para las probetas, de mínimo 30 minutos complementados por una limpieza mecánica con palitos de naranjo. No obstante, se repitió la inmersión cuando se consideró necesario. Los agentes de limpieza fueron preparados a la misma concentración que la utilizada en las pruebas con las probetas cerámicas (1 % v/v para los ácidos y 1 % m/v para el agente quelante), de los cuales se tomaron 70 mL para cada inmersión (ratio 1:7 m/v). De manera previa a las pruebas de limpieza, se saturaron los poros en agua desionizada por inmersión total de las piezas. En los tratamientos con los ácidos solo se realizó una inmersión, mientras que con el agente quelante tuvieron que llevarse a cabo hasta cuatro inmersiones, aumentando considerablemente el tiempo total del tratamiento (tabla 4.139). Tras la limpieza mecánica, se realizó la neutralización por inmersión con agua desionizada (ratio 1:15 m/v), siguiendo el mismo método empleado con las probetas cerámicas (ver cap. III, apdo. 3.3).

Tabla 4.139. Datos relativos a los tratamientos de limpieza por inmersión realizados en los fragmentos cerámicos procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar.

Acrónimo	Fragmento	Método de aplicación	Agente de limpieza	Concentración	Nº aplicaciones	Tiempo total
G62 AA	G62_1	Inmersión	CH_3COOH	1 %	1	30’
G71a AA	G71a_1					
G71c AA	G71c_1					
G62 AN	G62_2		HNO_3			
G71a AN	G71a_2					
G71c AN	G71c_2					
G62 E	G62_3		EDTA-Na_4		4	150’
G71a E	G71a_3				2	60’
G71c E	G71c_3				4	150’

La figura 4.214 muestra las imágenes tomadas en las piezas tratadas por inmersión con los diferentes agentes de limpieza. Al compararlas con las imágenes de las piezas antes de la intervención, se ha concluido que, en general, los tratamientos por inmersión fueron eficaces en la eliminación de una parte importante de los depósitos calcáreos. Asimismo, los depósitos fueron fáciles

de eliminar mecánicamente tras la primera inmersión, aunque aún presentaran alta dureza y adherencia a la superficie. Se identificaron diferencias en los resultados vinculados a la rugosidad superficial de las piezas (ver cap. IV, apdo. 7.3), ya que a mayor rugosidad, los depósitos se encuentran más incrustados en las superficies cerámicas (Buys & Oakley, 1993), lo que dificultó la limpieza en los fragmentos de G71c. Además, en esta pieza se habían identificado restos de hollín, por el uso de la misma, que se disolvieron durante el tratamiento por inmersión con el ácido nítrico y el agente quelante (fig. 4.215), dejándola desprovista de parte de sus valores históricos. Por lo tanto, estos tratamientos no se recomendarían en piezas con huellas de fuego, asociadas al hollín. Aunque el ácido acético no eliminó completamente estas marcas, su uso tampoco se recomendaría en piezas similares al haber eliminado parcialmente dichos restos (fig. 4.214). Sin tener esto en cuenta, la eficacia de la limpieza ha sido alta en todos los fragmentos, ya que los restos de depósito no dificultan la lectura de los mismos.

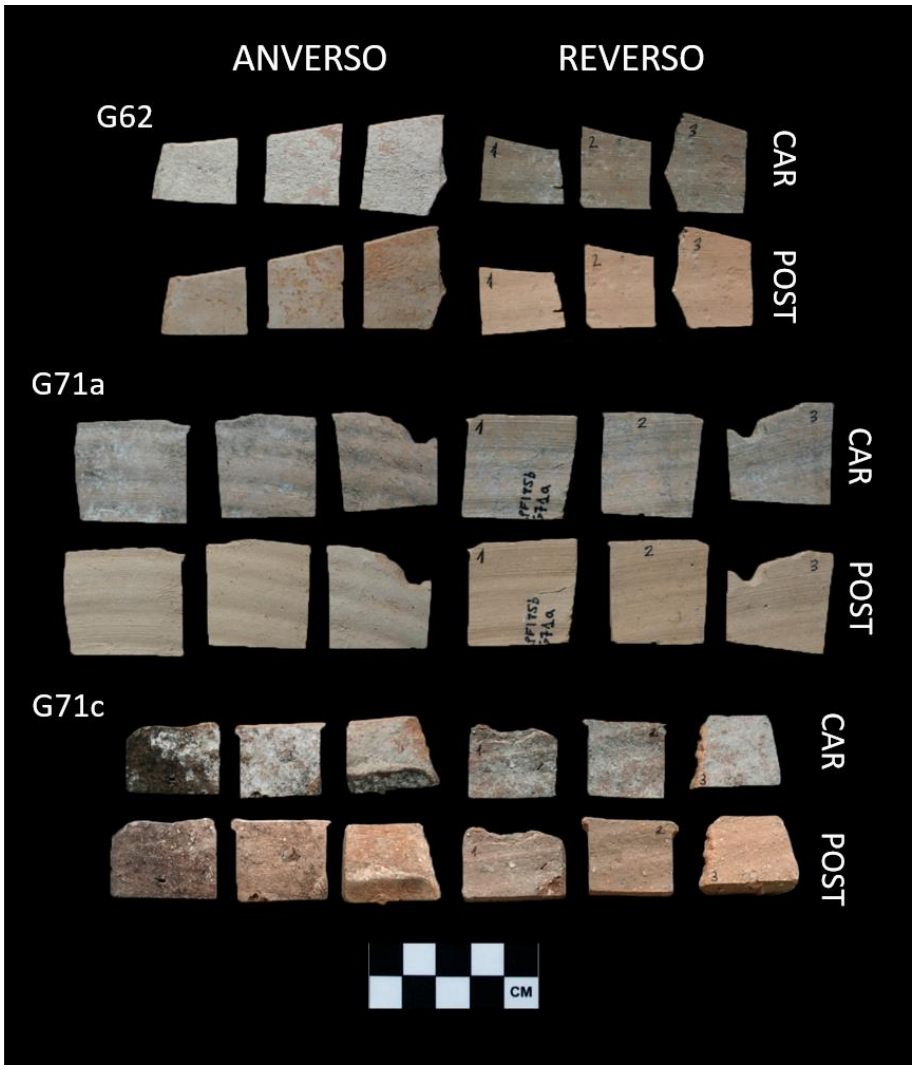


Figura 4.214. Resultados a simple vista de los tratamientos realizados con los agentes de limpieza por inmersión en los fragmentos G62, G71a y G71c CAR. De izquierda a derecha: ácido acético (1), ácido nítrico (2) y agente quelante del EDTA (3).



Figura 4.215. Disolución del hollín superficial en el agente quelante del EDTA durante el tratamiento de limpieza del fragmento perteneciente a la pieza G71c CAR.

Por otro lado, se determinó la variación de la masa de los fragmentos tras los tratamientos de limpieza (tabla 4.140). Así, se ha observado una ligera disminución en todos los fragmentos, asociada a la eliminación de las concreciones calcáreas, con la excepción de la pieza G71c E, en cuyo caso el peso ha aumentado, lo que seguramente pueda deberse a un error de medida o a un incremento en la cantidad de sales.

Tabla 4.140. Variación de la masa de los fragmentos cerámicos intervenidos por inmersión, donde AA es ácido acético; AN, ácido nítrico y E, el agente quelante del EDTA.

Fragmento	G62 AA	G62 AN	G62 E	G71a AA	G71a AN	G71a E	G71c AA	G71c AN	G71c E
Masa CAR (g)	4,74	5,33	6,88	14,01	11,91	9,96	5,43	5,50	6,85
Masa POST (g)	4,56	5,12	6,63	13,83	11,68	9,81	5,30	5,39	6,90
Δ abs. (g)	-0,18	-0,21	-0,25	-0,18	-0,23	-0,15	-0,13	-0,10	0,05
Δ rel. (%)	-3,83	-3,88	-3,69	-1,29	-1,94	-1,54	-2,44	-1,89	0,68

8.1. Análisis de la composición química y mineralógica de las cerámicas

Los resultados de FRX han establecido variaciones no significativas en la mayoría de elementos (tablas 4.141-4.143). Con la excepción del óxido de magnesio en los fragmentos G71c AN y G71c E, con variaciones de -2,59 y -2,30 %, respectivamente (valores resaltados en tablas 4.142 y 4.143). No obstante, al tratarse de un elemento ligero, pueden ocurrir más errores de medida, y dado que las variaciones son del orden de ±2 %, no se han considerado relevantes. El resto de variaciones se encuentran dentro del margen de error del equipo, por lo tampoco se han considerado significativas (<±2 %).

Tabla 4.141. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios expresados en óxidos (%) de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (CAR) y después de los tratamientos por inmersión con los agentes de limpieza de ácido acético, ácido nítrico y el agente quelante del EDTA (AA, AN y E, respectivamente).

	Elementos mayoritarios (% óxidos)									
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G62 CAR	50,09	18,03	12,82	7,75	4,74	4,41	0,88	0,75	0,44	0,10
G62 AA	49,93	18,39	12,33	7,83	4,77	4,63	0,90	0,75	0,36	0,11
G62 AN	49,95	18,57	12,00	7,89	4,77	4,70	0,91	0,77	0,34	0,11
G62 E	50,23	18,39	12,13	7,82	4,73	4,53	0,89	0,84	0,34	0,10
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**SO_3**
G71a CAR	43,66	14,53	25,17	6,83	3,84	4,05	0,93	0,47	0,30	0,23
G71a AA	43,85	14,64	24,92	6,84	3,86	4,07	0,92	0,37	0,24	0,28
G71a AN	43,46	14,63	24,98	6,86	3,78	4,50	0,90	0,38	0,24	0,26
G71a E	43,15	14,49	25,51	6,98	3,79	4,24	0,93	0,37	0,25	0,28
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G71c CAR	60,68	17,33	4,32	5,77	5,15	3,95	0,84	1,45	0,39	0,11
G71c AA	62,57	17,83	4,40	6,05	5,65	1,35	0,83	0,84	0,35	0,12
G71c AN	62,40	18,35	4,78	5,62	5,24	1,72	0,80	0,67	0,30	0,11
G71c E	61,18	17,33	4,14	5,59	5,02	4,06	0,81	1,46	0,30	0,10

Tabla 4.142. Variaciones absolutas de los elementos mayoritarios expresados en óxidos (%) de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (PRE) y después de los tratamientos por inmersión con los agentes de limpieza de ácido acético, ácido nítrico y el agente quelante del EDTA (AA, AN y E, respectivamente).

	Variación absoluta Δ abs.									
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G62 AA	-0,15	0,36	-0,49	0,08	0,03	0,22	0,02	0,00	-0,08	0,01
G62 AN	-0,14	0,54	-0,82	0,14	0,03	0,29	0,03	0,02	-0,10	0,01
G62 E	0,14	0,36	-0,69	0,07	-0,01	0,13	0,01	0,09	-0,10	0,00
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**SO_3**
G71a AA	0,22	0,12	-0,23	0,02	0,02	0,03	-0,01	-0,10	-0,06	0,05
G71a AN	-0,18	0,11	-0,18	0,04	-0,07	0,46	-0,03	-0,09	-0,06	0,03
G71a E	-0,49	-0,02	0,36	0,15	-0,05	0,19	0,00	-0,10	-0,05	0,05
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G71c AA	1,88	0,50	0,08	0,27	0,50	**-2,59**	-0,01	-0,61	-0,04	0,01
G71c AN	-1,14	0,18	0,24	-0,41	-0,15	**-2,30**	-0,08	-0,81	-0,10	-0,01
G71c E	0,52	0,00	-0,18	-0,18	-0,13	0,11	-0,03	0,01	-0,09	-0,01

Tabla 4.143. Variaciones relativas de los elementos mayoritarios expresados en óxidos (%) de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (PRE) y después de los tratamientos por inmersión con los agentes de limpieza de ácido acético, ácido nítrico y el agente quelante del EDTA (AA, AN y E, respectivamente).

	Variación relativa Δ rel. %									
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G62 AA	-0,30	2,00	-3,83	1,04	0,64	5,01	2,27	0,00	-18,18	10,00
G62 AN	-0,27	2,99	-6,43	1,80	0,63	6,60	3,40	2,66	-22,74	9,99
G62 E	0,28	2,00	-5,40	0,91	-0,21	2,96	1,14	12,00	-22,73	0,00
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**SO_3**
G71a AA	0,50	0,82	-0,91	0,28	0,39	0,63	-0,95	-21,17	-19,90	21,84
G71a AN	-0,41	0,74	-0,72	0,56	-1,71	11,30	-3,11	-19,05	-19,90	13,15
G71a E	-1,11	-0,17	1,44	2,25	-1,27	4,76	0,04	-21,24	-16,63	21,73
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G71c AA	3,11	2,89	1,86	4,69	9,73	**-65,74**	-1,19	-42,07	-10,26	9,10
G71c AN	-1,88	1,04	5,57	-7,12	-2,92	**-58,38**	-9,52	-55,86	-25,64	-4,72
G71c E	0,86	0,00	-4,18	-3,13	-2,53	2,79	-3,57	0,69	-23,08	-9,11

El análisis de la variación de la composición mineralógica mediante DRX-P ha determinado que los fragmentos intervenidos por inmersión no han sufrido variaciones en cuanto a las fases minerales identificadas antes de la limpieza. La intensidad del pico máximo de la calcita (2θ =29,5º) ha resultado muy baja en los fragmentos de G62 y G71c, tanto antes como después de los tratamientos (fig. 4.216). Mientras que en los fragmentos de G71a, la intensidad de dicho pico ha sido similar tras los tratamientos. No obstante, cerca de 30º (2θ) se ha identificado, en el fragmento G71a AN, otro pico, asociado a la ortoclasa, con una menor intensidad en G71a CAR, probablemente debido a la heterogeneidad de las cerámicas. Además, la intensidad de los picos entre 27 y 28º (2θ), asociados a la ortoclasa y anortita, respectivamente, ha disminuido en gran medida en los fragmentos G71a AA, AN y E, así como en G71c AN y E, respecto a los resultados previos a los tratamientos. No obstante, las fases minerales asociadas han sido igualmente identificadas por la presencia de otros picos, por lo que dichas diferencias en la intensidad podrían deberse a la heterogeneidad de las muestras cerámicas analizadas.

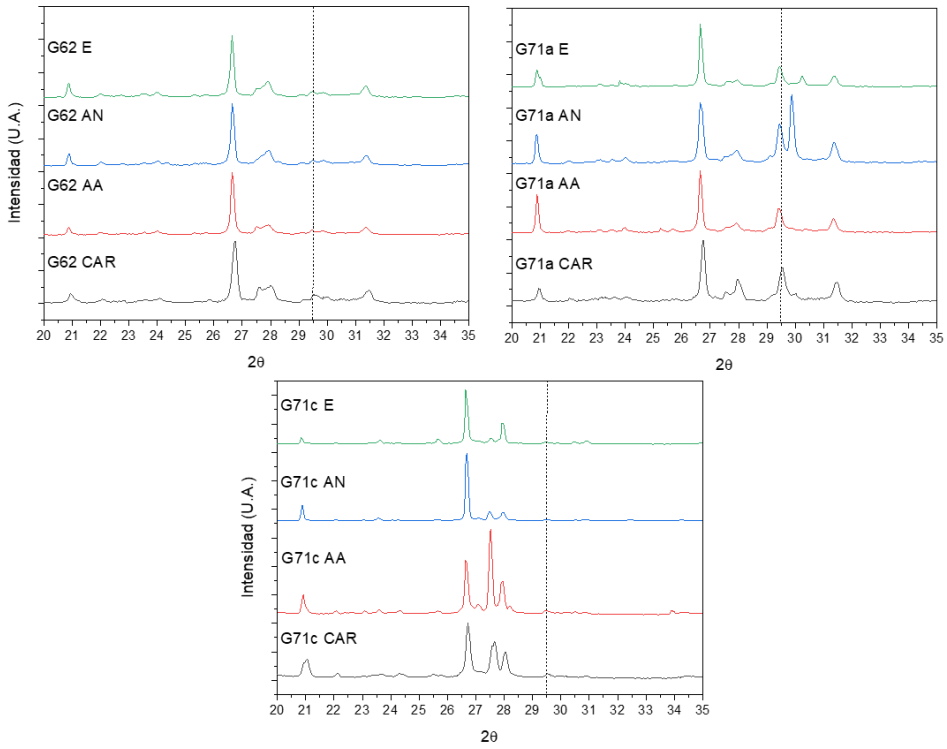


Figura 4.216. Patrones de DRX-P de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético; AN: ácido nítrico; E: agente quelante del EDTA). La línea punteada indica la posición del pico máximo de la calcita (2θ = 29,5º).

Por otro lado, el análisis de la composición molecular de los fragmentos cerámicos se ha centrado en la variación de la banda asociada al carbonato en los espectros de FTIR, alrededor de 1450 cm^{-1}, tras los tratamientos de limpieza. De forma complementaria, los fragmentos intervenidos fueron estudiados de nuevo por FTIR-ATR tras haber transcurrido siete meses expuestos a condiciones ambientales no controladas, aunque bastante estables, en el almacén del yacimiento (Guadamur) (ver cap. III, apdo. 5). Todo ello con el objetivo de identificar la posible aparición de sales solubles a medio plazo, como consecuencia de los tratamientos de limpieza.

En la figura 4.217 se muestran los espectros de FTIR-ATR antes de la limpieza y tras los distintos tratamientos. Con el objetivo de comparar la intensidad de la banda del carbonato a 1450 cm^{-1}, los espectros fueron normalizados a la banda de 1000 cm^{-1} correspondiente a silicatos, que se ha asumido que se mantiene estable tras los tratamientos aplicados. Los resultados obtenidos tras los tratamientos de limpieza por inmersión han establecido una ligera disminución de la intensidad de la banda a 1450 cm^{-1} asociada al carbonato en los fragmentos de la pieza G62, y aún más pequeña en los de G71c (fig. 4.217). Mientras que en los espectros de los fragmentos de G71a no se han identificado variaciones en esta banda, por lo que su composición se habría mantenido estable. La significancia, en términos cuantitativos (TG-DSC) de dichas variaciones se discute más adelante.

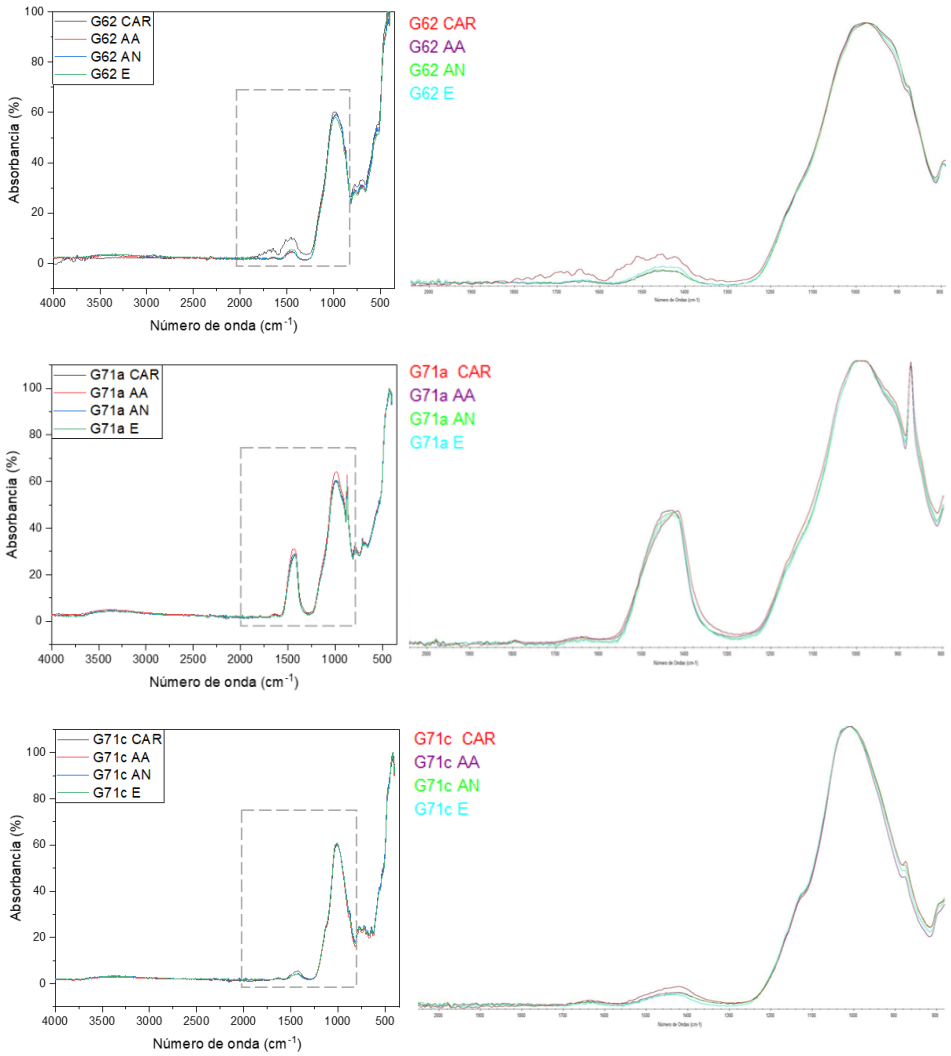


Figura 4.217. Espectros de FTIR-ATR de los fragmentos de G62, G71a y G71c CAR y tras la intervención con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico, E: agente quelante del EDTA) normalizados a la banda a 1000 cm^{-1}, asociada al cuarzo y aluminosilicatos. A la derecha, detalle de las variaciones identificadas en las bandas asociadas a la calcita y dolomita, entre 2000 y 900 cm^{-1}, igualmente normalizadas a la banda cercana a 1000 cm^{-1}.

En cuanto a la posible eflorescencia de sales tras el almacenamiento, los espectros de FTIR-ATR han puesto de manifiesto que estas no se han formado en ninguno de los fragmentos intervenidos por inmersión, tal y como se ha observado en los espectros obtenidos y comparados con los de los fragmentos recién tratados (fig. 4.218). El acetato de calcio se identifica por una banda alrededor de 1604 cm^{-1}, el nitrato a 1343 cm^{-1} y el carbonato de sodio entre 1590-1425 y 745-698 cm^{-1} (ver cap. III, apdo. 4.1.8). Su ausencia indicaría que tanto los tratamientos de limpieza, como la desalación, han sido eficaces a corto y medio plazo, incluso en condiciones ambientales no controladas.

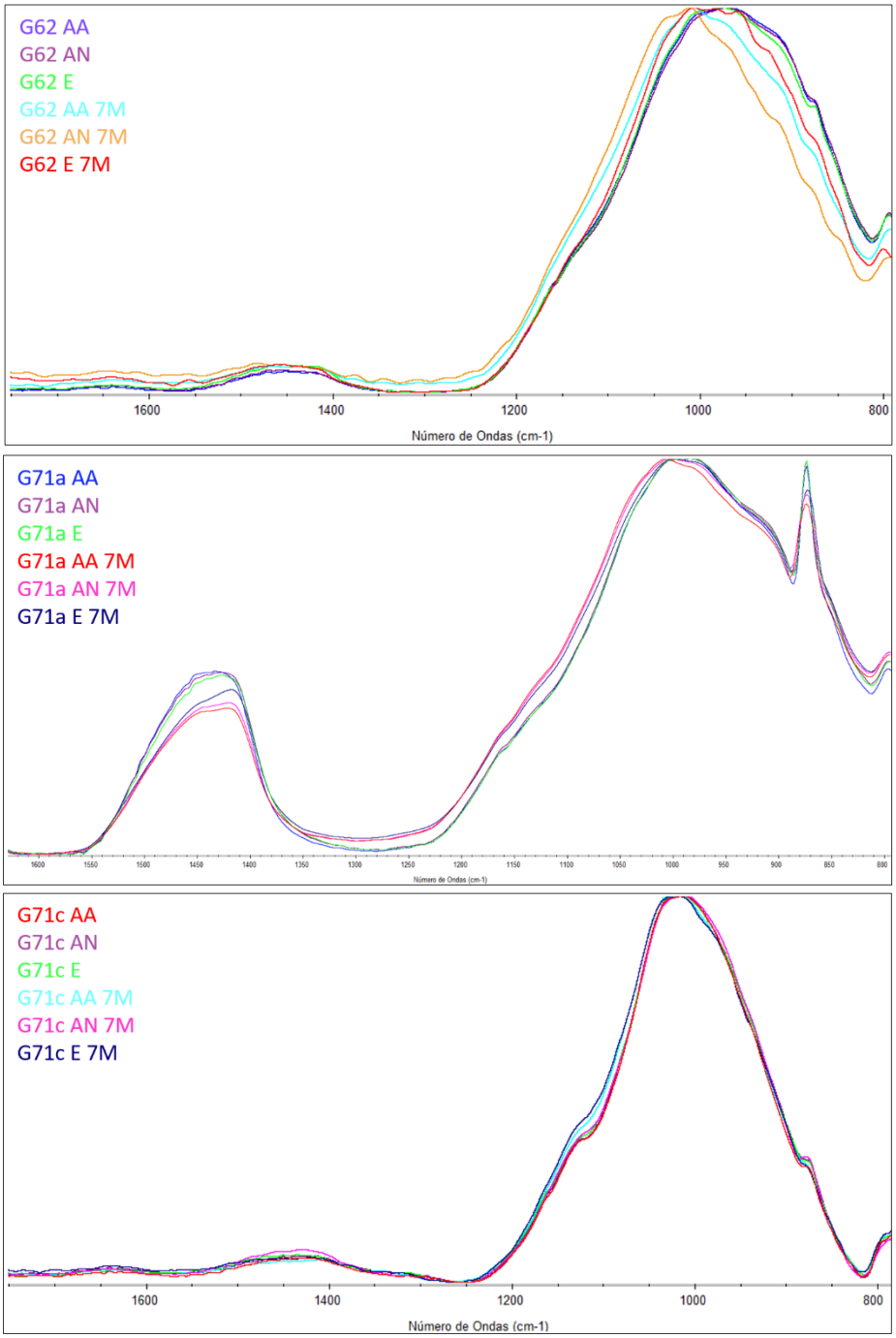


Figura 4.218. Detalle de los espectros de FTIR-ATR, normalizados a la banda a 1000 cm^{-1}, de los fragmentos de G62, G71a y G71c tras la intervención con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico, E: agente quelante del EDTA), y tras haber sido almacenados durante siete meses a condiciones ambientales no controladas (7M).

Mediante TG-DSC se establecieron las variaciones ocurridas en el contenido de carbonato de calcio en las muestras intervenidas con los agentes de limpieza aplicados mediante inmersión (AA, AN y E). Aunque los termogramas y los valores de las pérdidas de masa presentan una alta similitud entre los fragmentos de una misma muestra (figs. 4.219-4.221 y tablas 4.144 y 4.145), en el caso de la muestra G62, se han observado variaciones más significativas. Para los tres agentes de limpieza utilizados en dicha muestra, la variación de la pérdida de masa respecto a la muestra G62 CAR ha implicado una disminución de entre 0,7 y 0,9 %, lo que en términos de $CaCO_3$ ha supuesto 1,6 y 2 %. En el resto de fragmentos intervenidos, correspondientes a las piezas G71a y G71c, las variaciones en el contenido en $CaCO_3$ entre la muestra CAR y las muestras tras los tratamientos de limpieza, no se han considerado significativas, teniendo en cuenta la similitud de las pérdidas de masa identificadas en los termogramas con una variación máxima de 0,2 %. Por otro lado, en el fragmento G71c AN se ha identificado un ligero aumento en el contenido de $CaCO_3$, a pesar de que la limpieza se ha considerado eficaz, por lo que esta variación se ha asociado a la heterogeneidad de los depósitos calcáreos, en línea con las probetas. Los resultados obtenidos indicarían una mayor eficacia de limpieza en los fragmentos de la pieza G62, siendo menor en el caso del agente quelante. Esto podría deberse a las diferencias en los tratamientos superficiales de los fragmentos, siendo G62 la única con la superficie bruñida, lo que disminuye la porosidad y la permeabilidad y, a su vez, la adherencia de los depósitos a la cerámica (Cronyn & Robinson, 1990).

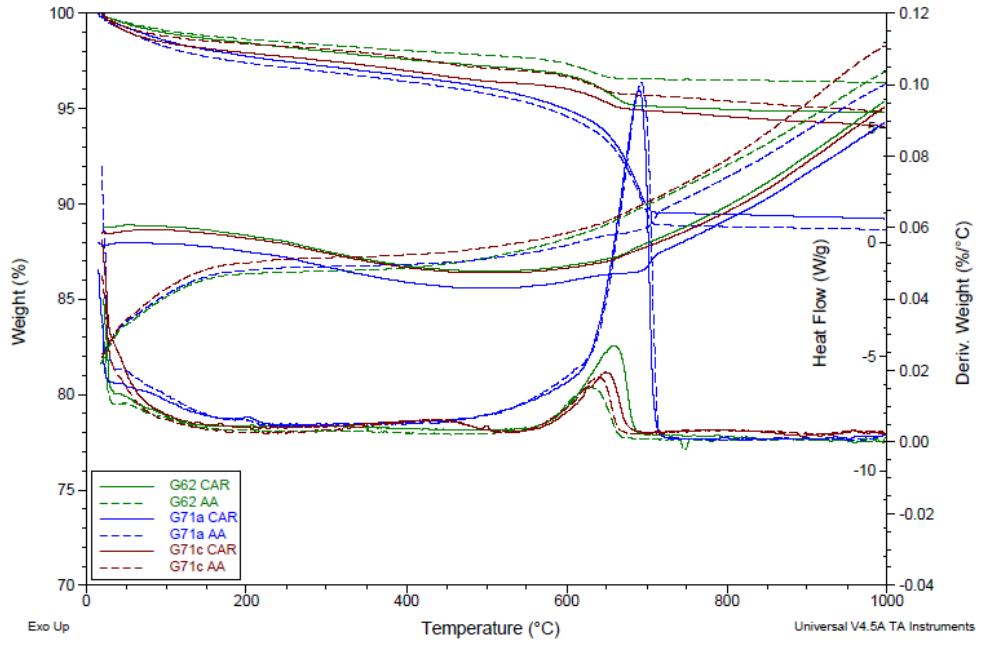


Figura 4.219. Termogramas de los fragmentos de las piezas G62, G71a y G71c intervenidos con el ácido acético por inmersión (AA), comparados con los correspondientes a las piezas antes de los tratamientos (CAR).

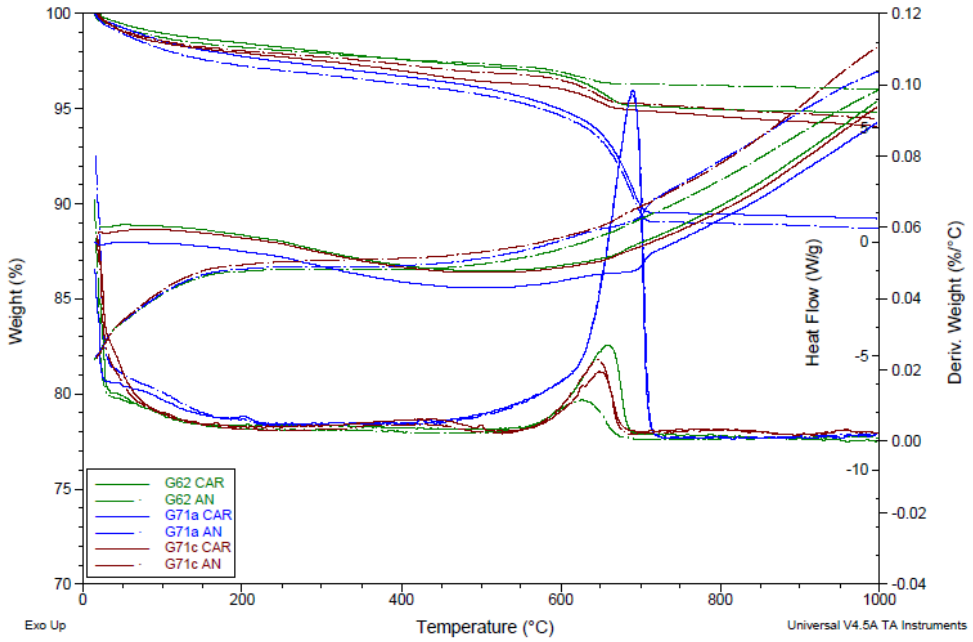


Figura 4.220. Termogramas de los fragmentos de las piezas G62, G71a y G71c intervenidos con el ácido nítrico por inmersión (AN), comparados con los correspondientes a las piezas antes de los tratamientos (CAR).

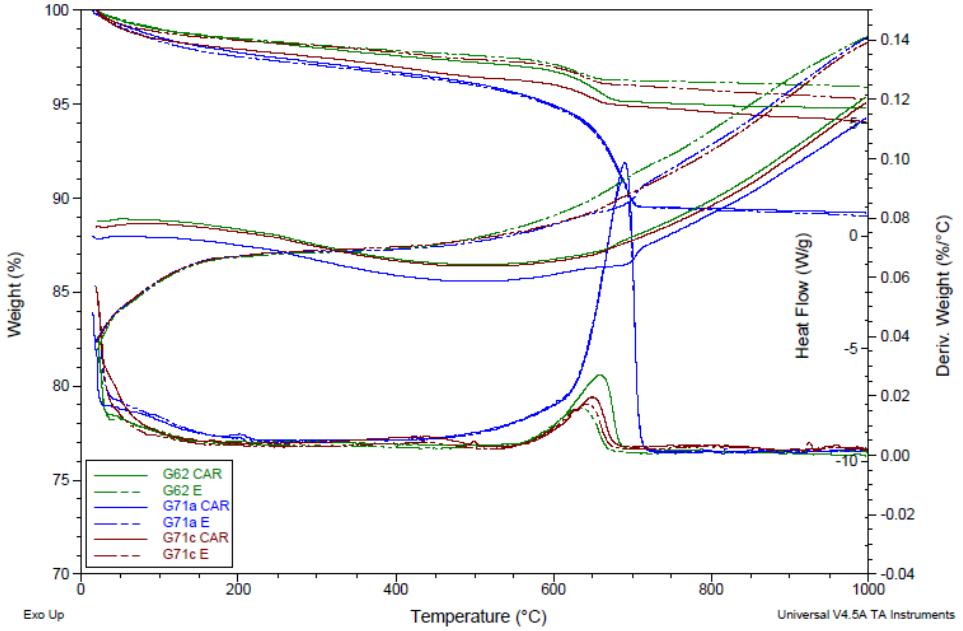


Figura 4.221. Termogramas de los fragmentos de las piezas G62, G71a y G71c intervenidos con el agente quelante por inmersión (E), en comparación con los correspondientes a las piezas antes de los tratamientos (CAR).

Tabla 4.144. Pérdidas de masa vinculadas al $CaCO_3$ identificadas en los fragmentos cerámicos intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión, así como en las muestras G62, G71a y G71c PRE, tras haber eliminado mecánicamente los depósitos calcáreos superficiales, y CAR, con los depósitos calcáreos en superficie. Se indican los rangos de temperatura a los cuales tiene lugar el proceso de descomposición de dicho compuesto en cada muestra analizada.

Muestra	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
G62 PRE	552	691	1,1	2,5
G62 CAR	525	696	2,0	4,5
G62 AA	482	694	1,3	3,0
G62 AN	473	697	1,1	2,5
G62 E	512	708	1,3	3,0
G71a PRE	443	729	7,1	16,1
G71a CAR	440	721	7,0	15,9
G71a AA	470	730	7,1	16,1
G71a AN	465	732	6,9	15,7
G71a E	465	746	6,8	15,5
G71c PRE	543	698	1,2	2,7
G71c CAR	539	697	1,4	3,2
G71c AA	527	693	1,3	3,0
G71c AN	525	694	1,6	3,6
G71c E	527	689	1,3	3,0

Tabla 4.145. Variaciones en la pérdida de masa vinculada al $CaCO_3$ identificadas en los fragmentos cerámicos intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión. Comparativa realizada respecto a las muestras G62, G71a y G71c CAR.

	Δ abs.	Δ abs.	Δ rel.
Muestra	**Pérdida de masa %**	**% $CaCO_3$**	**% $CaCO_3$**
G62 AA	**-0,7**	**-1,6**	**-35,6**
G62 AN	**-0,9**	**-2,0**	**-44,4**
G62 E	**-0,7**	**-1,6**	**-15,6**
G71a AA	0,1	0,2	1,3
G71a AN	-0,1	-0,2	-1,3
G71a E	-0,2	-0,5	-3,1
G71c AA	-0,1	-0,2	-6,3
G71c AN	0,2	0,5	15,6
G71c E	-0,1	-0,2	-6,3

Siguiendo la metodología aplicada en las probetas cerámicas, se estudió la seguridad de los tratamientos por inmersión según la variación respecto a las muestras identificadas como PRE, tras haber eliminado mecánicamente los depósitos calcáreos superficiales (tabla 4.146). De acuerdo a los valores obtenidos, solo se han identificado dos disminuciones en el contenido de $CaCO_3$ en G71a AN y E. Es decir, tras los tratamientos la cantidad de $CaCO_3$ ha resultado menor que en las muestras sin depósitos (PRE), lo cual indicaría

que se ha alterado el contenido original de dicho compuesto. No obstante, dichas diferencias entre las pérdidas de masa han sido muy bajas (0,2 y 0,3 % en G71a AN y E), y suponen, asimismo, una baja cantidad relativa de $CaCO_3$ (-2,8 y -4,2 %, respectivamente), por lo que no se han considerado significativas y se han atribuido a la heterogeneidad de las muestras arqueológicas. Además, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las probetas, según los cuales no se habría alterado la cantidad de $CaCO_3$ (ver cap. IV, apdo. 4), los tratamientos se considerarían seguros, lo que corrobora la no significancia de estas variaciones en las muestras arqueológicas.

La eficacia de limpieza no se ha calculado en las muestras arqueológicas, aunque sí se ha hecho en las probetas, debido a que los depósitos calcáreos de las cerámicas reales son mucho más pequeños, como se ha comentado anteriormente y a que, por lo tanto, existen mayores similitudes en la cantidad de $CaCO_3$ estimada en las muestras arqueológicas antes y después de los tratamientos (CAR y POST), lo cual implicaría unos valores de eficacia con un error relativo muy alto.

Tabla 4.146. Variaciones en la pérdida de masa vinculada al $CaCO_3$ identificadas en los fragmentos cerámicos intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión. Comparativa realizada respecto a las muestras G62, G71a y G71c PRE, tras haber eliminado mecánicamente los depósitos calcáreos superficiales.

	Δ abs.	**Δ abs.**	**Δ rel.**
Muestra	**Pérdida de masa %**	**% $CaCO_3$**	**% $CaCO_3$**
G62 AA	0,2	0,5	18,2
G62 AN	0	0,0	0,0
G62 E	0,2	0,5	18,2
G71a AA	–	–	–
G71a AN	-0,2	-0,5	-2,8
G71a E	-0,3	-0,7	-4,2
G71c AA	0,1	0,2	8,4
G71c AN	0,4	0,9	33,7
G71c E	0,1	0,2	8,4

8.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas

De igual modo que en las probetas, se analizaron los parámetros cromáticos, así como la micro-rugosidad superficial y diversas propiedades físico-hídricas de los fragmentos arqueológicos (ver cap. III, apdo. 4.2).

Los resultados del análisis del color han puesto de manifiesto una alta variación generalizada en las coordenadas cromáticas *a*b** (tablas 4.147-4.149), mientras que la claridad *L** no ha variado en la misma medida, ya que cinco de los nueve fragmentos han mostrado diferencias significativas (valores resaltados en las tablas 4.148 y 4.149). Los valores de *L** han disminuido en

G62 AA y E, tendiendo a tonalidades más oscuras, pero en el resto, la claridad ha aumentado, especialmente en G71c AN y E, seguramente como consecuencia de la eliminación, con dichos tratamientos, de las huellas negruzcas del hollín, como ya se ha indicado previamente (fig. 4.222). En cuanto a las coordenadas cromáticas *a*b**, en todos los fragmentos los valores han incrementado, de forma más llamativa de nuevo en G71c AN y E, con valores superiores a +100%. En general, estas variaciones indican tendencias hacia tonalidades más cálidas, en mayor medida hacia el rojo, debido a que las variaciones de la coordenada *a** han resultado superiores a los de la coordenada *b**, que tienden hacia el amarillo (fig. 4.223). Se ha observado una excepción en el aumento de la coordenada *b** en G62 AA, ya que dicha variación no se ha determinado como estadísticamente significativa.

Tabla 4.147. Datos cromáticos del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

Muestra	L* CAR	L* POST	a* CAR	a* POST	b* CAR.	b* POST	C* CAR	C* POST	h_{ab} CAR (º)	h_{ab} POST (º)
G62 AA		66 ± 1		6,2 ± 0,3		16 ± 1		17,47		69,26
G62 AN	68± 1	67 ± 2	4,9 ± 0,4	7 ± 1	15,4 ± 0,8	17 ± 1	16,10	18,23	72,45	67,74
G62 E		63 ± 2		8 ± 1		19 ± 2		20,18		67,25
G71a AA		67 ± 3		7,4 ± 0,2		20,7 ± 0,3		21,98		70,32
G71a AN	67 ± 1	69 ± 1	6 ± 1	7,6 ± 0,1	17 ± 1	21,7 ± 0,3	18,24	22,99	70,67	70,62
G71a E		68 ± 2		6,7 ± 0,2		19,3 ± 0,3		20,45		70,77
G71c AA		35 ± 3		6 ± 1		10 ± 2		11,79		61,14
G71c AN	36 ± 2	48 ± 3	4 ± 1	9 ± 1	8,0 ± 0,8	16 ± 1	9,06	18,40	61,83	61,54
G71c E		42 ± 5		9 ± 1		17 ± 2		18,94		60,29

Tabla 4.148. Variación de los parámetros cromáticos del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

Muestra	ΔL*abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC*abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
G62 AA	**-1,96**	**-2,89**	**1,33**	**27,43**	0,99	6,42	**1,37**	**8,50**	**0,93**	**2,12**
G62 AN	-0,67	-0,98	**2,05**	**42,22**	**1,52**	**9,89**	**2,13**	**13,21**	**1,41**	**2,20**
G62 E	**-4,35**	**-6,42**	**2,95**	**60,71**	**3,26**	**21,22**	**4,08**	**25,33**	**1,64**	**4,71**
G71a AA	-0,22	-0,33	**1,36**	**22,60**	**3,48**	**20,22**	**3,74**	**20,48**	**0,12**	**2,02**
G71a AN	**1,44**	**2,13**	**1,59**	**26,41**	**4,48**	**26,02**	**4,75**	**26,06**	**0,06**	**2,76**
G71a E	0,35	0,52	**0,70**	**11,56**	**2,10**	**12,18**	**2,21**	**12,11**	**0,03**	**1,23**
G71c AA	-0,59	-1,65	**1,41**	**32,96**	**2,33**	**29,22**	**2,72**	**30,06**	**0,13**	**2,11**
G71c AN	**11,76**	**32,71**	**4,49**	**104,96**	**8,19**	**102,48**	**9,34**	**103,03**	**0,06**	**12,28**
G71c E	**6,35**	**17,67**	**5,11**	**119,45**	**8,47**	**105,98**	**9,88**	**109,06**	**0,35**	**8,58**

Tabla 4.149. Significancia de las variaciones de las coordenadas *L*a*b** del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

	p-valor		
	L*	**a***	**b***
G62 AA	**0,00**	**0,00**	0,06
G62 AN	0,44	**0,00**	**0,03**
G62 E	**0,00**	**0,00**	**0,00**
G71a AA	0,85	**0,00**	**0,00**
G71a AN	**0,00**	**0,00**	**0,00**
G71a E	0,64	**0,04**	**0,01**
G71c AA	0,73	**0,01**	**0,02**
G71c AN	**0,00**	**0,00**	**0,00**
G71c E	**0,04**	**0,00**	**0,00**

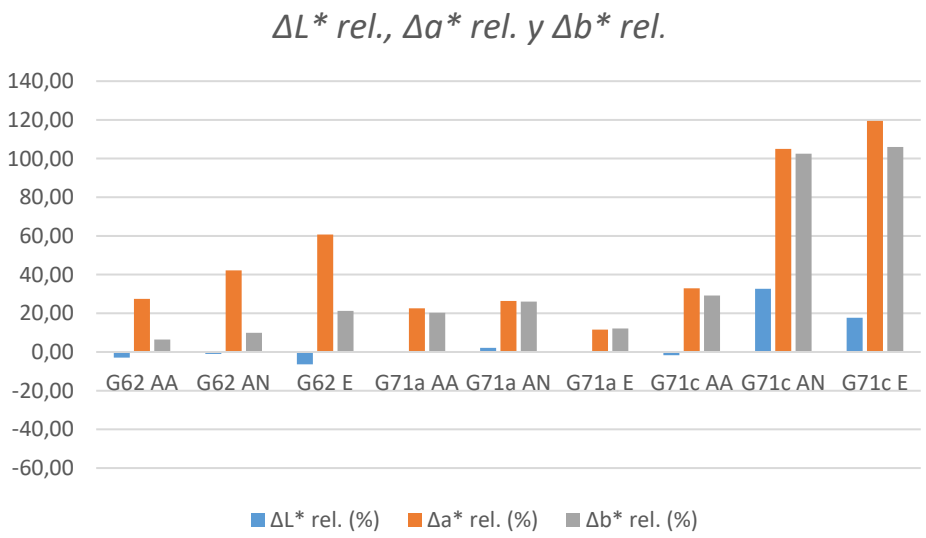


Figura 4.222. Representación gráfica de la variación de las coordenadas *L*a*b** del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

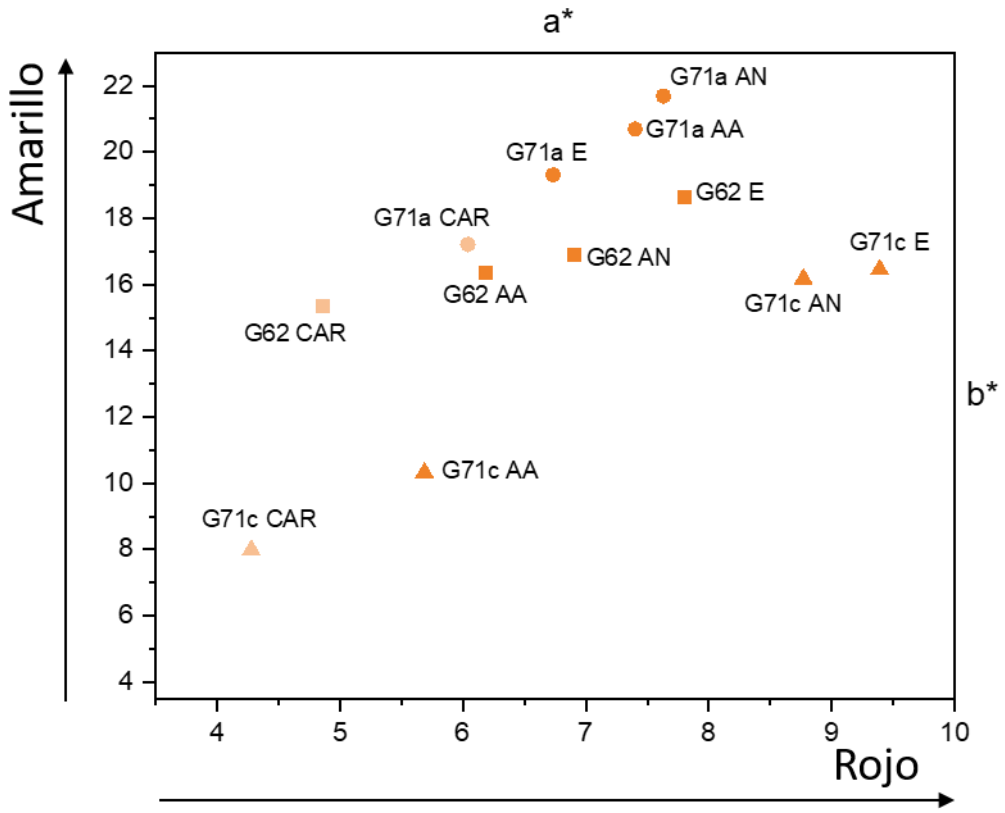


Figura 4.223. Representación gráfica de las coordenadas *a*b** del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62 ■, G71a ● y G71c ▲ intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA), en comparación con zonas libres de depósitos calcáreos de las muestras carbonatadas, identificadas como CAR.

Como consecuencia, la variación del croma o saturación ΔC^* ha aumentado significativamente en todos los fragmentos intervenidos, con mayores valores en los fragmentos G71c AN y E (fig. 4.224 y 4.225). Por su parte, la diferencia de tono ΔH^* ha aumentado en todos los casos aunque con valores muy bajos, solo superando +1 en dos casos: G62 AN y E.

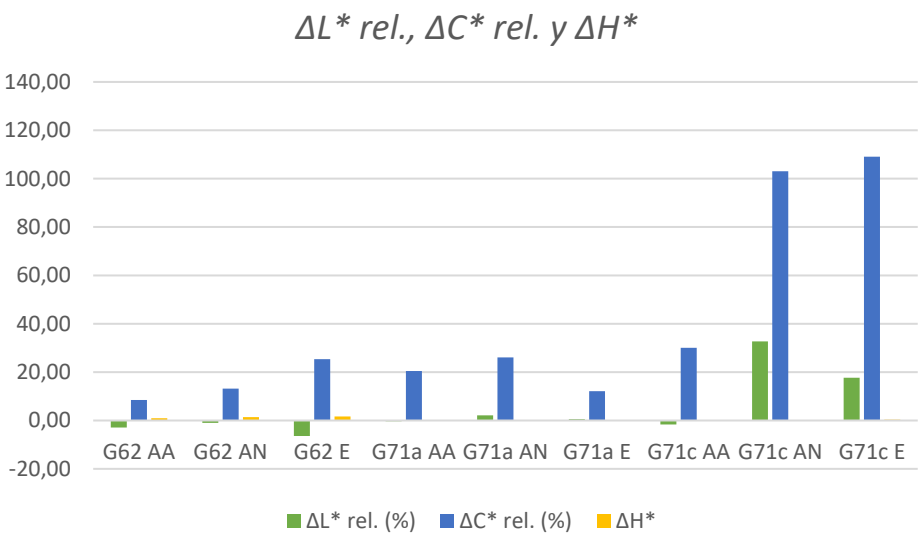


Figura 4.224. Representación gráfica de la variación de la claridad *ΔL**, el croma *ΔC** y el tono *ΔH** del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

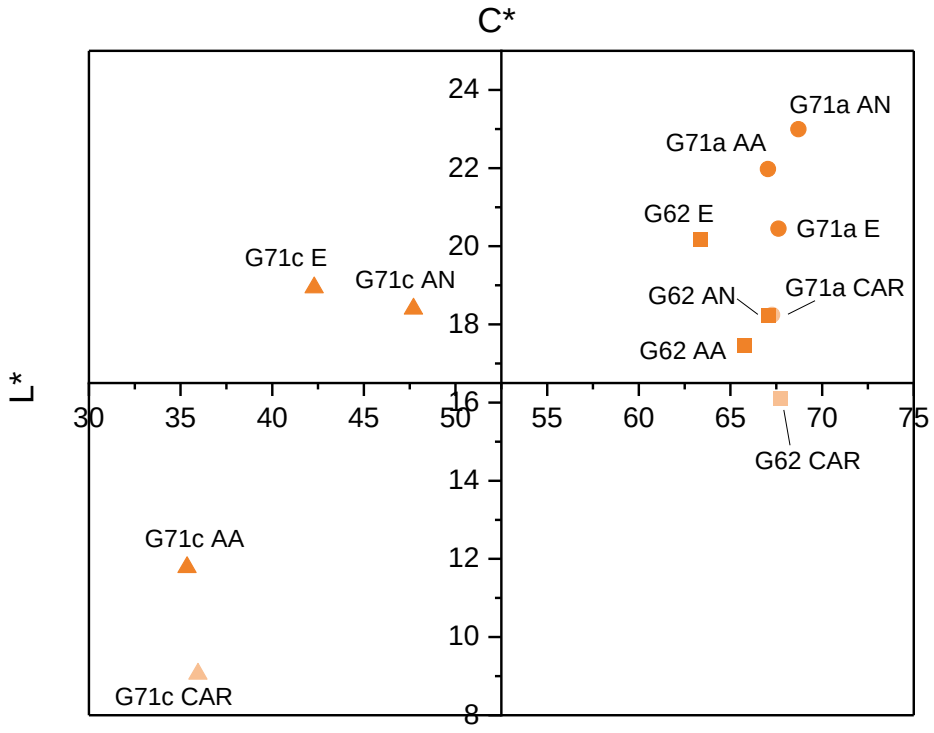


Figura 4.225. Representación gráfica de las coordenadas *L*C** del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62 ■, G71a ● y G71c ▲ intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

Lo comentado con anterioridad ha quedado reflejado en una diferencia total del color ΔE_{00} con valores muy altos para todos los fragmentos intervenidos (fig. 4.226), en todos los casos por encima del límite de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$), de igual modo, la mayoría de las variaciones también han superado el límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

Únicamente la variación en G71a E se encuentra por debajo de dicho límite, y solo sería apreciable para un observador experto ($1 \leq \Delta E_{00} \leq 2$) (Mokrzycki & Tatol, 2011). Mientras que en los fragmentos G71c AN y E la diferencia es tal, que se percibirían como colores totalmente distintos respecto a las superficies antes de los tratamientos de limpieza ($\Delta E_{00} \geq 5$). Quizás esto se deba a la eliminación de los restos de hollín identificados en esta pieza, lo que habría influido significativamente en los valores de luminosidad y, sobre todo, en la coordenada cromática *b**, y que ha resultado en un cambio a simple vista previamente indicado.

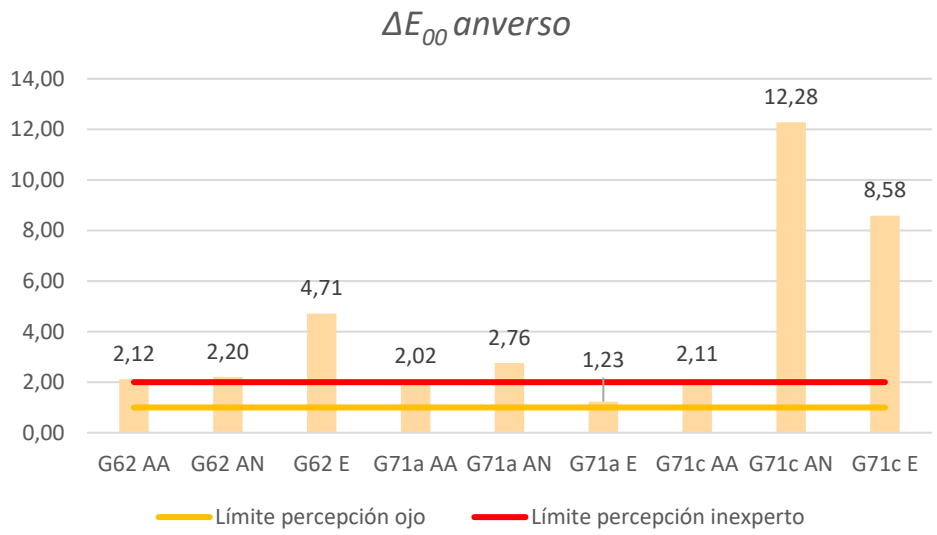


Figura 4.226. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA). Se indican los límites de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

El estudio de las variaciones cromáticas del reverso ha arrojado resultados similares en cuanto a la significancia y las tendencias de las mismas (tablas 4.150 y 4.152). De este modo, la claridad ΔL^* ha disminuido ligeramente en los fragmentos cuyas variaciones han resultado estadísticamente significativas (valores resaltados en las tablas 4.151 y 4.152). Mientras que las coordenadas cromáticas a^*b^* también han aumentado, pero en mayor proporción, salvo en la coordenada a^* de G71c AA, cuya variación no se ha considerado significativa según la prueba estadística realizada. Dichas variaciones han establecido tendencias hacia tonalidades más cálidas, en mayor medida hacia tonos rojizos por el mayor aumento de la coordenada a^* (figs. 4.227 y 4.228), en línea con los resultados obtenidos en el anverso.

Tabla 4.150. Datos cromáticos del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

Muestra	L* CAR	L* POST	a* CAR	a* POST	b* CAR.	b* POST	C* CAR	C* POST	h_{ab} CAR (º)	h_{ab} POST (º)
G62 AA		60 ± 1		8,1 ± 0,3		17,9 ± 0,2		19,71		65,87
G62 AN	63 ± 2	60 ± 1	6,8 ± 0,9	8,5 ± 0,3	16 ± 1	18 ± 1	17,55	20,28	67,17	65,11
G62 E		60,6 ± 0,4		9 ± 1		19 ± 1		21,36		64,77
G71a AA		60 ± 1		8,0 ± 0,2		20 ± 1		21,74		68,35
G71a AN	62 ± 2	61 ± 1	5,3 ± 0,8	7,88 ± 0,04	15 ± 2	20,3 ± 0,2	16,26	21,81	70,83	68,83
G71a E		62,1 ± 0,3		7,1 ± 0,2		19,2 ± 0,2		20,52		69,67
G71c AA		49 ± 1		6 ± 1		13 ± 1		14,25		65,53
G71c AN	53 ± 3	49 ± 1	5 ± 1	7 ± 1	11 ± 1	14,2 ± 0,4	12,36	15,75	67,62	63,96
G71c E		50 ± 2		9,6 ± 0,5		17 ± 1		19,54		60,62

Tabla 4.151. Variación de los parámetros cromáticos del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

Muestra	ΔL*abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC*abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
G62 AA	**-2,46**	**-4,10**	**1,25**	**15,52**	**1,82**	**10,12**	**2,17**	**12,36**	**0,42**	**2,52**
G62 AN	**-2,33**	**-3,87**	**1,73**	**20,25**	**2,22**	**12,09**	**2,73**	**15,58**	**0,68**	**2,68**
G62 E	**-1,85**	**-3,05**	**2,30**	**25,23**	**3,15**	**16,31**	**3,81**	**21,74**	**0,81**	**2,84**
G71a AA	-1,63	-2,70	**2,68**	**33,43**	**4,85**	**24,00**	**5,48**	**33,72**	**0,81**	**3,54**
G71a AN	-0,87	-1,43	**2,54**	**32,23**	**4,99**	**24,52**	**5,56**	**34,19**	**0,65**	**3,31**
G71a E	0,31	0,51	**1,79**	**25,12**	**3,88**	**20,19**	**4,26**	**26,21**	**0,37**	**2,48**
G71c AA	**-3,75**	**-7,67**	1,20	20,26	**1,54**	**11,86**	**1,89**	**15,27**	**0,49**	**4,02**
G71c AN	**-3,83**	**-7,84**	**2,21**	**31,96**	**2,72**	**19,25**	**3,39**	**27,45**	**0,89**	**4,61**
G71c E	-2,65	-5,30	**4,88**	**50,92**	**5,60**	**32,87**	**7,18**	**58,09**	**1,90**	**5,83**

Tabla 4.152. Significancia de las variaciones de las coordenadas *L*a*b** en el reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

	p-valor		
	L*	**a***	**b***
G62 AA	**0,02**	**0,01**	**0,00**
G62 AN	**0,02**	**0,00**	**0,00**
G62 E	**0,05**	**0,00**	**0,00**
G71a AA	0,05	**0,00**	**0,00**
G71a AN	0,27	**0,00**	**0,00**
G71a E	0,66	**0,00**	**0,00**
G71c AA	**0,01**	0,07	**0,01**
G71c AN	**0,01**	**0,00**	**0,00**
G71c E	0,07	**0,00**	**0,00**

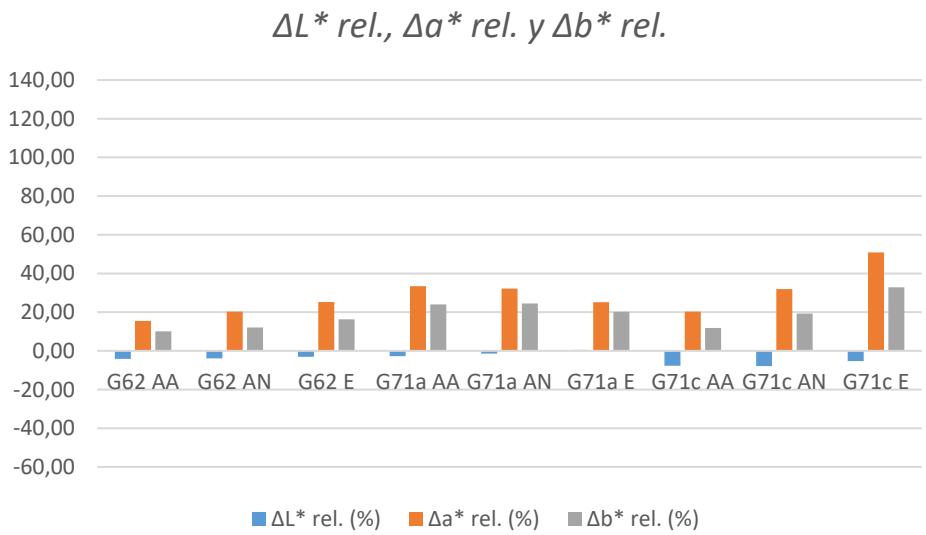


Figura 4.227. Representación gráfica de la variación de las coordenadas *L*a*b** del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

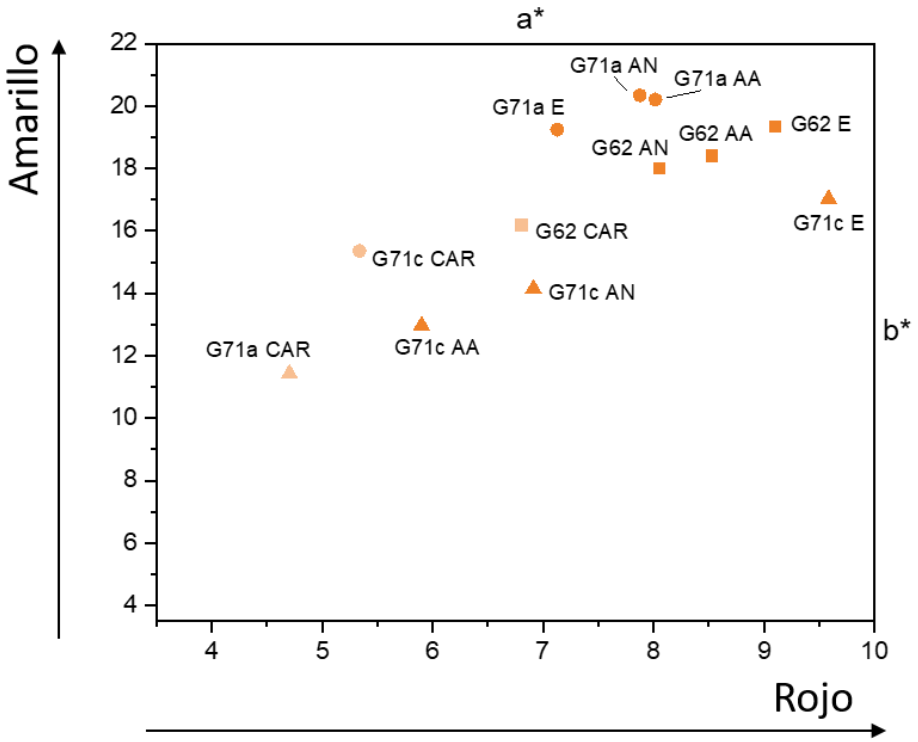


Figura 4.228. Representación gráfica de las coordenadas *a*b** del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62 ■, G71a ● y G71c ▲ intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

Como resultado de los cambios previamente comentados, la variación del croma o saturación ΔC^* ha aumentado en todos los fragmentos, aunque de nuevo ha presentado valores más altos en G71c AN y E, y también en G71a (figs. 4.229 y 4.230). Y, aunque la diferencia de tono ΔH^* ha incrementado en todos los casos, solo en G71c E los valores han resultado superiores a +1. En comparación con el anverso, las tendencias han mostrado similitudes, pero los valores han resultado mucho más bajos.

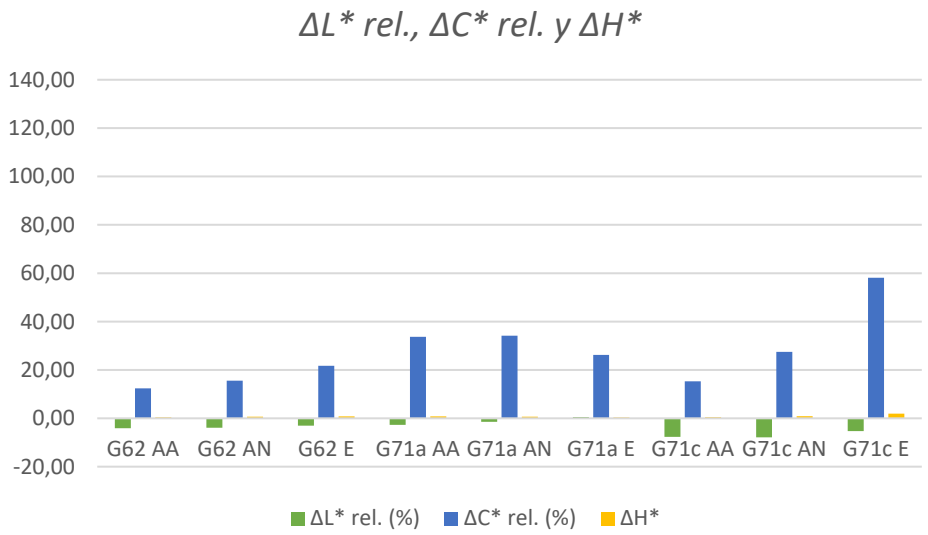


Figura 4.229. Representación gráfica de la variación de la claridad *ΔL**, el croma *ΔC** y el tono *ΔH** del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

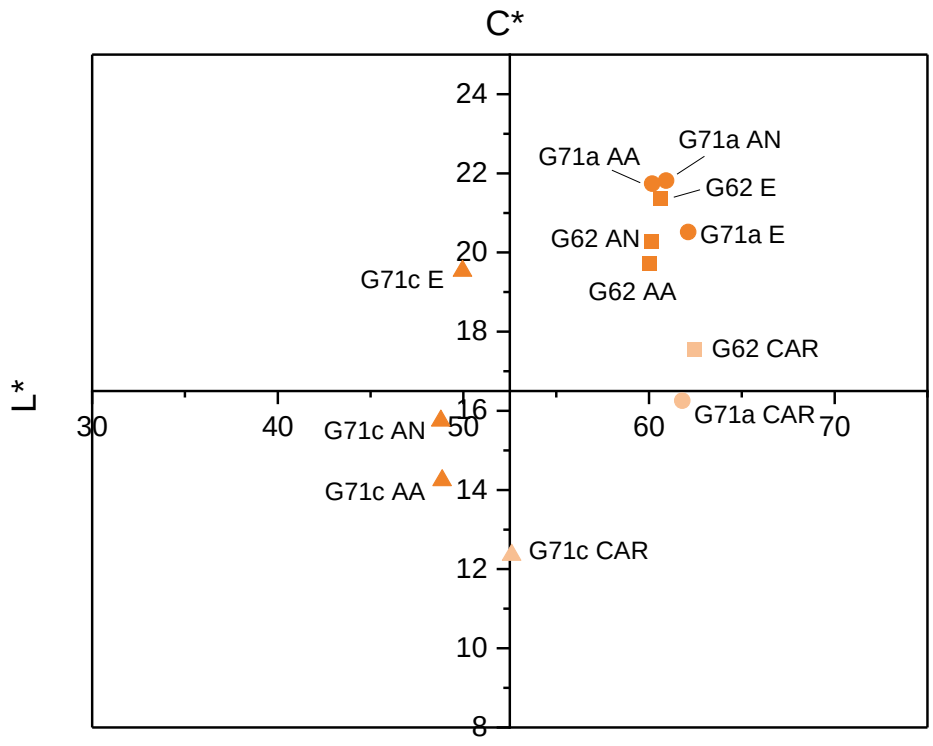


Figura 4.230. Representación gráfica de las coordenadas *L*C** del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62 ■, G71a ● y G71c ▲ intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA).

Todo ello ha influido en los valores de la diferencia total de color ΔE_{00}, ya que en todos los fragmentos se ha superado el límite de percepción por el ojo humano y de un observador inexperto (fig. 4.231). Las variaciones han resultado similares a las identificadas en el anverso, con la excepción de los fragmentos pertenecientes a G71c, seguramente debido a la ausencia de restos de hollín en el reverso, en comparación con el anverso, aunque los valores más altos se han identificado igualmente en estas piezas (G71c AA, AN y E). Esto puede estar relacionado con las diferencias en la coloración de la pasta de G71c, que son más marrones y rojizas, en comparación con G62 y G71a, de tonos ocres y claros.

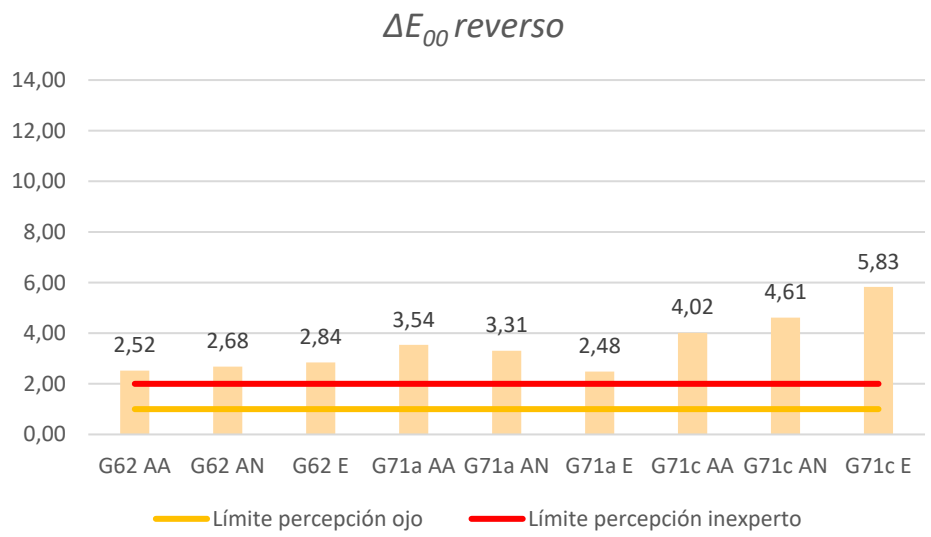


Figura 4.231. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico y E: agente quelante del EDTA). Se indican los límites de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

Además del color, se ha estudió la variación de la micro-rugosidad superficial tras los tratamientos por inmersión a partir del parámetro *Rz* (tabla 4.153). Tras establecer la significancia de dichos valores, las variaciones significativas se han identificado en cuatro de los nueve fragmentos intervenidos: G62 AA y AN, y G71c AN y E (valores resaltados en las tablas 4.153 y 4.154). De ellos, en tres de los casos la rugosidad ha disminuido alrededor del 20 %, y solo ha aumentado en G71c AN (fig. 4.232). Esto apuntaría a la posible presencia de restos que han suavizado la superficie. Solo en G71c AN, la micro-rugosidad ha aumentado, lo que supondría un posible incremento de la alterabilidad de dicho fragmento, frente al resto.

Tabla 4.153. Valores de la micro-rugosidad superficial (*Rz*) y su variación (*ΔRz*) de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (CAR) y después de los tratamientos de limpieza con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico, E: agente quelante del EDTA).

Muestra	Rz CAR (µm)	Rz POST (µm)	ΔRz abs. (µm)	ΔRz rel. (%)
G62 AA	17,2 ± 0,2	14 ± 1	**-3,52**	**-20,43**
G62 AN		13,5 ± 0,1	**-3,70**	**-21,48**
G62 E		17,2 ± 0,2	-0,02	-0,12
G71a AA	20 ± 1	20 ± 2	-0,12	-0,62
G71a AN		18 ± 2	-1,69	-8,60
G71a E		21 ± 1	1,05	5,32
G71c AA	26 ± 1	29 ± 3	2,96	11,23
G71c AN		31 ± 2	**4,79**	**18,19**
G71c E		21,6 ± 0,4	**-4,74**	**-18,00**

Tabla 4.154. Significancia de la variaciones de la micro-rugosidad (Rz) en los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (CAR) y después de los tratamientos de limpieza con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico, E: agente quelante del EDTA).

	p-valor
	Rz
G62 AA	**0,01**
G62 AN	**0,00**
G62 E	0,99
G71a AA	0,92
G71a AN	0,16
G71a E	0,35
G71c AA	0,07
G71c AN	**0,00**
G71c E	**0,01**

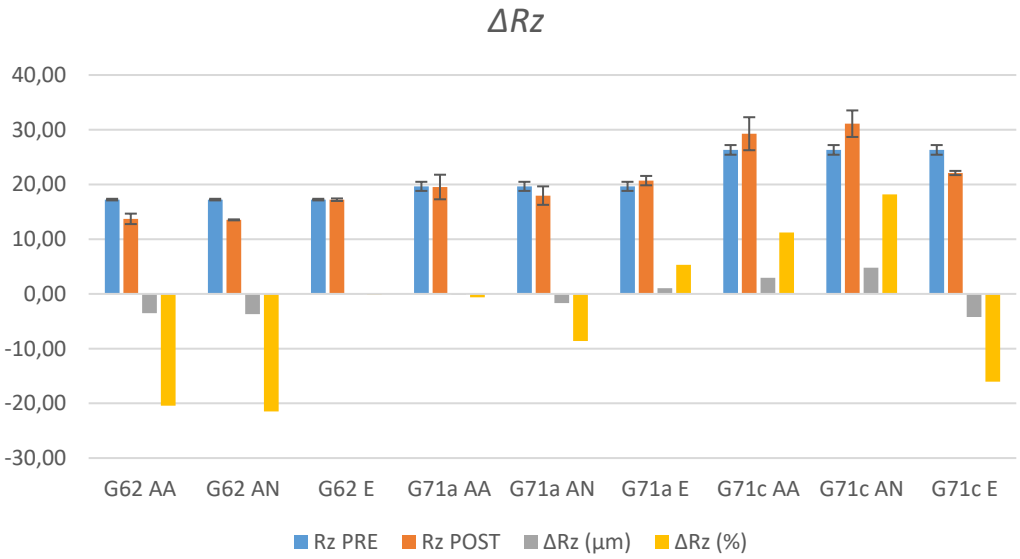


Figura 4.232. Representación gráfica de los valores y la variación en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (PRE) y después de los tratamientos de limpieza con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico, E: agente quelante del EDTA).

Debido a la presencia de los depósitos calcáreos en los fragmentos arqueológicos, no fue posible analizar los parámetros físicos antes de los tratamientos de limpieza por medio del ensayo de saturación UNE-EN 1936:2007 (AENOR, 2007), ya que estos habrían influido en los resultados, y no serían representativos de las muestras. Por ello, estas propiedades se analizaron únicamente después de los tratamientos de limpieza, una vez eliminados los depósitos (tabla 4.155). Los valores obtenidos han puesto de manifiesto una alta porosidad abierta, entre 27 y 40 %, siendo menor en la pieza G71c, contrariamente a lo que cabría pensar, debido a la baja depuración de las pastas y alta granulometría de los desgrasantes. No obstante, este aspecto debería ser confirmado mediante otras técnicas y ensayos como lámina delgada, MEB y porosimetría de mercurio antes de extraer conclusiones. Igualmente, los valores de saturación han coincidido, al ser más bajos para esta misma pieza. Consecuentemente, el índice de compacidad se ha acercado en mayor medida a 1, en comparación con G62 y G71a, lo que indicaría una menor importancia de la porosidad abierta en dicha muestra. En cuanto a la densidad aparente, que tiene en cuenta la porosidad, se han apreciado diferencias entre los tres grupos, aunque la muestra G71a E ha mostrado un valor de porosidad abierta distinto a los obtenidos en G71a AA y AN, que han resultado más similares a los de G71c.

Con respecto a las probetas cerámicas, estos datos se corresponderían con temperaturas de cocción inferiores a 1100 ºC (ver cap. IV, apdo. 1.2.1). No obstante, los desgrasantes y su tamaño también influyen en las propiedades físico-hídricas (Rye, 1981), variables que no se incluyeron en la elaboración de las probetas cerámicas por la dificultad añadida en la reproducibilidad de la metodología y el análisis de resultados.

Tabla 4.155. Valores de los parámetros físicos e hídricos de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c tras los tratamientos de limpieza con los agentes de limpieza por inmersión (AA: ácido acético, AN: ácido nítrico, E: agente quelante del EDTA).

Muestra	P. abierta (%)	D. real (g/cm^3)	D. ap (g/cm^3)	Saturación (%)	Ín. compacidad
G62 AA	39,47	2,71	1,64	24,06	0,60
G62 AN	40,15	2,68	1,60	25,00	0,60
G62 E	39,23	2,66	1,61	24,26	0,61
$\bar{x}$	40 ± 1	2,68 ± 0,02	1,62 ± 0,02	24 ± 1	0,60 ± 0,00
G71a AA	32,66	2,69	1,81	18,05	0,67
G71a AN	32,74	2,69	1,81	18,09	0,67
G71a E	37,78	2,69	1,62	22,71	0,60
$\bar{x}$	34 ± 3	2,69 ± 0,00	1,7 ± 0,1	20 ± 3	0,65 ± 0,04
G71c AA	27,54	2,61	1,89	14,56	0,72
G71c AN	28,07	2,63	1,89	14,81	0,72
G71c E	27,74	2,61	1,88	14,73	0,72
$\bar{x}$	27,8 ± 0,3	2,62 ± 0,01	1,89 ± 0,01	14,7 ± 0,1	0,72 ± 0,00

9. Tratamientos de limpieza con gel físico

Las pruebas de limpieza con el gel físico de goma xantano (Vanzan NF-C®) como método de aplicación se llevaron a cabo sobre un fragmento de cada grupo cerámico: G62, G71a y G71c. Cada uno de los cuales se dividió a su vez para testar los dos agentes ácidos y el agente quelante (fragmentos 4-6).

Los agentes de limpieza espesados se prepararon siguiendo la metodología utilizada en las probetas cerámicas (1 % v/v y m/v) (ver cap. III, apdo. 3). La concentración de las disoluciones varió respecto a las preparadas para la inmersión en el ácido acético, que se preparó al 10 % v/v, pues al añadir la goma xantano el valor de pH disminuía, como ya se ha comentado anteriormente. El agente espesante de goma xantano fue preparado a una concentración de 2 % m/v. De manera previa a los tratamientos, se humectaron solo las superficies de los fragmentos a intervenir con agua desionizada por inmersión y, posteriormente, se aplicó el papel japonés (60 g/m^2) como elemento barrera, que también fue humedecido con agua desionizada por impregnación con pincel. Por último, se aplicaron las disoluciones ya espesadas cubriendo la totalidad de las superficies y sellando el conjunto con plástico film para evitar la evaporación, siguiendo el método utilizado con las probetas cerámicas. Las mezclas ácidas se aplicaron en dos fases, la primera de 30 minutos seguida de una limpieza mecánica (LM) y la segunda aplicación de 10 minutos. Mientras que con la mezcla del agente espesante se realizaron cuatro y cinco aplicaciones de 30 minutos, alternadas con la limpieza mecánica (LM) con palitos de naranjo (tabla 4.156). Tras la limpieza, se llevó a cabo la desalación por enjuague con agua desionizada (ratio 1:15 m/v), siguiendo el mismo método empleado con las probetas cerámicas (ver cap. III, apdo. 3.3).

Tabla 4.156. Datos relativos a los tratamientos de limpieza realizados con los agentes de limpieza espesados en los fragmentos cerámicos procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar.

Acrónimo	Fragmento	Método de aplicación	Agente de limpieza	Concentración	Nº aplicaciones	Tiempo total
G62 AAE	G62_4	Gel físico Vanzan NF-C®	CH_3COOH	10 %	2	40’
G71a AAE	G71a_4					
G71c AAE	G71c_4					
G62 ANE	G62_5		HNO_3	1 %		
G71a ANE	G71a_5					
G71c ANE	G71c_5					
G62 EE	G62_6		EDTA-Na_4		4	120’
G71a EE	G71a_6				5	150’
G71c EE	G71c_6					

En general, los tratamientos han sido eficaces a simple vista según se puede observar en las imágenes del anverso y el reverso de cada una de las piezas intervenidas (fig. 4.233), aunque igual que sucedía en la limpieza por inmersión, se han identificado diferencias debidas a la rugosidad de las piezas, siendo más difícil la limpieza mecánica de los depósitos en la pieza G71c, por su mayor rugosidad. Mientras que los fragmentos de la pieza G62 han resultados más fáciles de limpiar por el tratamiento superficial que presenta, que disminuye su rugosidad. Sin embargo, la pieza G71a, presenta mayores irregularidades superficiales, por las acanaladuras, lo que dificultó ligeramente la eliminación de los depósitos, que se encentraban más incrustados que en G62. En comparación con los tratamientos por inmersión, al tratarse de un tratamiento superficial, resultó más difícil poner en contacto el gel con los depósitos más incrustados en las irregularidades superficiales de las piezas y así reblandecerlos para su posterior eliminación mecánica. Por otro lado, de nuevo las huellas de fuego u hollín, se vieron afectadas y eliminadas por los tratamientos, en menor medida por el ácido acético como agente de limpieza. Por este motivo, tanto el ácido nítrico como el agente quelante espesados tampoco se consideran adecuados en piezas de estas características. De los tres productos, el ácido acético espesado ha resultado ser el menos agresivo, aunque tampoco se consideraría adecuado.

Por otro lado, se estudió la variación de la masa de los fragmentos tras los tratamientos (tabla 4.157). Así, se ha establecido una ligera disminución en todos ellos, vinculada a las concreciones calcáreas eliminadas, en línea con los tratamientos por inmersión. No obstante, las variaciones relativas indican la baja proporción de los depósitos calcáreos respecto a los fragmentos cerámicos.

Tabla 4.157. Variación de la masa de los fragmentos cerámicos intervenidos con los agentes espesados, donde AAE se corresponde al ácido acético espesado; ANE, al ácido nítrico y EE, al agente quelante del EDTA.

Fragmento	**G62 AAE**	**G62 ANE**	**G62 EE**	**G71a AAE**	**G71a ANE**	**G71a EE**	**G71c AAE**	**G71c ANE**	**G71c EE**
Masa CAR (g)	4,57	6,70	4,49	16,57	19,77	21,84	6,13	7,01	6,43
Masa POST (g)	4,41	6,47	4,34	16,44	19,63	21,61	6,06	6,90	6,31
Δ abs.	-0,16	-0,24	-0,15	-0,13	-0,13	-0,24	-0,07	-0,11	-0,12
Δ rel.	-3,51	-3,55	-3,33	-0,80	-0,68	-1,08	-1,18	-1,55	-1,89

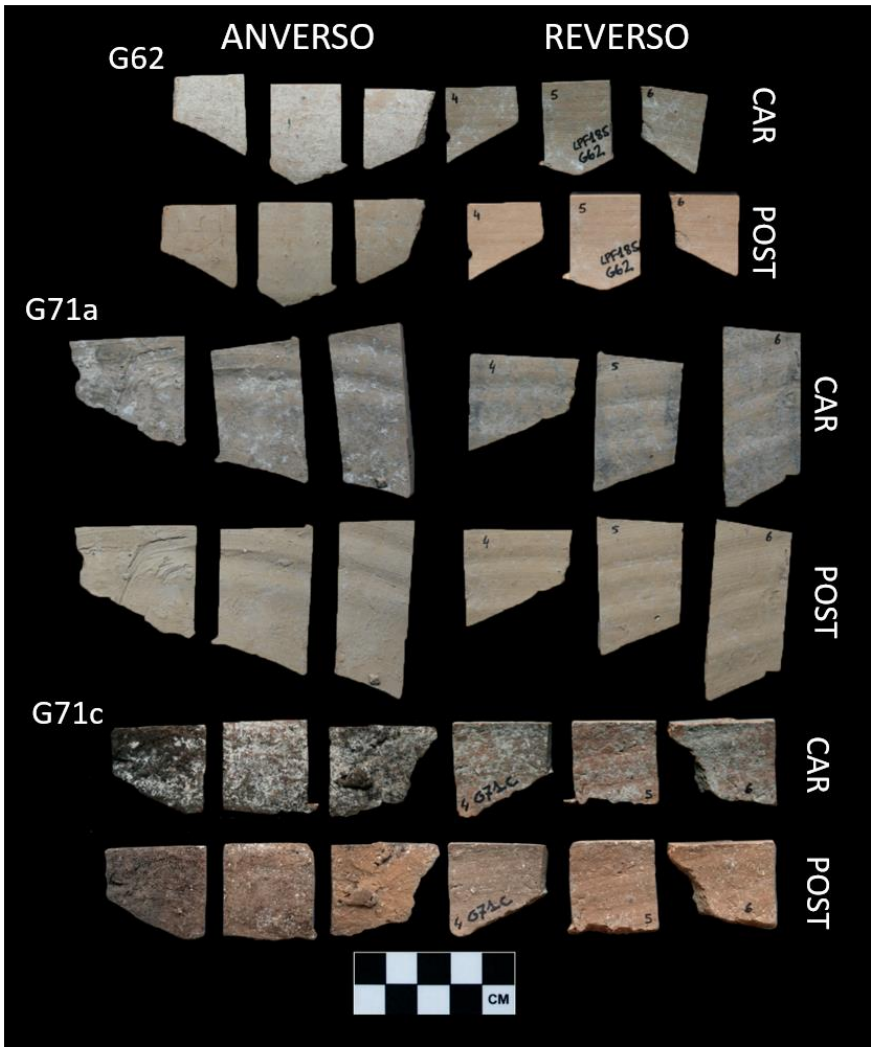


Figura 4.233. Resultados a simple vista de los tratamientos realizados con los agentes de limpieza espesados en los fragmentos G62, G71a y G71c CAR. De izquierda a derecha: ácido acético espesado (4), ácido nítrico espesado (5) y agente quelante del EDTA espesado (6).

9.1. Análisis de la composición química y mineralógica de las cerámicas

De acuerdo con los resultados de FRX no se han identificado variaciones significativas (>±2 %) en la mayoría de los elementos con respecto a los valores de los fragmentos antes de los tratamientos (CAR) (tablas 4.158-4.160). Las variaciones absolutas (valores resaltados en las tablas 4.159 y 4.160), solo han superado el margen de error (±2 %) en el óxido de silicio y el óxido de magnesio del fragmento G62 ANE. No obstante, la variación del SiO_2 ha resultado muy cercana a +2 %, por lo que podría considerarse al límite de ser significativa. Mientras que la variación del magnesio ha sido de 3,05 %, aunque ligeramente por encima del margen de error del equipo, sigue siendo muy baja. Además, al tratarse de un elemento de bajo peso atómico se pueden dar más variaciones, por lo que dicha variación tampoco se ha considerado relevante.

Tabla 4.158. Resultados de FRX de los elementos mayoritarios expresados en óxidos (%) de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (CAR) y después de los tratamientos por los agentes de limpieza espesados de ácido acético, ácido nítrico y el agente quelante del EDTA (AAE, ANE y EE, respectivamente).

	Elementos mayoritarios (% óxidos)									
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G62 CAR	50,09	18,03	12,82	7,75	4,74	4,40	0,88	0,75	0,44	0,10
G62 AAE	50,35	18,19	12,33	7,66	4,71	4,62	0,88	0,77	0,37	0,11
G62 ANE	52,09	18,48	13,07	8,25	5,03	1,35	0,96	0,30	0,34	0,12
G62 EE	50,11	18,30	12,49	7,83	4,77	4,57	0,90	0,54	0,36	0,12
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**SO_3**
G71a CAR	43,66	14,53	25,17	6,83	3,84	4,05	0,93	0,47	0,30	0,23
G71a AAE	43,30	14,73	25,19	6,99	3,79	4,15	0,90	0,46	0,26	0,23
G71a ANE	42,58	14,51	26,04	7,04	3,79	4,22	0,95	0,35	0,27	0,25
G71a EE	43,17	14,55	25,64	6,74	4,02	4,04	0,89	0,45	0,28	0,23
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G71c CAR	60,68	17,33	4,32	5,77	5,15	3,95	0,84	1,45	0,39	0,11
G71c AAE	61,72	17,54	3,11	5,66	5,20	4,00	0,81	1,53	0,33	0,09
G71c ANE	60,70	17,94	3,07	6,06	5,36	4,09	0,87	1,48	0,32	0,10
G71c EE	60,39	17,86	3,56	6,12	5,26	4,22	0,84	1,29	0,34	0,11

Tabla 4.159. Variaciones absolutas de los elementos mayoritarios expresados en óxidos (%) de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (CAR) y después de los tratamientos por los agentes de limpieza espesados de ácido acético, ácido nítrico y el agente quelante del EDTA (AAE, ANE y EE, respectivamente).

	Variación absoluta Δ									
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G62 AAE	0,27	0,16	-0,49	-0,08	-0,03	0,22	0,00	0,02	-0,07	0,01
G62 ANE	**2,01**	0,45	0,25	0,50	0,29	**-3,05**	0,08	-0,45	-0,10	0,02
G62 EE	0,02	0,27	-0,33	0,09	0,04	0,17	0,02	-0,21	-0,08	0,02
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**SO_3**
G71a AAE	-0,35	0,20	0,03	0,16	-0,06	0,10	-0,03	-0,01	-0,04	0,00
G71a ANE	-1,07	-0,02	0,88	0,22	-0,06	0,17	0,02	-0,12	-0,03	0,02
G71a EE	-0,49	0,02	0,47	-0,09	0,17	-0,01	-0,04	-0,02	-0,02	0,00
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G71c AAE	1,04	0,21	-1,21	-0,11	0,05	0,05	-0,03	0,08	-0,06	-0,02
G71c ANE	0,02	0,61	-1,25	0,28	0,21	0,14	0,03	0,03	-0,07	0,10
G71c EE	-0,29	0,53	-0,76	0,34	0,11	0,27	0,00	-0,16	-0,05	0,00

Tabla 4.160. Variaciones relativas de los elementos mayoritarios expresados en óxidos (%) de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (CAR) y después de los tratamientos por los agentes de limpieza espesados de ácido acético, ácido nítrico y el agente quelante del EDTA (AAE, ANE y EE, respectivamente).

	Variación relativa Δ %									
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G62 AAE	0,53	0,88	-3,84	-1,05	-0,65	5,00	-0,01	2,66	-15,92	9,99
G62 ANE	**4,01**	2,50	1,96	6,48	6,14	**-69,25**	9,09	-60,00	-22,73	20,00
G62 EE	0,04	1,48	-2,60	1,15	0,83	3,85	2,25	-28,01	-18,20	19,98
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**SO_3**
G71a AAE	-0,81	1,40	0,10	2,37	-1,55	2,50	-3,21	-2,11	-13,32	21,84
G71a ANE	-2,44	-0,12	3,48	3,18	-1,48	4,31	2,24	-25,46	-9,92	13,15
G71a EE	-1,12	0,17	1,87	-1,29	4,47	-0,22	-4,27	-4,23	-6,64	21,73
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**P_2O_5**	**MnO**
G71c AAE	1,72	1,21	-28,07	-1,91	0,97	1,27	-3,57	5,52	-15,38	-18,18
G71c ANE	0,03	3,53	-29,00	4,86	4,09	3,55	3,57	2,07	-17,95	-9,08
G71c EE	-0,48	3,07	-17,63	5,90	2,14	6,85	0,00	-11,03	-12,82	0,01

En cuanto a la composición mineralógica establecida mediante DRX-P, se han identficado las mismas fases que antes de los tratamientos (fig. 4.234). Además, no se han observado variaciones significativas en la intensidad del pico máximo de la calcita (2θ = 29,5º). Con la excepción del fragmento G71c AAE, intervenido con el ácido acético espesado, ya que la intensdiad de dicho pico ha aumentado, quizás por restos calcáreos o por la propia heterogeneidad de la pasta cerámica. Igualmente, se han observado otras variaciones en la intensidad de los picos asociados a otras fases minerales, como el cuarzo (2θ = 21º) en G71a AAE, G71c ANE y EE, así como a 27 y 28º (2θ), vinculados a la ortoclasa y anortita, en todos los fragmentos de G71a, y G71c AAE. Además, en G71c EE se ha observado una mayor intensidad en el pico a 22º vinculado a la anortita. Dichas variaciones en la intensidad de las fases cuarzo, muscovita, ortoclasa y anortita pueden deberse a la heterogeneidad propia de los fragmentos cerámicos, ya que el contenido de estas fases no ha podido aumentar tras los tratamientos de limpieza.

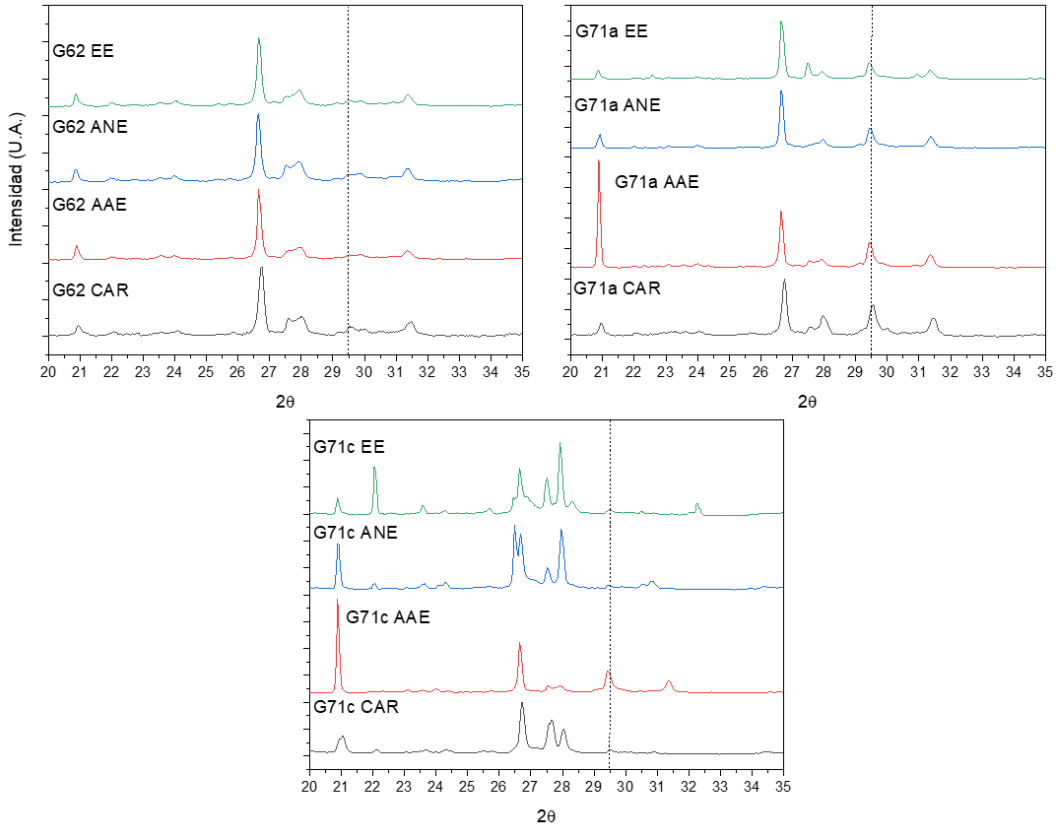


Figura 4.234. Patrones de DRX-P de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71 c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético; ANE: ácido nítrico; EE: agente quelante del EDTA). La línea de puntos indica el pico máximo de la calcita a 29,5º (2θ).

La composición molecular de los fragmentos intervenidos con los agentes de limpieza espesados también se analizó tanto tras los tratamientos, como tras su almacenamiento temporal durante 7 meses. En línea con los resultados obtenidos tras los tratamientos por inmersión, la intensidad de la banda asociada a la calcita, ha disminuido ligeramente en los fragmentos de la pieza G62 y, en menor medida, en los fragmentos de G71c (fig. 4.235). La cuantificación de dichas diferencias se discute más adelante (TG-DSC). Mientras que los fragmentos de la pieza G71a no han mostrado variaciones.

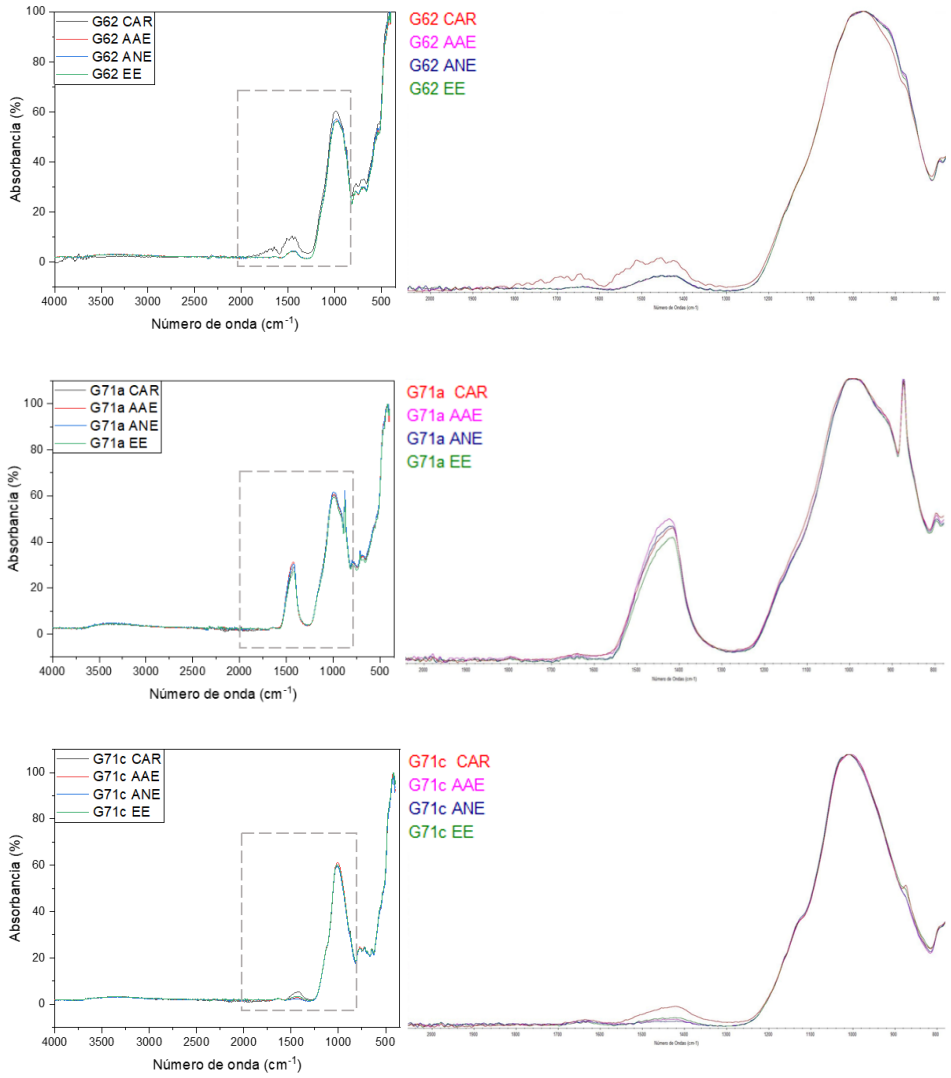


Figura 4.235. Espectros de FTIR-ATR de los fragmentos de G62, G71a y G71c CAR y tras la intervención con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico, EE: agente quelante del EDTA), normalizadas a la banda a 1000 cm^{-1} asociada al cuarzo y aluminosilicatos. A la derecha, detalle de las variaciones identificadas en las bandas asociadas a la calcita y dolomita, entre 2000 y 900 cm^{-1}, igualmente normalizadas a 1000 cm^{-1}.

En lo que respecta a la aparición de sales solubles a medio plazo, los espectros de FTIR-ATR han indicado que estas no se han producido (fig. 4.236), en línea con los resultados obtenidos en inmersión. El acetato de calcio debería aparecer alrededor de 1604 cm^{-1}, el nitrato cerca de 1343 cm^{-1} y el carbonato de sodio entre 1590-1425 y 745-698 cm^{-1} (ver cap. III, apdo. 4.1.8). Por lo tanto, en base los resultados obtenidos, tanto los tratamientos de limpieza por inmersión y espesante, como el proceso de desalación realizado en ambos casos han sido eficaces a corto y medio plazo.

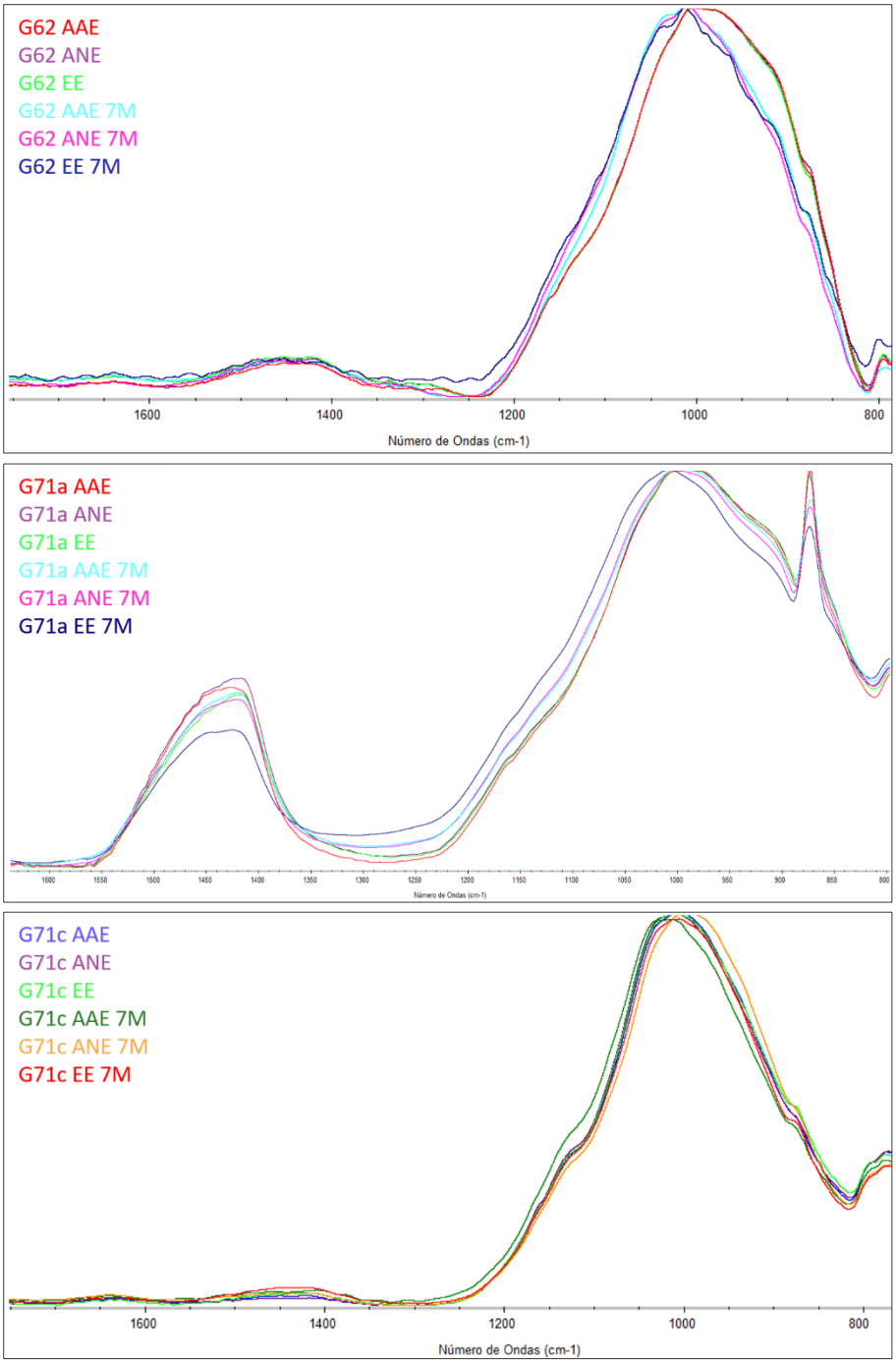


Figura 4.236. Detalle de los espectros de FTIR-ATR, normalizados a la banda a 1000 cm^{-1}, de los fragmentos de G62, G71a y G71c tras la intervención con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico, EE: agente quelante del EDTA), y tras haber sido almacenados durante siete meses a condiciones ambientales no controladas (7M).

Las variaciones identificadas mediante TG-DSC en las muestras intervenidas con los agentes de limpieza espesados, han seguido la línea de los resultados obtenidos por inmersión (figs. 4.237-4.239 y tablas 4.161 y 4.162). Así, los fragmentos de la muestra G62 han sufrido mayores variaciones en la pérdida de masa asociada al carbonato de calcio, entre 0,7 y 0,8 %, del orden de las identificadas tras los tratamientos por inmersión, previamente discutidos. No obstante, los fragmentos de la muestra G71c intervenidos con los agentes ácidos espesados han mostrado asimismo disminuciones de entre 0,6 y 0,7 % en las pérdidas de masa vinculadas al carbonato de calcio. En términos relativos, estas variaciones han supuesto la pérdida de entre el 35 y el 50 % del contenido estimado de $CaCO_3$. Mientras que en la muestra G62 las pérdidas han resultado del mismo orden independientemente del agente de limpieza utilizado, en la muestra G71c las mayores pérdidas se han identificado en los fragmentos tratados con los ácidos, frente al agente quelante. Esto indicaría que los tratamientos han sido más eficaces en la pieza G62, independientemente del producto utilizado, y en G71c, siendo más eficaz la limpieza con los ácidos (figs. 4.237 y 4.238, tabla 4.162). Esto puede relacionarse con la mayor cantidad de $CaCO_3$ identificada en la pieza G62 en la fase CAR, es decir, con los depósitos, en comparación con la fase PRE, tras haberlos eliminado mecánicamente con vibroincisor. Lo que indicaría una mayor proporción de los depósitos respecto a la totalidad de la pieza G62, frente a G71a y G71c, cuyas diferencias entre las fases CAR y PRE no son tan reseñables, lo que pone de manifiesto que los depósitos no eran tan representativos, como ya se ha comentado en la caracterización previa. Además, la superficie de G62 está bruñida lo que ha podido suponer una baja adherencia de los depósitos, respecto a superficies más rugosas, y habría facilitado por tanto la eliminación de los depósitos, como ya se ha comentado con anterioridad.

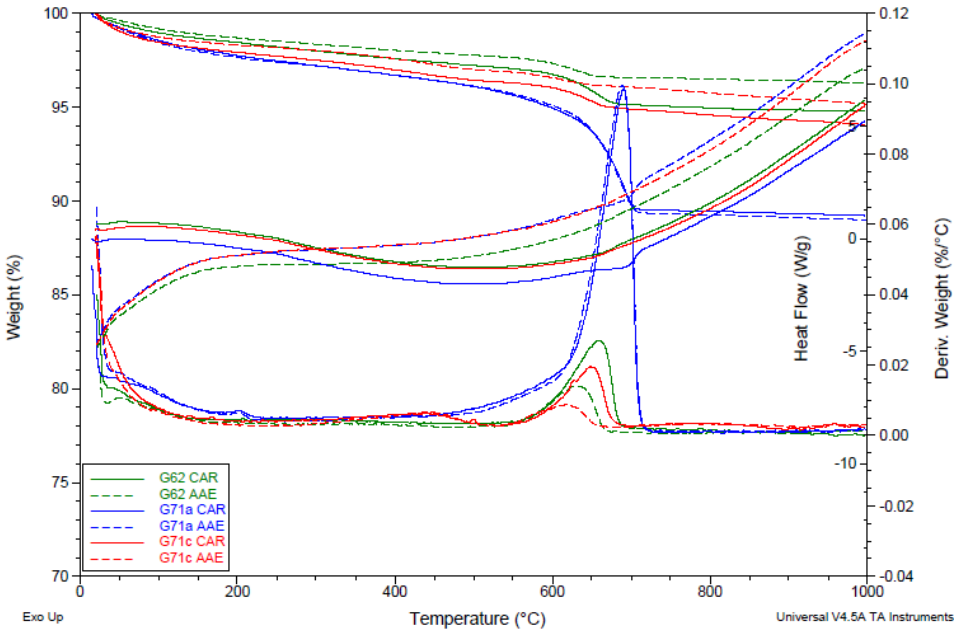


Figura 4.237. Termogramas de los fragmentos de las piezas G62, G71a y G71c intervenidos con el ácido acético espesado (AAE), comparados con los correspondientes a las piezas antes de los tratamientos (CAR).

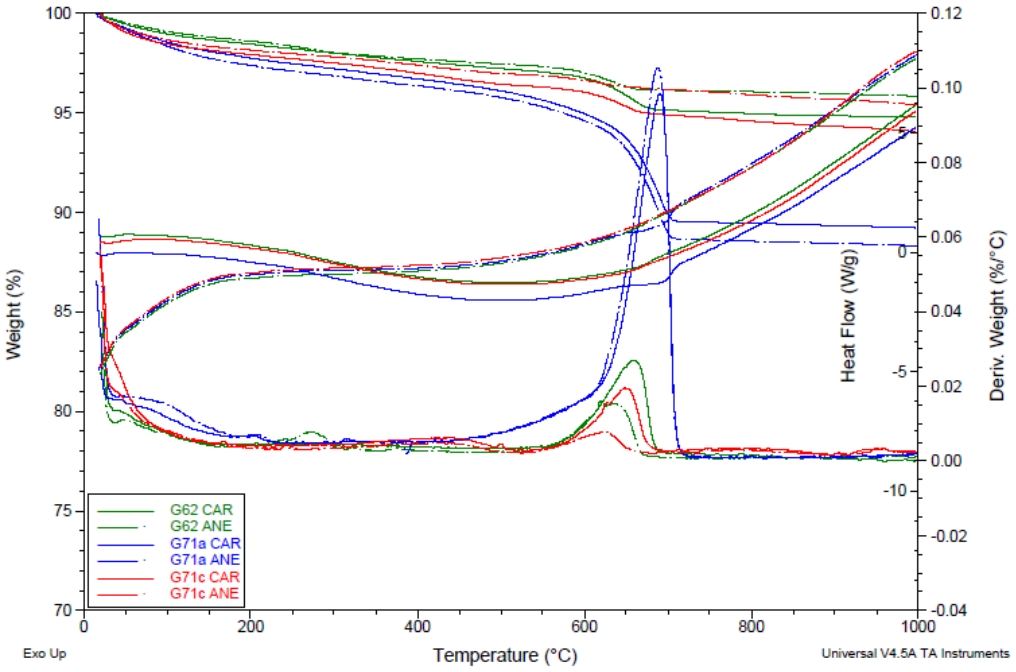


Figura 4.238. Termogramas de los fragmentos de las piezas G62, G71a y G71c intervenidos con el ácido nítrico espesado (ANE), comparados con los correspondientes a las piezas antes de los tratamientos (CAR).

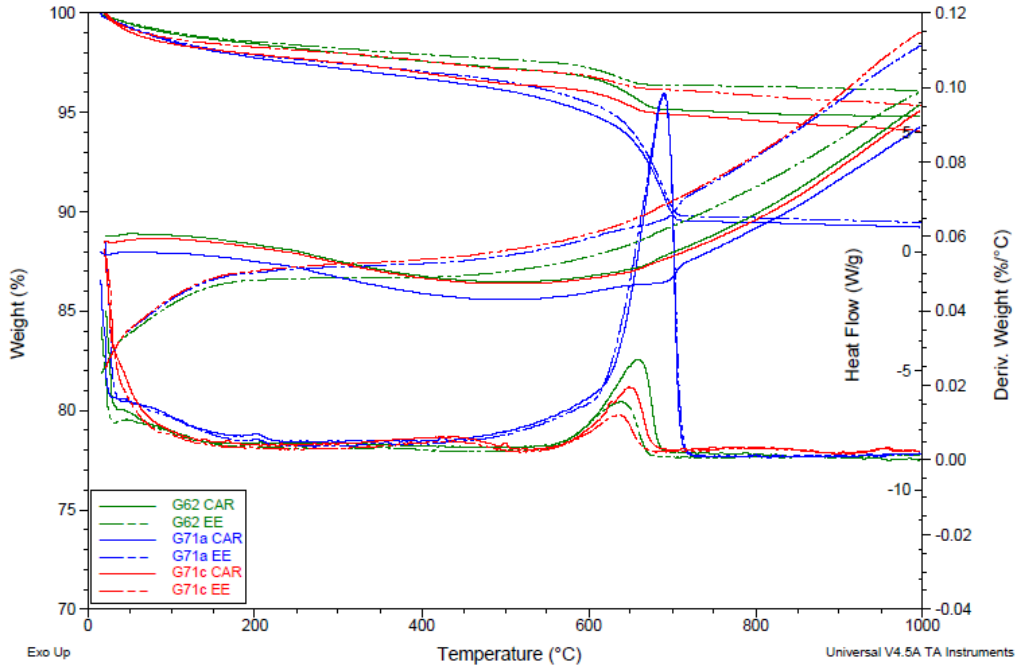


Figura 4.239. Termogramas de los fragmentos de las piezas G62, G71a y G71c intervenidos con el agente quelante espesado (EE), en comparación con los correspondientes a las piezas antes de los tratamientos (CAR).

Tabla 4.161. Variaciones en la pérdida de masa vinculada al $CaCO_3$ identificadas en los fragmentos cerámicos intervenidos con los agentes de limpieza espesados, así como en las muestras G62, G71a y G71c PRE, tras haber eliminado mecánicamente los depósitos calcáreos superficiales, y CAR, con los depósitos calcáreos en superficie. Se indican los rangos de temperatura a los que ocurre dicho proceso para cada muestra.

Muestra	T inicial ºC	T final ºC	Pérdida de masa %	% $CaCO_3$
G62 PRE	552	691	1,1	2,5
G62 CAR	525	696	2,0	4,5
G62 AAE	483	697	1,2	2,7
G62 ANE	497	723	1,3	3,0
G62 EE	511	703	1,3	3,0
G71a PRE	443	729	7,1	16,1
G71a CAR	441	721	7,0	15,9
G71a AAE	486	732	6,9	15,7
G71a ANE	461	736	7,4	16,8
G71a EE	463	732	7,0	15,9
G71c PRE	543	698	1,2	2,7
G71c CAR	539	697	1,4	3,2
G71c AAE	529	679	0,8	1,8
G71c ANE	525	679	0,7	1,6
G71c EE	519	691	1,0	2,3

Tabla 4.162. Variaciones en la pérdida de masa vinculada al $CaCO_3$ identificadas en los fragmentos cerámicos intervenidos con los agentes de limpieza espesados. Comparativa realizada respecto a las muestras G62, G71a y G71c CAR.

	Δ abs.	**Δ abs.**	**Δ rel.**
Muestra	**Pérdida de masa %**	**% $CaCO_3$**	**% $CaCO_3$**
G62 AAE	**-0,8**	**-1,8**	**-40,0**
G62 ANE	**-0,7**	**-1,6**	**-35,6**
G62 EE	**-0,7**	**-1,6**	**-35,6**
G71a AAE	-0,1	-0,2	-1,3
G71a ANE	0,4	0,9	5,7
G71a EE	–	–	–
G71c AAE	**-0,6**	**-1,4**	**-43,8**
G71c ANE	**-0,7**	**-1,6**	**-50,0**
G71c EE	**-0,4**	**-0,9**	**-12,5**

Por otro lado, en línea con la metodología seguida en las probetas, también se estudió la seguridad de los tratamientos en base a la variación en el contenido de $CaCO_3$ con respecto a las muestras identificadas como PRE, tras haber eliminado mecánicamente los depósitos calcáreos superficiales (tabla 4.163). Los resultados han puesto de manifiesto pequeñas disminuciones de $CaCO_3$ en G71a y G71c, lo que podría indicar la eliminación de $CaCO_3$ originalmente presente en las muestras. No obstante, dadas las bajas concentraciones de $CaCO_3$ correspondientes a los depósitos, unas variaciones bajas han supuesto, en términos relativos, grandes diferencias, aunque estas no

se hayan considerado significativas, teniendo en cuenta la seguridad de los tratamientos establecida en las probetas cerámicas. Por lo tanto, dichas variaciones no serían significativas, tanto por sus bajos valores, como por la heterogeneidad de las muestras y los límites de la cuantificación de TG-DSC.

De igual manera que en los tratamientos por inmersión, la eficacia de limpieza no se ha calculado en las muestras arqueológicas, frente a las probetas, de nuevo por las bajas diferencias en la cantidad de $CaCO_3$ entre las muestras antes y después de los tratamientos (CAR y POST).

Tabla 4.163. Variaciones en la pérdida de masa vinculada al $CaCO_3$ identificadas en los fragmentos cerámicos intervenidos con los agentes de limpieza espesados. Comparativa realizada respecto a las muestras G62, G71a y G71c PRE, tras haber eliminado mecánicamente los depósitos calcáreos superficiales.

	Δ abs.	**Δ abs.**	**Δ rel.**
Muestra	**Pérdida de masa %**	**% $CaCO_3$**	**% $CaCO_3$**
G62 AAE	0,1	0,2	8,0
G62 ANE	0,2	0,5	20,0
G62 EE	0,2	0,5	20,0
G71a AAE	-0,2	-0,5	-3,1
G71a ANE	0,3	0,7	4,3
G71a EE	-0,1	-0,2	-1,2
G71c AAE	-0,4	-0,9	-33,3
G71c ANE	-0,5	-1,1	-40,7
G71c EE	-0,2	-0,5	-18,5

9.2. Análisis de las propiedades físico-hídricas

El estudio de la variación del color se llevó a cabo de igual manera que en los fragmentos intervenidos por inmersión (ver cap. III, apdo. 4.2.2) (tabla 4.164). Los resultados han indicado variaciones significativas (valores resaltados en las tablas 4.165 y 4.166), en las coordenadas cromáticas *a*b** en la mayoría de los fragmentos, en comparación con la claridad *L**, cuya variación solo ha resultado estadísticamente significativa en G71c ANE y EE, cuyos valores han aumentado, con tendencias hacia tonos más claros, como consecuencia de haber eliminado los restos de hollín. Destaca que los fragmentos G71a EE y G71c AAE no han experimentado variaciones significativas en ninguno de los tres parámetros estudiados. Respecto a los resultados de inmersión, de nuevo los valores has mostrado un aumento de ambas coordenadas cromáticas, con tendencias hacia tonalidades más cálidas (fig. 4.240 y 4.241). Sin embargo, dichos valores han resultado más bajos y similares entre sí, con la excepción de G71c ANE y EE, ya que han superado variaciones del 50 y 100 %, respectivamente, en línea con los resultados comentados en inmersión.

Tabla 4.164. Datos cromáticos del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

Muestra	L* CAR	L* POST	a* CAR	a* POST	b* CAR.	b* POST	C* CAR	C* POST	h_{ab} CAR (º)	h_{ab} POST (º)
G62 AAE		67 ± 1		5,9 ± 0,2		17 ± 1		18,07		70,89
G62 ANE	68 ± 1	68 ± 2	4,9 ± 0,4	5 ± 1	15 ± 1	16 ± 1	16,10	17,11	72,45	72,56
G62 EE		67 ± 1		5,3 ± 0,3		17 ± 1		17,63		72,56
G71a AAE		67 ± 1		7 ± 1		20 ± 1		21,31		70,16
G71a ANE	67 ± 1	67 ± 1	6 ± 1	6,9 ± 0,3	17 ± 1	19 ± 1	18,24	20,08	70,67	69,99
G71a EE		67 ± 2		6,7 ± 0,4		17,7 ± 0,3		18,93		69,21
G71c AAE		33± 3		5 ± 1		9 ± 2		9,74		61,81
G71c ANE	36 ± 2	44 ± 2	4 ± 1	7 ± 1	8 ± 1	12 ± 1	9,06	14,39	61,83	62,68
G71c EE		44 ± 3		9 ± 1		17 ± 2		19,58		61,47

Tabla 4.165. Variación de los parámetros cromáticos del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

Muestra	ΔL*abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC*abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
G62 AAE	-0,81	-1,20	**1,06**	**21,83**	**1,72**	**11,22**	**1,97**	**12,22**	**0,46**	**1,47**
G62 ANE	0,34	0,50	0,27	5,60	**0,98**	**6,36**	**1,01**	**6,29**	**0,01**	**0,65**
G62 EE	-0,43	-0,63	0,43	8,77	**1,46**	**9,54**	**1,52**	**9,47**	**0,03**	**0,95**
G71a AAE	-0,51	-0,76	**1,20**	**19,85**	**2,84**	**16,48**	**3,07**	**16,85**	**0,18**	**1,74**
G71a ANE	-0,20	-0,30	**0,83**	**13,78**	**1,65**	**9,60**	**1,84**	**10,06**	**0,23**	**1,07**
G71a EE	0,12	0,18	0,68	11,33	0,49	2,82	0,69	3,79	0,48	0,69
G71c AAE	-2,91	-8,11	0,32	7,57	0,60	7,51	0,68	7,53	0,04	2,44
G71c ANE	**8,16**	**22,71**	**2,33**	**54,37**	**4,79**	**60,02**	**5,33**	**58,77**	**0,17**	**8,08**
G71c EE	**8,15**	**22,66**	**5,07**	**118,61**	**9,22**	**115,40**	**10,52**	**116,12**	**0,09**	**9,90**

Tabla 4.166. Significancia de las variaciones de las coordenadas *L*a*b** del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

	p-valor		
	L*	**a***	**b***
G62 AAE	0,16	**0,00**	**0,00**
G62 ANE	0,68	0,41	**0,04**
G62 EE	0,41	0,10	**0,01**
G71a AAE	0,27	**0,01**	**0,01**
G71a ANE	0,71	**0,03**	**0,04**
G71a EE	0,90	0,06	0,44
G71c AAE	0,08	0,50	0,50
G71c ANE	**0,00**	**0,00**	**0,00**
G71c EE	**0,00**	**0,00**	**0,00**

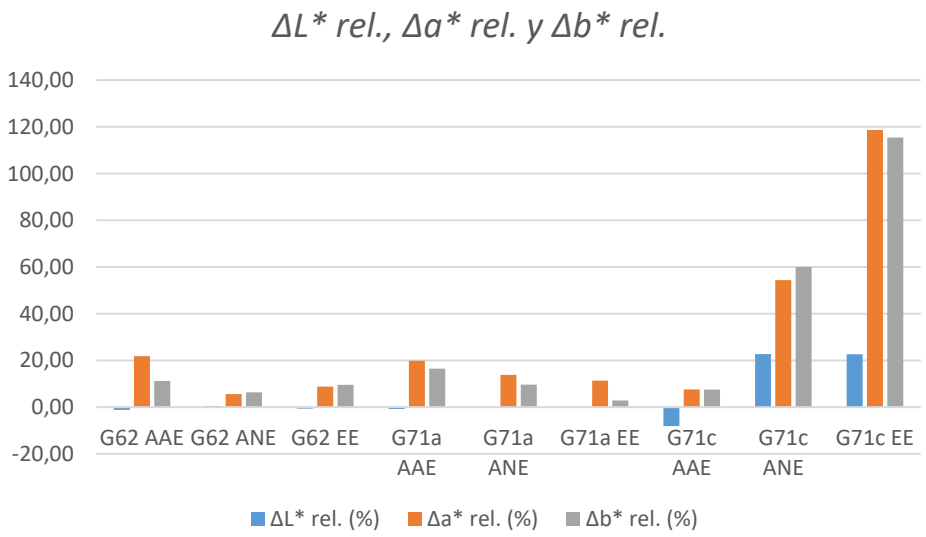


Figura 4.240. Representación gráfica de la variación de las coordenadas *L*a*b** del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

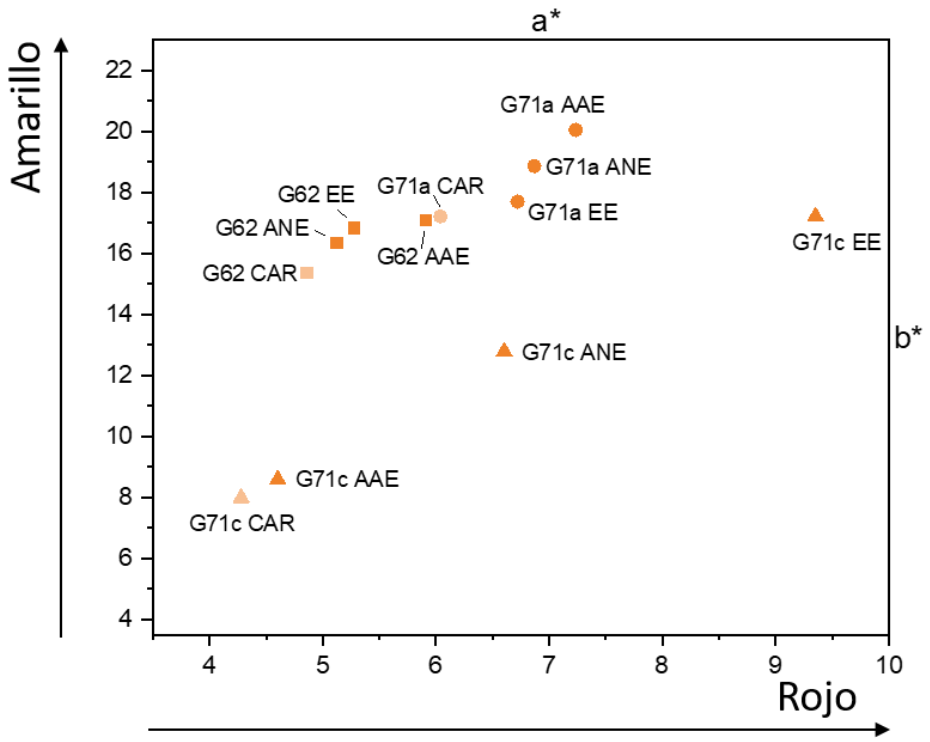


Figura 4.241. Representación gráfica de las coordenadas *a*b** del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62 ■, G71a ● y G71c ▲ intervenidos con los agentes de limpieza agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

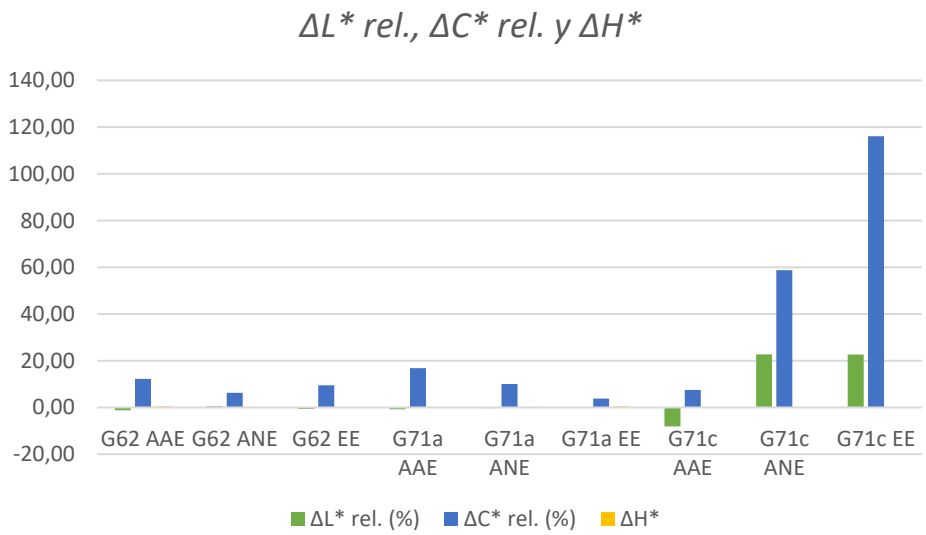


Figura 4.242. Representación gráfica de la variación de la claridad *ΔL**, el croma *ΔC** y el tono *ΔH** del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

Como consecuencia, la variación del croma o saturación ΔC^* aumenta en todos los fragmentos intervenidos, con mayores valores en los fragmentos G71c AN y E (fig. 4.242 y 4.243). Por otro lado, la diferencia de tono ΔH^* aumenta también en todos los casos aunque con valores muy bajos, sin superar en ningún caso una variación de +1.

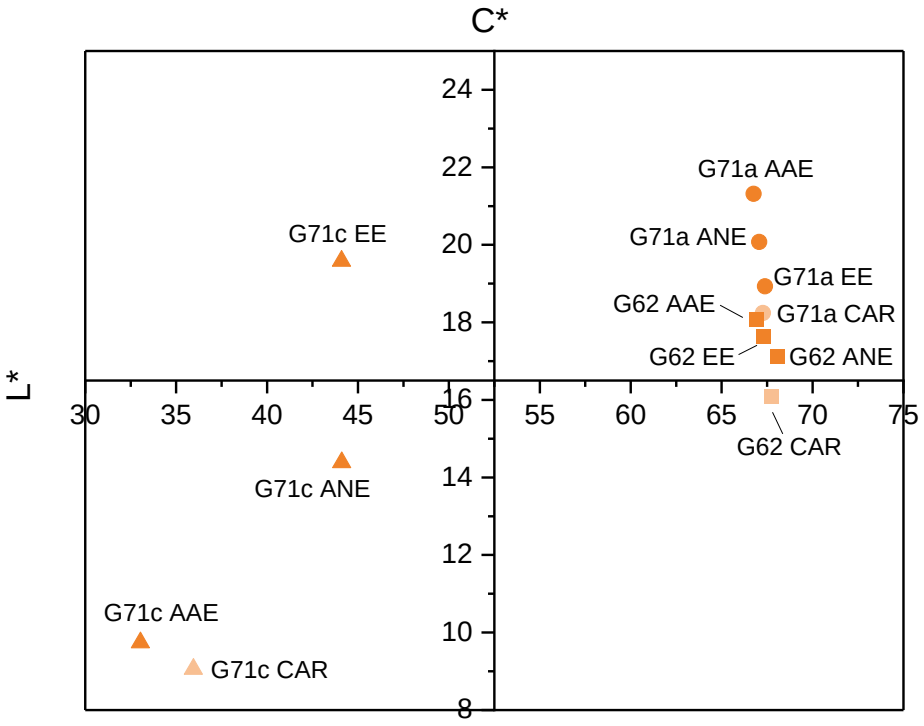


Figura 4.243. Representación gráfica de las coordenadas L^*C^* del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62 ■, G71a ● y G71c ▲ intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

Los cambios previamente comentados han resultado en unas diferencias total del color ΔE_{00} menores que en los fragmentos intervenidos por inmersión, aunque igualmente en la mayoría de los casos se ha superado el límite de percepción del ojo humano, pero solo en G71c AA, AN y E dichas variaciones han superado el límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$), por lo que la mayoría de los cambios no serían apreciables por el público general (fig. 4.244) (Mokrzycki & Tatol, 2011). No obstante, en general, se tratan de valores mucho más bajos en comparación con los obtenidos por inmersión, que indicarían una menor variación con el método de aplicación indirecto frente al directo. En la pieza con restos de hollín (G71c), los altos valores establecidos en la variación total del color se han vinculado, igual que con los tratamientos por inmersión, a la eliminación de dichas huellas de uso (hollín).

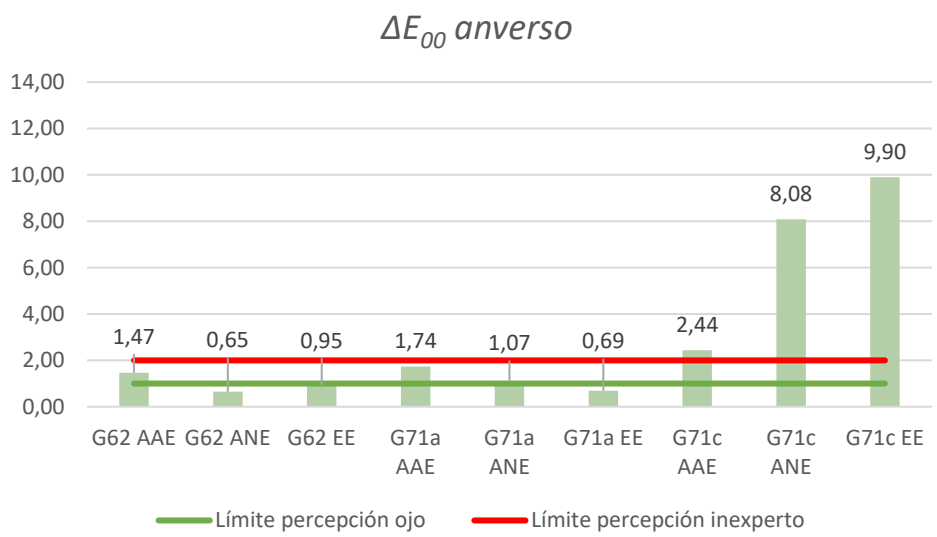


Figura 4.244. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} del anverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA). Se indican los límites de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

En el reverso de los fragmentos intervenidos con los agentes de limpieza espesados (tabla 4.167), las variaciones estadísticamente significativas han resultado mayoría (valores resaltados en tablas 4.168 y 4.169), de manera similar a los resultados obtenidos en los fragmentos intervenidos por inmersión. En la misma línea, se ha identificado un aumento en los valores de las coordenadas cromáticas *a*b**, con mayores variaciones de nuevo en G71c AN y E (figs. 4.245 y 4.246). Estas diferencias han implicado de nuevo tendencias hacia tonalidades más cálidas. Por otro lado, la claridad ha disminuido ligeramente, en mayor medida en G71c, aunque sin superar el 10 %. Lo que indicaría una alta similitud con los resultados obtenidos por inmersión.

Tabla 4.167. Datos cromáticos del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

Muestra	L* CAR	L* POST	a* CAR	a* POST	b* CAR.	b* POST	C* CAR	C* POST	h_{ab} CAR (º)	h_{ab} POST (º)
G62 AAE		60,5 ± 0,3		7,9 ± 0,1		17,9 ± 0,2		19,52		66,18
G62 ANE	63 ± 2	61 ± 1	6,8 ± 0,9	7 ± 1	16 ± 1	16 ± 1	17,55	17,97	67,17	66,21
G62 EE		61± 1		7,9 ± 0,2		18 ± 1		19,35		65,96
G71a AAE		60 ± 1		7 ± 1		19 ± 2		20,47		68,81
G71a ANE	62 ± 2	61 ± 2	5,3 ± 0,8	7 ± 1	15 ± 2	18 ± 1	16,26	19,64	70,83	69,13
G71a EE		60 ± 2		6,9 ± 0,2		18,5 ± 0,4		19,81		69,34
G71c AAE		48 ± 1		6 ± 1		13 ± 1		14,73		64,46
G71c ANE	53 ± 3	49 ± 1	5 ± 1	8 ± 1	11 ± 1	15 ± 1	12,36	17,40	67,62	61,57
G71c EE		49 ± 3		8,7 ± 0,4		16 ± 1		17,81		60,84

Tabla 4.168. Variación de los parámetros cromáticos del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

Muestra	ΔL*abs.	ΔL* rel. (%)	Δa* abs.	Δa* rel. (%)	Δb* abs.	Δb* rel. (%)	ΔC*abs.	ΔC* rel. (%)	ΔH*	ΔE_{00}
G62 AAE	**-2,00**	**-3,31**	**1,08**	**13,68**	**1,69**	**9,46**	**1,98**	**11,27**	**0,32**	**2,11**
G62 ANE	-1,45	-2,38	0,44	6,05	0,27	1,63	0,42	2,40	0,30	1,32
G62 EE	-1,10	-1,79	**1,07**	**13,61**	**1,50**	**8,47**	**1,80**	**10,26**	**0,39**	**1,49**
G71a AAE	**-1,82**	**-3,03**	**2,06**	**27,83**	**3,73**	**19,54**	**4,21**	**25,90**	**0,64**	**3,00**
G71a ANE	-0,52	-0,84	**1,66**	**23,71**	**3,00**	**16,34**	**3,39**	**20,83**	**0,53**	**2,12**
G71a EE	**-2,01**	**-3,36**	**1,65**	**23,62**	**3,18**	**17,15**	**3,55**	**21,84**	**0,47**	**2,76**
G71c AAE	**-5,07**	**-10,66**	**1,65**	**25,91**	**1,86**	**14,00**	**2,37**	**19,17**	**0,75**	**5,42**
G71c ANE	**-3,85**	**-7,90**	**3,58**	**43,22**	**3,88**	**25,34**	**5,05**	**40,84**	**1,55**	**5,49**
G71c EE	**-3,96**	**-8,14**	**3,97**	**45,77**	**4,12**	**26,52**	**5,45**	**44,10**	**1,75**	**5,81**

Tabla 4.169. Significancia de las variaciones de las coordenadas *L*a*b** del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

	p-valor		
	L*	**a***	**b***
G62 AAE	**0,03**	**0,02**	**0,01**
G62 ANE	0,12	0,36	0,68
G62 EE	0,24	**0,03**	**0,02**
G71a AAE	**0,03**	**0,00**	**0,00**
G71a ANE	0,58	**0,00**	**0,00**
G71a EE	**0,05**	**0,00**	**0,00**
G71c AAE	**0,00**	**0,02**	**0,00**
G71c ANE	**0,01**	**0,00**	**0,00**
G71c EE	**0,02**	**0,00**	**0,00**

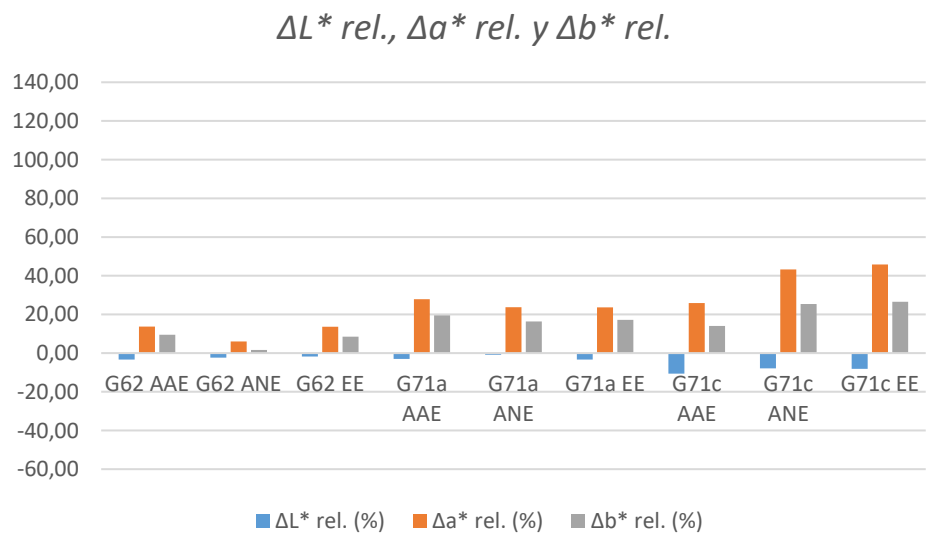


Figura 4.245. Representación gráfica de la variación de las coordenadas *L*a*b** del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

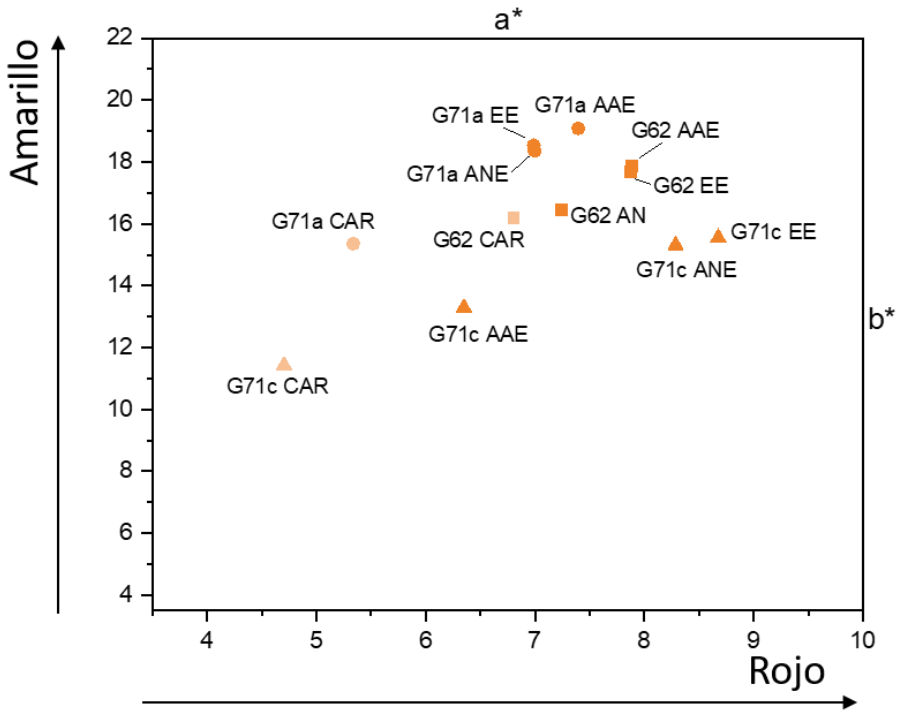


Figura 4.246. Representación gráfica de las coordenadas *a*b** del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62 ■, G71a ● y G71c ▲ intervenidos con los agentes de limpieza agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

Por otro lado, la variación del croma o saturación *ΔC** se ha visto incrementada en todos los fragmentos intervenidos, en mayor medida en G71c ANE y EE, seguidos de los tres fragmentos de G71a y G71c AAE (figs. 4.247 y 4.248). Por otro lado, la diferencia de tono *ΔH** ha aumentado también en todos los casos aunque con valores muy bajos, solo superando la variación de +1 de nuevo en G71c ANE y EE.

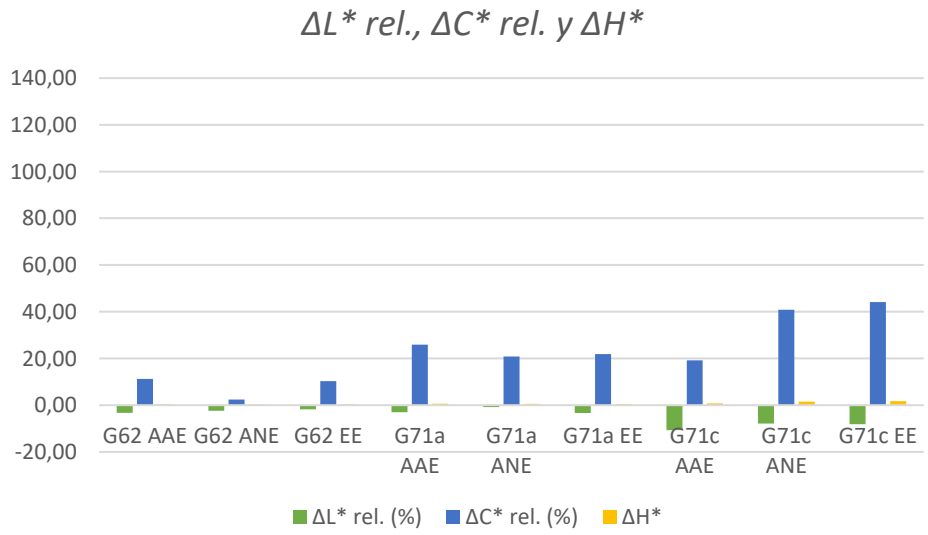


Figura 4.247. Representación gráfica de la variación de la claridad *ΔL**, el croma *ΔC** y el tono *ΔH** del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

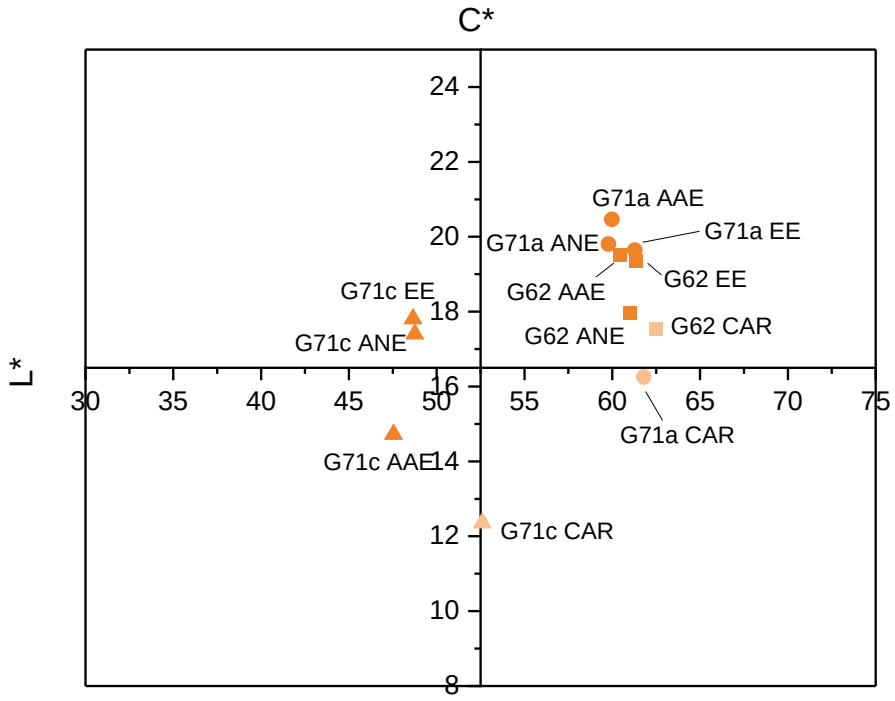


Figura 4.248. Representación gráfica de las coordenadas *L*C** del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62 ■, G71a ● y G71c ▲ intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA).

Los valores de la diferencia total del color, ΔE_{00}, han seguido lo previamente comentado. En la mayoría de los fragmentos se ha superado el límite de percepción de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$) (fig. 429), aunque en G62 ANE la variación no se ha considerado estadísticamente significativa. Solo en los fragmentos de la pieza G71c dicha variación se percibiría como dos colores distintos ($\Delta E_{00} \geq 5$), tendencia ya definidas tras la inmersión.

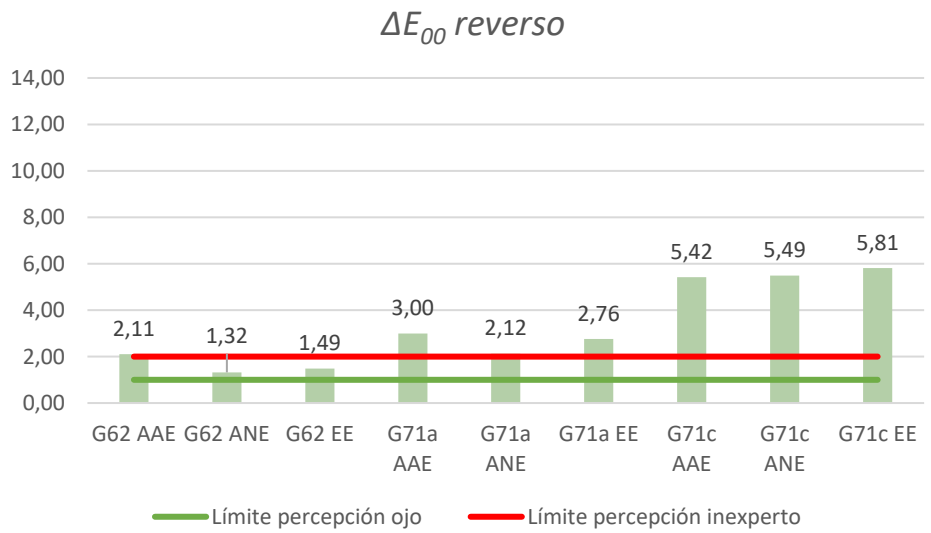


Figura 4.249. Representación gráfica de la variación total del color ΔE_{00} del reverso de los fragmentos cerámicos pertenecientes a G62, G71a y G71c intervenidos con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico y EE: agente quelante del EDTA). Se indican los límites de percepción del ojo humano ($\Delta E_{00} \geq 1$) y de un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$).

En lo que respecta a los cambios en la micro-rugosidad superficial tras los tratamientos con los agentes de limpieza espesados, los resultados han establecido variaciones significativas (valores resaltados, tablas 4.170 y 4.171), en cuatro de los nueve fragmentos intervenidos, de los cuales solo en el fragmento G71c EE se ha producido un aumento de la micro-rugosidad, mientras que en G62 AAE, ANE y EE esta ha disminuido alrededor del 28 % (fig. 4.250). Estos resultados son similares a los obtenidos en los fragmentos intervenidos por inmersión, lo que podría indicar cierta homogeneidad de los resultados independientemente del método de aplicación. De este modo, tras los tratamientos, la pieza G71c podría presentar una mayor vulnerabilidad ante las condiciones ambientales, por el notable aumento de su rugosidad superficial, en comparación con el resto de fragmentos intervenidos.

Tabla 4.170. Valores de la micro-rugosidad superficial (*Rz*) y su variación (*ΔRz*) de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (CAR) y después de los tratamientos de limpieza con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico, EE: agente quelante del EDTA).

Muestra	Rz CAR (µm)	Rz POST (µm)	ΔRz abs. (µm)	ΔRz rel. (%)
G62 AAE	17,2 ± 0,2	12,3 ± 0,3	-4,95	**-28,74**
G62 ANE		11,7 ± 0,4	-5,50	**-31,91**
G62 EE		13 ± 2	-4,09	**-23,74**
G71a AAE	20 ± 1	22 ± 1	2,04	10,38
G71a ANE		18 ± 1	-1,74	-8,83
G71a EE		19 ± 1	-0,89	-4,52
G71c AAE	26 ± 1	29 ± 2	2,64	10,05
G71c ANE		25 ± 2	-1,84	-6,99
G71c EE		34 ± 1	7,24	**27,53**

Tabla 4.171. Significancia de la variaciones de la micro-rugosidad (Rz) en los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (CAR) y después de los tratamientos de limpieza con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico, EE: agente quelante del EDTA).

	p-valor
	Rz
G62 AAE	**0,00**
G62 ANE	**0,00**
G62 EE	**0,00**
G71a AAE	0,17
G71a ANE	0,23
G71a EE	0,51
G71c AAE	0,17
G71c ANE	0,23
G71c EE	**0,00**

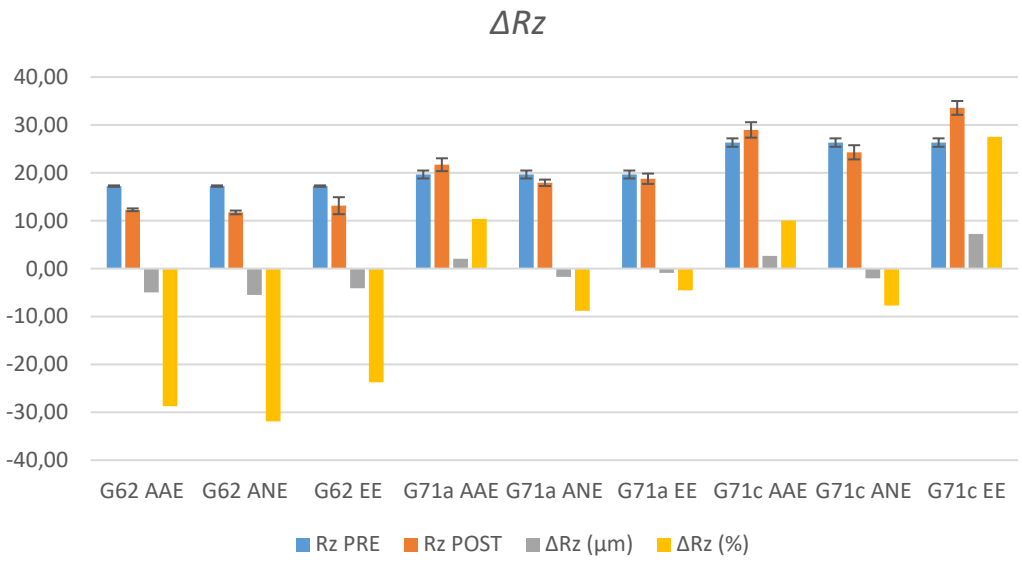


Figura 4.250. Representación gráfica de los valores y la variación en la micro-rugosidad superficial (*Rz*) de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c antes (CAR) y después de los tratamientos de limpieza con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico, EE: agente quelante del EDTA).

De igual manera que los fragmentos intervenidos por inmersión, se estudiaron las propiedades físico-hídricas de los fragmentos intervenidos con los agentes de limpieza espesados UNE-EN 1936:2007 (AENOR, 2007) (tabla 4.172). Los valores obtenidos han seguido las mismas tendencias indicadas en los fragmentos tratados por inmersión. Así, la porosidad abierta ha resultado alta, con valores entre 26 y 39 %, siendo los valores más bajos aquellos vinculados a la pieza G71c. De forma paralela, la saturación ha sido menor también en los fragmentos de esta última pieza, mientras que el índice de compacidad ha aumentado con respecto a G62 y G71a. Aunque los valores cercanos a 1 indican similitud entre la densidad abierta y la real, por lo que la porosidad no sería tan relevante en el volumen total del sólido. La densidad aparente ha mostrado unos valores similares entre G71a y G71c, debido a la semejanza entre los valores de porosidad abierta correspondientes, en comparación con G62, como se ha analizado en los tratamientos por inmersión. De forma general, los resultados han sido similares a los obtenidos en los fragmentos intervenidos por inmersión, con una ligera variación en el grupo G71a, ya que el fragmento intervenido con el agente quelante ha presentado valores que difieren del resto de fragmentos de la misma pieza.

Tabla 4.172. Valores de los parámetros físicos e hídricos de los fragmentos cerámicos G62, G71a y G71c tras los tratamientos de limpieza con los agentes de limpieza espesados (AAE: ácido acético, ANE: ácido nítrico, EE: agente quelante del EDTA).

Muestra	P. abierta (%)	D. real (g/cm^3)	D. ap (g/cm^3)	Saturación (%)	Ín. compacidad
G62 AAE	39,42	2,67	1,61	24,40	0,60
G62 ANE	39,72	2,71	1,63	24,36	0,60
G62 EE	38,89	2,71	1,65	23,49	0,61
$\bar{x}$	39,3 ± 0,4	2,69 ± 0,02	1,63 ± 0,02	241 ± 1	0,61 ± 0,00
G71a AAE	31,74	2,67	1,82	17,39	0,68
G71a ANE	31,68	2,65	1,81	17,48	0,68
G71a EE	31,75	2,69	1,83	17,27	0,68
$\bar{x}$	31,72 ± 0,04	2,67 ± 0,02	1,82 ± 0,01	17,4 ± 0,1	0,68 ± 0,00
G71c AAE	27,17	2,60	1,89	14,37	0,73
G71c ANE	26,99	2,61	1,90	14,19	0,73
G71c EE	29,08	2,63	1,86	15,60	0,71
$\bar{x}$	28 ± 1	2,61 ± 0,02	1,88 ± 0,02	15 ± 1	0,72 ± 0,00

10. Estudio de las condiciones ambientales de almacenamiento

Las condiciones ambientales, incluyendo la humedad relativa (HR) y la temperatura (T), constituyen una de las principales variables para la correcta conservación de los objetos patrimoniales (García Fernández, 2013; Pugès i Dorca & Fernández Berengué, 2012). Un almacenamiento incorrecto, a condiciones ambientales inadecuadas o fluctuantes, pueden suponer la alteración de las piezas hasta su completa degradación. Es por ello que los fragmentos intervenidos fueron devueltos al almacén del yacimiento arqueológico de Guarrazar, situado en una sala contigua al Ayuntamiento de la localidad de Guadamur. Durante siete meses se almacenaron en bolsas de cierre hermético en las mismas cajas donde se guardaban antes de su intervención, para estudiar su evolución bajo condiciones ambientales no controladas. De manera previa, se había realizado un estudio completo de las condiciones ambientales del almacén en tres épocas del año: fría y lluviosa (de enero a febrero de 2020), templada y lluviosa (de abril a mayo de 2020) y cálida y seca (de agosto a septiembre de 2021). Para ello, se utilizaron dieciséis sensores inalámbricos de HR y T *iButton*® DS1923 colocados por pares, en caso de fallo en la recogida de datos, en distintas zonas de la sala a aproximadamente una altura de 0,9 m en la mayoría de los casos, salvo en el primer par, colocado cerca del suelo, al lado de unas cajas apiladas con los materiales cerámicos. Dichos sensores fueron programados para realizar una medida cada 30 minutos.

Los resultados obtenidos, a pesar de los fallos en la recogida de datos, entre enero y febrero y agosto y septiembre (tabla 4.173), han mostrado una alta homogeneidad en los dos parámetros estudiados, con una variación máxima de 2,4 % en la HR y 0,7 ºC en la T, así como unos valores muy bajos del coeficiente de variación (CV). Esto ha dado cuenta de la estabilidad de las condiciones ambientales medidas en esos meses, ya que a pesar de no estar controladas, no se han identificado grandes variaciones entre las medidas realizadas. En general, la HR ha presentado unos valores entre 50 y 64 %, y la T entre 15 y 24,6 ºC. No obstante, de la primera a la segunda época estudiada se ha identificado una ligera disminución en la HR así como un ligero aumento de la T. Mientras que en la época más cálida, la HR ha disminuido en casi un 13 % y la T ha aumentado en casi 10 ºC, respecto a la más fría (en-feb), en línea con las condiciones climáticas externas (tabla 4.174). Entre los pares de sensores distribuidos por el almacén, no se han encontrado diferencias relevantes según su localización, aunque destaca la disminución de la HR en el par 11-12 durante la época más fría y lluviosa, entre enero y febrero, respecto al resto.

Los valores medios obtenidos de la humedad relativa (HR) de 57 ± 7 %, han resultado del orden, aunque ligeramente superiores al promedio recomendado del 50 % en museos, galerías de arte, bibliotecas y archivos (Michalski, 2009a). En cuanto a la temperatura, las recomendaciones se sitúan

entre 15 y 25 ºC (Michalski, 2009b), por lo que el valor medio obtenido en el almacén de 19 ± 5 ºC se ha ajustado a este rango. Además, las fluctuaciones identificadas tanto en la HR como en la T, solo supondrían un leve riesgo de daño mecánico en objetos de alta vulnerabilidad, por lo que los materiales cerámicos no se verían afectados. No obstante, es importante tener en cuenta que la fluctuación de la temperatura afecta, en un sistema cerrado, a la humedad relativa. De tal forma que, una fluctuación de 1 ºC provocará un 3 % de variación en la humedad relativa. En el almacén, se ha identificado una variación de aproximadamente de 0,5 ºC vinculada a una diferencia de 2,5 % de HR. Por otro lado, de acuerdo a las recomendaciones para el almacenamiento de piezas metálicas y piezas vulnerables, los valores de HR no deberían superar el 30 % (Michalski, 2009a), por lo que la actual sala no sería la más adecuada.

Tabla 4.173. Estudio de las condiciones climáticas del almacén del yacimiento arqueológico de Guarrazar, localizado en Guadamur, basado en 16 sensores colocados por pares cubriendo la totalidad de la sala. En blanco cuando no hubo recogida de datos por fallo del sensor utilizado.

		En – feb 2020		**Mar – may 2020**		**Ag – sep 2021**	
Nº sensor	**Nº par**	**HR (%)**	**T (ºC)**	**HR (%)**	**T (ºC)**	**HR (%)**	**T (ºC)**
1	1	65,1	14,8	62,3	16,4	53,9	23,6
2		64,9	15,0	61,6	16,4	53,4	23,5
3	2	–	–	56,2	17,4	49,1	24,8
4		–	–	55,8	17,4	–	–
5	3	–	–	56,5	17,4	–	–
6		63,2	15,3	56,4	17,7	51,1	24,9
7	4	63,3	14,9	54,9	17,8	–	–
8		–	–	56,3	17,8	–	–
9	5	–	–	53,9	18,2	–	–
10		64,9	14,0	53,6	17,6	–	–
11	6	60,1	15,5	54,6	17,9	48,3	25,1
12		60,4	16,0	54,6	17,9	47,9	24,9
13	7	64,8	14,4	56,5	17,9	–	–
14		64,6	14,9	56,4	17,9	49,7	25,1
15	8	63,9	14,7	55,2	17,5	48,7	25,1
16		65,1	15,2	55,2	17,1	–	–
$\bar{X}$		64 ± 2	15 ± 1	56 ± 2	18 ± 1	50 ± 2	25 ± 1
CV		2,9	3,6	4,3	2,8	4,6	2,8
$\bar{X}$ HR				57 ± 7 %			
$\bar{X}$ T				19 ± 5 ºC			

Tabla 4.174. Valores medios anuales de temperatura (T) y humedad relativa (HR) correspondientes a la estación meteorológica de Toledo entre 1982-2010. Fuente: AEMET© (AEMET, s. f.). Los valores resaltados corresponden a los periodos estudiados en el almacén de Guadamur.

	En	**Feb**	**Mar**	**Abr**	**May**	**Jun**	**Jul**	**Ag**	**Sep**	**Oct**	**Nov**	**Dic**
HR (%)	76	69	59	58	54	45	39	41	51	66	74	79
$\bar{x}$ HR	73 ± 5			57 ± 3		42 ± 4		46 ± 7		73 ± 7		
T (ºC)	6,4	8,3	11,6	13,5	17,6	23,2	26,8	26,3	22	16,1	10,5	7,1
$\bar{x}$ T	7 ± 1			14 ± 3		25 ± 3		24 ± 3		11 ± 5		

11. Tratamientos con geles químicos

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de limpieza de las probetas cerámicas, se seleccionaron varios tratamientos para los ensayos de limpieza de los fragmentos cerámicos de Guarrazar. Estos incluyeron los geles acuosos *Medium Water Retention (MWR)* (pruebas 1 y 2) y *Starch 3* (pruebas 3 y 4), cargados todos con la disolución de ácido acético y el agente quelante del EDTA, así como el gel de acción mecánica, sin cargar (blanco) (prueba 5). También se llevó a cabo una prueba control con hisopo y agua desionizada (prueba 0) (tabla 4.175). En estos tratamientos se prescindió del ácido nítrico debido, por una parte, a que los resultados previos no diferían de los del ácido acético y, por otra, a la capacidad oxidante de este producto, que podía llegar a afectar a la estabilidad de los geles químicos.

Tabla 4.175. Pruebas de limpieza de los fragmentos cerámicos procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar.

Nº prueba	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Método de aplicación	Hisopo	Gel *MWR*		Gel *Starch 3*		Gel de acción mecánica o *peelable*
Agente de limpieza	Agua desionizada	Ácido acético 1 %	Agente quelante del EDTA 1 %	Ácido acético 1 %	Agente quelante del EDTA 1 %	—

Los fragmentos cerámicos seleccionados incluyeron una pieza de cada conjunto previamente establecido: G61, G72a y G72c, sin decoración, y G611 con decoración rojiza en forma de trazados serpenteantes (ver cap. IV, apdo.7). La pieza G61 se fragmentó accidentalmente en dos antes de los tratamientos, por lo que se denominaron G61_1 y G61_2 para distinguirlas (tabla 4.176).

Tabla 4.176. Características de los materiales cerámicos intervenidos procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar.

Muestra	Área	UE	Nº bolsa	Dimensiones	Tratamiento superficial
G61 (G61_1 y G61_2)	5	5006	472	69 × 66 × 9,5 mm^3	Bruñido
G611			530	51,5 × 44 × 5 × 6 mm^3	Alisado + decoración pintada
G72a		5007	467	68 × 48 × 7 mm^3	Acanalado
G72c				66 × 42 × 7 mm^3	Espatulado

Los tiempos de carga y aplicación utilizados se basaron en las pruebas realizadas en las probetas cerámicas (ver cap. IV, apdo. 5.1.2 y 5.2.2). Así, el tiempo de carga para ambos geles y disoluciones utilizadas fue de 120 minutos para la primera aplicación y de 60 minutos para la segunda. En cuanto a los tiempos de aplicación, tuvieron que adaptarse a las características específicas de las concreciones originales, aumentando el tiempo de la segunda aplicación en algunos casos debido a la baja eficacia de la limpieza tras la primera aplicación (ver anexo V). Además, a diferencia de la limpieza de las probetas cerámicas y de forma previa a la aplicación de los geles químicos en las muestras arqueológicas, se usó un hisopo humedecido de forma complementaria a los geles para la eliminación de los restos terrosos que impedían la correcta apreciación de las concreciones calcáreas. Previamente, se habían realizado pruebas de solubilidad en los fragmentos cerámicos, siendo negativas en todos los casos, por lo que las superficies originales no se veían comprometidas.

La eficacia de los tratamientos dependió en gran medida de la tipología de las concreciones que presentaba cada fragmento, al ser más heterogéneas que los depósitos generados artificialmente sobre las probetas. En los tres fragmentos que no presentaban decoración (G61, G72a y G72c), los depósitos no tenían una gran dureza y se eliminaron con facilidad, como lo demuestra la prueba realizada solo con agua (prueba 0). Mientras que, en el caso de la cerámica pintada (G611), la dureza de las concreciones era tan alta que para la limpieza mecánica fue necesario utilizar el bisturí, en lugar de los palitos de madera. Además, en el caso de la prueba realizada con agua (prueba 0), el riesgo de causar una alteración mecánica era mayor debido a que los depósitos no se habían reblandecido previamente.

En general, la eficacia se ha considerado alta en todos los casos, salvo para el gel de acción mecánica que, a pesar de haber realizado varias aplicaciones consecutivas, solo se eliminaron las concreciones menos adheridas a las superficies cerámicas (prueba 5). Por otro lado, en la mayoría de los casos no ha retirado material cerámico original, salvo en el reverso de la pieza con decoración pintada (G611), tal y como se pudo observar en el gel utilizado. No

obstante, a simple vista se ha apreciado en todos los casos una variación del color (fig. 4.251), por lo que este tratamiento no sería válido, ya que ha modificado los valores estéticos de las piezas. Por otro lado, se han identificado diferencias en cuanto a los resultados según la rugosidad superficial de las cerámicas, como se ha comentado en apartados anteriores



Figura 4.251. Ejemplo de la variación del color de la superficie cerámica del fragmento G611 tras la prueba realizada con el gel de acción mecánica (prueba 5). La zona intervenida (zona inferior) contrasta por una saturación mayor respecto a la no tratada (zona superior), como consecuencia del contacto con el gel.

Así, en G61 y G72a la eficacia de la limpieza, según la observación de su superficie, ha sido mayor debido a que sus superficies eran más lisas, en comparación con G72c que presentaba una rugosidad mayor (ver cap. IV, apdo. 7) (figs. 4.252-4.259). Así, en esta pieza los depósitos estaban más incrustados por lo que su eliminación fue más compleja, y los resultados de dicha eliminación no han sido tan positivos, aunque la lectura de la misma ha mejorado notablemente (figs. 4.256 y 4.257). De esta pieza, cabe destacar también el respeto de las marcas de uso, vinculadas a restos de hollín. Aunque menos relevantes que en G71c, pieza intervenida por inmersión y con el gel físico, en ningún caso los geles utilizados en G72c mostraron restos negruzcos como consecuencia de su eliminación. Por otro lado, a simple vista, la eficacia de los tratamientos realizados con el agente quelante del EDTA (pruebas 3 y 4) ha sido en todos los casos, menor que con el ácido acético (pruebas 1 y 2), a pesar de haber empleado tiempos de aplicación más largos. Los resultados de las pruebas en el reverso de las piezas fueron similares, obteniendo mejores resultados en los fragmentos no decorados (figs. 4.252-4.259). Mientras que la limpieza del reverso de la pieza G611 presentó mayores dificultades por la dureza y adherencia de los depósitos a la superficie cerámica, teniendo en cuenta que la superficie del reverso era más rugosa que la del anverso.

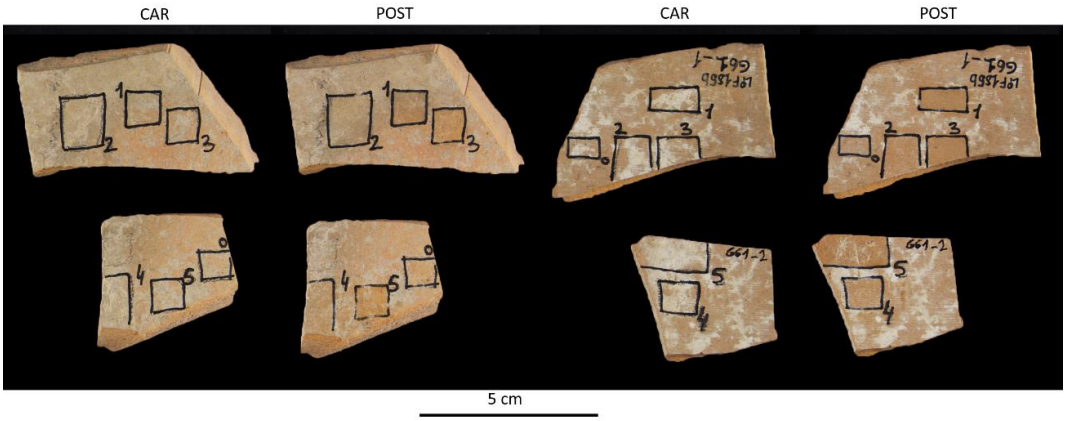


Figura 4.252. A la izquierda, anverso del fragmento G61 antes de la intervención y tras los tratamientos de limpieza, y a la derecha reverso de la misma pieza. En la zona superior fragmento G61_1 y en la inferior, G61_2. Prueba 0: hisopo con agua (0); prueba 1: *MWR* + ácido acético (1); prueba 2: *S3* + ácido acético (2); prueba 3: *MWR* + agente quelante (3); prueba 4: *S3* + agente quelante (4); prueba 5: gel de acción mecánica sin cargar (5).

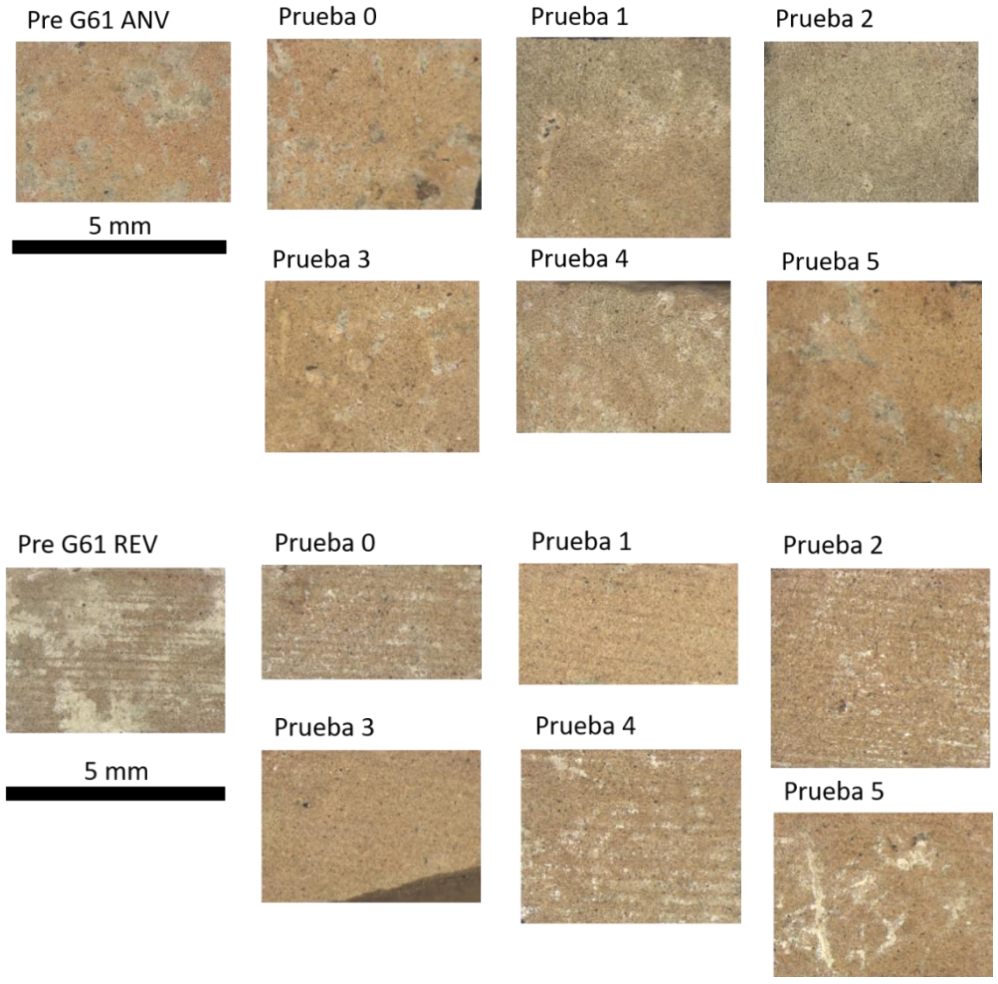


Figura 4.253. Detalle del resultado de las pruebas de limpieza realizadas en G61 (G61_1 y G61_2), en comparación con una zona del anverso y otra del reverso sin intervenir (Pre ANV y REV). Arriba, aspecto del anverso (ANV) y abajo, del reverso (REV).

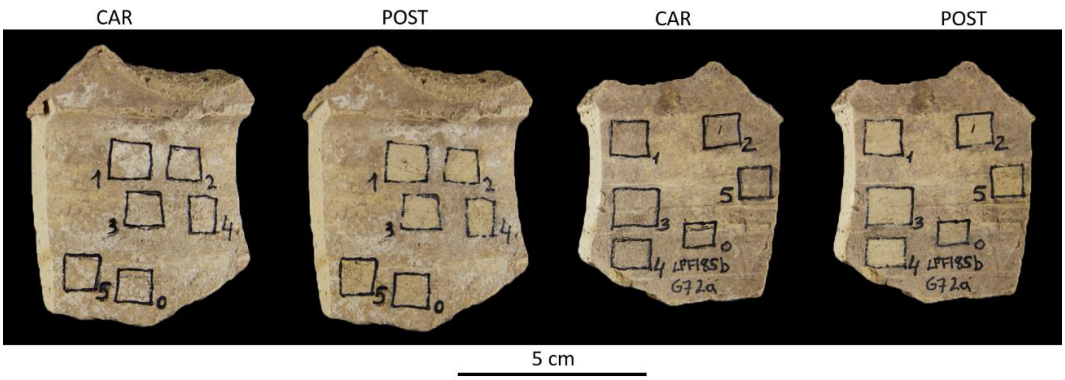


Figura 4.254. Fragmento G72a antes de la intervención y tras los tratamientos de limpieza. Prueba 0: hisopo con agua (0); prueba 1: *MWR* + ácido acético (1); prueba 2: *S3* + ácido acético (2); prueba 3: *MWR* + agente quelante (3); prueba 4: *S3* + agente quelante (4); prueba 5: gel de acción mecánica sin cargar (5).

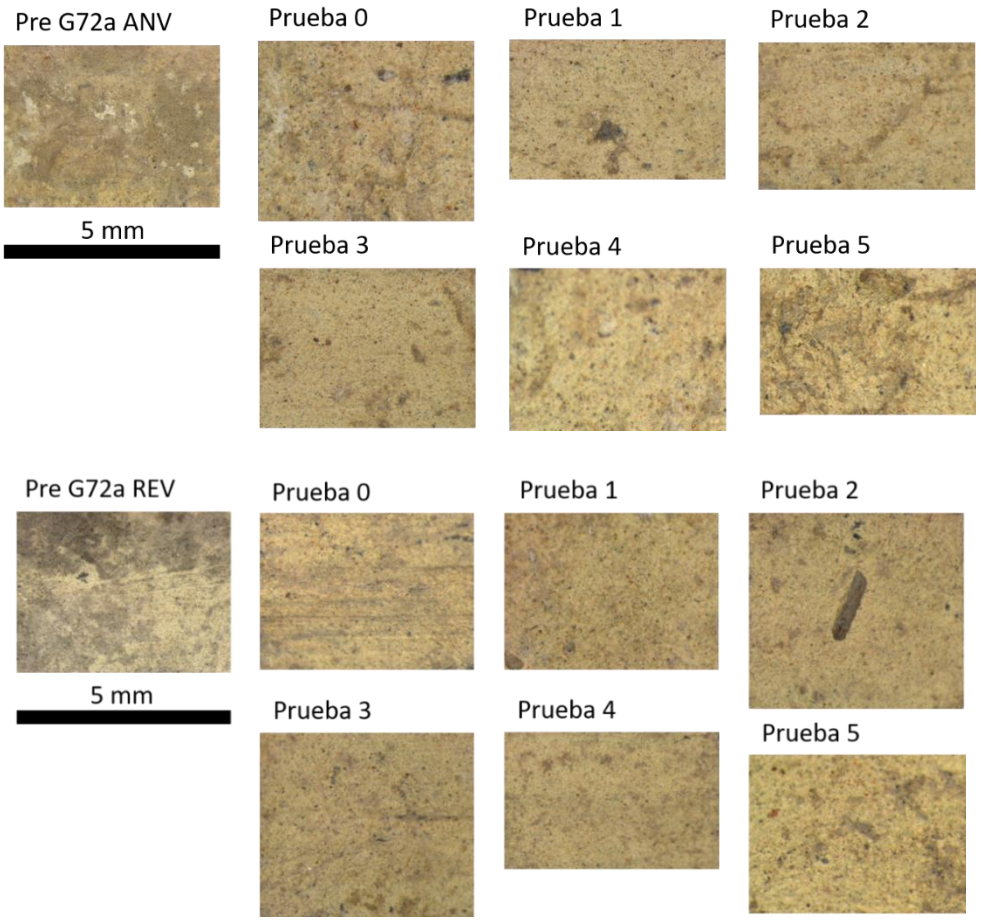


Figura 4.255. Detalle del resultado de las pruebas de limpieza realizadas en G72a, en comparación con una zona del anverso y otra del reverso sin intervenir (Pre ANV y REV). Arriba, aspecto del anverso (ANV) y abajo, del reverso (REV).

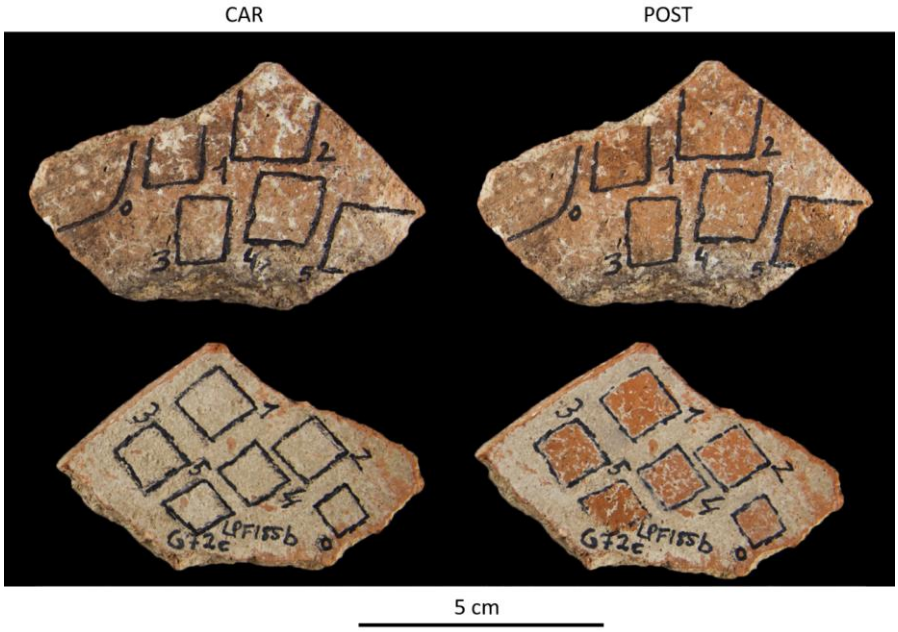


Figura 4.256. Fragmento G72c antes de la intervención y tras los tratamientos de limpieza. Prueba 0: hisopo con agua (0); prueba 1: *MWR* + ácido acético (1); prueba 2: *S3* + ácido acético (2); prueba 3: *MWR* + agente quelante (3); prueba 4: *S3* + agente quelante (4); prueba 5: gel de acción mecánica sin cargar (5).

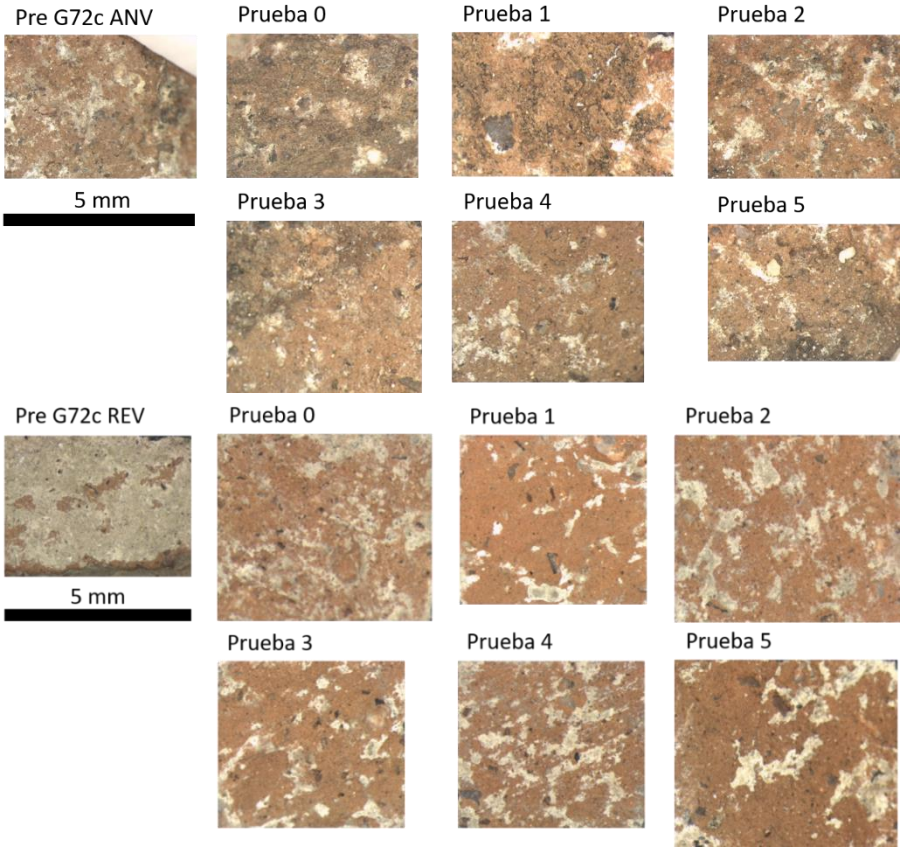


Figura 4.257. Detalle del resultado de las pruebas de limpieza realizadas en G72c, en comparación con una zona del anverso y otra del reverso sin intervenir (Pre ANV y REV). Arriba, aspecto del anverso (ANV) y abajo, del reverso (REV).

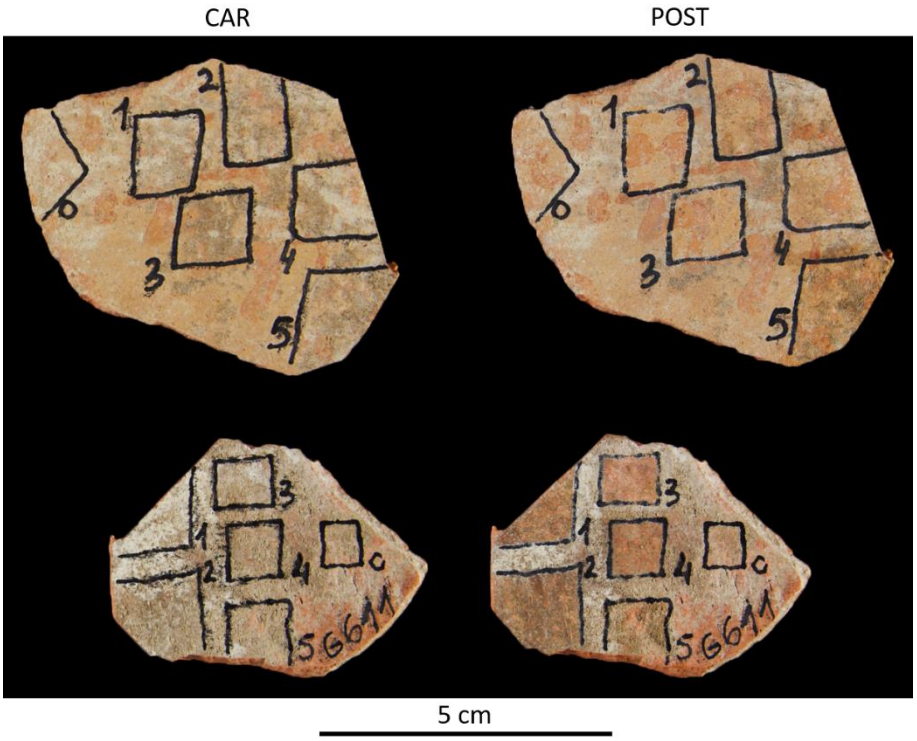


Figura 4.258. Fragmento G611 antes de la intervención y tras los tratamientos de limpieza. Prueba 0: hisopo con agua (0); prueba 1: *MWR* + ácido acético (1); prueba 2: *S3* + ácido acético (2); prueba 3: *MWR* + agente quelante (3); prueba 4: *S3* + agente quelante (4); prueba 5: gel de acción mecánica sin cargar (5).

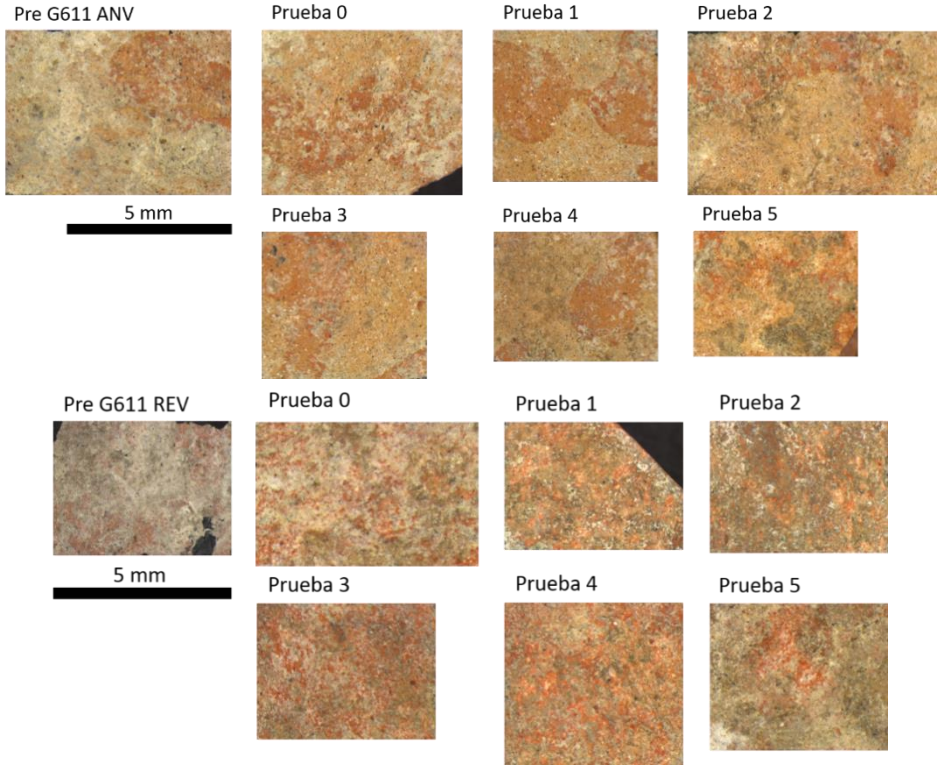


Figura 4.259. Detalle del resultado de las pruebas de limpieza realizadas en G611, comparadas con una zona del anverso y otra del reverso patrón, sin tratar (Pre ANV y REV). Arriba, aspecto del anverso (ANV) y abajo, del reverso (REV).

De igual manera que las probetas cerámicas intervenidas con los geles químicos, también los fragmentos cerámicos procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar fueron analizados mediante micro-FTIR, para evaluar tanto la eficacia de limpieza como el grado de alteración de las zonas intervenidas. En primer lugar, se realizó una medida en un corte de sección de cada fragmento, con el objetivo de establecer la composición original de cada pieza, ya que no se podía analizar la superficie al estar recubierta por los depósitos (fig. 4.260). La metodología seguida consistió en realizar un análisis en un corte transversal o sección de las muestras, realizado con cortadora de hilo de diamante. Dicha medida se identificó como PRE, por semejanza a las probetas cerámicas patrón sin depósitos calcáreos.

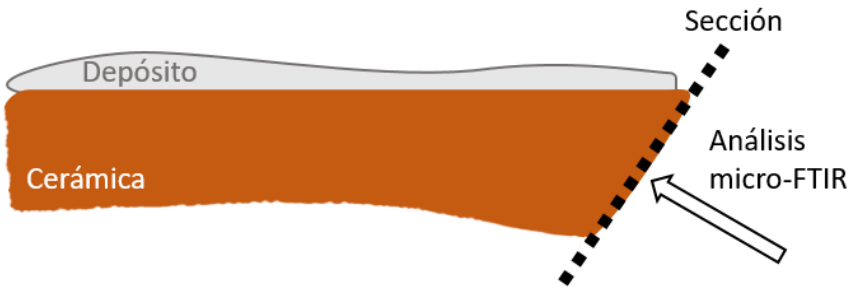


Figura 4.260. Esquema de la zona de análisis con micro-FTIR del corte transversal de los fragmentos cerámicos provenientes del yacimiento arqueológico de Guarrazar. Resultados identificados como PRE.

En lo que respecta a los mapas que muestran la distribución de las bandas de vibración seleccionadas para cada compuesto estudiado, a continuación se incluye la tabla 4.177 que recoge el rango del espectro seleccionado para cada compuesto, así como las vibraciones asociadas y las fuentes, ya comentado en el apartado de las probetas cerámicas (ver cap. III, apdo. 4.1.8). Es necesario tener en cuenta que en la banda del ion carbonato puede darse cierto solapamiento con la banda del acetato ν_{as}(C-O) 1604 cm^{-1}. Además, mediante micro-FTIR no es posible distinguir entre el ion carbonato del carbonato de calcio y del bicarbonato de sodio, resultante de la reacción del carbonato de calcio con el agente quelante del EDTA. No obstante, dados los resultados de los análisis mediante EDX y FRX llevados a cabo en las probetas, se ha concluido que las bandas asociadas al ion carbonato identificadas en los fragmentos corresponden al carbonato de calcio (ver cap. IV, apdo. 5.2.4).

Tabla 4.177. Rango del espectro seleccionado para representar el ion carbonato, el acetato y el nitrato, así como las vibraciones asociadas y la fuente bibliográfica utilizada.

Compuesto	Ion carbonato	Ion acetato
Rango del espectro	2685-2455 cm^{-1}	1610-1550 cm^{-1}
Vibraciones asociadas	Combinación de: $\delta_{ip}(CO_3^{2-})$ 745-698 cm^{-1} $\nu_{as}(CO_3^{2-})$ 1590-1425 cm^{-1}	ν_{as}(C-O) 1604 cm^{-1}
Fuente	Andersson et al., 2014; Arrizabalaga et al., 2015; Derrick et al., 1999; Weir & Lippincott, 1961; Ylmén & Jäglid, 2013	Musumeci et al., 2007

De este modo, se analizó el contenido de carbonato de calcio antes y después de los tratamientos con los geles *MWR* y *Starch 3*, ambos cargados tanto con la disolución del ácido acético como con la del agente quelante del EDTA. De los cuatro fragmentos intervenidos, fue en la pieza decorada G611 en la que se identificó una mayor cantidad de carbonato cálcico, mientras que en el resto esta cantidad era más baja (fig. 4.261), en línea con los resultados obtenidos con el resto de técnicas (ver cap. IV, apdo. 7). Además, la distribución homogénea del carbonato de calcio ha corroborado que los depósitos calcáreos se limitaban a las superficies de los fragmentos.

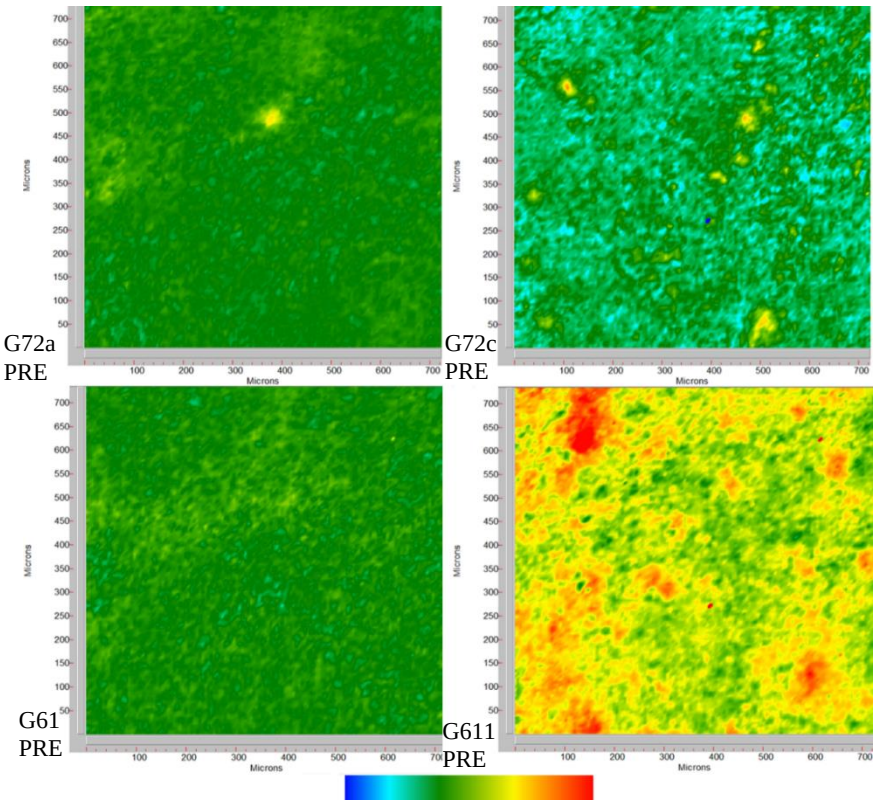


Figura 4.261. Distribución de la banda del carbonato (2685-2455 cm^{-1}) medida en la sección de los fragmentos G72a, G72c, G61 y G611 PRE. En la zona inferior, la escala con la intensidad de la concentración de la banda del carbonato, de menor (azul) a mayor (rojo) concentración. La pieza G611 PRE presenta mayor cantidad de carbonato que el resto.

En lo que respecta a la eficacia de los tratamiento, en la pieza G72a, las pruebas realizadas con *MWR* se han considerado eficaces, pues el contenido en carbonato de calcio ha resultado similar al original medido en la sección, no obstante los resultados son heterogéneos, ya que en ambos casos se han detectado restos, zonas con mayor concentración de carbonato (fig. 4.262, 1, 2). En el caso del gel *Starch 3*, los resultados obtenidos con la carga ácida han sido similares, ya que se han identificado algunos restos, y parece que el tratamiento tampoco ha implicado la disminución de la cantidad de carbonato cálcico por debajo de la original (fig. 4.262, 3). Mientras que en el caso del agente quelante la eficacia ha sido menor, ya que se ha detectado una alta intensidad de la banda del carbonato, aunque a simple vista los restos no se pudieran apreciar (fig. 4.262, 4).

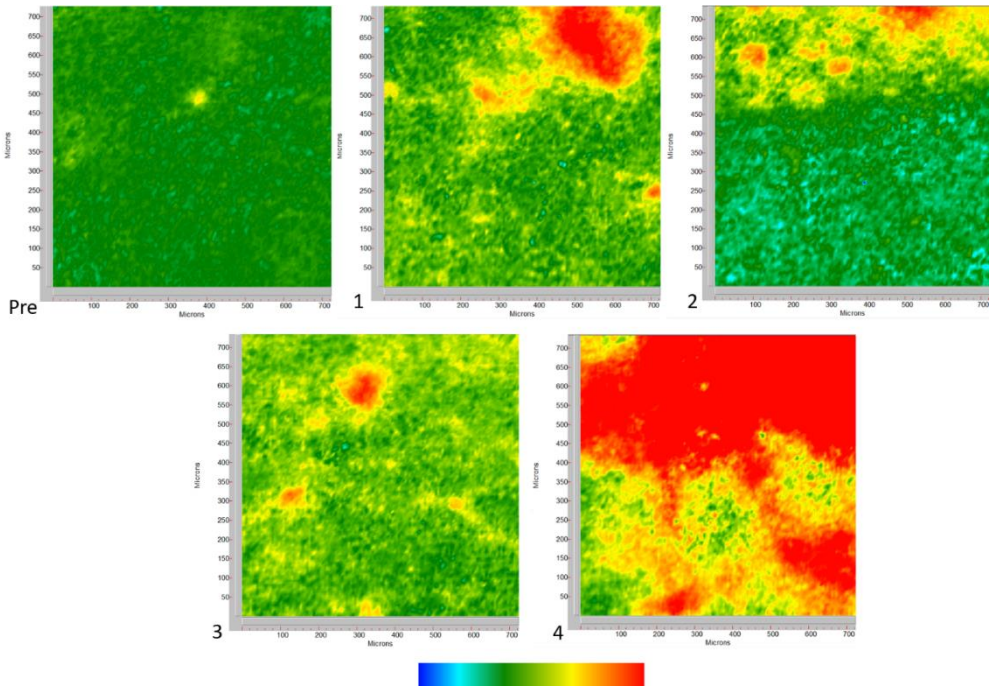


Figura 4.262. Resultados de los análisis en las pruebas realizadas sobre la pieza G72a. De izquierda a derecha, distribución de la banda del carbonato (2685-2455 cm^{-1}) de la sección de G72a (PRE), la prueba con *MWR* con ácido acético (1) y agente quelante (2), y con *Starch 3* y ácido acético (3) y agente quelante (4). En la zona inferior, la escala que representa la intensidad de la concentración de la banda del carbonato, de menor (azul) a mayor (rojo).

Por otro lado, en el fragmento G72c los análisis han puesto de manifiesto una alta eficacia de los tratamientos, con un contenido en carbonato de calcio similar al original tras la prueba con el gel *Starch 3* y el agente quelante (fig. 4.263, 4), ligeramente más alto tras la prueba realizada con el gel *MWR* y el agente quelante (fig. 4.263, 2), y el gel *Starch 3* cargado con el ácido acético (fig. 4.263, 3), aunque en este último caso el resultado ha sido menos homogéneo. Mientras que la prueba realizada con el gel *MWR* y el ácido acético ha supuesto una ligera disminución de la concentración del carbonato (fig. 4.263, 1).

Las pruebas realizadas en la pieza G61 han presentado una alta eficacia tras los tratamientos con el ácido acético con ambos geles, con una alta semejanza respecto a la fase previa (fig. 4.264, 1, 3). Mientras que las pruebas con el agente quelante no han eliminado todos los depósitos, según los restos superficiales de carbonato de calcio identificados en las zonas intervenidas (fig. 4.264, 2, 4).

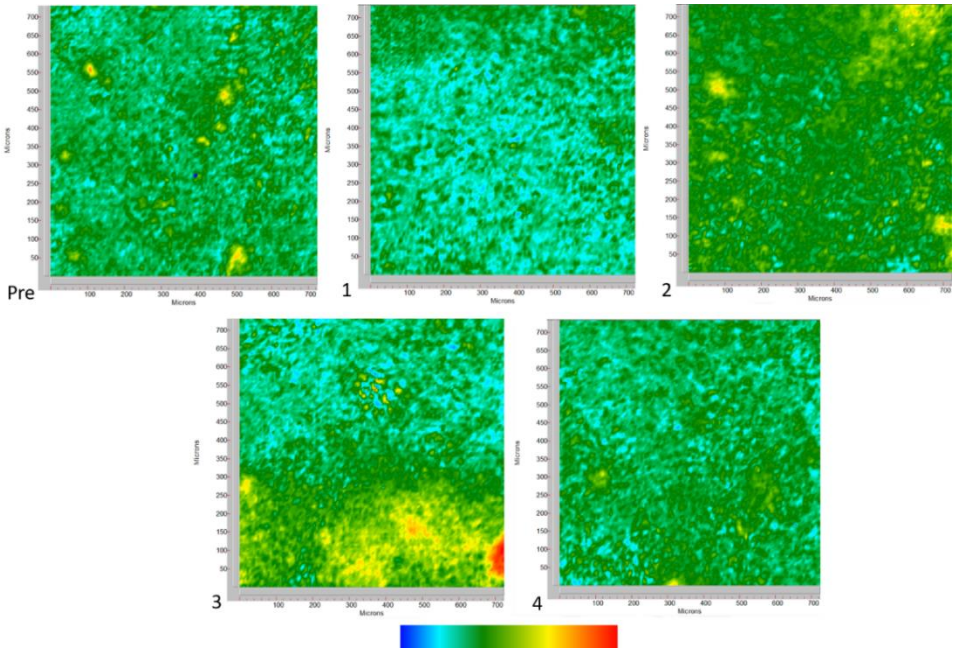


Figura 4.263. Resultados de los análisis en las pruebas realizadas sobre la pieza G72c. De izquierda a derecha, distribución de la banda del carbonato (2685-2455 cm^{-1}) en la sección de G72c (PRE), la prueba con *MWR* con ácido acético (1) y agente quelante (2), y con *Starch 3* y ácido acético (3) y agente quelante (4). En la zona inferior, la escala que representa la intensidad de la concentración de la banda del carbonato, de menor (azul) a mayor (rojo).

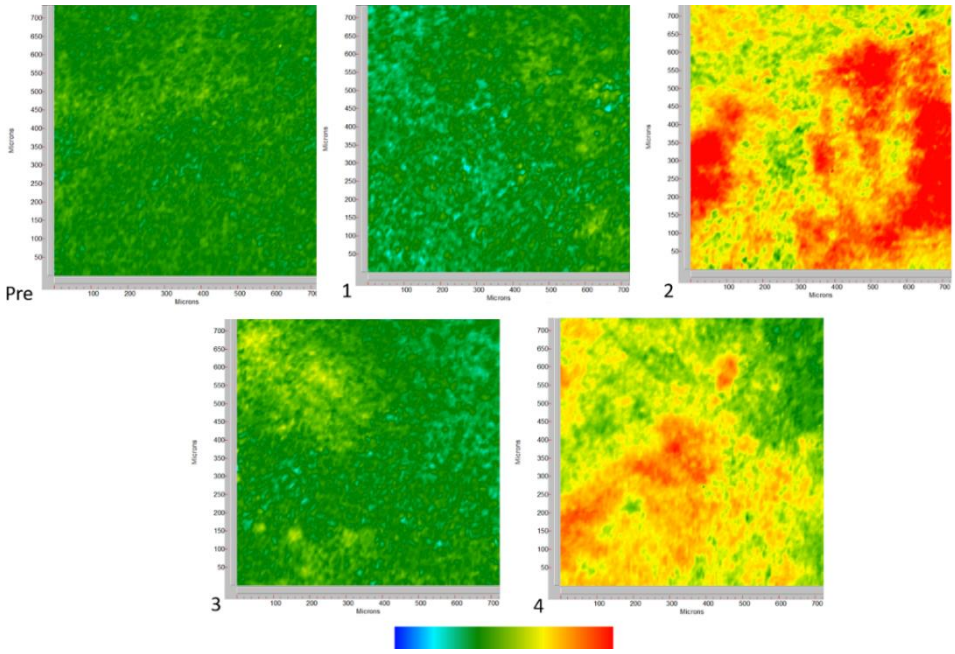


Figura 4.264. Resultados de los análisis en las pruebas realizadas sobre la pieza G61. De izquierda a derecha, distribución de la banda del carbonato (2685-2455 cm^{-1}) en la sección de G61 (PRE), la prueba con *MWR* con ácido acético (1) y agente quelante (2), y con *Starch 3* y ácido acético (3) y agente quelante (4). En la zona inferior, la escala que representa la intensidad de la concentración de la banda del carbonato, de menor (azul) a mayor (rojo).

Por último, en la pieza G611 los tratamientos basados en el ácido acético han resultado más eficaces que los del agente quelante, pero al mismo tiempo, han implicado una ligera disminución de la intensidad de la banda del carbonato en algunas zonas, por debajo incluso del contenido original (fig. 4.265, 1, 3). Mientras que las pruebas realizadas con el agente quelante no han sido tan eficaces, aunque a simple vista lo parezcan, ya que mediante micro-FTIR se han detectado bastantes restos independientemente del gel utilizado (fig. 4.265, 2, 4).

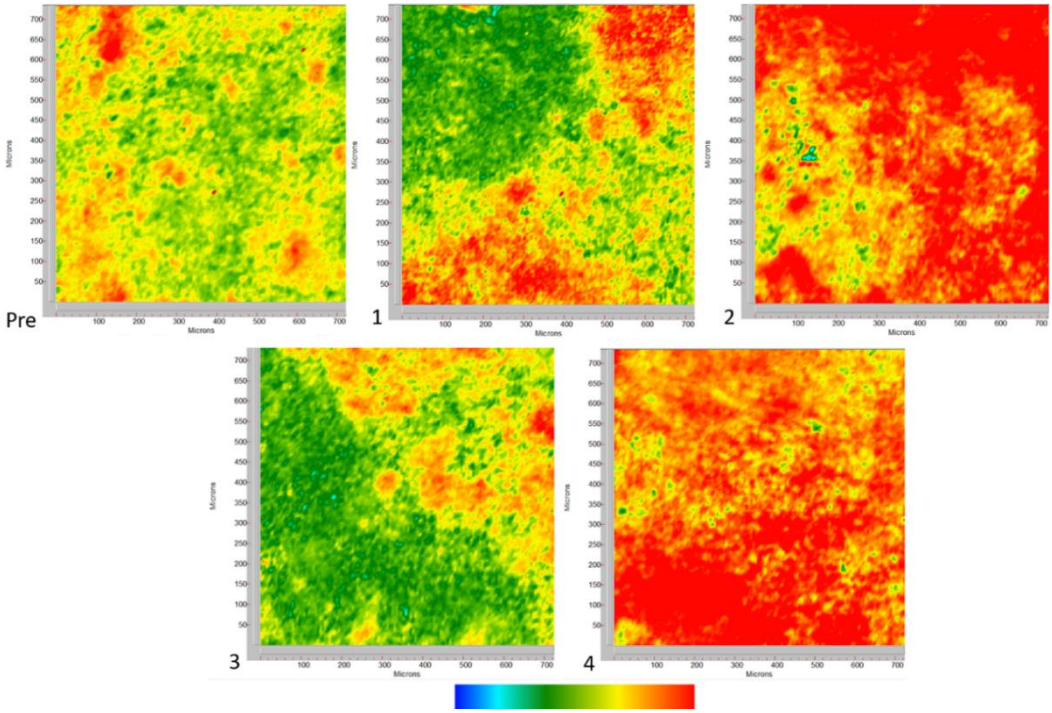


Figura 4.265. Resultados de los análisis en las pruebas realizadas sobre la pieza G611. De izquierda a derecha, distribución de la banda del carbonato (2685-2455 cm^{-1}) en la sección de G611 (PRE), la prueba con *MWR* con ácido acético (1) y agente quelante (2), y con *Starch 3* y ácido acético (3) y agente quelante (4). En la zona inferior, la escala que representa la intensidad de la concentración de la banda del carbonato, de menor (azul) a mayor (rojo).

Como se recoge en la tabla 4.178, los tratamientos con el ácido acético han resultado en general más eficaces, pero también han alterado en mayor medida la cantidad original de carbonato cálcico (piezas G72c y G611). Mientras que el agente quelante, en los casos que ha sido eficaz no ha supuesto una alteración para las piezas, aunque su eficacia no haya sido tan alta, en línea con los resultados obtenidos por inmersión y geles físicos. Por otro lado, no se han identificado diferencias entre los dos geles utilizados, ya que tanto el *MWR* como el *Starch 3* han mostrado resultados similares.

Tabla 4.178. Resumen de los resultados obtenidos tras los análisis superficiales de las pruebas de limpieza con los geles *MWR* y *Starch 3* realizadas sobre los fragmentos cerámicos de Guarrazar

	MWR				***Starch 3***			
	Ácido acético		**Agente quelante**		**Ácido acético**		**Agente quelante**	
Muestra	**Eficacia de limpieza**	**Alteración del original**	**Eficacia de limpieza**	**Alteración del original**	**Eficacia de limpieza**	**Alteración del original**	**Eficacia de limpieza**	**Alteración del original**
G72a	Alta	No	Alta	No	Media	No	Baja	No
G72c	Alta	**Sí**	Alta	No	Alta	Sí	Alta	No
G61	Alta	Media	Baja	No	Alta	No	Baja	No
G611	Media	**Sí**	Baja	No	Media	Sí	Baja	No

12. Conclusiones

Atendiendo al estudio organoléptico de los fragmentos cerámicos se establecieron tres grupos claramente diferenciados: G6 (incluyendo las muestras decoradas G610 y G611), G7a y G7c. Dicha diferenciación se ha visto corroborada por los resultados de la composición elemental en base al contenido de CaO identificado mediante FRX: siendo en G7a 25 ± 3 %; en G6 13 ± 1 %; y en G7c 6 ± 1 %. Según estos resultados, el grupo G7c se asemeja a la pasta utilizada en la elaboración de las probetas cerámicas. Al margen, se han estudiado las muestras decoradas que según la pasta se englobarían en el grupo G6, mientras que, de acuerdo al contenido de CaO establecido mediante FRX, la muestra G610 pertenecería al grupo G6, y la muestra G611 se incluiría en G7a. Asimismo, los resultados de DRX-P han corroborado esta división. De este modo, en los conjuntos G6 y G7a se ha identificado cuarzo, moscovita, anortita, ortoclasa, calcita y gehlenita. No obstante, los patrones del grupo G7a han señalado mayores intensidades de los picos asociados a las fases calcita, anortita y gehlenita. Por otro lado, en el conjunto G7c no se ha identificado gehlenita. Finalmente, la muestra decorada G611 se ha diferenciado del resto por su contenido en dolomita, así como en hematites, vinculado quizás a la decoración rojiza en su superficie. Esta composición difiere de la establecida en las probetas cerámicas, en las que no se ha identificado gehlenita, pero sí albita y un alto contenido en hematites, lo que resulta en la coloración rojiza de la pasta (De Bonis et al., 2017).

En lo que respecta a la cuantificación del contenido en $CaCO_3$ según TG-DSC, los resultados han corroborado los conjuntos previamente establecidos de acuerdo a los datos de FRX. Así, en el conjunto G6 se ha establecido un contenido medio de $CaCO_3$ de 5,7 %, en G7a de 9,4 % y en G7c de 3,0 %. Teniendo esto en cuenta, G7a sería el conjunto más calcáreo, seguido por G6 y G7c. No obstante, los resultados de TG-DSC han puesto de manifiesto una mayor variabilidad entre los conjuntos, atendiendo a los valores del coeficiente de variación, en comparación con los resultados obtenidos mediante FRX. Respecto a las probetas, de acuerdo al contenido en $CaCO_3$, el grupo G6 se asociaría a las elaboradas a 650 ºC y el conjunto G7c a las probetas elaboradas a 1000 ºC. Mientras que G7a no se podría comparar pues su contenido calcáreo es mucho mayor. De todos modos, esta comparación solo es real si se parte de la misma pasta, pues el contenido original de la arcilla, incluyendo los aditivos e impurezas, determinará su composición según la temperatura alcanzada durante la cocción (Rye, 1981).

Por otro lado, los análisis realizados mediante DRX-P y DRX-AO han permitido estimar la temperatura de cocción, situando la máxima alcanzada alrededor de 1000 ºC por la presencia de anortita en todas las muestras. Mientras que la temperatura mínima ha mostrado diferencias dependiendo de cada pieza. En G62 y G71a CAR se ha estimado alrededor de 800/900 ºC, mientras que para la pieza G611 se ha estimado cerca de 650 ºC debido a la

identificación mediante DRX-P de dolomita y hematites. Gracias a estos resultados ha quedado patente la heterogeneidad del proceso de cocción de las muestras, con las diferencias en la composición y propiedades derivadas de la misma.

En cuanto a la matriz arcillosa, la illita ha sido el único mineral de arcilla identificado, lo que podría indicar una proveniencia común, aunque sería necesario complementar los análisis con estudios estadísticos para comprobarlo (Tite, 2008). En lo que respecta a la cristalinidad de dicha fase, parece que en G62 y G71a CAR es bastante similar, siendo menor en G71c e imposible de medir en G611 CAR, por su baja concentración.

Por otro lado, la composición de los depósitos, está constituida mayoritariamente por calcita, tal y como han demostrados los análisis de DRX-P y TG-DSC, con un contenido de $CaCO_3$ superior al 50 % en los fragmentos estudiados. Como impurezas, se han identificado mediante DRX-P otras fases con picos de menores intensidades, como cuarzo, anortita y mica, asociadas a la composición del suelo del yacimiento. Estos resultados están en línea con la caracterización de los depósitos generados sobre las probetas, salvo por la ausencia de portlandita, procedente de la cal en pasta utilizada.

Los análisis de los parámetros colorimétricos han permitido situar los fragmentos estudiados en el primer cuadrante del sistema *CIE L*a*b**, de igual manera que las probetas cerámicas elaboradas, así como diferenciar claramente las zonas con depósitos calcáreos de las limpias. No obstante, las similitudes entre los fragmentos no han permitido establecer una distribución diferenciada en base a los datos obtenidos.

Por otro lado, según los valores de la micro-rugosidad, se han establecido diferencias claras entre los fragmentos pertenecientes a cada uno de los grupos. De tal manera que la pieza menos rugosa sería G62 CAR, seguida por G71a y G71c CAR, cuyos valores son los más altos, debido a la cantidad de desgrasantes y su alta granulometría (Mentesana et al., 2019). Según estos resultados, la pieza G611 CAR se asemeja a G71a CAR. En general, todas ellas se han vinculado a las probetas cerámicas elaboradas entre 1000 y 1100 ºC, lo que encajaría con las temperaturas estimadas de cocción, previamente comentadas.

Además, de acuerdo a los resultados de las técnicas utilizadas (FRX, DRX-P, FTIR-ATR y TG-DSC), no se han identificado diferencias relevantes en el contenido de $CaCO_3$ entre las muestras con los depósitos calcáreos y aquellas en las cuales se habían eliminado previamente de manera mecánica, con vibroincisor. Esto indicaría que dichos depósitos no son representativos en el total de la muestra.

En lo que respecta a la eliminación de dichos depósitos calcáreos, la eficacia de los tratamientos realizados tanto por inmersión como de forma

indirecta con los agentes de limpieza espesados, ha sido alta, puesto que en todos los casos han supuesto una mejora de la lectura de las piezas cerámicas, permitiendo el acceso a las superficies del anverso y reverso de los fragmentos intervenidos, incluyendo las huellas horizontales del torno. No obstante, es importante recordar que dichos tratamientos, especialmente el ácido nítrico y el agente quelante, aplicados tanto de forma directa como indirecta mediante el gel físico, han supuesto la eliminación del hollín identificado como marcas de uso en la pieza G71c. Por lo tanto, estos tratamientos no se recomendarían en la intervención de piezas similares. En cuanto al ácido acético, aunque también ha eliminado parte de dichos restos, ha sido de manera más moderada, por lo que de entre los tres productos utilizados, sería el menos dañino desde el punto de vista de la conservación de estas huellas de uso.

Tras el análisis de la composición de los fragmentos intervenidos, no se han identificado variaciones significativas en la composición elemental ni mineralógica, ni por inmersión ni con los agentes de limpieza espesados. No obstante, según FTIR-ATR, la intensidad de la banda de la calcita ha disminuido ligeramente en G62 y, en menor medida, en G71c tras los tratamientos por ambos métodos de aplicación. Dicha variación en la banda de la calcita se ha traducido, según TG-DSC, en una disminución del contenido de carbonato de calcio en G62 por inmersión y el gel físico, y en G71c solo en los tratamientos indirectos con el gel físico. Esto indicaría una mayor eficacia de limpieza en G62, con ambos métodos de aplicación, seguida de G71c con el método indirecto, probablemente debido a las diferencias en la rugosidad superficial, por los diferentes tratamientos superficiales (Ionescu et al., 2019; Ionescu & Hoeck, 2020; Rueff et al., 2021). Sin embargo, en la muestra G71a, según FTIR-ATR y TG-DSC, dichas variaciones no se han identificado por lo que los tratamientos en estas piezas no habrían sido tan eficaces, aunque a simple vista los depósitos se han eliminado. Esto estaría vinculado a la poca representatividad de los depósitos en las muestras. En lo que respecta a la seguridad de los tratamientos, establecida en base en la variación del contenido de $CaCO_3$ respecto a las muestras sin depósitos calcáreos (PRE), los bajos valores de las variaciones han señalado que estas no son significativas, teniendo también en cuenta la seguridad de los tratamientos previamente determinada por los análisis llevados a cabo en las probetas (ver cap. IV, apdo. 4).

En resumen, los tratamientos de limpieza diseñados y aplicados con métodos directos e indirectos con los geles físicos se han considerado tanto eficaces como seguros. Además, los análisis mediante FTIR-ATR realizados tras haber depositado los fragmentos intervenidos durante siete meses en el almacén del yacimiento, han demostrado la ausencia de sales como consecuencia de los tratamientos de limpieza. El estudio climático de la sala utilizada como almacén ha dado como resultado una humedad relativa media de 57 ± 7 % y una temperatura media de 19 ± 5 ºC. Aunque las condiciones ambientales del almacén no estén controladas, tanto los valores medios como las fluctuaciones obtenidas, se encuentran dentro del margen de las recomendaciones (Michalski, 2009a, 2009b), por lo que se ha considerado un

espacio adecuado, dada la estabilidad de los parámetros estudiados. Por todo lo comentado con anterioridad, si pasados los siete meses de exposición a condiciones ambientales no controladas no se han identificado sales, cabría decir que los tratamientos, tanto de limpieza como de desalación, han resultado eficaces a corto y medio plazo.

Por otro lado, el estudio de las propiedades físico-hídricas de las piezas intervenidas por inmersión, ha mostrado que la variación del color en el anverso de la mayoría de los fragmentos intervenidos por inmersión es perceptible por un observador inexperto ($\Delta E_{00} \geq 2$), con tendencias hacia tonalidades cálidas y más claras. Dichas variaciones han resultado especialmente altas en los fragmentos de G71c, dada la eliminación de las marcas de uso (hollín). Sin embargo, los valores de los fragmentos intervenidos con los agentes espesados han mostrado mejores resultados, ya que la mayoría de las variaciones no serían perceptibles por un observador inexperto, salvo en G71c ANE y EE, en línea con lo ya comentado. En cuanto al reverso, las tendencias han sido similares a las identificadas en el anverso de los fragmentos tratados por inmersión, aunque en general han presentado una mayor homogeneidad y, además, valores más bajos en los fragmentos de G71c, dada la ausencia de los restos de hollín, independientemente del método de aplicación utilizado. Recapitulando, la mayoría de los tratamientos han implicado variaciones del color apreciables a simple vista por el público general (observador inexperto), siendo estas más significativas en el anverso y en la pieza G71c, tanto por inmersión como con los geles físicos. Aunque, en general, los valores obtenidos tras los tratamientos indirectos en el anverso han sido ligeramente más bajos, indicando una variación menor con los geles físicos frente a la inmersión.

En lo que respecta a la micro-rugosidad, en casi la mitad de los dieciocho fragmentos estudiados la variación ha sido estadísticamente significativa, pero solo en G71c AN y EE se ha producido un aumento de la misma, lo que podría suponer a su vez un aumento de la alterabilidad (partículas contaminantes, sales solubles, biodeterioro, etc) (Cardell et al., 2003; Korkanç & Savran, 2015). Por lo que, en general, los tratamientos diseñados no han modificado dicha propiedad, independientemente del método de aplicación, salvo en la pieza G71c, que podría ser más vulnerable, debido quizás a unos valores de micro-rugosidad previos más altos, en comparación con G62 y G71a.

En cuanto a las propiedades físico-hídricas, la caracterización de los fragmentos tras los tratamientos ha establecido una semejanza respecto a las probetas elaboradas entre 650 y 1050 ºC, con una porosidad abierta ligeramente mayor en la pieza G62, y ligeramente menor en G71c, que podría deberse a la composición de las pastas y granulometría de los desgrasantes. Esto encajaría con la temperatura de cocción estimada en base a los resultados obtenidos mediante DRX-P y DRX-AO.

Todos los resultados derivados del estudio de la composición de los fragmentos intervenidos, indican que los tratamientos diseñados han resultado

eficaces y, al mismo tiempo, seguros, en línea con los resultados obtenidos tras la intervención de las probetas, pues en ningún caso se ha detectado una disminución significativa del contenido original de carbonato de calcio. La gran mayoría de las variaciones del color han resultado apreciables por un observador inexperto, en menor medida con los tratamientos indirectos. No obstante, independientemente del método de aplicación, los fragmentos de G71c han experimentado las mayores variaciones debidas a la eliminación de las marcas de uso en el anverso. Estos resultados contrastan con los de las probetas, ya que la diferencia total del color apenas variaba, siendo imperceptible tras la mayoría de los tratamientos, salvo en las probetas intervenidas con el ácido acético, tanto por inmersión como espesado. Por otro lado, la micro-rugosidad solo ha aumentado en dos de los dieciocho fragmentos intervenidos: G71c AN y EE, coincidiendo con los mayores valores previos, en comparación con el resto de fragmentos.

Tras las pruebas de limpieza realizadas con los geles químicos, se ha concluido que aquellos cargados con la disolución de ácido acético han sido más eficaces, frente al agente quelante, independientemente del gel utilizado (*MWR* o *Starch 3*), en línea con los resultados obtenidos en las probetas. No obstante, en base a las medidas de micro-FTIR, se han observado ligeras diminuciones del contenido original de carbonato de calcio en G72c y G611. Por lo tanto, los tratamientos con el agente quelante serían más recomendables por su control, a pesar de su menor eficacia de limpieza, según los datos de micro-FTIR, ya que a simple vista todos los tratamientos se han considerado eficaces. No obstante, se podría explorar la reducción de los tiempos de aplicación de los geles cargados con la disolución ácida, ya que su eficacia de limpieza es mayor.

13. Referencias

AEMET. (s. f.). *Valores climatológicos normales. Toledo. 1982-2010*. Recuperado 30 de marzo de 2022, de http://www.aemet.es/es/serviciosclimaticos/datosclimatologicos/valoresclimatologicos?l=3260B&k=undefined

AENOR. (2007). *UNE-EN 1936:2007 Métodos de ensayo para piedra natural Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total*.

Buys, S., & Oakley, V. (1993). *The conservation and restoration of ceramics*. Butterworth-Heinemann.

Caballero, L., Retuerce, M., & Sáez, F. (2003). Las cerámicas del primer momento de Santa María de Melque (Toledo), construcción, uso y destrucción. Comparación con las de Santa Lucía del Trampal y El Gatillo (Cáceres)", en Cerámicas tardorromanas y Altomedievales en la Península Ibérica. *Anejos de AEspA*, *XXVIII*, 225-271.

Capel, J., Huertas, F., Pozzuoli, A., & Linares, J. (2006). Red ochre decorations in Spanish Neolithic ceramics: a mineralogical and technological study. *Journal of Archaeological Science*, *33*(8), 1157-1166. https://doi.org/10.1016/j.jas.2005.12.004

Cardell, C., Delalieux, F., Roumpopoulos, K., Moropoulou, A., Auger, F., & Van Grieken, R. (2003). Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France. *Construction and Building Materials*, *17*(3), 165-179. https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00104-6

Cronyn, J. M., & Robinson, W. S. (1990). *The elements of archaeological conservation*. Routledge.

Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., & De La Torre, M. J. (2001). Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, *13*(3), 621-634. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0621

De Bonis, A., Cultrone, G., Grifa, C., Langella, A., Leone, A. P., Mercurio, M., & Morra, V. (2017). Different shades of red: The complexity of mineralogical and physico-chemical factors influencing the colour of ceramics. *Ceramics International*, *43*(11), 8065-8074. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.127

di Lernia, S., Bruni, S., Cislaghi, I., Cremaschi, M., Gallinaro, M., Gugliemi, V., Mercuri, A. M., Poggi, G., & Zerboni, A. (2016). Colour in context. Pigments and other coloured residues from the Early-Middle Holocene site of Takarkori (SW Libya). *Archaeological and Anthropological Sciences*, *8*(2), 381-402. https://doi.org/10.1007/s12520-015-0229-4

Domingo, I., García-Borja, P., & Roldán, C. (2012). Identification, processing and use of red pigments (hematite and cinnabar) in the valencian early neolithic (Spain). *Archaeometry*, *54*(5), 868-892. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2011.00650.x

Gál, Á., Ionescu, C., Bajusz, M., Codrea, V. A., Hoeck, V., Barbu-Tudoran, L., Simon, V., Mureșan-Pop, M., & Csók, Z. (2018). Composition, technology and provenance of Roman pottery from Napoca (Cluj-Napoca, Romania). *Clay Minerals*, *53*(4), 621-641. https://doi.org/10.1180/clm.2018.47

García-Entero, V., Peña, Y., Zarco, E., & Aranda, R. (2017). Contextos cerámicos emirales del Yacimiento de Carranque (Toledo). *Archivo Español de Arqueología 90*, *5*(97), 97-124. https://doi.org/10.3989/aespa.090.017.005

García Fernández, I. (2013). *La conservación preventiva de bienes cultruales*. Grupo Anaya Publicaciones Generales.

García Heras, M., Reyes Trujeque, J., Ruiz Guzmán, R., r. ruiz guzmáN Avilés Escaño, M. A., Ruiz Conde, A., & Sánchez Soto, P. J. (2006). Estudio arqueométrico de figurillas cerámicas mayas de Calakmul (Campeche, México). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, *45*(4), 245-254.

Gómez Laguna, A. J., & Rojas Rodríguez-Malo, J. M. (2009). El yacimiento de la Vega Baja de Toledo. Avance sobre las cerámicas de la fase emiral. *Actas del VIII Congreso Internacional de Cerámica Medieval en el Mediterráneo, Ciudad Real, tomo II*, 785-804.

Hunt-Ortiz, M. A., Consuegra-Rodríguez, S., Díaz del Río-Español, P., Hurtado-Pérez, V. M., & Montero-Ruiz, I. (2011). Neolithic and Chalcolithic –VI to III millennia BC– use of cinnabar(HgS) in the Iberian Peninsula: analytical identification and leadisotope data for an early mineral exploitation of the Almadén(Ciudad Real, Spain) mining district. En J. E. Ortiz, O. Puche, I. Rábano, & L. F. Mazadiego (Eds.), *History of Research in Mineral Resources. Cuadernos del Museo Geominero.* (Vol. 13, pp. 3-13). Instituto Geológico y Minero de España.

Ionescu, C., Fischer, C., Hoeck, V., & Lüttge, A. (2019). Discrimination of Ceramic Surface Finishing by Vertical Scanning Interferometry. *Archaeometry*, *61*(1), 31-42. https://doi.org/10.1111/arcm.12410

Ionescu, Corina, & Hoeck, V. (2020). Ceramic technology. How to investigate surface finishing. *Archaeological and Anthropological Sciences*, *12*(204). https://doi.org/10.1007/s12520-020-01144-9/Published

Juan, J., & Cáceres, Y. (2010). De Toletum a Tulaytula: Una aproximación al uso del espacio y a los materiales del periodo islámico en el yacimiento de Vega Baja (Toledo). En *Espacios urbanos en el occidente mediterráneo (ss. VI-VIII), Toledo* (pp. 91-99). A. García (coord.).

Korkanç, M., & Savran, A. (2015). Impact of the surface roughness of stones used in historical buildings on biodeterioration. *Construction and Building Materials*, *80*(November), 279-294. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.073

Linares, J., Huertas, F., & Capel, J. (1983). La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Granada*, *8*(0), 479-490. https://doi.org/10.30827/cpag.v8i0.1224

Maniatis, Y., & Tite, M. S. (1981). Technological examination of Neolithic-Bronze Age pottery from central and southeast Europe and from the Near East. *Journal of Archaeological Science*, *8*(1), 59-76. https://doi.org/10.1016/0305-4403(81)90012-1

Maritan, L., Angelini, I., Artioli, G., Mazzoli, C., & Saracino, M. (2009). Secondary phosphates in the ceramic materials from Frattesina (Rovigo, North-Eastern Italy). *Journal of Cultural Heritage*, *10*(1), 144-151. https://doi.org/10.1016/j.culher.2008.01.008

Maritan, L., & Mazzoli, C. (2004). Phosphates in archaeological finds: Implications for environmental conditions of burial. *Archaeometry*, *46*(4), 673-683. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2004.00182.x

Mentesana, R., Kilikoglou, V., Todaro, S., & Day, P. M. (2019). Reconstructing change in firing technology during the Final Neolithic–Early Bronze Age transition in Phaistos, Crete. Just the tip of the iceberg? *Archaeological and Anthropological Sciences*, *11*(3), 871-894. https://doi.org/10.1007/s12520-017-0572-8

Michalski, S. (2009a). *Humedad relativa incorrecta*.

Michalski, S. (2009b). *Temperatura incorrecta*.

Mokrzycki, W., & Tatol, M. (2011). Color difference Delta E - A survey Colour difference Δ E - A survey Faculty of Mathematics and Informatics. *Machine Graphics and Vision*, *20*(4), 383-411. https://doi.org/10.1007/s10817-009-9143-8

Moropoulou, A., Bakolas, A., & Bisbikou, K. (1995). Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. *Thermochimica Acta*, *269-270*, 743-753. https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02570-7

Nodari, L., Marcuz, E., Maritan, L., Mazzoli, C., & Russo, U. (2007). Hematite nucleation and growth in the firing of carbonate-rich clay for pottery production. *Journal of the European Ceramic Society*, *27*(16), 4665-4673. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.031

Odriozola, C., & Martínez-Blanes, J. M. (2007). Estimate of firing temperatures through bone-based chalcolithic decorated pottery. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *87*(1), 135-141. https://doi.org/10.1007/s10973-006-7833-6

Pugès i Dorca, M., & Fernández Berengué, L. (2012). *La conservación preventiva durante la exposición de materiales arqueológicos*. TREA.

Retuerce Velasco, M. (1998). *La cerámica andalusí de la meseta* (CRAN (ed.)).

Riccardi, M. P., Messiga, B., & Duminuco, P. (1999). An approach to the dynamics of clay firing. *Applied Clay Science*, *15*(3-4), 393-409. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00032-0

Rodrigues, S. F. S., & da Costa, M. L. (2016). Phosphorus in archeological ceramics as evidence of the use of pots for cooking food. *Applied Clay Science*, *123*, 224-231. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.038

Rueff, B., Debels, P., Vargiolu, R., Zahouani, H., & Procopiou, H. (2021). Reading ceramic surfaces: Characterisation of surface treatments towards functional identification of vases. *Journal of Archaeological Science: Reports*, *38*. https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.103021

Rye, O. S. (1981). *Pottery technology: principles and reconstruction*. Taraxacum Inc.

Sanfeliu Lozano, D., & Cebrián Fernández, R. (2008). La ocupación emiral en Segóbriga (Saelices, Cuenca). Evidencias arqueológicas y contextos cerámicos. *LVCENTVM*, *27*, 199-211.

Tite, M. S. (2008). Ceramic production, provenance and use. A review. *Archaeometry*, *50*(2), 216-231. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2008.00391.x

Vigil-Escalera, A., & Quirós Castillo, J. A. (2016). La cerámica de los siglos VIII-IXen Madrid, Toledo y Guadalajara. En *La cerámica de la Alta Edad Media en el cuadrante noroeste de la Península Ibérica (siglos V-X) : sistemas de producción, mecanismos de distribución y patrones de consumo* (p. 362). Universidad del País Vasco.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES FINALES

FINAL CONCLUSIONS

1. Conclusiones finales

A continuación se exponen las principales conclusiones derivadas del trabajo de investigación desarrollado. Los distintos apartados y subapartados incluyen la valoración de la metodología, del estado del arte, de la eficacia y seguridad de los tratamientos diseñados, en base a los análisis de la composición y de las propiedades físico-hídricas de las probetas cerámicas y las muestras arqueológicas, así como de las limitaciones y dificultadas encontradas; y otros aspectos que engloban el estudio de las condiciones ambientales de almacenamiento y las nuevas líneas de investigación que se abren como resultado del proyecto llevado a cabo.

I. Fruto de esta investigación, se ha diseñado y seguido una metodología **válida** para la **elaboración de probetas cerámicas**, así como para **generar depósitos calcáreos artificiales** sobre ellas, simulando cerámicas procedentes de contextos arqueológicos terrestres. Dicha metodología ha incluido la combinación de diversas **técnicas instrumentales y ensayos** para caracterizar los materiales utilizados, antes y después de los tratamientos, así como tras la carbonatación artificial, lo que ha favorecido una **interpretación integral y contrastada** de los cambios acaecidos en las cerámicas como consecuencia de los tratamientos de limpieza aplicados y, a su vez, ha permitido establecer relaciones entre los niveles micro y macroscópico. Además, se ha validado el uso de técnicas no destructivas (TND) y mínimamente destructivas para evaluar tanto la eficacia, como la seguridad de los tratamientos aplicados.

i. Las diferentes técnicas utilizadas han permitido analizar tanto las probetas cerámicas como las muestras arqueológicas de manera global, incluyendo su composición elemental, mineralógica y molecular, así como estudiar sus propiedades físico-hídricas. De este modo, la FRX y la ICP-OES han determinado, a partir de muestras representativas, los **elementos** de las mismas, con altas **similitudes** en los resultados de **ambas técnicas**, lo que permitió la elección de la FRX por su menor complejidad en la preparación de las muestras. Además, los resultados de FRX han establecido la **eficacia y seguridad** de los tratamientos al no haber identificado cambios significativos entre los análisis tras las intervenciones. Asimismo, mediante CI se ha evaluado la **seguridad** de los tratamientos en base a la **concentración** de diferentes **iones metálicos** en las probetas cerámicas. A partir de los resultados de EPMA se ha estudiado la **distribución** de diversos **elementos** en la **sección** de las probetas de baja temperatura, antes y después de la **carbonatación**, lo que ha permitido concluir que dicho proceso **no ha supuesto cambios en el interior de las pastas**. Por otro lado, gracias a la MEB se ha estudiado la **morfología** de las pastas

cerámicas de las probetas, lo que ha puesto de manifiesto, entre otras cosas, el avance del **proceso de vitrificación** en aquellas elaboradas a alta temperatura (**1100ºC**). Además, la DRX-P ha permitido la **identificación de fases** y la **estimación de la temperatura equivalente de cocción** de los fragmentos arqueológicos, a pesar de la complejidad de las muestras por su alta heterogeneidad. Así como los resultados de DRX-AO han contribuido a la **identificación** de las fases de los **minerales de arcilla**. Por otro lado, tanto los análisis de FTIR-ATR y micro-FTIR, han determinado la presencia de **carbonato de calcio** y de **sales solubles** (acetato y nitrato de calcio), resultantes estas últimas de los tratamientos de limpieza. Por su parte, la TG-DSC ha contribuido al análisis de la **eficacia** y la **seguridad** de los tratamientos, así como del **proceso de carbonatación**, a partir de la **cuantificación** del **carbonato de calcio**. Por otro lado, los resultados de espectrofotometría han complementado el estudio de la **eficacia** de los tratamientos, así como de los **límites de la percepción** de los resultados obtenidos. Mientras que la micro-rugosidad y el ensayo de saturación a vacío han contribuido a establecer la **seguridad** de los tratamientos, a partir de las variaciones identificadas en los distintos parámetros estudiados.

ii. La caracterización previa de las probetas cerámicas ha permitido identificarlas como **poco calcáreas** (~6 % CaO). Además, se han observado diversas **transformaciones mineralógicas** resultado del aumento de la temperatura durante el **proceso de cocción**, entre las que destaca la transformación de la calcita en anortita, por combinación con silicatos descompuestos (ortoclasa, moscovita e illita). Así como las consecuentes **modificaciones** en las propiedades físico-hídricas, con una relevante **disminución** de la **porosidad abierta** debida al avance del proceso de vitrificación (>1050 ºC). Además, se ha identificado un **aumento de la heterogeneidad** en el grupo elaborado a **1100 ºC**, también vinculada a la vitrificación.

iii. Asimismo, el análisis de los depósitos calcáreos ha demostrado que la **carbonatación artificial** ha sido **eficaz**, debido a una **alta concentración** de **carbonato cálcico**, frente a una **pequeña cantidad** de **hidróxido de calcio**, que no se ha transformado, procedente de la mezcla de cal en pasta y suelo del yacimiento arqueológico de Guarrazar.

iv. En base al estudio organoléptico y a la composición elemental y mineralógica de las muestras arqueológicas de época emiral procedentes de Guarrazar, se han establecido **tres conjuntos cerámicos** elaborados a **torno**, uno formado por **muestras poco calcáreas** (~6 % CaO), vinculado a las pastas de las probetas, y los otros **dos** por

fragmentos **bastante calcáreos** (>12 y 24 % CaO), compuestos los tres únicamente por **illita**, como minerales de la arcilla, lo que podría indicar una **proveniencia común**. La estimación de las **temperaturas máximas de cocción** sitúan los tres conjuntos en torno a **1000 ºC**, aunque con heterogeneidades, resultado de **cocciones no homogéneas.**

v. A lo largo de la investigación, se han identificado una serie de limitaciones que incluyen la **heterogeneidad** de los **materiales cerámicos**, tanto en las **probetas elaboradas** y los **depósitos generados**, inherentes a su elaboración, como en las **muestras arqueológicas**. Dicha variabilidad ha implicado dificultades en la **toma de muestra** y en la **interpretación** de los **resultados**. La elección de **muestras patrón** para las diversas técnicas ha disminuido el número de análisis, lo que ha **facilitado** el avance de la **investigación**, pero ha **dificultado** la **interpretación** de los datos, por ejemplo, en lo que respecta a la eficacia de los tratamientos mediante TG-DSC, dadas las anomalías identificadas. De la misma manera, la **falta de análisis superficiales sistemáticos**, frente a la toma de muestras totales, ha **impedido identificar** algunos cambios, como la aparición de **eflorescencias**, mediante técnicas como FTIR-ATR y TG-DSC, en comparación con micro-FTIR. No obstante, el uso de las **probetas cerámicas** elaboradas ha permitido un **mayor control** de la gran cantidad de **variables** propias de los materiales cerámicos, lo que ha facilitado **establecer tendencias y extrapolarlas** a las **muestras arqueológicas**. Por otro lado, la **validación** de algunas técnicas como la **FRX portátil** ha **dificultado la investigación**, pero ha permitido descartar dicha técnica, frente al uso de equipos fijos, en lo que respecta al equipamiento utilizado.

II. Por otro lado, el **cuestionario** realizado ha proporcionado una **visión actual** de los **tratamientos** que se utilizan en la **eliminación de depósitos calcáreos de cerámica** arqueológica en el **ámbito español**, sentando las bases del estado del arte. Los resultados obtenidos han supuesto el **punto de partida** y la **justificación** de la **actualidad** de la **investigación** desarrollada, con una **aplicación real** en el ámbito de la conservación-restauración.

III. Los tratamientos mixtos diseñados han resultados eficaces. Estos se han basado en **tres productos de limpieza** y **tres métodos de aplicación** (inmersión, un gel físico y varios geles químicos acuosos), combinados con una **limpieza mecánica suave**, y seguidos de la **desalación** o eliminación de residuos. La metodología desarrollada ha incluido los tiempos de carga, los tiempos de aplicación y los métodos de eliminación de sales solubles y/o residuos.

i. Se han establecido diferencias en cuanto a los tiempos de aplicación, siendo **menores** con los dos **ácidos** respecto al agente

quelante, **independientemente** del **método de aplicación** empleado (inmersión, gel físico y geles químicos).

ii. La eliminación de sales solubles con agua desionizada por **inmersión** y con los **geles químicos *Peggy 5*** y ***Starch 3*** (en formato lámina), han resultado métodos **válidos**, para los tratamientos de limpieza análogos. Tras la aplicación de estos métodos de desalación, **incluso en condiciones ambientales desfavorables** (alta HR y T), **no** se han identificado **eflorescencias** mediante **micro-FTIR**, así como tampoco se ha observado ninguna otra evidencia de la existencia de sales. Por su parte, la eliminación de sales mediante **enjuague**, también con agua desionizada, **no** ha resultado **eficaz**, especialmente para los tratamientos realizados con el ácido acético en las probetas cerámicas.

iii. En todos los casos la legibilidad a simple vista de las piezas intervenidas **ha aumentado tras** la **eliminación** de los **depósitos calcáreos**, aunque se aprecien restos puntuales y veladuras, **salvo** tras los **tratamientos** con la disolución de **ácido acético** espesada con **goma xantano**, por las **manchas** causadas por las **eflorescencias** aparecidas.

iv. Mediante **FTIR-ATR** y **TG-DSC**, se ha identificado un aumento en el contenido del carbonato de calcio con respecto a las probetas iniciales, vinculado a **restos superficiales de los depósitos generados**, no siempre apreciables a simple vista, en las **probetas** cerámicas de **baja temperatura** (650 y 800 ºC), intervenidas por **inmersión** y con el **gel de goma xantano**.

v. En general, la **mayor** eficacia de limpieza establecida mediante TG-DSC, se ha identificado en las **probetas cerámicas** elaboradas a **alta temperatura** de cocción (**1000** y **1100 ºC**), intervenidas por **inmersión**. Mientras que en las **muestras arqueológicas**, aunque no se ha estudiado la eficacia debido a la baja representatividad de los depósitos, se ha identificado una tendencia entre valores bajos de **micro-rugosidad superficial** y una **mayor eliminación del carbonato de calcio** (*Rz* G62 ≅ 17 μm), **independientemente** del **método de aplicación** (inmersión o gel físico de goma xantano). Sin embargo, estos resultados **no** son suficientes para establecer una **relación clara respecto a la micro-rugosidad**, ya que los valores de las probetas de alta temperatura son ligeramente más altos respecto a los del fragmento G62 (*Rz* C1000 ≅ 19 μm; *Rz* C1100 ≅ 23 μm).

vi. **En ningún caso** se ha **evidenciado** una **relación** entre la eficacia y la porosidad abierta de las piezas intervenidas, por lo que las **diferencias** podrían estar **vinculadas** a la **heterogeneidad** de los

depósitos calcáreos, tanto en los generados artificialmente como en los originalmente presentes en las muestras arqueológicas, debido a las diferencias en la proporción de los mismos con respecto a las pastas cerámicas.

vii. En lo que respecta a los geles químicos, según las variaciones en la masa, resultantes de la inmersión de los mismos en las disoluciones utilizadas, se ha determinado la **estabilidad física** de los **geles** formulados con **pHEMA/PVP** (***Nanorestore Gel® dry***) en **120 minutos**, y en **180** para los que contienen **PVA** en su composición, solo (***Nanorestore Gel® Peggy***) o combinado con derivados de la glucosa (***C2, C4, S3,* no comercializados**). Teniendo esto en cuenta, el **tiempo de carga** para la **primera aplicación** (sobre los depósitos), se ha establecido en **120 minutos** y en **60** para la **segunda aplicación** (sobre las superficies cerámicas). Estas **dos aplicaciones** han sido **suficientes** con las **disoluciones ácidas**, pero a valores de **pH básicos** fue necesario **aumentarlas**. **Casi todos los geles** evaluados, con la excepción del *C2*, *C4* y *Peggy 6*, han permitido **aplicaciones consecutivas** con **anverso y reverso**, sin repetir el proceso de carga entre ambas. Por otro lado, los **formatos** de **lápiz y goma** del gel ***Peggy 5***, han resultado **especialmente eficaces** en la **eliminación** de **veladuras**, aunque ha sido imprescindible **combinar** dicha acción con una eliminación posterior de los restos de los polímeros, siguiendo la misma metodología para la **desalación** con *Peggy 5* en lámina. Asimismo, el **gel de acción mecánica** evaluado (7420), ha sido **eficaz** para la **eliminación de depósitos de baja adherencia**, pero **no** se recomienda su **aplicación directa sobre** las superficies **cerámicas** por las variaciones cromáticas que se han observado. No obstante, **podría sustituir** en algunos casos **métodos** más **tradicionales** utilizados para la **limpieza mecánica**. Por otro lado, las pruebas realizadas con **productos ácidos y básicos alternativos** (zumo de limón, vinagre de manzana y agente quelante DOTA), **no** ha resultado **satisfactorias.** Los **ácidos** han implicado la **reducción** de la cantidad de **carbonato cálcico superficial**, identificada mediante micro-FTIR en **probetas** cerámicas **de baja temperatura** (650 ºC). Por su parte, el agente quelante **DOTA no** ha mostrado una **mayor eficacia** frente al **EDTA**.

IV. Los tratamientos de limpieza diseñados se han considerado seguros, ya que **no** han **modificado significativamente** la **composición original** de las **probetas** cerámicas, analizada mediante FRX, FTIR-ATR, DRX-P, TG-DSC y CI, **ni** de las **muestras arqueológicas** estudiadas por FRX, FTIR-ATR, DRX-P y TG-DSC, por lo que **su intervención no afectaría** a las **interpretaciones arqueológicas** basadas en las **mismas técnicas**. No obstante, los **tratamientos por inmersión no se recomendarían** para **cerámicas** de baja temperatura (**<1000 ºC**),

o con **poca cohesión** de las pastas, por la pérdida de material original que suponen, independientemente del agente utilizado.

i. Se ha observado mediante micro-FTIR una disminución en el contenido de carbonato de calcio superficial en las **probetas** elaboradas a **650 ºC** intervenidas con **geles acuosos** cargados con los dos **agentes ácidos** y el **agente quelante**. Aquellos basados en los geles ***Peggy 5*** y ***Starch 3*** cargados con el **agente quelante** del EDTA han resultado ser los **más respetuosos**. En esta línea, en las **muestras arqueológicas** los **ácidos** han implicado la **disminución** en el contenido de **carbonato de calcio superficial**, **frente** a la **nula alteración** producida por el **agente quelante**, **independientemente** del **gel** utilizado (*MWR* o *Starch 3*).

ii. Mediante MEB-EDX se ha identificado la disolución de partículas superficiales de carbonato de calcio en las **probetas cerámicas (650 ºC)** intervenidas con **geles acuosos** (*Medium Water Retention*, *Peggy 5* y *Starch 3*) cargados con el **agente quelante**, **sin** que ello haya supuesto una **disminución del contenido de calcio** en la composición de las probetas, analizadas **mediante FRX**. Cabría pensar que **dicho efecto también** se ha producido en las **probetas** elaboradas a **800 ºC tras la inmersión y los geles físicos** empleados, tanto con el **agente quelante**, como con los **ácidos**, pero no en las probetas de mayor temperatura de cocción (>1000 ºC), debido a la ausencia de carbonato de calcio, aunque sería necesario corroborarlo con los análisis correspondientes.

iii. En las **probetas**, se han identificado **pocas** variaciones de color con valores **superiores al límite de perceptibilidad del ojo** ($\Delta E_{00} \geq 1$), de las cuales **solo una minoría** serían **apreciables** por un observador inexperto o **público general** ($\Delta E_{00} \geq 2$). En las **muestras arqueológicas** la **mayoría** de las variaciones de color que se han producido **son perceptibles**, pero **en menor medida para observadores inexpertos** ($\Delta E_{00} \geq 2$). No obstante, **en general**, las **variaciones** han sido **menores** con el **agente quelante** en las **probetas**, así como con el **gel físico** frente a la inmersión, tanto en **probetas** como en **muestras arqueológicas**. Los **cambios** en el **color** han **corroborado** la **eliminación** de las **marcas de uso (hollín)** en los fragmentos cerámicos arqueológicos mediante **inmersión** y aplicación del **gel físico**, **independientemente** del **agente** de limpieza, aunque con el **ácido acético** las **variaciones** han sido ligeramente **menos significativas**. Solo los **geles químicos** han **permitido** la **conservación** de **dichos restos superficiales**.

iv. En lo que respecta a la micro-rugosidad, aunque se han identificado algunas **variaciones** en las piezas intervenidas **por inmersión y geles físicos**, dicha propiedad **solo ha aumentado** en **dos probetas** y en **dos muestras arqueológicas**, **sin tendencias claras** entre los dos métodos de aplicación. Lo que indicaría que, **en general**, la **vulnerabilidad** ante los cambios ambientales **no ha incrementado**. No obstante, en las **probetas intervenidas** por **inmersión** con las **disoluciones ácidas**, se han identificado **disminuciones** de la micro-rugosidad **en** las **probetas** que **no presentaban restos calcáreos tras** los **tratamientos**, por lo que su superficie estaba más expuesta al efecto abrasivo de dichos productos por la reacción con los compuestos carbonatados. **Dicha tendencia no** se ha observado en las probetas intervenidas **con** los **geles físicos**, ni en las muestras arqueológicas, ya que las disminuciones identificadas no se han podido vincular a la ausencia de depósitos calcáreos.

v. Según las variaciones identificadas en la porosidad abierta de las probetas intervenidas por **inmersión** y el **gel físico de ácido nítrico**, se ha establecido una **tendencia** a la **disminución** en las **probetas de baja temperatura** (650 y 800 ºC), **vinculada** a los **restos** de los **depósitos** identificados en dichas probetas. Aunque hay **probetas cuya porosidad abierta** ha **aumentado**, lo que podría suponer un aumento del riesgo de alteración por las condiciones ambientales, **solo en** un caso (**C800 EE**) **el valor final ha superado los valores máximos del resto** de probetas. De lo que se puede concluir que, **en general**, las **variaciones** identificadas **no** supondrían un **incremento del riesgo de alteración**.

V. A partir de lo previamente comentado respecto a la eficacia y seguridad de los tratamientos diseñados, se ha deducido que:

i. La inmersión solo es adecuada para **piezas de alta temperatura** (≥1000ºC).

ii. Los métodos indirectos (gel físico de goma xantano y geles químicos) son **seguros** para **piezas vulnerables a tratamientos acuosos**, usando un elemento barrera, como el **papel japonés**, **antes de** aplicar los **geles físicos**.

iii. Los geles químicos acuosos son **adecuados** para **piezas** con una **mayor sensibilidad y/o decoración superficial**, frente a los geles físicos. Para piezas **especialmente sensibles** se recomiendan los más retentivos (***Nanorestore Gel® dry***) y, los menos retentivos, pero más flexibles (***Nanorestore Gel® Peggy***), para **superficies más rugosas**.

iv. El uso de disoluciones ácidas se recomienda únicamente por **métodos indirectos**, que mitiguen su acción abrasiva. A igual eficacia entre el ácido acético y el nítrico, el **acético** se considera **más adecuado** debido al poder oxidante del ácido nítrico.

v. El agente quelante del EDTA ha resultado **más respetuoso** que los ácidos, por lo que se aconseja su uso, a pesar de los mayores tiempos de aplicación.

VI. Las condiciones ambientales (HR y T) del almacén del yacimiento arqueológico de Guarrazar, localizado en Guadamur, han sido determinadas como **adecuadas para el material cerámico**, según el estudio ambiental realizado en tres épocas del año. Dicha estabilidad se ha corroborado **en base a la ausencia de sales solubles** en las **muestras arqueológicas intervenidas** y analizadas mediante FTIR-ATR tras su depósito en el almacén durante siete meses.

VII. Gracias a la investigación desarrollada se han abierto nuevas líneas en el ámbito de la conservación-restauración de cerámica. De este modo, sería interesante **evaluar los tratamientos** desarrollados en **cerámicas decoradas**, tanto con engobes como con vidriados, con el fin de establecer la seguridad de los mismos y ampliar así la tipología de muestras cerámicas que pueden ser intervenidas con dichos tratamientos. Por otro lado, se considera necesario estudiar también la eficacia de los tratamientos en **cerámicas de origen subacuático**, cuyos depósitos difieren, en cuanto a procedencia y dureza, respecto a los que aparecen en contextos terrestres. Por otro lado, la eficacia demostrada de los tratamientos basados en los **geles químicos** plantea la viabilidad de su **uso en cerámicas arqueológicas especialmente vulnerables a tratamientos acuosos**, con las ventajas que su uso puede implicar al limitar en gran medida la interacción entre las piezas cerámicas y los agentes de limpieza cargados en los geles. De igual modo, otra vía a explorar es la **eficacia y seguridad de productos naturales**, como el vinagre o el zumo de limón u otros, a diferentes concentraciones, y en probetas de alta temperatura de cocción, en aras de desarrollar **tratamientos más respetuosos** no solo con las piezas, sino también con el medio ambiente.

2. Final conclusions

In this section the main conclusions derived from the research work are commented. The different sections and sub-sections include the evaluation of the methodology, the state of the art, the efficacy and safety of the treatments designed, based on the analysis of the composition and the physical-hydric properties of the ceramic specimens and the archaeological samples, as well as the limitations and difficulties encountered; and other aspects that include the study of the environmental storage conditions and the new lines of research that are opened up as a result of the project carried out.

*I. As a result of this research, a **valid** methodology has been designed and followed for the **elaboration of ceramic specimens**, as well as to **generate artificial calcareous deposits** on them, simulating ceramics from terrestrial archaeological contexts. This methodology has included the combination of different **instrumental techniques and tests** to characterise the materials used, before and after the treatments, as well as after the artificial carbonation, which has favoured a **comprehensive and contrasted interpretation** of the changes that have occurred in the ceramics as a consequence of the cleaning treatments applied and, in turn, has allowed to establish relationships between the micro and macroscopic levels. In addition, the use of non-destructive (NDT) and minimally destructive techniques has been validated to evaluate both the efficacy and safety of the treatments applied.*

*i. The different techniques used have made it possible to analyse both the ceramic specimens and the archaeological samples as a whole, including their elemental, mineralogical and molecular composition, as well as to study their physico-hydric properties. Thus, XRF and ICP-OES have determined, from representative samples, the **elements** of the same, with high **similarities** in the results of **both techniques**, which allowed the choice of XRF due to its lower complexity in the preparation of the samples. In addition, XRF results have established the **efficacy** and **safety** of the treatments as no significant changes were identified between analyses after the interventions. Likewise, the **safety** of the treatments has been evaluated by IC on the basis of the **concentration** of different **metal ions** in the ceramic specimens. Based on the EPMA results, the **distribution** of various **elements** in the **section** of the low-temperature specimens before and after **carbonation** was studied, which led to the conclusion that this process did **not imply changes in the interior** of the ceramic bodies. On the other hand, thanks to SEM, the **morphology** of the ceramic bodies of the specimens was studied, which revealed, among other things, the **progress of the vitrification** process in those made at high temperature (**1100ºC**). In addition, P-XRD allowed the **identification of phases** and the **estimation of the equivalent firing temperature** of the archaeological fragments, despite the complexity of the samples due to their high heterogeneity. Likewise, the XRD-AO results have contributed to the **identification** of the **phases of the clay minerals**. On the other hand, both FTIR-ATR and micro-FTIR analyses have determined the presence of **calcium carbonate** and **soluble salts** (calcium acetate and calcium nitrate), the latter resulting from the cleaning treatments. For its part, TG-DSC has contributed to the analysis of the **effectiveness** and **safety** of the treatments, as well as of the **carbonation process**, based on the quantification of calcium*

*carbonate. On the other hand, the results of spectrophotometry have complemented the study of the **effectiveness** of the treatments, as well as the **perception limits** of the results obtained. Micro-roughness and the vacuum saturation test helped to establish the **safety** of the treatments, based on the variations identified in the different parameters studied.*

*ii. The preliminary characterisation of the ceramic specimens identified them as having a **low calcareous content** (~6 % CaO). In addition, several **mineralogical transformations** have been observed as a result of the increase in temperature during the **firing process**, among which the transformation of calcite into anorthite, by combination with decomposed silicates (orthoclase, muscovite and illite). As well as the consequent **modifications** in the physical-hydric properties, with a relevant **decrease** in the **open porosity** due to the advance of the vitrification process (>1050 ºC). In addition, an **increase in heterogeneity** has been identified in the group elaborated at **1100 ºC**, also linked to vitrification.*

*iii. Likewise, the analysis of the calcareous deposits has shown that the **artificial carbonation** has been **effective,** due to a **high concentration** of **calcium carbonate**, as opposed to a **small amount of calcium hydroxide**, which has not been transformed, from the mixture of lime putty and soil from the archaeological site of Guarrazar.*

*iv. Based on the organoleptic study and the elemental and mineralogical composition of the archaeological samples from the Emirate period from Guarrazar, **three ceramic groups** made on the **wheel** have been established, **one** made up of **slightly calcareous samples** (~6 % CaO), linked to the pastes of the test pieces, and the other **two** of **fairly calcareous** fragments (>12 and 24 % CaO), all three composed solely of **illite**, as clay minerals, which could indicate a **common origin**. The estimation of the **maximum firing temperatures** place the three sets at around **1000 ºC**, although with heterogeneities, the result of **non-homogeneous firings**.*

*v. Throughout the research, a series of limitations have been identified, including the **heterogeneity** of the ceramic materials, both in the **specimens produced** and the **generated deposits**, inherent to their production, as well as in the **archaeological samples**. This variability has led to difficulties in the **sampling** and **interpretation** of the **results**. The choice of **standard samples** for the various techniques has reduced the number of analyses, which has **facilitated** the progress of the **research**, but has made it **difficult** to **interpret** the data, for example,*

*with regard to the effectiveness of the TG-DSC treatments, given the anomalies identified. Similarly, the **lack of systematic surface analysis**, as opposed to total sampling, has **prevented the identification** of some changes, such as the appearance of **efflorescence**, by techniques such as FTIR-ATR and TG-DSC, compared to micro-FTIR. However, the use of elaborated **ceramic specimens** has allowed **greater control** of the large number of **variables** inherent to ceramic materials, which has made it easier to **establish trends** and **extrapolate them** to **archaeological samples**. On the other hand, the **validation** of some techniques such as **portable XRF** has made the research more **difficult**, but has made it possible to rule out this technique, as opposed to the use of fixed equipment, as far as the equipment used is concerned.*

*II. On the other hand, the **questionnaire** carried out has provided a **current vision** of the **treatments** used in the **removal of calcareous deposits of archaeological ceramics** in **Spain**, laying the foundations of the state of the art. The results obtained have been the **starting point** and **justification** for the **current relevance** of the **research** carried out, with a **real application** in the field of conservation-restoration.*

*III. The mixed treatments designed have proven to be effective. These were based on **three cleaning products** and **three application methods** (immersion, a physical gel and several aqueous chemical gels), combined with **gentle mechanical cleaning**, followed by **desalination** or residue removal. The methodology developed included loading times, application times and methods of removal of soluble salts and/or residues.*

*i. Differences in application times have been established, being **shorter** with the two **acids** with respect to the chelating agent, **regardless** of the **application method** used (immersion, physical gel and chemical gels).*

*ii. The removal of soluble salts with deionised water by **immersion** and with the **chemical gels Peggy 5** and **Starch 3** (in sheet form), have proved to be **valid** methods for similar cleaning treatments. After the application of these desalination methods, **even under unfavourable environmental conditions** (high RH and T), **no efflorescence** was identified by **micro-FTIR**, nor was any other evidence of the existence of salts observed. On the other hand, the elimination of salts by **rinsing**, also with deionised water, **was not effective**, especially for the treatments carried out with acetic acid on the ceramic specimens.*

*iii. In all cases, the legibility to the naked eye of the intervened pieces **has increased after** the **removal** of the **calcareous deposits**,*

*although occasional remains and glazes are visible, **except** after **treatment** with **acetic acid** solution **thickened with xanthan gum**, due to the **stains** caused by the **efflorescence** that has appeared.*

*iv. By means of **FTIR-ATR** and **TG-DSC**, an increase in the calcium carbonate content has been identified with respect to the initial samples, linked to **surface remains** of the **deposits generated**, not always visible to the naked eye, in the **low-temperature ceramic samples** (650 and 800 ºC), treated by **immersion** and with the **xanthan gum gel**.*

*v. In general, the **highest** cleaning efficacy established by means of TG-DSC has been identified in the **ceramic specimens** produced at **high firing temperatures** (**1000** and **1100 ºC**), intervened by **immersion**. While in the **archaeological samples**, although the effectiveness has not been studied due to the low representativeness of the deposits, a trend has been identified between low values of **surface micro-roughness** and a **greater removal of calcium carbonate** (Rz G62 ≅ 17 μm), **regardless** of the **application method** (immersion or physical gel of xanthan gum). However, these results are **not** enough to establish a **clear relationship with respect to micro-roughness**, as the values of the high-temperature specimens are slightly higher than those of the G62 fragment (Rz C1000 ≅ 19 μm; Rz C1100 ≅ 23 μm).*

*vi. **In no case** was there any **evidence** of **a relationship** between the efficacy and the open porosity of the intervened pieces, so that the **differences** could be **linked** to the **heterogeneity** of the **calcareous deposits**, both in those artificially generated and those originally present in the archaeological samples, due to the differences in the proportion of these deposits with respect to the ceramic pastes.*

*vii. With regard to the chemical gels, according to the variations in mass resulting from their immersion in the solutions used, the **physical stability** of the **gels** formulated with **pHEMA/PVP** (**Nanorestore Gel® dry**) has been determined at **120 minutes**, and at **180** minutes for those containing PVA in their composition, alone (**Nanorestore Gel® Peggy**) or combined with glucose derivatives (**C2, C4, S3, not commercialised**). Taking this into account, the **loading time** for the **first application** (on the deposits) was set at **120 minutes** and **60** minutes for the **second application** (on the ceramic surfaces). **These two applications** were **sufficient** with **acid solutions**, but at **basic pH values** it was necessary to **increase** them. **Almost all the evaluated gels**, with the exception of C2, C4 and Peggy 6, have allowed **consecutive applications** with **front and back side**, without repeating the loading*

*process in between. On the other hand, the **pencil and rubber formats** of **Peggy 5** gel were particularly **effective** in **removing** thin calcareous layers, although it was essential to **combine** this action with a subsequent removal of the remains of the polymers, following the same methodology for **desalination** with Peggy 5 in sheet form. Likewise, the **peelable gel** evaluated (7420) was **effective** in **removing low-adhered deposits**, but its **direct application** on **ceramic** surfaces is **not recommended** due to the chromatic variations observed. However, **it could replace** in some cases more **traditional methods** used for **mechanical cleaning**. On the other hand, **tests with alternative acid and basic products** (lemon juice, apple cider vinegar and DOTA chelating agent) have **not** been **satisfactory**. The **acids** have led to a **reduction** in the amount of **surface calcium carbonate**, identified by micro-FTIR on **low-temperature ceramic specimens** (650 ºC). On the other hand, the chelating agent **DOTA** has **not** shown a **higher efficacy against EDTA**.*

*IV. The cleaning treatments designed have been considered safe, as they have **not significantly modified** the **original composition** of the ceramic **specimens**, analysed by XRF, FTIR-ATR, P-RDX, TG-DSC and CI, **nor** of the **archaeological samples** studied by XRF, FTIR-ATR, P-RDX and TG-DSC, so **their intervention** would **not affect** the **archaeological interpretations** based on the **same techniques**. However, immersion treatments would not be recommended for **low-firing temperature ceramics (<1000 ºC)**, **or** with **low cohesion** of the pastes, due to the loss of original material involved, regardless of the agent used.*

*i. A decrease in the surface calcium carbonate content has been observed by micro-FTIR in the **specimens** elaborated at **650 ºC** and treated with **aqueous gels** loaded with the **two acid agents** and the **chelating agent**. Those based on **Peggy 5** and **Starch 3** gels loaded with the EDTA **chelating agent** proved to be the **most respectful**. In this line, in the **archaeological samples**, the **acids** have **led** to a **decrease** in the **surface calcium carbonate** content, as **opposed** to **no alteration** produced by the **chelating agent**, **and regardless** of the **gel** used (MWR or Starch 3).*

*ii. By SEM-EDS the dissolution of calcium carbonate surface particles has been identified in the **ceramic specimens (650 ºC)** treated with **aqueous gels** (Medium Water Retention, Peggy 5 and Starch 3) loaded with the **chelating agent**, **without** this having led to a **decrease in the calcium content** in the composition of the specimens, analysed **by XRF**. It could be thought that **this effect** has **also** occurred in the **specimens** prepared at **800 ºC after immersion and the physical gels** used, both with the **chelating agent** and with the **acids**, but not in the*

specimens at higher firing temperatures (>1000 ºC), due to the absence of calcium carbonate, although it would be necessary to corroborate this with the corresponding analyses.

*iii. In the **ceramic specimens**, **few** colour variations have been identified with values **above the eye's perception limit** ($\Delta E_{00} \geq 1$), of which **only a minority** would be **noticeable** to an inexperienced observer or the **general public** ($\Delta E_{00} \geq 2$). In **archaeological samples most** of the colour variations that have occurred are noticeable, but **to a lesser extent to inexperienced observers** ($\Delta E_{00} \geq 2$). However, **in general**, the **variations** have been **minor** with the **chelating agent** in **specimens**, as well as with the **physical gel** versus immersion, both in ceramic **specimens** and **archaeological samples**. The **changes in colour** have **confirmed** the **removal** of **use marks** (soot) on the archaeological ceramic fragments by **immersion** and application of the **physical gel**, **regardless** of the cleaning **agent**, although with **acetic acid** the **variations** have been slightly **less significant**. Only **chemical gels** have **allowed** the **preservation** of **these surface remains**.*

*iv. Regarding to micro-roughness, although some **variations** have been identified in the pieces intervened **by immersion and physical gels**, this property has **only increased** in **two specimens** and in **two archaeological samples**, **with no clear trends** between the two application methods. This would indicate that, **in general**, **vulnerability** to environmental changes **has not increased**. However, in the **specimens treated** by **immersion** with the **acid solutions**, **decreases in** micro-roughness were identified in the **specimens** without **calcareous remains after** the **treatments**, so that their surface was more exposed to the abrasive effect of these products due to the reaction with the carbonate compounds. **This trend** was **not** observed in the specimens treated with the **physical gels**, nor in the archaeological samples, as the decreases identified could not be linked to the absence of calcareous deposits.*

*v. According to the variations identified in the open porosity of the specimens intervened by **immersion** and the **nitric acid physical gel**, a **tendency** to **decrease** has been established in the **low-temperature specimens** (650 and 800 ºC), **linked** to the **remains** of the **deposits** identified in these specimens. Although there are **specimens whose open porosity** has **increased**, which could imply an increase in the risk of alteration due to environmental conditions, **only in** one case (**C800 EE**) has **the final value exceeded** the **maximum values of the rest of the specimens**. It can therefore be concluded that, in general, the variations identified would not represent an **increase in the risk of alteration**.*

V. Based on the commented above regarding the efficacy and safety of the treatments designed, it has been deduced that:

*i. Immersion is only suitable for **high firing temperature pieces** (≥1000ºC).*

*ii. Indirect methods (physical xanthan gum and chemical gels) are **safe** for **vulnerable pieces to aqueous treatments**, using a barrier element, such as **Japanese paper**, before applying the **physical gels**.*

*iii. Aqueous chemical gels are **suitable** for **pieces** with **higher sensitivity and/or surface decoration**, as opposed to physical gels. The more retentive gels (**Nanorestore Gel® dry**) are recommended for **particularly sensitive pieces** and the less retentive but more flexible gels (**Nanorestore Gel® Peggy**) for **rougher surfaces**.*

*iv. The use of acid solutions is recommended only by **indirect methods**, which mitigate their abrasive action. At equal efficacy between acetic and nitric acid, **acetic acid** is considered **more suitable** due to the oxidising power of nitric acid.*

*v. The EDTA chelating agent has proved to be **more respectful** than acids, so its use is advised, despite the longer application times.*

*VI. The environmental conditions (RH and T) of the warehouse of the archaeological site of Guarrazar, located in Guadamur, have been determined as **suitable for the ceramic materials**, according to the environmental study carried out in three seasons of the year. This stability has been confirmed by the **absence of soluble salts** in the **archaeological samples** taken and analysed by FTIR-ATR after they had been stored in the warehouse for seven months.*

*VII. Thanks to the research carried out, new lines have been opened up in the field of ceramic conservation-restoration. Thus, it would be interesting to **evaluate the treatments** developed on **decorated ceramics**, both with slip-coatings and glazes, in order to establish their safety and thus broaden the typology of ceramic samples that can be treated with these treatments. On the other hand, it is also considered necessary to study the effectiveness of treatments on **underwater ceramics**, whose deposits differ, in terms of provenance and hardness, from those found in terrestrial contexts. On the other hand, the proven efficacy of treatments based on **chemical gels** raises the feasibility of their **use on archaeological ceramics that are particularly vulnerable to aqueous treatments**, with the advantages that their use may imply by greatly limiting the interaction between the ceramic pieces and the cleaning agents loaded in the gels. Similarly, another avenue to be explored is the **efficacy and safety of natural products**, such as*

vinegar or lemon juice or others, at different concentrations, and in high firing temperature test tubes, in order to develop ***more respectful treatments*** *not only of the pieces, but also of the environment.*

CAPÍTULO VI

APORTACIONES
CONTRIBUTIONS

1. Publicaciones científicas/ *Scientific publications*

❖ Sáenz-Martínez, Á., San Andrés Moya, M., Alvarez de Buergo, M., Perez-Estébanez, M. (2022). Evaluación de tratamientos de limpieza para la eliminación de depósitos calcáreos en cerámicas arqueológicas. En Ministerio de Cultura (Ed.), *La Ciencia y el Arte VIII. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio*. [Aceptado, pendiente de publicación].

❖ Sáenz-Martínez, Á., 'Optical roughness measurements in the evaluation of acid cleaning treatments for the removal of calcareous deposits in ceramic materials', in Young Professionals Forum. Emerging skills for heritage conservation, (2021) 82–87.

❖ Sáenz-Martínez, Á., San Andrés, M., Alvarez de Buergo, M., Blasco, I., Fort, R., 'Removing calcium carbonate deposits from archaeological ceramics. Traditional methods under review', Mediterranean Archaeology and Archaeometry (2019) 107–117. https://doi.org/10.5281/zenodo.3583061.

❖ Sáenz-Martínez, Á., Pérez-Estébanez, M.; San Andrés, M.; Alvarez de Buergo, M.; Fort, R., 'Efficacy of acid treatments used in archaeological ceramics for the removal of calcareous deposits', The European Physical Journal Plus 136(8) (2021). https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01784-3.

2. Participación en conferencias/ *Participation in conferences*

❖ Sáenz-Martínez, Á., Pérez-Estébanez, M., Alvarez de Buergo, M., San Andrés, M., 'Chelating agents for the removal of calcareous deposits from archaeological ceramic materials. Compositional evaluation of immersion and physical gel application methods', 5th International Conference on Innovation in Art Research and Technology (inArt 2022), 28th June-1st July 2022, Paris, France (poster)

❖ Sáenz-Martínez, Á., Pérez-Estébanez, M., San Andrés, M.; Alvarez de Buergo, M., Fort, R., 'Studies of medieval ceramics treated with acids for the removal of calcareous deposits', 43rd International Symposium on Archaeometry (ISA 2020/2022), 16-20th May 2022, Lisbon, Portugal (poster)

❖ Sáenz-Martínez, Á., Pérez-Estébanez, M., Alvarez de Buergo, M., San Andrés, M., 'Polymeric Gels for the Removal of

Calcareous Deposits in Ceramic Materials', Macrogiovani 2021, 22-24th July 2021, Genova, Italy (presentación oral/ oral presentation)

❖ Sáenz-Martínez, Á., Pérez-Estébanez, M., Alvarez de Buergo, M., San Andrés, M., 'Optical roughness measurements in the evaluation of acid cleaning treatments for the removal of calcareous deposits in ceramic materials', Young Professionals Forum. Emerging skills for heritage conservation, Fondazione, 1st-2nd July 2021, online (presentación oral/ oral presentation).

❖ Sáenz-Martínez, Á., San Andrés, M., Alvarez de Buergo, M., Pérez-Estébanez, M., 'Revisión de tratamientos químicos para la eliminación de depósitos de carbonato cálcico en cerámicas arqueológicas', Ciencia y Arte VIII, 2-4 Junio 2021, online (presentación oral/ oral presentation)

❖ Sáenz Martínez, Á., Alvarez de Buergo, M., San Andrés, M. 'Growth and removal of insoluble salts deposits in ceramics: influence of the firing temperature', XIII Congresso ibérico de arqueometria, 16-19th October 2019, Faro, Portugal (presentación oral/ oral presentation).

❖ Sáenz-Martínez, Á., San Andrés, M., Alvarez de Buergo, M., Blasco, I., Fort, R., 'Removing insoluble salts from archaeological ceramics. Traditional and novel methods under review'. Technoheritage 2019. 4th International Congress Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage, 26-30th March 2019, Seville, Spain (presentación oral/ oral presentation).

3. Proyectos de investigación/ *Research projects*

❖ Proyecto “Yacimiento arqueológico de Guarrazar, en Guadamur (Toledo)”, llevado a cabo entre julio de 2019 y septiembre de 2021, financiado por la Fundación Palarq, en el marco de “Ayudas para la aplicación de metodologías y técnicas de las ciencias experimentales/ analíticas en arqueo-paleontología”, convocatoria de 2019 / Project "Archaeological site of Guarrazar, in Guadamur (Toledo)", carried out between July 2019 and September 2021, financed by the Palarq Foundation, within the framework of "Grants for the application of methodologies and techniques of experimental/analytical sciences in archaeo-palaeontology", call for proposals 2019.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

Abdelmalek, B., Rekia, B., Youcef, B., Lakhdar, B., & Nathalie, F. (2017). Mineralogical characterization of Neogene clay areas from the Jijel basin for ceramic purposes (NE Algeria -Africa). *Applied Clay Science*, *136*, 176–183. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.025

AEMET. (n.d.). Valores climatológicos normales. Toledo. 1982-2010. Retrieved March 30, 2022, from http://www.aemet.es/es/serviciosclimaticos/datosclimatologicos/valoresclimatologicos?l=3260B&k=undefined

AENOR. (1998). *UNE-EN ISO 3274:1998 Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Características nominales de los instrumentos de contacto (palpador).* Retrieved from https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0013403

AENOR. (1999). *UNE-EN ISO 4287:1999 Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Términos, definiciones y parámetros del estado superficial.* Retrieved from https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0013484

AENOR. (2007). *UNE-EN 1936:2007 Métodos de ensayo para piedra natural Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total*.

AENOR. (2009a). *UNE 41806-1 IN Conservación de edificios Limpieza de elementos constructivos. Parte 1: Clasificación de los métodos de limpieza*.

AENOR. (2009b). *UNE 41806-2 IN Conservación de edificios Limpieza de elementos constructivos. Parte 2: Técnicas de limpieza con agua*.

AENOR. (2009c). *UNE 41806-5-1 IN Conservación de edificios Limpieza de elementos constructivos. Parte 5-1: Técnicas de limpieza química. Aplicación en forma de solución*.

AENOR. (2009d). *UNE 41806-5-2 IN Conservación de edificios Limpieza de elementos constructivos. Parte 5-2: Técnicas de limpieza química. Aplicación en forma de apósitos*.

AENOR. (2011). *UNE-EN 15886 Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo Medición del color de superficies*.

Alderighi, L., Gans, P., Ienco, A., Peters, D., Sabatini, A., & Vacca, A. (1999). Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species. *Coordination Chemistry Reviews*, *184*, 311–318.

Alonso Revenga, P. A. (1999). Cerámicas decoradas de la Taifa de Toledo en Guarrazar. *Tulaytula: Revista de La Asociación de Amigos Del Toledo Islámico*, *4*, 77–85.

Alvarez, J. I., Navarro, I., Casado, P. J. G., & Alvarez-Galindo, J. I. (2000). Thermal, mineralogical and chemical studies of the mortars used in the cathedral of Pamplona (Spain). *Thermochimica Acta*, *365*, 177–187.

Andaloro, E., Belfiore, C. M., De Francesco, A. M., Jacobsen, J. K., & Mittica, G. P. (2011). A preliminary archaeometric study of pottery remains from the archaeological site of Timpone della Motta, in the Sibaritide area (Calabria - southern Italy). *Applied Clay Science*, *53*(3), 445–453. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.021

Andersson, M. P., Hem, C. P., Schultz, L. N., Nielsen, J. W., Pedersen, C. S., Sand, K. K., … Stipp, S. L. S. (2014). Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Investigation of Calcite, Chalk, and Coccoliths—Do We Observe the Mineral Surface? *The Journal of Physical Chemistry A*, *118*(45), 10720–10729. https://doi.org/10.1021/jp5053858

Andino Pol, L. (2020). Colorimetria aplicada a la conservació-restauració de mosaics: la caracterització del color de tessel·les pètries i ceràmiques. *Unicum*, *19*, 71–88. Retrieved from https://sfiic.com/index.

Angelova, L. V., Terech, P., Natali, I., Dei, L., Carretti, E., & Weiss, R. G. (2011). Cosolvent Gel-like Materials from Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate)s and Borax. *Langmuir*, *27*(18), 11671–11682. https://doi.org/10.1021/la202179e

Anzani, M., Berzioli, M., Cagna, M., Campani, E., Casoli, A., Cremonesi, P., … Riggiardi, D. (2008). Use of Rigid Agar Gels for Cleaning Plaster Objects. In *Il prato: Quaderni Cesmar 7* (Vol. 6). Padua: Il Prato: Cesmar 7.

Arizzi, A., & Cultrone, G. (2012). Aerial lime-based mortars blended with a pozzolanic additive and different admixtures: A mineralogical, textural and physical-mechanical study. *Construction and Building Materials*, *31*, 135–143. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.069

Arrizabalaga, I., Gómez-Laserna, O., Carrero, J. A., Bustamante, J., Rodríguez, A., Arana, G., & Madariaga, J. M. (2015). Diffuse reflectance FTIR database for the interpretation of the spectra obtained with a handheld device on built heritage materials. *Analytical Methods*, *7*(3), 1061–1070. https://doi.org/10.1039/C4AY02189D

Artioli, G. (2013). *Scientific methods and cultural heritage*. Oxford: Oxford University Press.

Baglioni, M., Alterini, M., Chelazzi, D., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2019). Removing Polymeric Coatings With Nanostructured Fluids: Influence of Substrate, Nature of the Film, and Application Methodology. *Frontiers in Materials*, *6*. https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00311

Baglioni, M., Domingues, J. A. L., Carretti, E., Fratini, E., Chelazzi, D., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2018). Complex Fluids Confined into Semi-interpenetrated Chemical Hydrogels for the Cleaning of Classic Art: A Rheological and SAXS Study. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *10*(22), 19162–19172. https://doi.org/10.1021/acsami.8b01841

Baglioni, P., Chelazzi, D., & Giorgi, R. (2015). Cleaning of easel paintings. In *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage*. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9303-2

Baglioni, P., Dei, L., Carretti, E., & Giorgi, R. (2009). Gels for the Conservation of Cultural Heritage. *Langmuir*, *25*(15), 8373–8374. https://doi.org/10.1021/la900961k

Balliana, E., Ricci, G., Pesce, C., & Zendri, E. (2016). Assesing the value of green conservation for Cultural Heritage: Positive and critical aspects of already available methodologies. *International Journal of Conservation Science*, *7*(Special Issue 1), 185–202. Retrieved from www.ijcs.uaic.ro

Barberio, M., Veltri, S., Stranges, F., Bonanno, A., Xu, F., & Antici, P. (2015). AFM and pulsed laser ablation methods for Cultural Heritage: application to archeometric analysis of stone artifacts. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *120*(3), 909–916. https://doi.org/10.1007/s00339-015-9225-x

Barraza-Garza, G., De La Rosa, L. A., Martínez-Martínez, A., Castillo-Michel, H., Cotte, M., & Alvarez-Parrilla, E. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. *Revista Latinoamericana de Química*, *41*(3), 125–148. Retrieved from www.relaquim.com

Barros García, J. M. (1998). Un examen crítico de las técnicas de Richard Wolbers. *XII Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Alicante, Del 28 Al 31 de Octubre de 1998*, 561–574. Retrieved from https://www.todocoleccion.net/libros-segunda-mano/xii-congreso-conservacion-restauracion-bienes-culturales-alicante-1998~x31353144

Bartoletti, A., Barker, R., Chelazzi, D., Bonelli, N., Baglioni, P., Lee, J., … Ormsby, B. (2020). Reviving WHAAM! a comparative evaluation of cleaning systems for the conservation treatment of Roy Lichtenstein's iconic painting. *Heritage Science*, *8*(1), 9. https://doi.org/10.1186/s40494-020-0350-2

Bartoletti, A., Maor, T., Chelazzi, D., Bonelli, N., Baglioni, P., Angelova, L. V., & Ormsby, B. A. (2020). Facilitating the conservation treatment of Eva Hesse's Addendum through practice-based research, including a comparative evaluation of novel cleaning systems. *Heritage Science*, *8*(1), 35. https://doi.org/10.1186/s40494-020-00378-z

Bayazit, M., Işik, I., Issi, A., & Genç, E. (2014). Spectroscopic and thermal techniques for the characterization of the first millennium AD potteries from Kuriki-Turkey. *Ceramics International*, *40*(9 PART B), 14769–14779. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.068

Belfiore, C. M., La Russa, M. F., Randazzo, L., Montana, G., Pezzino, A., Ruffolo, S. A., & Aloise, P. (2014). Laboratory tests addressed to realize customized restoration procedures of underwater archaeological ceramic finds. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *114*(3), 741–752. https://doi.org/10.1007/s00339-013-7878-x

Benavente, D. (2006). Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales. In Mª Ángeles García del Cura y Juan Carlos Cañaveras (Ed.), *Utilización de rocas y minerales industriales. Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía, 2* (pp. 123–153). Alicante: Universidad de Alicante.

Bennour, A., Mahmoudi, S., Srasra, E., Boussen, S., & Htira, N. (2015). Composition, firing behavior and ceramic properties of the Sejnène clays (Northwest Tunisia). *Applied Clay Science*, *115*, 30–38. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.025

Berducou, M. C. (Ed.). (1990). *La Conservation en archéologie: méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*. Paris: Masson.

Bhattarai, J., & Okada, K. (1993). Effects of Heating Rate and Soaking Time on Sintering Behavior of some Ceramic Clay Materials. *Journal of Nepal Chemical Society*, *2*, 46–54. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/344387804

Bianchi, A., Calabi, L., Giorgi, C., Losi, P., Mariani, P., Paoli, P., … Virtuani, M. (2000). Thermodynamic and structural properties of Gd3+ complexes with functionalized macrocyclic ligands based upon 1,4,7,10-tetraazacyclododecane. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (5), 697–705. https://doi.org/10.1039/a909098c

Blum, C., Bunke, D., Hungsberg, M., Roelofs, E., Joas, A., Joas, R., … Stolzenberg, H.-C. (2017). The concept of sustainable chemistry: Key drivers for the transition towards sustainable development. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *5*, 94–104. https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.01.001

Bonazza, A., Ciantelli, C., Sardella, A., Pecchioni, E., Favoni, O., Natali, I., & Sabbioni, C. (2013). Characterization of hydraulic mortars from archaeological complexes in Petra. *Periodico Di Mineralogia*, *82*(2), 459–475.

Bonelli, N., Chelazzi, D., Baglioni, M., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2016). Confined Aqueous Media for the Cleaning of Cultural Heritage: Innovative Gels and Amphiphile-Based Nanofluids. In *Nanoscience and Cultural Heritage* (pp. 283–311). https://doi.org/10.2991/978-94-6239-198-7_10

Bonelli, N., Poggi, G., Chelazzi, D., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2019). Poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) hydrogels for the cleaning of art. *Journal of Colloid and Interface Science*, *536*, 339–348. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.025

Bonini, M., Lenz, S., Falletta, E., Ridi, F., Carretti, E., Fratini, E., … Baglioni, P. (2008). Acrylamide-Based Magnetic Nanosponges: A New Smart Nanocomposite Material. *Langmuir*, *24*(21), 12644–12650. https://doi.org/10.1021/la802425k

Bonizzoni, L., Galli, A., Gondola, M., & Martini, M. (2013). Comparison between XRF, TXRF, and PXRF analyses for provenance classification of archaeological bricks. *X-Ray Spectrometry*, *42*(4), 262–267. https://doi.org/10.1002/xrs.2465

Bowers, C. (2019). Matrix Effect Corrections in X-ray Fluorescence Spectrometry. *Journal of Chemical Education*, *96*(11), 2597–2599. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00630

Budja, M. (2016). Ceramics among Eurasian hunter-gatherers: 32000 years of ceramic technology use and the perception of containment. *Documenta Praehistorica*, *XLIII*. https://doi.org/10.4312\dp.43.2

Bustillo Revuelta, M., & Fort González, R. (1987). Estudio de la influencia del efecto matriz en el análisis de rocas carbonáticas por Fluorescencia de Rayos X. *Estudios Geológicos*, *43*(3–4), 127–137. https://doi.org/10.3989/egeol.87433-4579

Buys, S., & Oakley, V. (1993). *The conservation and restoration of ceramics*. Oxford: Butterworth-Heinemann.

Caballero, L., Retuerce, M., & Sáenz, F. (2004). Las cerámicas del primer momento de Santa María de Melque (Toledo), construcción, uso y destrucción. Comparación con las de Santa Lucía del Trampal y El Gatillo (Cáceres). In Luis Caballero Zoreda & Pedro Mateos CruzManuel Retuerce Velasco (Eds.), *Cerámicas tardorromanas y Altomedievales en la Península Ibérica, II Simposio de Arqueología. Mérida 2001*: *Vol. XXVIII* (pp. 225–272).

Caballero, L., Retuerce, M., & Sáez, F. (2003). Las cerámicas del primer momento de Santa María de Melque (Toledo), construcción, uso y destrucción. Comparación con las de Santa Lucía del Trampal y El Gatillo (Cáceres)", en Cerámicas tardorromanas y Altomedievales en la Península Ibérica. *Anejos de AEspA*, *XXVIII*, 225–271.

Calparsoro, E., Sanchez-Garmendia, U., Arana, G., Maguregui, M., & Iñañez, J. G. (2019). An archaeometric approach to the majolica pottery from alcazar of Nájera archaeological site. *Heritage Science*, *7*(1), 33. https://doi.org/10.1186/s40494-019-0275-9

Calvo Trías, M., fornés Bisquerra, J., García Roselló, J., & Juncosa Vecchierini, E. (2004). Propuesta de cadena operativa de la producción cerámica prehistórica a mano. *PYRENAE. REVISTA DE PREHISTORIA I ANTIGUITAT DE LA MEDITERRÁNIA OCCIDENTAL* , *35*, 75–92. Retrieved from https://www.raco.cat/index.php/Pyrenae/article/viewFile/145118/243147

Cámara, B., De Buergo, M. Á., Fort, R., Souza-Egipsy, V., Perez-Ortega, S., De Los Ríos, A., … Ascaso, C. (2015). Anthropic effect on the lichen colonization in building stones from cultural heritage. *Periodico Di Mineralogia*, *84*(3A), 539–552. https://doi.org/10.2451/2015PM0030

Campani, E., Casoli, A., Cremonesi, P., Saccani, I., & Signorini, E. (2007). Use of agarose and agar for preparing rigid gels. In *Quaderni del Cesmar 7* (pp. 31–51).

Cano Piedra, C. (2017). *Apuntes para una historia de la cerámica decorada*. Málaga: ExLibric.

Cantisani, E., Cavalieri, M., Lofrumento, C., Pecchioni, E., & Ricci, M. (2012). Ceramic findings from the archaeological site at Aiano-Torraccia di Chiusi (Siena, Italy): A multi-analytical approach. *Archaeological and Anthropological Sciences*, *4*(1), 29–46. https://doi.org/10.1007/s12520-011-0080-1

Capel, J., Huertas, F., Pozzuoli, A., & Linares, J. (2006). Red ochre decorations in Spanish Neolithic ceramics: a mineralogical and technological study. *Journal of Archaeological Science*, *33*(8), 1157–1166. https://doi.org/10.1016/j.jas.2005.12.004

Caple, C. (2000). *Conservation skills : judgement, method and decision making*. London; New York: Routledge.

Cardell, C., Delalieux, F., Roumpopoulos, K., Moropoulou, A., Auger, F., & Van Grieken, R. (2003). Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France. *Construction and Building Materials*, *17*(3), 165–179. https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00104-6

Carrascosa Moliner, B. (2009). *La conservación y restauración de objetos cerámicos arqueológicos*. España: Tecnos.

Carretti, E., Bonini, M., Dei, L., Berrie, B. H., Angelova, L. V., Baglioni, P., & Weiss, R. G. (2010). New frontiers in materials science for art conservation: Responsive gels and beyond. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 751–760. https://doi.org/10.1021/ar900282h

Carretti, E., Dei, L., Macherelli, A., & Weiss, R. G. (2004). Rheoreversible Polymeric Organogels: The Art of Science for Art Conservation. *Langmuir*, *20*(20), 8414–8418. https://doi.org/10.1021/la0495175

Carretti, E., Dei, L., Weiss, R. G., & Baglioni, P. (2008). A new class of gels for the conservation of painted surfaces. *Journal of Cultural Heritage*, *9*(4), 386–393. https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.10.009

Carretti, E., Grassi, S., Cossalter, M., Natali, I., Caminati, G., Weiss, R. G., … Dei, L. (2009). Poly(vinyl alcohol)−Borate Hydro/Cosolvent Gels: Viscoelastic Properties, Solubilizing Power, and Application to Art Conservation. *Langmuir*, *25*(15), 8656–8662. https://doi.org/10.1021/la804306w

Carretti, E., Natali, I., Matarrese, C., Bracco, P., Weiss, R. G., Baglioni, P., … Dei, L. (2010). A new family of high viscosity polymeric dispersions for cleaning easel paintings. *Journal of Cultural Heritage*, *11*(4), 373–380. https://doi.org/10.1016/J.CULHER.2010.04.002

Casaletto, M. P., Ingo, G. M., Riccucci, C., de Caro, T., Bultrini, G., Fragalà, I., & Leoni, M. (2008). Chemical cleaning of encrustations on archaeological ceramic artefacts found in different Italian sites. *Applied Physics A*, *92*(1), 35–42. https://doi.org/10.1007/s00339-008-4519-x

Casini, A., Chelazzi, D., & Giorgi, R. (2021). Jin Shofu Starch Nanoparticles for the Consolidation of Modern Paintings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *13*(31), 37924–37936. https://doi.org/10.1021/acsami.1c11064

Cassanelli, M., Prosapio, V., Norton, I., & Mills, T. (2018). Acidified/basified gellan gum gels: The role of the structure in drying/rehydration mechanisms. *Food Hydrocolloids*, *82*, 346–354. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.024

Celma Cervera, C., Jelagin, D., Partl, M. N., & Larsson, P. L. (2017). Contact-induced deformation and damage of rocks used in pavement materials. *Materials and Design*, *133*, 255–265. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.003

Charlton, M. F. (2013). Handheld XRF for Art and Archaeology (Studies in Archaeological Sciences 3). *Journal of Archaeological Science*, *40*(7), 3058–3059. https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.03.001

Chen, Y. (2019). Properties and development of hydrogels. In *Hydrogels Based on Natural Polymers* (pp. 3–16). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00001-X

Coladonato, M., Di Odoardo, B., & Prunas, E. (2013). Removal of Calcareous Concretions from Natural and Manufactured Stone Archaeological Artefacts through the Use of CO2 Water Solutions. *Procedia Chemistry*, *8*, 65–71. https://doi.org/10.1016/j.proche.2013.03.009

Colombini, M. P., Ceccarini, A., & Carmignani, A. (2002). Ion chromatography characterization of polysaccharides in ancient wall paintings. *Journal of Chromatography A*, *968*(1–2), 79–88. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00950-0

Comite, V., Álvarez de Buergo, M., Barca, D., Belfiore, C. M., Bonazza, A., La Russa, M. F., … Ruffolo, S. A. (2017). Damage monitoring on carbonate stones: Field exposure tests contributing to pollution impact evaluation in two Italian sites. *Construction and Building Materials*, *152*, 907–922. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.048

Comite, Valeria, & Fermo, P. (2018). The effects of air pollution on cultural heritage: The case study of Santa Maria delle Grazie al Naviglio Grande (Milan)⋆. *The European Physical Journal Plus*, *133*(12), 556. https://doi.org/10.1140/epjp/i2018-12365-6

Commission Internationale de l'Eclairage. (2004). *CIE 15 Technical Report: Colorimetry* (3rd ed.; E. C. Carter, Y. Ohno, M. R. Pointer, A. R. Robertson, R. Sève, J. D. Schanda, & K. Witt, Eds.).

Consejería de Educación, C. y D. de C.-L. M. Acuerdo de 01/03/2016, del Consejo de Gobierno, por el que se declara Bien de Interés Cultural el Yacimiento de Guarrazar en el municipio de Guadamur (Toledo), con la categoría de Zona Arqueológica. [2016/2594]. , Diario Oficial de Castilla-La Mancha- DOCM § (2016).

Craig, O. E., Saul, H., Lucquin, A., Nishida, Y., Taché, K., Clarke, L., … Jordan, P. (2013). Earliest evidence for the use of pottery. *Nature*, *496*(7445), 351–354. https://doi.org/10.1038/nature12109

Cremonesi, P. (2013). Rigid Gels and Enzyme Cleaning. *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference. Universidad Politécnica de Valencia*, 179–183. Retrieved from https://repository.si.edu/handle/10088/20507

Cronyn, J. M., & Robinson, W. S. (1990). *The elements of archaeological conservation*. London: Routledge.

CSGI. (, April). CSGI products. Retrieved April 11, 2022, from University of Florence website: http://www.csgi.unifi.it/products/gel.html

Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., & De La Torre, M. J. (2001). Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, *13*(3), 621–634. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0621

D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, & S. R. Crouch. (2015). *Fundamentos de Química Analítica*. México D.F.: McGraw Hill.

Dai, L., Jones, C. M., Chan, W. T. K., Pham, T. A., Ling, X., Gale, E. M., … Law, G.-L. (2018). Chiral DOTA chelators as an improved platform for biomedical imaging and therapy applications. *Nature Communications*, *9*(1), 857. https://doi.org/10.1038/s41467-018-03315-8

De Bonis, A., Cultrone, G., Grifa, C., Langella, A., Leone, A. P., Mercurio, M., & Morra, V. (2017). Different shades of red: The complexity of mineralogical and physico-chemical factors influencing the colour of ceramics. *Ceramics International*, *43*(11), 8065–8074. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.127

de los Ríos y Serrano, J. A. (1861). *El arte latino bizantino en España y las coronas visigodas de Guarrazar : ensayo histórico crítico*. Madrid: Imprenta Nacional.

Derrick, M. R., Stulik, D., & Landry, J. M. (1999). *Scientific Tools for Conservation Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Dey, T., Carter, J. C., & Swift, K. (2020). SEM-EDX and FTIR analysis of archaeological ceramic potteries from southern Italy. *Microscopy*, *69*(6), 371–380. https://doi.org/10.1093/jmicro/dfaa034

di Lernia, S., Bruni, S., Cislaghi, I., Cremaschi, M., Gallinaro, M., Gugliemi, V., … Zerboni, A. (2016). Colour in context. Pigments and other coloured residues from the Early-Middle Holocene site of Takarkori (SW Libya). *Archaeological and Anthropological Sciences*, *8*(2), 381–402. https://doi.org/10.1007/s12520-015-0229-4

Diaz-Hernandez, J. L., Sánchez-Soto, P. J., Raigón-Pichardo, M., Ruiz-Conde, A., & García-Ramos, G. (1994). Ceramic properties of a Spanish clay containing illite, chlorite, and quartz. Ceramic properties of a Spanish clay containing illite, chlorite, and quartz. *British Ceramic Transactions*, *93*(5), 196–201. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/280869187

Doehne, E. (2002). Salt weathering: a selective review. *Geological Society, London, Special Publications*, *205*(1), 51–64. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2002.205.01.05

Domingo, I., García-Borja, P., & Roldán, C. (2012). Identification, processing and use of red pigments (hematite and cinnabar) in the valencian early neolithic (Spain). *Archaeometry*, *54*(5), 868–892. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2011.00650.x

Domingues, J. A. L., Bonelli, N., Giorgi, R., Fratini, E., Gorel, F., & Baglioni, P. (2013). Innovative Hydrogels Based on Semi-Interpenetrating p(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of Water-Sensitive Cultural Heritage Artifacts. *Langmuir*, *29*(8), 2746–2755. https://doi.org/10.1021/la3048664

Domingues, J., Bonelli, N., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2014). Chemical semi-IPN hydrogels for the removal of adhesives from canvas paintings. *Applied Physics A*, *114*(3), 705–710. https://doi.org/10.1007/s00339-013-8150-0

Donato, A., Randazzo, L., Ricca, M., Rovella, N., Collina, M., Ruggieri, N., … Russa, M. F. La. (2021). Decay Assessment of Stone-Built Cultural Heritage: The Case Study of the Cosenza Cathedral Façade (South Calabria, Italy). *Remote Sensing*, *13*(19), 3925. https://doi.org/10.3390/rs13193925

Dowman, E. A. (1970). *Conservation in field archaeology*. London: Methuen & Co.

Drebushchak, V. A., Mylnikova, L. N., Drebushchak, T. N., & Boldyrev, V. V. (2005). The investigation of ancient pottery. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. https://doi.org/10.1007/s10973-005-6913-3

ECCO. (2002). *Directrices profesionales de ECCO: la profesión y su código ético*.

Eger, C. (2007). Guarrazar (Provinz Toledo). Bericht zu den Untersuchungen 2002 bis 2005. (trad. "Guarrazar (provincia de Toledo)." Informe de las investigaciones 2002 a 2005.). *Madrider Mitteilungen (Trad. Comunicaciones Madrid)*, *48*, 267–305.

Eger, C. (2009). Guarrazar: tesoro y lugar del hallazgo. *I Jornadas Visigodas, Junio de 2008.* Toledo: Ayuntamiento de Guadamur (Toledo).

El Halim, M., Daoudi, L., & El Alaoui El Fels, A. (2021). How elemental composition influences the color of igneous and sedimentary rocks: Case of the High Atlas rocks of Morocco. *Color Research & Application*, col.22735. https://doi.org/10.1002/col.22735

Elias, M. L., & Cultrone, G. (2019). On the use of sodium chloride and calcined diatomite sludge as additives to improve the engineering properties of bricks made with a clay earth from Jun (Granada, Spain). *Minerals*, *9*(1). https://doi.org/10.3390/min9010064

Escudé González, J. (2017). Técnicas analíticas aplicadas a la caracterización de la fayenza egipcia . *Moleqla. Revista de Ciencias de La Universidad Pablo de Olavide*, 69–72.

Falchi, L., Orio, E., Balliana, E., Izzo, F. C., & Zendri, E. (2019). Investigation on the relationship between the environment and istria stone surfaces in Venice. *Atmospheric Environment*, *210*, 76–85. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.044

Fernández-Ruiz, R., & Garcia-Heras, M. (2008). Analysis of archaeological ceramics by total-reflection X-ray fluorescence: Quantitative approaches. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, *63*(9), 975–979. https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.06.004

Fernández, C., & Seva, R. (2003). Avance al análisis de un modelo de limpieza a base de álcalis para la cerámica arqueológica. *Sautuola: Sautuola: Revista Del Instituto de Prehistoria y Arqueología*, *9*, 471–482.

Fernández Ibáñez, C. (2003). Las sales y su incidencia en la conservación de la cerámica arqueológica. *Monte Buciero, ISSN 1138-9680*, (9), 303–325.

Fort, R. (1996). Análisis del sistema poroso de las rocas. In F. Mingarro Martín (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 227–236). Madrid: Editorial Complutense S.A.

Fort, Rafael, Álvarez De Buergo, M., Vazquez-Calvo, C., & Gomez-Villalba, L. S. (2013). Análisis de la microrugosidad mediante técnicas portátiles: aplicaciones y casos de estudio en patrimonio Carmen Vázquez-Calvo. *La Ciencia y El Arte IV. Ciencias Experimentales y Conservación Del Patrimonio*, 198–216.

Forte, V., Tarquini, O., Botticelli, M., & Medeghini, L. (2020). The technology of Copper Age funerary pottery from Central Italy: An integrated study of compositional analyses and manufacturing traces. *Archaeometry*. https://doi.org/10.1111/arcm.12559

Freestone, I. C. (1982). Applications and potential of electron probe micro-analysis in technological and provenance investigations of ancient ceramics. *Archaeometry*, *24*(2), 99–116.

Gaines, G. L., & Vedder, W. (1964). Dehydroxylation of muscovite. *Nature*, *201*(495). https://doi.org/10.1038/201495a0

Gál, Á., Ionescu, C., Bajusz, M., Codrea, V. A., Hoeck, V., Barbu-Tudoran, L., … Csók, Z. (2018). Composition, technology and provenance of Roman pottery from Napoca (Cluj-Napoca, Romania). *Clay Minerals*, *53*(4), 621–641. https://doi.org/10.1180/clm.2018.47

Gan, F., Wu, K., Ma, F., & Du, C. (2020). In Situ Determination of Nitrate in Water Using Fourier Transform Mid-Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy Coupled with Deconvolution Algorithm. *Molecules (Basel, Switzerland)*, *25*(24). https://doi.org/10.3390/molecules25245838

García-Entero, V., Peña, Y., Zarco, E., & Aranda, R. (2017). Contextos cerámicos emirales del Yacimiento de Carranque (Toledo). *Archivo Español de Arqueología 90*, *5*(97), 97–124. https://doi.org/10.3989/aespa.090.017.005

García Fernández, I. (2013). *La conservación preventiva de bienes cultruales*. Grupo Anaya Publicaciones Generales.

García Heras, M., Reyes Trujeque, J., Ruiz Guzmán, R., r. ruiz guzmáN Avilés Escaño, M. A., Ruiz Conde, A., & Sánchez Soto, P. J. (2006). Estudio arqueométrico de figurillas cerámicas mayas de Calakmul (Campeche, México). *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, *45*(4), 245–254.

García Heras, Manuel. (2020). La disciplina arqueométrica y la investigación de las sociedades del pasado a través de la cerámica. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de La Universidad de Granada*, *30*(0). https://doi.org/10.30827/cpag.v30i0.15371

Garzón, E., Pérez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D., Martínez-Martínez, S., & Sánchez-Soto, P. J. (2022). Vitrification rate and estimation of the optimum firing conditions of ceramic materials from raw clays: A review. *Ceramics International*, *48*(11), 15889–15898. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.129

Gedye, G. (1968). Cerámica y vidrio. In *La Conservación de los bienes culturales*.

Genestar, C., Pons, C., & Más, A. (2006). Analytical characterisation of ancient mortars from the archaeological Roman city of Pollentia (Balearic Islands, Spain). *Analytica Chimica Acta*, *557*(1–2), 373–379. https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.058

Germinario, C., Cultrone, G., De Bonis, A., Izzo, F., Langella, A., Mercurio, M., … Grifa, C. (2018). The combined use of spectroscopic techniques for the characterisation of Late Roman common wares from Benevento (Italy). *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, *114*, 515–525. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.08.005

Gibbs, K. (2015). Pottery invention and innovation in East Asia and the Near East. *Cambridge Archaeological Journal*, *25*(1), 339–351. https://doi.org/10.1017/S0959774314001139

Gibbs, K., & Jordan, P. (2016). A comparative perspective on the 'western' and 'eastern' Neolithics of Eurasia: Ceramics; agriculture and sedentism. *Quaternary International*, *419*, 27–35. https://doi.org/10.1016/j.quaint.2016.01.069

Gibson, A., & Woods, A. (1997). *Prehistoric pottery for the archaeologist* (2nd ed.). London: Leicester University Press.

Gibson, B. M. (1971). Methods of Removing White and Black Deposits from Ancient Pottery. *Studies in Conservation*, *16*(1), 18. https://doi.org/10.2307/1505515

Gibson, L. T. (2005). Archaeometry and antqiue analysis. Metallic and Ceramic Objects. In *Encyclopedia of Analytical Science* (pp. 117–123). https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00020-0

Giorgi, R., Domingues, J. A. L., Bonelli, N., & Baglioni, P. (2013). Semi-interpenetrating p(HEMA)/PVP hydrogels for the cleaning of water-sensitive painted artifacts: Assessment on release and retention properties. In M. A. Rogerio-Candelera, M. Lazzari, & E. Cano (Eds.), *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage* (pp. 291–294). https://doi.org/10.1201/b15577

Giorgi, Rodorico, Baglioni, M., & Baglioni, P. (2017). Nanofluids and chemical highly retentive hydrogels for controlled and selective removal of overpaintings and undesired graffiti from street art. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *409*(15), 3707–3712. https://doi.org/10.1007/s00216-017-0357-z

Giraud, T., Gomez, A., Lemoine, S., Pelé-Meziani, C., Raimon, A., & Guilminot, E. (2021). Use of gels for the cleaning of archaeological metals. Case study of silver-plated copper alloy coins. *Journal of Cultural Heritage*, *52*, 73–83. https://doi.org/10.1016/j.culher.2021.08.014

Gómez Laguna, A. J., & Rojas Rodríguez-Malo, J. M. (2009). El yacimiento de la Vega Baja de Toledo. Avance sobre las cerámicas de la fase emiral. *Actas Del VIII Congreso Internacional de Cerámica Medieval En El Mediterráneo, Ciudad Real, Tomo II*, 785–804. Ciudad Real.

Grifa, C., De Bonis, A., Langella, A., Mercurio, M., Soricelli, G., & Morra, V. (2013). A Late Roman ceramic production from Pompeii. *Journal of Archaeological Science*, Vol. 40, pp. 810–826. https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.08.043

Grissom, C. A., Charola, A. E., & Wachowiak, M. J. (2000). Measuring Surface Roughness on Stone: Back to Basics. *Studies in Conservation*, *45*(2), 73–84. https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.2.73

Guaragnone, T., Casini, A., Chelazzi, D., & Giorgi, R. (2020). PVA-based peelable films loaded with tetraethylenepentamine for the removal of corrosion products from bronze. *Applied Materials Today*, *19*, 100549. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100549

Guevara Muñoz, M. E. (2001). Conservación preventiva de objetos cerámicos en excavaciones arqueológicas. In F. Schneider Glantz (Ed.), *Conservación "in situ" de materiales arqueológicos : un manual* (pp. 89–100). México: Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH).

Guichen, Gäel de. (1984). Object intirred, object disinterred. In S. Price (Ed.), *Conservation on archaeological excavations* (pp. 21–28). Rome: ICCROM.

Guichen, Gaël. (1984). Educating for conservation. *Museum International*, *36*(4), 232–233. https://doi.org/10.1111/j.1468-0033.1984.tb00534.x

Gurešić, D., Đurić, S., Andrejević, T., Popsavin, M., & Glišić, B. (2020). Synthesis and spectroscopic characterization of polynuclear silver(I) complex with 2,2'-biquinoline. *The University Thought - Publication in Natural Sciences*, *10*(1), 26–30. https://doi.org/10.5937/univtho10-25898

Harrison, A. (2008). Effects of Acid Treatment on Ceramics from Kaman-Kalehöyük. *Anatolian Archaeological Studies*, *18*, 271–280.

Haynes, W. M. (Ed.). (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95th ed.). CRC Press.

Hedges, R. E. M., & Mclellan, M. (1976). On the cation exchange capacity of fired clays and its effect on the chemical and radiometric analysis os pottery. *Archaeometry*, *18*(2), 203–207. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1976.tb00161.x

Hein, A., Müller, N. S., Day, P. M., & Kilikoglou, V. (2008). Thermal conductivity of archaeological ceramics: The effect of inclusions, porosity and firing temperature. *Thermochimica Acta*, *480*(1–2), 35–42. https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.09.012

Hidayat Aprilita, N., Tri Wahyuni, E., Mahirta, Yulita Putri Yuani, F., & Deborah, R. (2014). Assessment of Chemical Dissolution Method for Conservation of Underwater Archaeological Ceramics. *American Journal of Applied Chemistry*, *2*(5), 85. https://doi.org/10.11648/j.ajac.20140205.14

Hispania Nostra. (2020). Premios Hispania Nostra 2020. Retrieved May 26, 2022, from https://www.premios.hispanianostra.org/premio-hispania/yacimiento-arqueologico-de-guarrazar/

Hunt-Ortiz, M. A., Consuegra-Rodríguez, S., Díaz del Río-Español, P., Hurtado-Pérez, V. M., & Montero-Ruiz, I. (2011). Neolithic and Chalcolithic –VI to III millennia BC– use of cinnabar(HgS) in the Iberian Peninsula: analytical identification and leadisotope data for an early mineral exploitation of the Almadén(Ciudad Real, Spain) mining district. In J. E. Ortiz, O. Puche, I. Rábano, & L. F. Mazadiego (Eds.), *History of Research in Mineral Resources. Cuadernos del Museo Geominero.* (Vol. 13, pp. 3–13). Madrid: Instituto Geológico y Minero de España.

Iannuccelli, S., & Sotgio, S. (2010). Wet Treatments of Works of Art on Paper with Rigid Gellan Gels. *The Book and Paper Annual*, *29*, 25–39.

ICOM-CC. (1984). *The Conservator-Restorer: a definition of the profession*. Retrieved from https://www.icom-cc.org/en/definition-of-the-profession-1984#:~:text=The conservator-restorer has a,cultural%2C social or economic value.

Iglesias-Campos, M. Á., Prada Pérez, J. L., & García Fortes, S. (2015). Microblasting cleaning for façade repair and maintenance: Selecting technical parameters for treatment efficiency. *Construction and Building Materials*, *94*, 605–612. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.033

Iglesias-Campos, M. Á., Prada Pérez, J. L., & García Fortes, S. (2017). Spot analysis to determine technical parameters of microblasting cleaning for building materials maintenance. *Construction and Building Materials*, *132*, 21–32. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.115

Ion, R. M., Ion, M. L., Fierascu, R. C., Serban, S., Dumitriu, I., Radovici, C., … Niculescu, V. I. R. (2010). Thermal analysis of Romanian ancient ceramics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *102*(1), 393–398. https://doi.org/10.1007/s10973-009-0226-x

Ionescu, C., Fischer, C., Hoeck, V., & Lüttge, A. (2019). Discrimination of Ceramic Surface Finishing by Vertical Scanning Interferometry. *Archaeometry*, *61*(1), 31–42. https://doi.org/10.1111/arcm.12410

Ionescu, Corina, & Hoeck, V. (2020). Ceramic technology. How to investigate surface finishing. *Archaeological and Anthropological Sciences*, *12*(204). https://doi.org/10.1007/s12520-020-01144-9/Published

Ionescu, Corina, Hoeck, V., & Ghergari, L. (2011). Electron microprobe analysis of ancient ceramics: A case study from Romania. *Applied Clay Science*, *53*(3), 466–475. https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.09.009

J. Saikia, B. (2014). Spectroscopic Estimation of Geometrical Structure Elucidation in Natural SiO2 Crystal. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, *2*(2), 28–33. https://doi.org/10.12691/jmpc-2-2-3

James Dwight, D., S Hurlbut, C. J., & Klein, C. (1990). *Manual de mineralogía de Dana* (3rd ed.). Barcelona: Reverté.

Jefatura del Estado. Ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español. , BOE núm. 155, de 29/06/1985 § (1985).

Johnson, J. S. (1998). Soluble Salts and Deterioration of Archeological Materials. *Conserve O Gram*, *6*(5), 1–4.

Johnson, J. S., Clark, J., Miller-Antonio, S., Robins, D., Schiffer, M. B., & Skibo, J. M. (1988). Effects of firing temperature on the fate of naturally occurring organic matter in clays. *Journal of Archaeological Science*, *15*(4), 403–414. https://doi.org/10.1016/0305-4403(88)90038-6

Johnson, J.S., Erickson, H. M., & Iceland, H. (1994). Identification of chemical cleaning of ceramics. In P. Vandivier, J. Druzik, & I. Freestone (Eds.), *Materials Issues in Art and Archaeology. MRS* (pp. 831–837). Cancun.

Johnson, Jessica S., Erickson, H. M., & Iceland, H. (1995). Identification of Chemical and Physical Change During acid Cleaning of Ceramics. *MRS Proceedings*, *352*, 831–837. https://doi.org/10.1557/PROC-352-831

Johnston-Feller, R. (2001). *Color Science in the Examination of Museum Objects - Nondestructive Procedures*.

Jordán, M. M., Martín-Martín, J. D., Sanfeliu, T., Gómez-Gras, D., & de la Fuente, C. (2009). Mineralogy and firing transformations of Permo-Triassic clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, *44*(1–2), 173–177. https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.018

Joshi, S., Kalyanasundaram, S., & Balasubramanian, V. (2013). Quantitative Analysis of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate in Solid Mixtures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). *Applied Spectroscopy*, *67*(8), 841–845. https://doi.org/10.1366/12-06915

Juan, J., & Cáceres, Y. (2010). De Toletum a Tulaytula: Una aproximación al uso del espacio y a los materiales del periodo islámico en el yacimiento de Vega Baja (Toledo). In *Espacios urbanos en el occidente mediterráneo (ss. VI-VIII), Toledo* (pp. 91–99). Toledo: A. García (coord.).

Kahndekar, N. (2004). Gelled systmes: Thoery and early application. In V. Dorge (Ed.), *Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art* (pp. 5–7). New York: The Getty Conservation Institute.

Kanth, A., Singh, M., & Pandey, S. C. (2017). An explorative study of cleaning acrylic painted surfaceswith concentrated polyelectrolytic xanthan hydrogels. *International Journal of Engineering & Science Research*, *7*(12), 176–185.

Kaufhold, S., Hein, M., Dohrmann, R., & Ufer, K. (2012). Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, *59*, 29–39. https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.12.012

Kezuka, Y., Kawai, K., Eguchi, K., & Tajika, M. (2017). Fabrication of Single-Crystalline Calcite Needle-Like Particles Using the Aragonite–Calcite Phase Transition. *Minerals*, *7*(8), 133. https://doi.org/10.3390/min7080133

Khachani, M., El Hamidi, A., Halim, M., & Arsalane, S. (2014). Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)2. *Journal of Materials and Environmental Science*, *5*(2), 615–624.

Kingery, W. D. (1974). A note on the differential thermal analysis of archaeological ceramics. *Archaeometry*, *16*(1), 109–112. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1974.tb01099.x

Kompaníková, Z., Gomez-Heras, M., Michňová, J., Durmeková, T., & Vlčko, J. (2014). Sandstone alterations triggered by fire-related temperatures. *Environmental Earth Sciences*, *72*(7), 2569–2581. https://doi.org/10.1007/s12665-014-3164-2

Korkanç, M., & Savran, A. (2015). Impact of the surface roughness of stones used in historical buildings on biodeterioration. *Construction and Building Materials*, *80*(November), 279–294. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.073

Krapukaitytė, A., Tautkus, S., Kareiva, A., & Zalieckienė, E. (2008). Thermal analysis – a powerful tool for the characterization of pottery. *CHEMIJA*, *19*(2), 4–8.

Kulkova, M. A., Kashuba, M. T., Kulkov, A. M., & Vetrova, M. N. (2021). Pottery of Early Iron Age from the Glinjeni II-La Șanț (North-Western Pontic Sea Region): Composition, Technology and Raw Material Sources. *Heritage*, *4*(4), 2853–2875. https://doi.org/10.3390/heritage4040160

La Russa, M. F., Ruffolo, S. A., Barone, G., Crisci, G. M., Mazzoleni, P., & Pezzino, A. (2009). The Use of FTIR and Micro-FTIR Spectroscopy: An Example of Application to Cultural Heritage. *International Journal of Spectroscopy*, *2009*, 1–5. https://doi.org/10.1155/2009/893528

Leach, B. (1981). *Manual del ceramista*. Barcelona: Blume.

Linares, J., Huertas, F., & Capel, J. (1983). La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de La Universidad de Granada*, *8*(0), 479–490. https://doi.org/10.30827/cpag.v8i0.1224

Linnow, K., Halsberghe, L., & Steiger, M. (2007). Analysis of calcium acetate efflorescences formed on ceramic tiles in a museum environment. *Journal of Cultural Heritage*, *8*(1), 44–52. https://doi.org/10.1016/J.CULHER.2006.09.004

Liritzis, I., & Zacharias, N. (2011). Portable XRF of archaeological artifacts: Current research, potentials and limitations. In *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology* (pp. 109–142). https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_6

López-Arce, P., Gomez-Villalba, L. S., Pinho, L., Fernández-Valle, M. E., de Buergo, M. Á., & Fort, R. (2010). Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques. *Materials Characterization*, *61*(2), 168–184. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.11.007

López-Arce, Paula, Zornoza-Indart, A., Gomez-Villalba, L., Pérez-Monserrat, E. M., Alvarez de Buergo, M., Vivar, G., & Fort, R. (2013). Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments: Influence of firing temperature on salt crystallization decay. *Journal of the European Ceramic Society*, *33*(10), 2031–2042. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.009

López, A. J., Pozo-Antonio, J. S., Ramil, A., & Rivas, T. (2018). Influence of the commercial finishes of ornamental granites on roughness, colour and reflectance. *Construction and Building Materials*, *182*, 530–540. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.144

Lopez Ruis, J. L. (1981). La microsonda electrónica. Fundamentos, características y aplicaciones. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, *20*(3), 155–163.

Macarrón Miguel, A. M. (2008). *Conservación del Patrimonio Cultural*. Madrid: Editorial Síntesis.

Madrazo, P. (1879). Orfebrería de época visigoda. Coronas y cruces visigodas del tesoro de Guarrazar. In *Monumentos arquitectónicos de España: provincia de Toledo* (pp. 1859–1886). Toledo.

Manfredda, N., Buscaglia, P., Gallo, P., Borla, M., Aicardi, S., Poggi, G., … Giudice, A. Lo. (2021). An Ancient Egyptian Multilayered Polychrome Wooden Sculpture Belonging to the Museo Egizio of Torino: Characterization of Painting Materials and Design of Cleaning Processes by Means of Highly Retentive Hydrogels. *Coatings*, *11*(11), 1335. https://doi.org/10.3390/coatings11111335

Maniatis, Y., & Tite, M. S. (1981). Technological examination of Neolithic-Bronze Age pottery from central and southeast Europe and from the Near East. *Journal of Archaeological Science*, *8*(1), 59–76. https://doi.org/10.1016/0305-4403(81)90012-1

Mannino, M. R., & Orecchio, S. (2011). Chemical characterization of ancient potteries from Himera and Pestavecchia necropolis (Sicily, Italy) by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry (ICP–OES). *Microchemical Journal*, *97*(2), 165–172. https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.08.010

María Domínguez Soto, J., Delia Román Gutiérrez, A., Prieto García, F., & Acevedo Sandoval, O. (2012). Sistema de Notación Munsell y CIELab como herramientapara evaluación de color en suelos. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, *3*(1), 141–155.

Maritan, L., Angelini, I., Artioli, G., Mazzoli, C., & Saracino, M. (2009). Secondary phosphates in the ceramic materials from Frattesina (Rovigo, North-Eastern Italy). *Journal of Cultural Heritage*, *10*(1), 144–151. https://doi.org/10.1016/j.culher.2008.01.008

Maritan, L., & Mazzoli, C. (2004). Phosphates in archaeological finds: Implications for environmental conditions of burial. *Archaeometry*, *46*(4), 673–683. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2004.00182.x

Măruţoiu, C., Bratu, I., Ţiplic, M. I., Măruţoiu, V. C., Nemeş, O. F., Neamţu, C., & Hernanz, A. (2018). FTIR analysis and 3D restoration of Transylvanian popular pottery from the XVI-XVIII centuries. *Journal of Archaeological Science: Reports*, *19*, 148–154. https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.02.044

Mastrangelo, R., Chelazzi, D., Poggi, G., Fratini, E., Pensabene Buemi, L., Petruzzellis, M. L., & Baglioni, P. (2020). Twin-chain polymer hydrogels based on poly(vinyl alcohol) as new advanced tool for the cleaning of modern and contemporary art. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *117*(13), 7011–7020. https://doi.org/10.1073/pnas.1911811117

Matson, F. R. (1963). Some Aspects of Ceramic Technology. In D. Brothwell & E. Higgs (Eds.), *Science in Archaeology* (pp. 489–498). London: Thames and Hudson.

Matteini, M., & Moles, A. (2001). *Ciencia y restauración: método de investigación*. Sevilla: Nerea.

Mazurek, J., Laganà, A., Dion, V., Etyemez, S., Carta, C., & Schilling, M. R. (2019). Investigation of cellulose nitrate and cellulose acetate plastics in museum collections using ion chromatography and size exclusion chromatography. *Journal of Cultural Heritage*, *35*, 263–270. https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.05.011

Melgosa, M., Collado-Montero, F. J., Fernández, E., & Medina, V. J. (2015). Estudio colorimétrico de los azulejos del Patio de las Doncellas del Real Alcázar de Sevilla (España). *Boletin de La Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, *54*(3), 109–118. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.03.002

Menéndez, E., Vega, L., & Andrade, C. (2012). Use of decomposition of portlandite in concrete fire as indicator of temperature progression into the material. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *110*(1), 203–209. https://doi.org/10.1007/s10973-011-2159-4

Mentesana, R., Kilikoglou, V., Todaro, S., & Day, P. M. (2019). Reconstructing change in firing technology during the Final Neolithic–Early Bronze Age transition in Phaistos, Crete. Just the tip of the iceberg? *Archaeological and Anthropological Sciences*, *11*(3), 871–894. https://doi.org/10.1007/s12520-017-0572-8

Michalski, S. (2009a). *Humedad relativa incorrecta*.

Michalski, S. (2009b). *Luz visible, radiación ultravioleta e infrarroja*.

Michalski, S. (2009c). *Temperatura incorrecta*.

Mier, J. L. (2005). Thermal analysis of organic materials. In *Thermal analysis. Fundamentals and applications to material characterization: proceedings of the international seminar : Thermal analysis and rheology. Ferrol, Spain, 30 Juny-4 July, 2003* (p. 288). A Coruña: Universidade da Coruña, Servicio de Publicacions.

Miller, A. Z., Rogerio-Candelera, M. A., Dionísio, A., Macedo, M. F., & Saiz-Jiménez, C. (2012). Evaluación de la influencia de la rugosidad superficial sobre la colonización epilítica de calizas mediante técnicas sin contacto. *Materiales de Construccion*, *62*(307), 411–424. https://doi.org/10.3989/mc.2012.64410

Millot, G. (1964). *Géologie des argiles : altérations, sédimentologie, géochimie*. París: Masson.

Ministerio de Educación y Ciencia. Real Decreto 1393/2007, de 29 de octubre, por el que se establece la ordenación de las enseñanzas universitarias oficiales. , BOE núm. 260, de 30 de octubre de 2007 § (2007).

Mirti, P., Aceto, M., & Ancona, M. C. P. (1998). Campanian pottery from ancient Bruttium (Southern Italy): scientific analysis of local and imported products. *Archaeometry*, *40*(2), 311–329. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1998.tb00840.x

Mokrzycki, W., & Tatol, M. (2011). Color difference Delta E - A survey Colour difference Δ E - A survey Faculty of Mathematics and Informatics. *Machine Graphics and Vision*, *20*(4), 383–411. https://doi.org/10.1007/s10817-009-9143-8

Montoya, C., Lanas, J., Arandigoyen, M., Casado, P. J. G., & Alvarez, J. I. (2004). Mineralogical, chemical and thermal characterisations of ancient mortars of the church of Santa María de Irache Monastery (Navarra, Spain). *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, *37*(270), 433–439. https://doi.org/10.1617/13918

Moore, D. M., & Reynolds, R. C. J. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (Second edition). Oxford: Oxford University Press.

Mora, P., Mora, L., & Philippot, P. (1984). *Conservation of wall paintings*. London: Butterworths.

Moropoulou, A., Apostolopoulou, M., Moundoulas, P., Aggelakopoulou, E., Siouta, L., Bakolas, A., … Asteris, P. G. (2016). The role of restoration mortars in the earthquake protection of the Kaisariani Monastery. *ECCOMAS Congress 2016 VII European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering M. Papadrakakis, V. Papadopoulos, G. Stefanou, V. Plevris (Eds.) Crete Island, Greece, 5–10 June 2016*.

Moropoulou, A., Bakolas, A., & Bisbikou, K. (1995). Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. *Thermochimica Acta*, *269–270*, 743–753. https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02570-7

Moropoulou, A., Bakolas, A., Moundoulas, P., Aggelakopoulou, E., & Anagnostopoulou, S. (2005). Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries. *Cement and Concrete Composites*, *27*(2), 289–294. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.017

Muñoz Ibañez, J., & San Nicolás Pedraz, P. (2010). Cerámica. In *La cultura material como fuente esencial de conocimiento en Arqueología* (pp. 183–230). Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Muñoz Viñas, S. (2010). *Teoría contemporánea de la Restauración*. Madrid: Editorial Síntesis.

Musumeci, A. W., Frost, R. L., & Waclawik, E. R. (2007). A spectroscopic study of the mineral paceite (calcium acetate). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *67*(3–4), 649–661. https://doi.org/10.1016/J.SAA.2006.07.045

Naciones Unidas. (2020). Objetivos y metas de desarrollo sostenible. Retrieved January 23, 2022, from Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible website: https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/sustainable-development-goals/

Nakashima, K., Iikuni, S., Watanabe, H., & Ono, M. (2021). Development of a novel radiotheranostic platform with a DOTA-based trifunctional chelating agent. *Chemical Communications*, *57*(52), 6432–6435. https://doi.org/10.1039/D1CC00823D

Natali, I., Carretti, E., Angelova, L., Baglioni, P., Weiss, R. G., & Dei, L. (2011). Structural and Mechanical Properties of "Peelable" Organoaqueous Dispersions with Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate)-Borate Networks: Applications to Cleaning Painted Surfaces. *Langmuir*, *27*(21), 13400–13400. https://doi.org/10.1021/la203452e

Nodari, L., Marcuz, E., Maritan, L., Mazzoli, C., & Russo, U. (2007). Hematite nucleation and growth in the firing of carbonate-rich clay for pottery production. *Journal of the European Ceramic Society*, *27*(16), 4665–4673. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.031

O'Brien, P. (1990). An experimental study of the effects of salt erosion on pottery. *Journal of Archaeological Science*, *17*(4), 393–401. https://doi.org/10.1016/0305-4403(90)90004-O

Odriozola, C., & Martínez-Blanes, J. M. (2007). Estimate of firing temperatures through bone-based chalcolithic decorated pottery. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *87*(1), 135–141. https://doi.org/10.1007/s10973-006-7833-6

Olaetxea Elosegi, C. (2000). La tecnología cerámica en la Protohistoria vasca. *Munibe. Antropologia-Arkeologia*, (Suplemento 12), 1–211. Retrieved from http://dialnet.unirioja.es/servlet/extart?codigo=756753

Olive, J., & Pearson, C. (1975). The conservation of ceramics from marine archaeological sources. *Studies in Conservation*, *20*(sup1), 63–68. https://doi.org/10.1179/sic.1975.s1.011

Orecchio, S. (2013). Microanalytical characterization of decorations in handmade ancient floor tiles using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *Microchemical Journal*, *108*, 137–150. https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.10.011

Orton, C., Tyers, P., & Vince, A. G. (1997). *La cerámica en arqueología*. Barcelona : Crítica.

Osca Pons, J. (2003). Restauración de la decoración pictórica exterior de la Iglesia de San Roque en Oliva (Valencia). *Restauración & Rehabilitación*, *75*, 46–51.

Padilla Álvarez, R., Van Espen, P. J. M., Rosa Plá, R., Montoya Rossi, E., Arrazcaeta Delgado, R., Godo Torres, P. P., & Celaya González, M. (2003). Compositional Classification of Archaeological Pottery Based on INAA and SEM-EDX. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, *21*(4), 677–695. https://doi.org/10.1081/TMA-120025818

Padilla, R., Espen, P. Van, & Torres, P. P. G. (2006). The suitability of XRF analysis for compositional classification of archaeological ceramic fabric: A comparison with a previous NAA study. *Analytica Chimica Acta*, *558*(1–2), 283–289. https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.077

Papakosta, V., Lopez-Costas, O., & Isaksson, S. (2020). Multi-method (FTIR, XRD, PXRF) analysis of Ertebølle pottery ceramics from Scania, southern Sweden. *Archaeometry*, *62*(4), 677–693. https://doi.org/10.1111/arcm.12554

Parisi, E. I., Bonelli, N., Carretti, E., Giorgi, R., Ingo, G. M., & Baglioni, P. (2018). Film forming PVA-based cleaning systems for the removal of corrosion products from historical bronzes. *Pure and Applied Chemistry*, *90*(3), 507–522. https://doi.org/10.1515/pac-2017-0204

Paterakis, A. B. (1987). The deterioration of ceramics by soluble salts and methods for monitoring their removal | University College London. In J. Black (Ed.), *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts, Institute of Archaeology Jubilee Conservation Conference Papers* (pp. 67–72). Retrieved from http://readinglists.ucl.ac.uk/items/71F45055-FBA7-7B87-DC66-5685694C9120.html

Paterakis, A. B. (1990). A Preliminary Study of Salt Efflorescence in the Collection of the Ancient Agora, Athens, Greece. In K. Grimstad (Ed.), *Preprints of International Council of Museums Comittee for Conservation 0th Triennial Meeting, Dresden* (pp. 675–679). Los Angeles: Getty Conservation Institute.

Pavía, S. (2006). The determination of brick provenance and technology using analytical techniques from the physical sciences. *Archaeometry*, *48*, 201–218.

Pearson, C. (1987). *Conservation of marine archaeological objects*. Oxford: Butterworth-Heinemann.

Pedro Lorente, J. (2012). *Manual de historia de la museología*. Gijón: Ediciones Trea.

Perez-Monserrat, E. M., Agua, F., Fort, R., de Buergo, M. A., Conde, J. F., & García-Heras, M. (2017). Effect of manufacturing methods on the decay of ceramic materials: A case study of bricks in modern architecture of Madrid (Spain). *Applied Clay Science*, *135*, 136–149. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.015

Pessanha, S., Guilherme, A., & Carvalho, M. L. (2009). Comparison of matrix effects on portable and stationary XRF spectrometers for cultural heritage samples. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *97*(2), 497–505. https://doi.org/10.1007/s00339-009-5251-x

Pessoa, J. C., Antunes, J. L. F., Figueiredo, M. O., & Fortes, M. A. (1996). Removal and Analysis of Soluble Salts from Ancient Tiles. *Studies in Conservation*, *41*(3), 153. https://doi.org/10.2307/1506530

Peterson, S., & Peterson, J. (2003). *Trabajar el barro*. Barcelona: Blume.

Pianorsi, M. D., Raudino, M., Bonelli, N., Chelazzi, D., Giorgi, R., Fratini, E., & Baglioni, P. (2017). Organogels for the cleaning of artifacts. *Pure and Applied Chemistry*, *89*(1), 3–17. https://doi.org/https://doi.org/10.1515/pac-2016-0908

Pintér, F. (2022). The Combined Use of Ion Chromatography and Scanning Electron Microscopy to Assess Salt-affected Mineral Materials in Cultural Heritage. *Journal of the American Institute for Conservation*, *61*(2), 85–99. https://doi.org/10.1080/01971360.2020.1823749

Plana, F., Traveria i Cros, A., & Martinez Manent, S. (1982). Preparación de agregados orientados de arcilla mediante extensor. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, *21*(2), 115–117.

Pontikes, Y., & Angelopoulos, G. N. (2009). Effect of firing atmosphere and soaking time on heavy clay ceramics with addition of Bayer's process bauxite residue. *Advances in Applied Ceramics*, *108*(1), 50–56. https://doi.org/10.1179/174367509X344999

Prieto, B., Ferrer, P., Sanmartín, P., Cárdenes, V., & Silva, B. (2011). Color characterization of roofing slates from the Iberian Peninsula for restoration purposes. *Journal of Cultural Heritage*, *12*(4), 420–430. https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.02.001

Pugès i Dorca, M., & Fernández Berengué, L. (2012). *La conservación preventiva durante la exposición de materiales arqueológicos*. Gijón: TREA.

Quinn, P. S., & Benzonelli, A. (2018). XRD and Materials Analysis. In *The Encyclopedia of Archaeological Sciences* (pp. 1–5). https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0619

Quirosa García, V., & Gómez Robles, L. (2010). El papel de la mujer en la conservacióny transmisión del patrimonio cultural. *ASPARKÍA*, *21*, 75–90. Retrieved from http://www.elpais.com/articulo/Necrologicas/Matilde/Ucelay/Maortua/primera/arquitecta

Rado, P. (1990). *Introducción a la tecnología de la cerámica*. Barcelona: Ed. Omega.

Real Academia Española. (2022a). Definición de papel japonés. Retrieved June 12, 2022, from Diccionario de la lengua española website: https://dle.rae.es/papel#6SDbBig

Real Academia Española. (2022b). Definición de presbítero. Retrieved May 26, 2022, from Diccionario de la lengua española website: https://dle.rae.es/presbítero

Reed, J. S. (1995). *Principles of ceramic processing*. New York: Wiley.

Retuerce Velasco, M. (1998). *La cerámica andalusí de la meseta* (CRAN, Ed.). Madrid.

Rhoden, L. F. (2018). Las contribuciones teóricas de Camillo Boito y de Gustavo Giovannoni y sus posibles aplicaciones en Brasil. *Conversaciones Con*, *4*, 217–230.

Riccardi, M. P., Messiga, B., & Duminuco, P. (1999). An approach to the dynamics of clay firing. *Applied Clay Science*, *15*(3–4), 393–409. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00032-0

Rodrigues, S. F. S., & da Costa, M. L. (2016). Phosphorus in archeological ceramics as evidence of the use of pots for cooking food. *Applied Clay Science*, *123*, 224–231. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.038

Rojas, J. M., Vicente, A., & Eger, C. (2018). La basílica de Guarrazar desde los hallazgos arqueológicos. *X Jornadas Visigodas de Guadamur (Guadamur, Mayo de 2017)*, 57–86. Toledo: Ayuntamiento de Guadamur (Toledo).

Rojas Rodríguez-Malo, J. M. (2014). Guarrazar: Arqueología y nuevos recursos. Un proyecto con un siglo y medio de retraso. *VI Jornadas de Cultura Visigoda (Guadamur, Mayo de 2013)*, 31–51. Toledo: Ayuntamiento de Guadamur (Toledo).

Rojas Rodríguez-Malo, J. M. (2016). Nuevos descubrimientos arqueológicos en Guarrazar y adecuación del yacimiento para ser visitado. *VII Jornadas de Cultura Visigoda*, 35–63. Toledo: Ayuntamiento de Guadamur (Toledo).

Rojas Rodríguez-Malo, J. M. (2022). *Síntesis sobre el yacimiento arqueológico de Guarrazar. Sin publicar*.

Rojas Rodríguez-Malo, J. M., García L., Catalán, R., & Eger, C. (2017). Guarrazar: Arqueología y Nuevos Recursos. Investigación y divulgación de un espacio monumental del reino visigodo de Toledo. In M. Perlines & P. Hevia (Eds.), *La Meseta Sur entre la Tardía Antigüedad y la Alta Edad Media, Toledo* (pp. 399–420). Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha.

Romano, F. P., Pappalardo, L., Masini, N., Pappalardo, G., & Rizzo, F. (2011). The compositional and mineralogical analysis of fired pigments in Nasca pottery from Cahuachi (Peru) by the combined use of the portable PIXE-alpha and portable XRD techniques. *Microchemical Journal*, *99*(2), 449–453. https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.06.020

Rosciardi, V., Chelazzi, D., & Baglioni, P. (2022). "Green" biocomposite Poly (vinyl alcohol)/starch cryogels as new advanced tools for the cleaning of artifacts. *Journal of Colloid and Interface Science*, *613*, 697–708. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.145

Rovella, N., Aly, N., Comite, V., Ruffolo, S. A., Ricca, M., Fermo, P., … La Russa, M. F. (2020). A methodological approach to define the state of conservation of the stone materials used in the Cairo historical heritage (Egypt). *Archaeological and Anthropological Sciences*, *12*(8), 178. https://doi.org/10.1007/s12520-020-01126-x

Rueff, B., Debels, P., Vargiolu, R., Zahouani, H., & Procopiou, H. (2021). Reading ceramic surfaces: Characterisation of surface treatments towards functional identification of vases. *Journal of Archaeological Science: Reports*, *38*. https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.103021

Rye, O. S. (1981). *Pottery technology: principles and reconstruction*. Washington D.C.: Taraxacum Inc.

Sáenz-Martínez, Á. (2017). *Estudios preliminares para la eliminación de depósitos de carbonatos mediante métodos químicos en cerámica ibérica policromada. Trabajo Fin de Máster sin publicar*. Universidad de Granada, Granada.

Sánchez-Soto, P. J., Garzón, E., Pérez-Villarejo, L., & Eliche-Quesada, D. (2021). Sintering behaviour of a clay containing pyrophyllite, sericite and kaolinite as ceramic raw materials: Looking for the optimum firing conditions. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.09.001

Sánchez Batanero, P., & Sanz Medel, A. (1985). *Química analítica básica*. Valladolid: Ediciones Simancas S.A.

Sánchez Romero, M. (2018a). Care and Socialization of Children in the European Bronze Age. In S. Crawford, D. M. Hadley, & G. Shepherd (Eds.), *The Oxford Handbook of the Archaeology of Childhood* (pp. 338–351). https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780199670697.013.18

Sánchez Romero, M. (2018b). Cuerpos, infancias e identidades: una mirada particular a las poblaciones prehistóricas . *Revista de Arqueologia*, *31*(2), 134–146.

Sanfeliu Lozano, D., & Cebrián Fernández, R. (2008). La ocupación emiral en Segóbriga (Saelices, Cuenca). Evidencias arqueológicas y contextos cerámicos. *LVCENTVM*, *27*, 199–211.

Sansonetti, A., Bertasa, M., Canevali, C., Rabbolini, A., Anzani, M., & Scalarone, D. (2020). A review in using agar gels for cleaning art surfaces. *Journal of Cultural Heritage*. https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.01.008

Sawdy, A., Lubelli, B., Voronina, V., & Pel, L. (2010). Optimizing the Extraction of Soluble Salts from Porous Materials by Poultices. *Studies in Conservation*, *55*, 26–40.

Scott, C. L. (2012). The use of agar as a solvent gel in objects conservation. *AIC Objects Specialty Group Postprints*, *19*, 71–83. Retrieved from www.conservation-us.org

Seetha, D., & Velraj, G. (2016). Characterization and chemometric analysis of ancient pot shards trenched from Arpakkam, Tamil Nadu, India. *Journal of Applied Research and Technology*, *14*(5), 345–353. https://doi.org/10.1016/j.jart.2016.08.002

Segel, K., Brajer, I., Taube, M., Martin de Fonjaudran, C., Baglioni, M., Chelazzi, D., … Baglioni, P. (2020). Removing Ingrained Soiling from Medieval Lime-based Wall Paintings Using Nanorestore Gel® Peggy 6 in Combination with Aqueous Cleaning Liquids. *Studies in Conservation*, *65*(sup1), P284–P291. https://doi.org/10.1080/00393630.2020.1790890

Semiz, B. (2017). Characteristics of clay-rich raw materials for ceramic applications in Denizli region (Western Anatolia). *Applied Clay Science*, *137*, 83–93. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.014

Sentance, B. (2005). *Cerámica: Sus técnicas tradicionales en todo el mundo*. San Sebastián: Nerea.

Ševčík, R., Šašek, P., & Viani, A. (2018). Physical and nanomechanical properties of the synthetic anhydrous crystalline CaCO3 polymorphs: vaterite, aragonite and calcite. *Journal of Materials Science*, *53*(6), 4022–4033. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1884-x

Shao, Y., Du, C., Shen, Y., Ma, F., & Zhou, J. (2017). Evaluation of net nitrification rates in paddy soil using mid-infrared attenuated total reflectance spectroscopy. *Analytical Methods*, *9*(5), 748–755. https://doi.org/10.1039/C6AY02868C

Sharma, G., Wu, W., & Dalal, E. N. (2005). The CIEDE2000 Color-Difference Formula: Implementation Notes, Supplementary Test Data, and Mathematical Observations. *Col Res Appl*, *30*, 21–30. https://doi.org/10.1002/col

Sheikhattar, M., Attar, H., Sharafi, S., & Carty, W. M. (2016). Influence of surface crystallinity on the surface roughness of different ceramic glazes. *Materials Characterization*, *118*, 570–574. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.07.003

Shepard, A. O. (1956). *Ceramics for the archaeologist. Publication 609*. Washington D.C.: Carnegie Institute of Washington.

Shoval, S. (2018). The application of LA-ICP-MS, EPMA and Raman micro-spectroscopy methods in the study of Iron Age Phoenician Bichrome pottery at Tel Dor. *Journal of Archaeological Science: Reports*, *21*, 938–951. https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.03.040

Skibo, J. M., & Schiffer, M. B. (1987). The effects of water on processes of ceramic abrasion. *Journal of Archaeological Science*, *14*(1), 83–96. https://doi.org/10.1016/S0305-4403(87)80008-0

Smirniou, M., & Rehren, T. (2016). The use of technical ceramics in early Egyptian glass-making. *Journal of Archaeological Science*, *67*, 52–63. https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.01.009

Sneddon, D., & Cornelissen, B. (2021). Emerging chelators for nuclear imaging. *Current Opinion in Chemical Biology*, *63*, 152–162. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2021.03.001

Sobral, H., Amador-Mejía, M., & Márquez-Herrera, C. (2021). Characterization of Pottery from Teotihuacan Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, *75*(6), 728–738. https://doi.org/10.1177/0003702821991931

Sousa, L. M. O., Suárez del Río, L. M., Calleja, L., Ruiz de Argandoña, V. G., & Rodríguez Rey, A. (2005). Influence of microfractures and porosity on the physico-mechanical properties and weathering of ornamental granites. *Engineering Geology*, *77*(1–2), 153–168. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2004.10.001

Środoń, J. (1984). X-ray Powder Diffraction Identification of Illitic Materials. *Clays and Clay Minerals*, *32*(5), 337–349. https://doi.org/10.1346/CCMN.1984.0320501

Stuart, B. H. (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*. https://doi.org/10.1002/9780470060520

Stulik, D., & Dorge, V. (2004). *Solvent gels for the cleaning of works of art: the residue question*. Retrieved from https://ucm.on.worldcat.org/search?queryString=no:912354591#/oclc/912354591

Stulik, D., Dorge, V., Khanjian, H., Khandekar, N., Tagle, A. de, Miller, D., … Carlson, J. (2000). Surface cleaning: quantitative study of gel residue on cleaned paint surfaces. *Contributions to the Melbourne Congress, 10-14 October 2000. Tradition and Innovation: Advances in Conservation*, *45*(sup1), 188–194. https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.Supplement-1.188

Takeuchi, T., Mylnikova, L. N., Nesterov, S. P., Kulik, N. A., Derevianko, E. I., Alkin, S. V., & Nakamura, K. (2009). Electron probe microanalysis of the paste from ceramics of the far East. *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*, *37*(1), 39–51. https://doi.org/10.1016/j.aeae.2009.05.005

Tarvornpanich, T., Souza, G. P., & Lee, W. E. (2008). Microstructural Evolution in Clay-Based Ceramics I: Single Components and Binary Mixtures of Clay, Flux, and Quartz Filler. *Journal of the American Ceramic Society*, *91*(7), 2264–2271. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02393.x

Teoh, M. L., McClure, S. B., & Podrug, E. (2014). Macroscopic, petrographic and XRD analysis of Middle Neolithic figulina pottery from central Dalmatia. *Journal of Archaeological Science*, *50*(1), 350–358. https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.07.007

Tite, M. S. (1991). The Impact of Electron Microscopy on Ceramic Studies. *Proceedings of the British Academy*, *77*, 111–131.

Tite, M. S. (2008). Ceramic production, provenance and use. A review. *Archaeometry*, *50*(2), 216–231. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2008.00391.x

Tite, M. S., & Bimson, M. (1986). Faience: An investigation of the microstructures associated with the different methods of glazing. *Archaeometry*, *28*(1), 69–78. https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1986.tb00375.x

Torija López, A., & Baquedano Beltrán, I. (2020). *Tejiendo pasado: patrimonios invisibles, mujeres portadoras de memorias*. Madrid: Comunidad de Madrid, Dirección General de Patrimonio Cultural.

Tsolakidou, A., & Kilikoglou, V. (2002). Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *374*(3), 566–572. https://doi.org/10.1007/s00216-002-1444-2

Unruh, J. (2001). A Revised Endpoint for Ceramics Desalination at the Archaeological Site of Gordion. *Studies in Conservation*, *46*(2), 81–92. https://doi.org/10.2307/1506839

VanValkenburgh, P., Kelloway, S. J., Privat, K. L., Sillar, B., & Quilter, J. (2017). Rethinking cultural hybridity and technology transfer: SEM microstructural analysis of lead glazed ceramics from early colonial Peru. *Journal of Archaeological Science*, *82*, 17–30. https://doi.org/10.1016/j.jas.2017.04.007

Vargas, S. (2020). *Base de datos de espectros FT-IR ATR. Versión actualizada 2020*. (T. Aguayo & M. I. Amaya, Eds.). Santiago de Chile: Centro Nacional de conservación y Restauración. Unidad de Ciencias de la Conservación.

Varghese, S. A., Rangappa, S. M., Siengchin, S., & Parameswaranpillai, J. (2019). Natural polymers and the hydrogels prepared from them. In *Hydrogels Based on Natural Polymers* (pp. 17–47). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816421-1.00002-1

Vazquez-Calvo, C., Alvarez de Buergo, M., Fort, R., & Varas-Muriel, M. J. (2012). The measurement of surface roughness to determine the suitability of different methods for stone cleaning. *Journal of Geophysics and Engineering*, *9*(4), S108–S117. https://doi.org/10.1088/1742-2132/9/4/S108

Vega, M. (2021, December 12). La Fundación Guarrazar blinda el futuro del yacimiento. *ABC*. Retrieved from https://www.abc.es/espana/castilla-la-mancha/toledo/pueblos/abci-fundacion-guarrazar-blinda-futuro-yacimiento-202112121350_noticia.html

Velraj, G., Tamilarasu, S., & Ramya, R. (2015). FTIR, XRD and SEM-EDS Studies of Archaeological Pottery Samples from Recently Excavated Site in Tamil Nadu, India. *Materials Today: Proceedings*, *2*(3), 934–942. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.06.012

Vidal Piñeyro, A. S. (2014). *Cerámica y sociedad: la producción alfarera neolítica en el sur de la Península Ibérica* (Universidad Complutense de Madrid). Retrieved from https://eprints.ucm.es/27927/

Vigil-Escalera, A., & Quirós Castillo, J. A. (2016). La cerámica de los siglos VIII-IXen Madrid, Toledo y Guadalajara. In *La cerámica de la Alta Edad Media en el cuadrante noroeste de la Península Ibérica (siglos V-X) : sistemas de producción, mecanismos de distribución y patrones de consumo* (p. 362). Bilbao: Universidad del País Vasco.

Vila Socías, L., Prats Picó, N., & BuxedaGarrigós, Y. J. (2016). Chemical and mineralogical analyses of Roman amphorae from Augustan period recovered at the production center of Sant Antoni de Calonge (Gerona, Spain). *Boletin de La Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, *55*(1), 29–37. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.10.005

Villaseñor Alonso, I. (2015). Cambio y continuidad en los criterios para la conservación del patrimonio cultural. Un análisis de los documentos normativos. *PALAPA*, *3*(2), 3–14.

VVAA. (1931). *Carta de Atenas*. Retrieved from https://ipce.culturaydeporte.gob.es/dam/jcr:40dcc432-525e-43a7-ac7a-f86791e2f5e6/1931-carta-atenas.pdf

VVAA. (1932). *Carta del Restauro (Carta de Roma)*. Retrieved from https://ipce.culturaydeporte.gob.es/dam/jcr:f44dc6ee-8eef-4bae-9f08-de93c5be36e8/1932-carta-restauro-roma.pdf

Warda, J., Brückle, I., Bezúr, A., & Kushel, D. (2007). Analysis of Agarose, Carbopol, and Laponite Gel Poultices in Paper Conservation. *Journal of the American Institute for Conservation*, *46*(3), 263–279. https://doi.org/10.1179/019713607806112260

Weir, C. E., & Lippincott, E. R. (1961). Infrared Studies of Aragonite, Calcite, and Vaterite Type Structures in the Borates, Carbonates, and Nitrates. *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, *65*(3).

Weiss, C., Köster, M., & Japp, S. (2016). Preliminary Characterization of Pottery by Cathodoluminescence and SEM-EDX Analyses: An Example from the Yeha Region (Ethiopia). *Archaeometry*, *58*(2), 239–254. https://doi.org/10.1111/arcm.12165

Wheeler, G. S., & Wypyski, M. T. (1993). An Unusual Efflorescence on Greek Ceramics. *Studies in Conservation*, *38*(1), 55. https://doi.org/10.2307/1506392

White, C., Pool, M., & Carroll, N. (2010). Short Communication: A Revised Method to Calculate Desalination Rates and Improve Data Resolution. *Journal of the American Institute for Conservation*, *49*(1), 45–52. https://doi.org/10.1179/019713610804500564

Wolbers, R. (2000). *Cleaning painted surfaces: aqueous methods*. London: Archetype Publications.

Yan, B., Liu, S., Chastain, M. L., Yang, S., & Chen, J. (2021). A new FTIR method for estimating the firing temperature of ceramic bronze-casting moulds from early China. *Scientific Reports*, *11*(1), 3316. https://doi.org/10.1038/s41598-021-82806-z

Ylmén, R., & Jäglid, U. (2013). Carbonation of Portland Cement Studied by Diffuse Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, *7*(2), 119–125. https://doi.org/10.1007/s40069-013-0039-y

Zuluaga, M. C., Alonso-Olazabal, A., Murelaga, X., & Ortega, L. A. (2011). A comparison of scanning electron microscopy energy dispersive X-ray (SEM/EDX) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for provenance inferences of grog-tempered Bronze Age pottery. *Microchemical Journal*, *99*(2), 443–448. https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.06.021

ANEXOS

ANEXO I

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIATURAS

Muestras

C120-C1100: probetas cerámicas elaboradas en el rango de temperaturas de cocción 120-1100º C.

PF650: probetas cerámicas elaboradas a 650º C, utilizadas en las pruebas realizadas con los geles químicos.

DF650-1100: probetas cerámicas cocidas entre 650-1100º C, utilizadas en los tratamientos definitivos realizados con los geles químicos.

G6: conjunto de fragmentos cerámicos procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar, engloba G61-G611, G610 y G611 presentan decoración pintada.

G7a: conjunto de fragmentos cerámicos procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar, incluye G71a-G711a.

G7c: conjunto de fragmentos cerámicos procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar, incluye G71c-G713c.

Fases y tratamientos

PRE: fase que identifica los materiales antes del proceso de carbonatación.

CAR: fase que identifica los materiales después de la carbonatación.

DEPO: depósitos calcáreos, tanto los artificialmente generados como los presentes en las muestras arqueológicas originales.

POST: fase posterior a los tratamientos de limpieza.

H: inmersión en agua desionizada.

AA: inmersión en disolución del ácido acético.

AN: inmersión en disolución del ácido nítrico.

E: inmersión en disolución de la sal tetrasódica de EDTA.

HE: aplicación de agua desionizada espesada mediante goma xantano.

AAE: aplicación de la disolución de ácido acético espesado mediante goma xantano.

ANE: aplicación de la disolución del ácido nítrico espesado con goma xantano.

EE: aplicación de la disolución de sal tetrasódica de EDTA espesada con goma xantano.

LM: limpieza mecánica con palitos de madera, aplicada tras la acción química.

AAL: inmersión de probetas sin depósitos calcáreos (limpias) en la disolución del ácido acético.

ANL: inmersión de probetas sin depósitos calcáreos (limpias) en la disolución del ácido nítrico.

EL: inmersión de probetas sin depósitos calcáreos (limpias) en la disolución de la sal tetrasódica de EDTA.

AAEL: aplicación de la disolución de ácido acético espesada mediante goma xantano en probetas cerámicas sin depósitos calcáreos (limpias).

ANEL: aplicación de la disolución de ácido nítrico espesada mediante goma xantano en probetas cerámicas sin depósitos calcáreos (limpias).

EEL: aplicación de la disolución de la sal tetrasódica de EDTA espesada mediante goma xantano en probetas cerámicas sin depósitos calcáreos (limpias).

AD: tratamientos con agua desionizada.

IN: desalación por inmersión en agua desionizada.

ENJ: desalación por enjuague con agua desionizada.

1AP: primera aplicación de los geles.

2AP: segunda aplicación de los geles.

V: aplicación del reverso de algunos acuosos en los tratamientos de limpieza.

Productos

AC: ácido cítrico.

HCl: ácido clorhídrico.

HWR: abreviatura del nombre comercial del gel *High Water Retention* (*Nanorestore Gel® dry*).

MWR: abreviatura del nombre comercial del gel *Medium Water Retention* (*Nanorestore Gel® dry*).

P5: abreviatura del nombre comercial del gel *Peggy 5* (*Nanorestore Gel® Peggy*).

P6: abreviatura del nombre comercial del gel *Peggy 6* (*Nanorestore Gel® Peggy*).

C2: abreviatura del gel en desarrollo *PVA_Amy1* (CSGI), formulado con PVA y amilosa.

C4: abreviatura del gel en desarrollo *PVA_Pec1* (CSGI), formulado con PVA y amilopectina.

S3: abreviatura del gel en desarrollo *Starch 3* (CSGI), formulado con PVA y almidón.

Gel blanco, B: en referencia al gel físico de acción mecánica (*peelable)*, sin aditivos, libre de agentes de limpieza.

G: formato comercializado en forma de goma de los geles *Peggy 5* y *Peggy 6* (*Nanorestore Gel® Peggy*).

L: formato comercializado en forma de lápiz de los geles *Peggy 5* y *Peggy 6* (*Nanorestore Gel® Peggy*).

Técnicas instrumentales

FRX: espectrometría por fluorescencia de rayos X (FRX).

ICP-OES (*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*): espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente

EPMA (*Electron Probe Micro Analizer*): análisis de microsonda electrónica.

MEB-EDX: microscopía electrónica de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X.

DRX-P: difracción de rayos X de polvo.

DRX-AO: difracción de rayos X mediante agregados orientados.

FTIR-ATR (*Fourier transform infrared spectroscopy - Attenuated total reflectance*): espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada.

Micro-FTIR: espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier microscópica.

TG–DSC (*Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry*): termogravimetría y análisis térmico diferencial.

CI: cromatografía iónica.

ANEXO II

CUESTIONARIO:

ELIMINACIÓN DE SALES INSOLUBLES EN CERÁMICA ARQUEOLÓGICA

Eliminación de sales insolubles en cerámica arqueológica

Esta encuesta se enmarca dentro de un proyecto de investigación de Tesis Doctoral sobre nuevos métodos químicos para la eliminación de sales insolubles en cerámica arqueológica. Consideramos importante conocer los métodos actuales utilizados en el día a día de las instituciones que se encargan de la conservación y restauración de estos materiales. Por ello, agradecemos su participación y distribución en el ámbito para poder obtener unos resultados significativos.

*Obligatorio

1. Dirección de correo electrónico *

_____

2. Institución a la que pertenece *

_____

3. Departamento y puesto *

_____

4. Para empezar con el cuestionario, ¿podría decirnos cuál es su formación en Conservación y Restauración? *

Selecciona todos los que correspondan.

- [ ] Licenciatura Universitaria en Bellas Artes con especialización en Conservación y Restauración
- [ ] Diplomatura de las Escuelas Superiores en Conservación y Restauración
- [ ] Grado Universitario en Conservación y Restauración
- [ ] Grado de las Escuelas Superiores en Conservación y Restauración
- [ ] Máster Universitario
- [ ] Máster de las Escuelas Superiores
- [ ] Doctorado Universitario
- [ ] Formación al margen de las Universidades y Escuelas Superiores

Otro: [ ] _____

5. A continuación, ¿podría indicarnos cuál es su experiencia en Conservación y Restauración? *

Marca solo un óvalo.

- No tengo ninguna experiencia
- Menos de 1 año
- Entre 1 año y menos de 3 años
- Entre 3 años y menos de 5 años
- Entre 5 años y menos de 10 años
- 10 años o más

6. ¿Se considera especialista en la conservación- restauración de material arqueológico? *

Marca solo un óvalo.

- Sí
- No
- Ns
- Nc

Sobre las sales insolubles

7. ¿Con qué frecuencia considera que aparecen depósitos de sales insolubles en el material cerámico que interviene? *

Marca solo un óvalo.

- En ninguna de las intervenciones que realizo
- En pocas de las intervenciones que realizo
- En bastantes de las intervenciones que realizo
- En todas las intervenciones que realizo

8. ¿Realiza algún tipo de ensayo previo para determinar el tipo de sal a retirar? *

Marca solo un óvalo.

- Nunca *Salta a la pregunta 10*
- Casi nunca
- Con bastante frecuencia
- Siempre

Determinación de sales insolubles

9. ¿Qué tipo de ensayo previo realiza principalmente para determinar el tipo de sal a retirar? *

Sobre los tratamientos

10. ¿Qué tipo de tratamiento utiliza para su eliminación? *

Marca solo un óvalo.

- Mecánico *Salta a la pregunta 13*
- Químico
- Mixto (ambos)

Sobre los tratamientos químicos

11. Cuando aplica tratamientos químicos, ¿qué productos suele utilizar para la eliminación de sales insolubles en cerámica arqueológica? Especifique concentraciones aproximadas en % en una escala en la que el valor más pequeño es 0,5% y el máximo mayor de 10%.

Selecciona todos los que correspondan.

	0,5-2%	2-4%	4-6%	6-8%	8-10%	>10%
Disoluciones ácidas	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Agentes secuestrantes (ej. EDTA, hexametafosfato de sodio-Calgón)	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Resinas de intercambio iónico	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Otras	☐	☐	☐	☐	☐	☐

12. De los siguientes métodos de aplicación, ¿cuáles emplea? *

Selecciona todos los que correspondan.

- ☐ Espátula o similar
- ☐ Brocha o similar
- ☐ Baños estáticos
- ☐ Baños dinámicos
- ☐ Papetas (arcilla, celulosa, algodón...)
- ☐ Geles y espesantes (agarosa, ácido poliacrílico...)
- ☐ Agentes tensoactivos

Otro: ☐ _____

Otros factores

13. ¿Acompaña estos tratamientos con calentamiento? *

Marca solo un óvalo.

- Nunca
- Casi nunca
- Con bastante frecuencia
- Siempre

14. ¿Lleva a cabo una eliminación posterior de los residuos de los productos utilizados en el tratamiento que pudieran permanecer en las piezas intervenidas? *

Marca solo un óvalo.

- Nunca *Salta a la pregunta 16*
- Casi nunca
- Con bastante frecuencia
- Siempre

Eliminación de residuos

15. ¿Qué procedimiento sigue para eliminar los posibles residuos del tratamiento químico? *

Consideraciones sobre los tratamientos químicos para la eliminación de sales insolubles

16. En su opinión, ¿en qué grado considera habituales estos tratamientos químicos en la conservación-restauración de material cerámico arqueológico? *

Marca solo un óvalo.

- Nada habituales
- Poco habituales
- Bastante habituales
- Muy habituales

17. Respecto a estos tratamientos, ¿hasta qué punto considera que son respetuosos y eficaces? Para valorarlo utilizaremos una escala del 1 al 5 en la que 1 sería el valor mínimo y 5 el máximo. *

Marca solo un óvalo por fila.

	1 Nada	2	3	4	5 Totalmente
Respetuosos					
Eficaces					

18. Y en una escala del 1 al 5, en la que 1 significa que no lo recomienda en absoluto y 5 que lo recomienda totalmente, ¿en qué grado recomendaría estos tratamientos químicos para eliminar sales insolubles de cerámicas arqueológicas a otros/as profesionales? ¿y a los estudiantes?

Marca solo un óvalo por fila.

	1 No lo recomendaría en absoluto	2	3	4	5 Lo recomendaría totalmente
Otros/as profesionales					
Estudiantes					

19. ¿Realiza estudios posteriores para determinar si las piezas se han visto afectadas por los tratamientos efectuados?

Marca solo un óvalo.

- Nunca *Salta a la pregunta 21*
- Casi nunca *Salta a la pregunta 20*
- Con bastante frecuencia *Salta a la pregunta 20*
- Siempre *Salta a la pregunta 20*

Estudios posteriores

20. ¿Qué estudios posteriores realiza? *

_____

Datos personales

21. Para terminar, ¿sería tan amable de facilitarnos su sexo y edad?

Marca solo un óvalo.

- Mujer
- Hombre

22. Edad

Marca solo un óvalo.

- 18-24
- 25-29
- 30-34
- 35-44
- 45-49
- 50-54
- 55-59
- 60-64
- 65 y más

Este contenido no ha sido creado ni aprobado por Google.

Google Formularios

ANEXO III

METODOLOGÍA:

FLUORESCENCIA DE RAYOS X PORTÁTIL

A3.1. Comparación entre equipos de fluorescencia de rayos X portátil

En las siguientes tablas (AIII.1 y AIII.2) se han incluido los resultados de las medidas con los dos equipos de FRX portátiles probados durante la investigación. Las muestras incluyen la arcilla sin cocer (SC), y las probetas de baja temperatura (C650 y C800) antes de la carbonatación (PRE) y tras los tratamientos ácidos por inmersión (AA y AN). Las medidas se realizaron a partir de 1,5 g de muestra molida e introducida en cápsulas recubiertas de una fina lámina de polietileno, sobre la que se colocaba cada equipo, salvo en el caso denominado como SUP, que indica que la medida se llevó a cabo directamente sobre la superficie de la probeta, sin preparación previa.

Tabla AIII.1. Resultados de FRX portátil (equipo X Niton, IGEO, CSIC) de los elementos mayoritarios y minoritarios (≥0,1 %) Se han incluido los valores promedio y la desviación estándar (± D. est.) de cada elemento, expresados en % en masa. LOD: *Limit of Detection.*

Muestra	Si	± D.est.	Al	± D.est.	Fe	± D.est.	Ca	± D.est.	K	± D.est.	Mg	± D.est.	Ti	± D.est.	V	± D.est.	Cr	± D.est.	P	± D.est.	S	± D.est.
SC	44,5	0,2	37,1	0,2	3,1	0,1	3,5	0,1	2,3	0,1	8,7	0,3	0,35	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,3	0,1	0,14	0,01
SC SUP	43,4	0,1	38,9	0,2	2,24	0,02	2,7	0,1	1,82	0,02	10,3	0,4	0,26	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,2	0,1	0,14	0,01
C650 PRE	46,5	0,4	37,5	0,2	0,00	0,00	3,5	0,1	2,5	0,1	9,2	0,6	0,36	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,35	0,02	0,15	0,00
C650 AA	46,3	0,4	37,4	0,2	0,00	0,00	3,8	0,1	2,45	0,03	9,2	0,5	0,37	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,34	0,04	0,14	0,00
C650 AN	46,5	0,6	37,4	0,2	0,01	0,00	3,66	0,02	2,5	0,1	9,1	0,4	0,37	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,32	0,02	0,14	0,01
C800 PRE	46,8	0,6	37,4	0,5	< LOD	0,00	3,3	0,1	2,38	0,00	9,5	0,1	0,33	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,2	0,1	0,15	0,01
C800 AA	46,9	0,4	37,2	0,3	< LOD	0,00	3,5	0,1	2,4	0,1	9,3	0,5	0,33	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,2	0,1	0,14	0,03
C800 AN	47,2	0,6	36,9	0,1	0,3	0,3	3,5	0,1	2,5	0,1	9,0	0,4	0,34	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,17	0,01	0,15	0,01

Tabla AIII.2. Resultados de FRX portátil (equipo Vanta, IGME, CSIC) de los elementos mayoritarios y minoritarios (≥0,1 %). Se han incluido los valores promedio y la desviación estándar (± D. est.) de cada elemento, expresados en % en masa.

Muestra	Si	± D.est.	Al	± D.est.	Fe	± D.est.	Ca	± D.est.	K	± D.est.	Mg	± D.est.	Ti	± D.est.	Ba	± D.est.
SC	52	1	22	1	8,89	0,01	6,15	0,01	6,7	0,1	2,6	0,4	0,98	0,01	0,34	0,00
SC SUP	51,1	0,2	21,4	0,1	10,2	0,1	6,75	0,02	7,27	0,01	2,0	0,3	1,12	0,02	0,19	0,01
C650 PRE	52,0	0,1	21,1	0,3	9,45	0,01	6,74	0,02	7,05	0,01	2,6	0,4	1,01	0,01	0,14	0,01
C650 AA	51,3	0,1	20,5	0,1	9,8	0,1	7,5	0,1	7,17	0,02	2,4	0,2	1,08	0,02	0,22	0,01
C650 AN	51,13	0,03	20,6	0,1	9,8	0,2	7,5	0,1	7,2	0,1	2,6	0,4	1,04	0,01	0,22	0,00
C800 PRE	52,4	0,3	21,05	0,01	8,9	0,1	6,81	0,01	6,81	0,01	3,0	0,4	0,94	0,01	0,09	0,00
C800 AA	51,8	0,3	20,9	0,2	9,1	0,1	7,4	0,1	7,0	0,1	2,8	0,1	1,01	0,02	0,06	0,01
C800 AN	52,12	0,03	21,2	0,1	8,9	0,1	7,00	0,02	6,83	0,02	3,0	0,2	0,92	0,03	0,11	0,01

ANEXO IV

FICHAS TÉCNICAS

PF

970ºC - 1055ºC

PASTA ROJA

Rev. 02/03

DESCRIPCIÓN

Pasta ferruginosa. Color de cocción rojo en atmósfera oxidante. Aplicaciones en alfarería, cerámica estructural, decorativa y artística. Su amplia gama de humedades la hace adecuada para tornear, modelar y moldear (extrusión, laminado y prensado en todas sus modalidades). Excelente comportamiento en el secado, sin deformaciones en piezas de volumen y planas, grandes y pequeñas. Elevada resistencia mecánica en seco. Para mono y bicocción. Magníficos resultados en la técnica de reflejos metálicos (atmósfera reductora).

GAMA Y PRESENTACIÓN

Ref.	Humedad % aprox.	Descripción	Consistencia*		Presentación
			Base mm.	Kg.	
PFD	17	Pasta roja para prensa molde metálico	10	5.5 - 7.0	Granel en cortes de 20 Kg 1 Palet = 60 cortes = 1200 Kg
PFS	19	Pasta roja para prensa molde escayola	15	6.0 - 7.5	Granel en cortes de 20 Kg 1 Palet = 60 cortes = 1200 Kg
PFS*E	19	Pasta roja para prensa molde escayola	15	6.0 - 7.5	Envasada en cortes de 20 Kg 1 Palet = 60 cortes = 1200 Kg
PFB*I15	23	Pasta roja para torno y modelado	20	4.0 - 5.0	Granel en cortes de 15 Kg 1 Palet = 84 cortes = 1260 Kg
PF*E	22	Pasta roja para torno y modelado	20	4.5 - 6.0	Envasada en cortes de 12.5 Kg 1 Palet = 96 cortes = 1200 Kg
AFP	3	Pasta roja en polvo	-	-	Envasada en sacos de 30 Kg 1 Palet = 25 sacos = 750 Kg

* Consistencia de extrusión. Para otras consistencias y/o presentaciones, consultar.

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS

Análisis Químico %										Plasticidad (Atterberg)		Calcimetría %
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	L.O.I	L.L.	I.P.	
53.90	17.60	6.33	0.86	5.41	2.67	0.30	3.63	0.11	8.90	41	18	10

Características en crudo			Características en cocido					Coeficientes de dilatación térmica lineal $x10^{-7}ºC^{-1}$			
Humedad %	Contracción secado %	Resistencia mecánica seco Kg/cm^2	Temperatura ºC	Pérdida peso %	Absorción agua %	Contracción cocción %	Resistencia mecánica cocido Kg/cm^2	α_{25-300}	$\alpha_{300-500}$	$\alpha_{500-650}$	α_{25-650}
17 19 22	2.8 3.3 5.5	75	900 1000 1100	8.8 8.9 8.9	15.9 15.7 12.9	0.1 0.6 1.5	190	69.7	84.5	112.7	84.8

Los datos especificados son indicativos, procedentes de análisis de caracterización de muestras representativas y de promedios de controles rutinarios de fabricación. Las características de los productos son susceptibles de modificación.

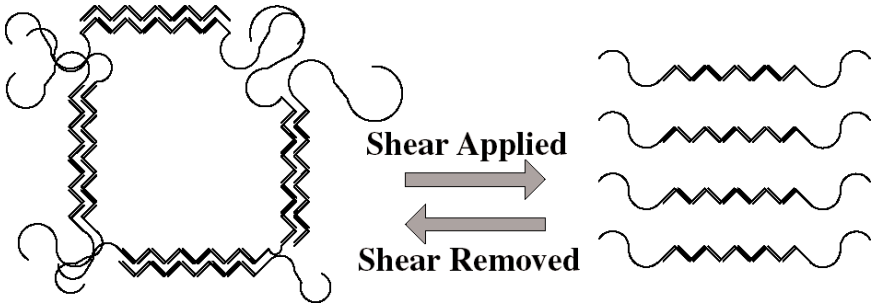
J.L. VICENTIZ, S.L. - Suministros Cerámicos **www.vicentiz.com**
Bº Ugarte, s/n-P.1-Nave 10 - 48110 GATIKA (Bizkaia) - Tel. (34) 94 615 65 99 / 94 615 67 49 - Fax (34) 94 615 58 84 - E-mail: vicentiz@vicentiz.com

C.T.S. ESPAÑA
Productos y Equipos para la Restauración, S.L.
C/. Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 GETAFE (Madrid)
Tel.: +34 91 601 16 40 (4 líneas) - Fax: +34 91 601 03 33
www.ctseurope.com · E-mail: cts.espana@ctseurope.com

VANZAN NF-C

El Vanzan es un espesante para sistemas acuosos constituido por un polímero natural, la goma xantano, extraída de la bacteria *Xanthamonas Campestris*.
Su estructura es muy similar a la de la celulosa, con la presencia de cadenas laterales acidas.

Su principal característica es la de pasar de una formación de las cadenas "enrolladas de manera irregular", a una ordenada, en la cual las cadenas se disponen en hélice, formando unas estructuras responsables de la tixotropicidad del gel.



La acción mecánica (al mezclar) sobre estas estructuras conlleva a su parcial rotura, disminuyendo la viscosidad. Cuando la solución se deja reposar, las estructuras se forman de nuevo aumentando la viscosidad (propiedad **pseudo plástica**).

Preparación

Una gran ventaja del Vanzan es la de hidratarse rápidamente a temperatura ambiente, formando un gel, y la de retener fuertemente el agua, permitiendo la aplicación de sistemas acuosos también sobre objetos sensibles al agua. El polvo, se añade a la solución acuosa a espesar, manteniendo todo bajo agitación.
El gel formado por el Vanzan tiene un pH neutro, y se mantiene estable en el rango de un **pH 2-12**.
Además la estabilidad hasta los 60°C hace que se pueda utilizar para la aplicación de hasta **geles calientes** (cosa que no es posible realizar con las soluciones de Klucel G, ya que pierden viscosidad por encima de los 30°C).
En fin, es posible aditivar a las soluciones acuosas hasta el 40% de alcoholes o glicoles, sin que el gel se disuelva.

Eliminación de residuos

La eliminación de eventuales residuos que puedan quedar en la superficie puede ser efectuada usando hisopos de algodón secos ó ligeramente mojados en agua desmineralizada.

CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DEL VANZAN NF-C

Aspecto	Polvo blanco muy fino
pH de una solución al1%	6,0-8.0
Viscosidad Brookfield de una solución al1% (mPa)	1300-1700
Viscosidad Brookfield de una solución al 0,5% (mPa)	500 - 550

Confecciones

Vanzan NF-C 500 gr.

Las indicaciones y los datos indicados en el presente folleto se basan en nuestra experiencia actual, sobre pruebas de laboratorio y su correcta aplicación.
Estas informaciones no deben en ningún caso sustituirse a las pruebas preliminares que es indispensable efectuar para cerciorarse de la idoneidad del producto a cada caso determinado.
C.T.S. España garantiza la calidad constante del producto pero no responde de eventuales daños causados por un empleo no correcto del material. Además, puede variar en cualquier momento los componentes y las confecciones sin obligación de comunicación alguna.

Fecha rev: 07/02/08

NANORESTORE GEL® DRY

Technical Sheet

OVERVIEW

Nanorestore Gel® Dry are water-based chemical gels, which leave no residues on the surface of the treated artifacts. Thanks to their highly retentive network they can be used also on water-sensitive surfaces because their action is limited to the interface, thus only a small amount of liquid is released to the surface. Nanorestore Gel® Dry are sold loaded with water, but they can be also loaded with polar solvents (such as ethanol) or water-based nanostructured fluids of the Nanorestore Cleaning® series.

AVAILABLE FORMULATIONS

Nanorestore Gel® Medium Water Retention - MWR (formerly known as "Extra Dry"):

Transparent chemical hydrogel based on a pHEMA/PVP semiinterpenetrated network having very high retention of loaded liquid. Can be safely used on particularly water-sensitive substrates. Each package contains a water-loaded sheet (approx. 10 cm x 15 cm x 2 mm), which can be reused up to 5 times, depending on the specific case.

Nanorestore Gel® High Water Retention - HWR (formerly known as "Max Dry"):

Transparent chemical hydrogel based on a pHEMA/PVP semiinterpenetrated network having the maximum retention of loaded liquid. Can be safely used on substrates that cannot tolerate water. Each package contains a water-loaded sheet (approx. 10 cm x 15 cm x 2 mm), which can be reused up to 5 times, depending on the specific case.

WHEN ARE THEY USED?

Cleaning of water-sensitive (painted) surfaces is a very delicate operation, since detergent systems have to perform a selective and controlled action to remove grime, dirt and/or aged varnishes without affecting the original materials and/or the underlying pictorial layer. Gels are usually used for this purpose. Traditional gelled systems offer quite good performances, but their nature makes them very hard to be removed from the cleaned surface and might produce irreversible damages to the pictorial layer. Nanorestore Gels® Dry are designed to overcome the limits of traditional gels.

OK to be used for

✔ Removal of hydrosoluble dirt, grime or dust from canvas paintings
✔ Removal of hydrosoluble dirt, grime or dust from paper (pay attention to the presence of hydrosoluble inks or pigments)
✔ Removal of hydrosoluble dirt, grime or dust from paintings on wood
✔ Removal of hydrosoluble dirt, grime or dust from parchment or leather
✔ Removal of aged varnishes from canvas paintings (in this case Nanorestore Gels® Dry need to be loaded with solvents or Nanorestore Cleaning® formulations)
✔ Removal of (aged) adhesives or polymeric coatings from paper or other water-sensitive materials

✖ ***For different applications, it is advised to contact us for assistance. We will be glad to help you in finding the best solution for your conservative need***

Revised 5/3/19

E-mail: *products@csgi.unifi.it*

HOW DO THEY WORK?

They are used as vehicle (containers) for the liquid cleaning agent. Nanorestore Gels® Dry can remove grime, dirt and/or aged varnishes by solubilization or swelling/detachment of unwanted material. They prevent the cleaning agent from fast evaporation and uncontrolled penetration into porous materials making the cleaning safer. Moreover, thanks to their formulation they do not leave residues on the treated surfaces.

HOW ARE THEY USED?

General features

Nanorestore Gel® Dry can be used loaded with water, aqueous solutions, several solvents or waterbased nanostructured fluids of the Nanorestore Cleaning® series.

Storage

Nanorestore Gel® Dry are shipped immersed in a small volume of demineralized water. The gels are stable, and can be conserved at room temperature for several months before the use. When gels are removed from the original packages they should be stored immersed in water in closed containers, kept in the dark. Wait at least 24 hours before the first usage. It is advisable to check gels after long a storage time, in order to verify that no alteration has occurred. Though the gels should be quite resistant to microorganisms, they can be subjected to biological contamination, if not properly handled. In case a biological attack is noticed, the gels can be washed with a 1% sodium hypoclorite solution for 1-2 minutes, carefully rinsed with water in order to remove the hypoclorite, and stored in clean water. Before the use, make sure that biological contamination was completely removed from the gels.

Safety

Nanorestore Gel® Dry are non-toxic, thus they can be handled with standard laboratory gloves according to common laboratory practice. When solvent-loaded gels are used, we recommend to follow all the standard precautions related to the use of organic solvents, even if when solvents are confined into the gels, their volatility is reduced, therefore the exposition of the user to solvent vapors is decreased.

Application

When Nanorestore Gel® Dry are removed from their container (or their original package), they can be cut down and shaped in the desired size and form. Then, prior to application, water excess on the gel surface has to be removed by gently placing for 1-2 seconds each side of the gel on a sheet of absorbing paper (**Fig. 1a.1** or **Fig. 2a.2**). Finally, the gel can be applied on the surface to be treated (**Fig. 1a.2** or **Fig. 2a.3**). Just lay the gel on the surface that has to be cleaned, using hands or tweezers, and apply a little pressure, in order to optimize the adhesion of the gel to the surface.

Reducing evaporation (optional)

If needed, a plastic film can be placed over Nanorestore Gels® Dry keep the gel wet during the cleaning operation, reducing the evaporation of water (**Fig. 1a.3** or **Fig. 2a.4**). It is worth noting that in case of standard operations, this procedure is not needed, being the application time short if compared to the evaporation time of water confined in gel network.

Application time

Application time strongly depends on the type of gel, the materials to be removed and the surface from which they should be removed. In general, the application time can vary from a minute up to 3-4 hours (**Fig. 1a.4** or **Fig. 2a.5**). In the case of long application, it is mandatory to protect the gel from water evaporation, in order to avoid the drying of Nanorestore Gel® Dry (see above).

Removal

Nanorestore Gels® Dry can be removed from the treated surface by using tweezers or by delicately peeling the gel (**Fig. 1b.5** or **Fig. 2b.6**).

Mechanical action

If the application of Nanorestore Gels® Dry leads to the swelling of grime, dirt and/or aged varnishes, the removal of swollen and soften materials should be carried out by a gentle mechanical action (e.g. using a swab) (**Fig. 1b.6b** or **Fig. 2b.7b**). On the other hand, when unwanted material is solubilized, the mechanical action is not needed, being the dirt/grime entrapped into the gel network (**Fig. 1b.6a** or **Fig. 2b.7a**).

Repeated applications

Nanorestore Gels® Dry can be used in a single application or in short repeated applications. In this case, it is important to check if gel is still humid before re-applying it. If not, it is advisable to use another piece of gel, following the procedure described into the “Application” section.

Reusing the gel

Nanorestore Gel® Dry can be used several times after the first application, provided that they are immersed in water overnight or at least for 12h, to re-load pure water and release dirt/grime (**Fig. 1b.8**). For instance, Nanorestore Gels® Dry can be used up to 4-5 times for the removal of dirt and dust. However, it is worth noting that the cleaning effectiveness might decrease after each application. Long-term storage of Nanorestore Gels® Dry following the first use is not advisable.

Loading of solvents or other liquids

Loading Nanorestore Gels® Dry with solvents (e.g. glycols, alcohols, ethanolamine), water-solvent blends (e.g. water and ethanol) or Nanorestore Cleaning® aqueous formulations can be carried out by immersing the original water-loaded gel into the desired cleaning fluid for at least 12 hours (**Fig. 2a.1**). The gel can be reused up to 5 times, by re-immersing it into the solvent or Nanorestore Cleaning® formulation. Please note that, once loaded, gels cannot be immersed in water or in other cleaning fluids (i.e., they should be stored in the loaded cleaning formulation).

List of chemicals that **can** be loaded into Nanorestore Gel® Dry:

✔ Benzyl alcohol
✔ Acetic acid
✔ Ethylene glycol
✔ 2-Methoxyethanol (Methyl cellosolve)
✔ Ethanolamine
✔ Propylene glycol
✔ Ethanol
✔ Methanol
✔ 2-Butanol
✔ 2-Propanol

List of chemicals that **cannot** be loaded into Nanorestore Gel® Dry:

✖ Acetone
✖ Butyl Acetate
✖ Cyclohexane

✖ Ethyl acetate
✖ Heptane
✖ Methyl ethyl ketone
✖ 1-Pentanol
✖ Propylene carbonate
✖ Toluene
✖ Xylene

Final clearance

After the application of Nanorestore Cleaning®-loaded gels, a final clearance can be carried out using Nanorestore Gels® Dry simply loaded with water, aimed at removing water-soluble non-volatile components, which in some cases might remain as a residue over the treated surface.

APPLICATION GUIDELINES AT A GLANCE

Goggles	No
Gloves	Yes
Ventilated hood or environment	Only if loaded with solvents
Application time	1-5 minutes (to 3-4 hours), depending on the specific case
Residues after cleaning	Possibly surfactants, only if loaded with Nanorestore Cleaning® formulations
Final clearance	Rinse with water (or apply a water-loaded gel) if surfactants residues can be present, only if Nanorestore Cleaning®-loaded gels have been used

FIGURES

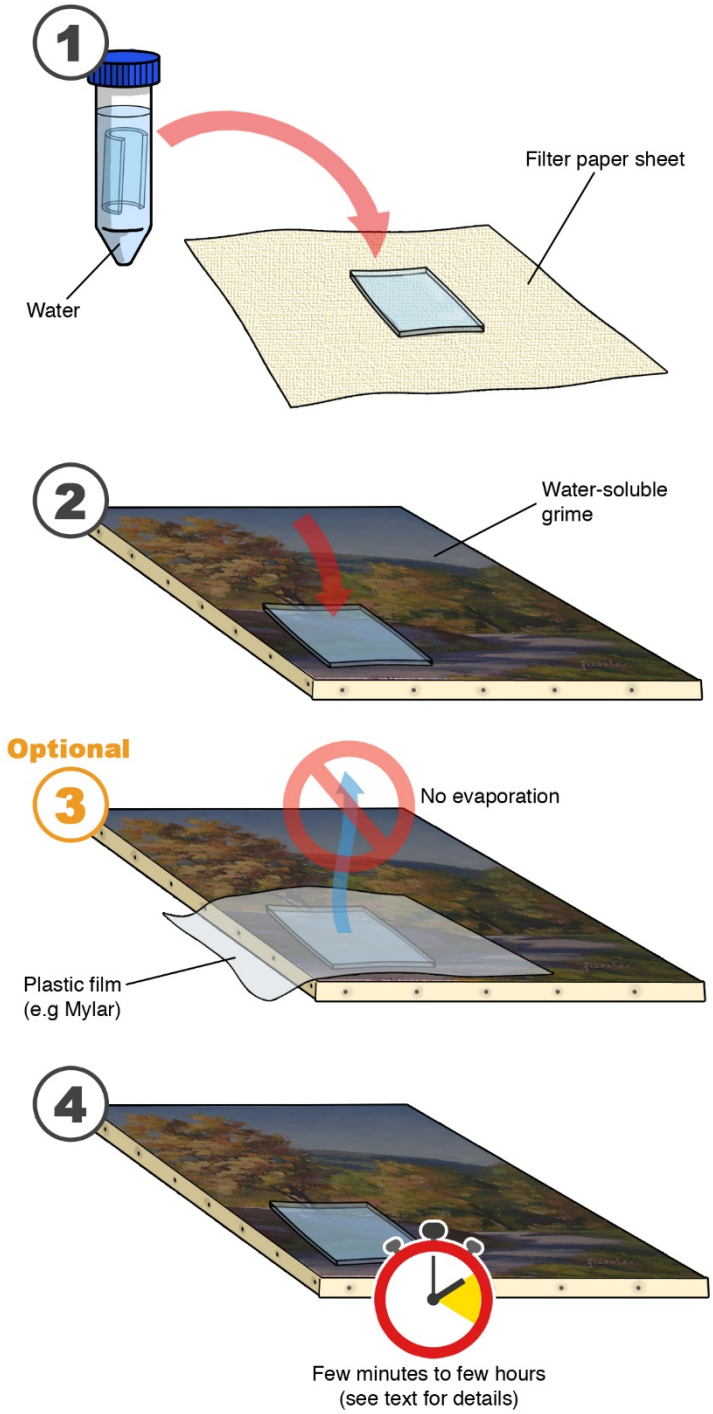


Figure 1a. Application of Nanorestore Gel® Dry for the removal of hydrosoluble dirt.
(1) Water excess on the gel surface has to be removed by gently placing for 1-2 seconds each side of the gel on a sheet of absorbing paper
(2) Place the gel over the surface.
(3) Use a plastic film to avoid liquid evaporation. (Optional)
(4) Application time ranges from few minutes to 3-4 hours.

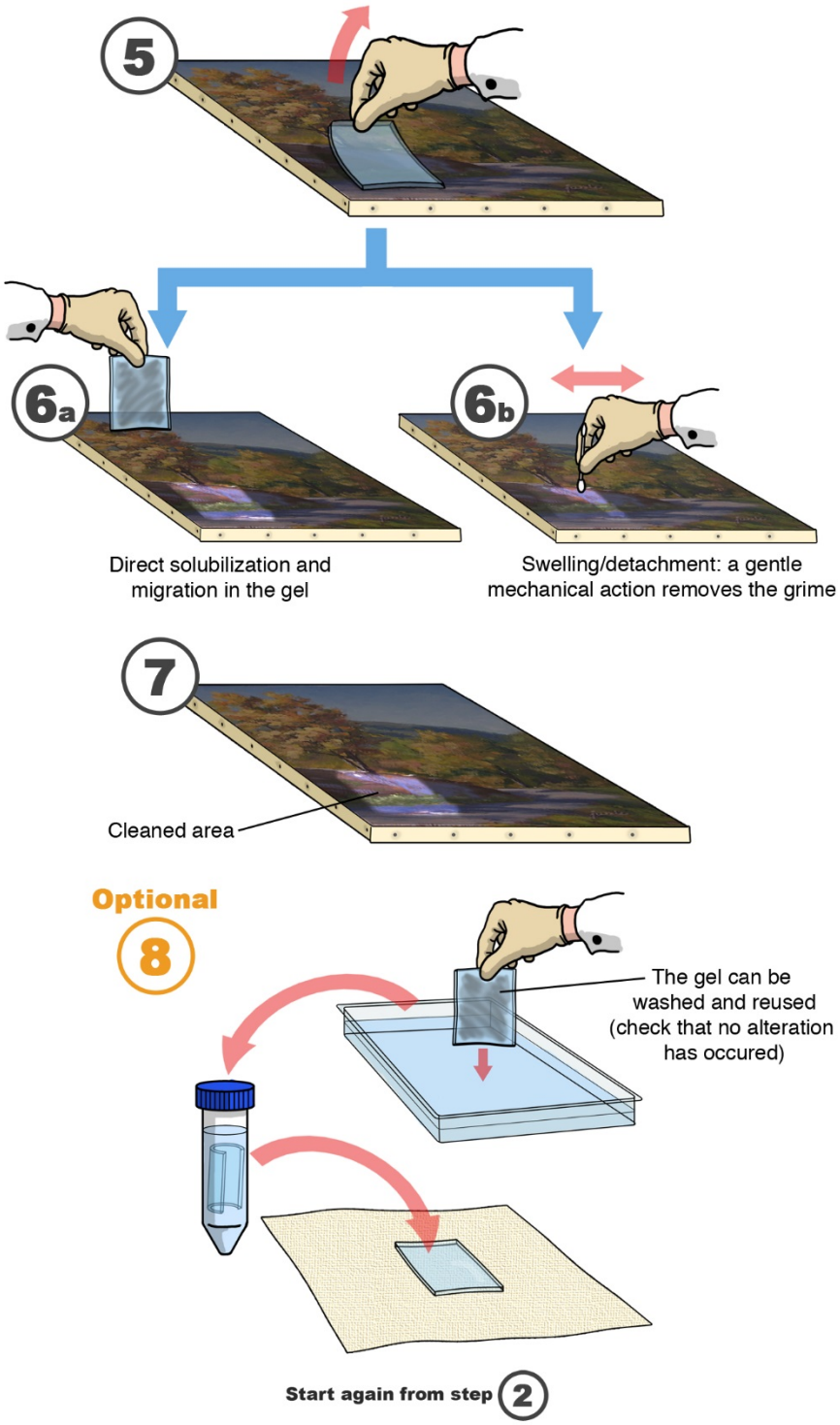


Figure 1b. Application of Nanorestore Gel® Dry for the removal of hydrosoluble dirt.
(5) Remove the gel.
(6) When the unwanted material is solubilized, a mechanical action is not needed, being the dirt/grime entrapped into the gel network (a). If the application leads to the swelling of grime or dirt, the removal of swollen and soften materials should be carried out by a gentle mechanical action (e.g. using a swab) (b).
(7) The treated area is now clean.
(8) The gel can be reused up to 5 times, by re-immersing it in water.

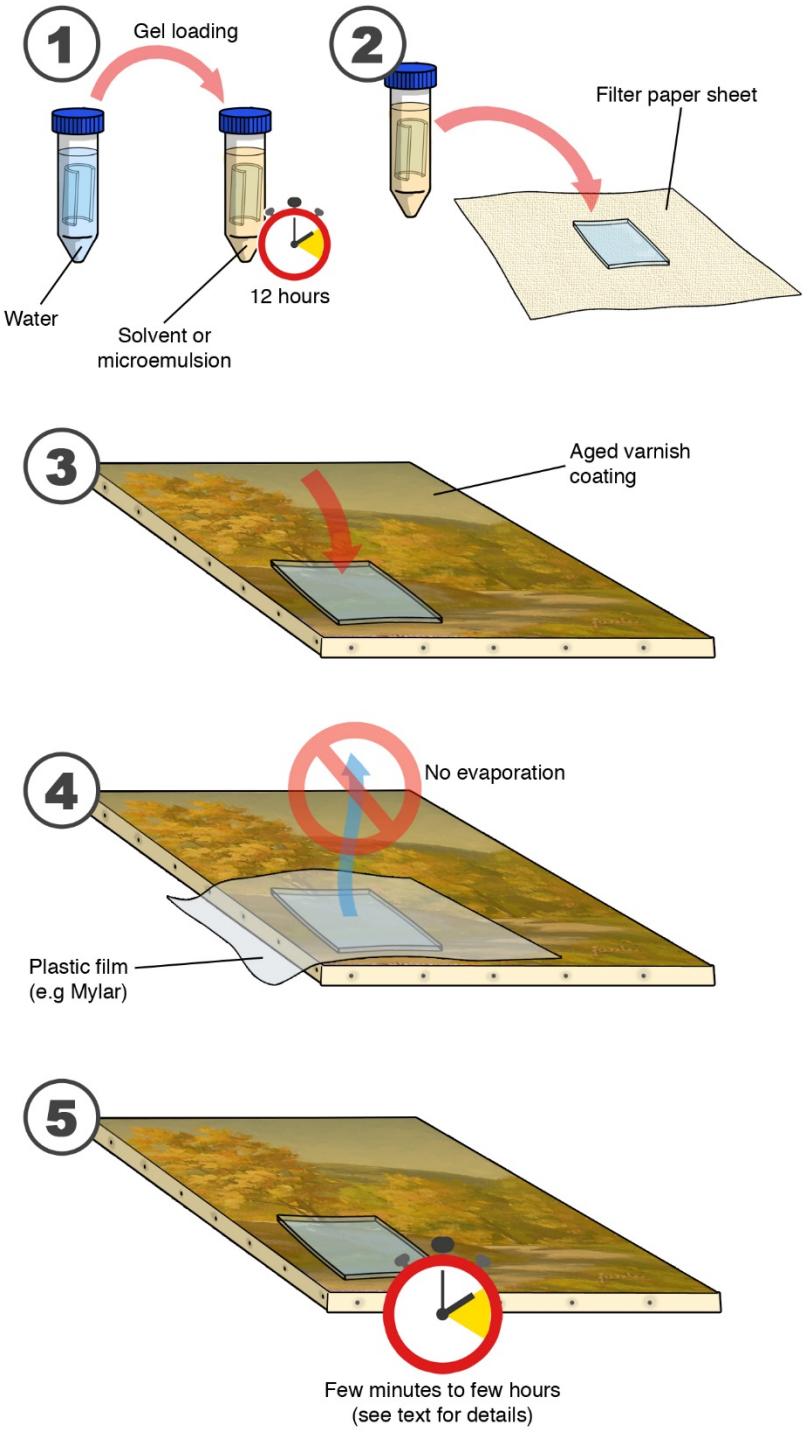


Figure 2a. Application of Nanorestore Gel® Dry (loaded with solvents or Nanorestore Cleaning® formulations) for the removal of polymeric coatings or varnishes.
(1) Loading Nanorestore Gels® Dry with solvents (e.g. glycols, alcohols, ethanolamine), water-solvent blends (e.g. water and ethanol) or Nanorestore Cleaning® aqueous formulations can be carried out by immersing the original water-loaded gel into the desired cleaning fluid for at least 12 hours
(2) Liquid excess on the gel surface has to be removed by gently placing for 1-2 seconds each side of the gel on a sheet of absorbing paper
(3) Place the gel over the surface.
(4) Use a plastic film to avoid liquid evaporation. (Mandatory in this case.)
(5) Application time ranges from few minutes to 3-4 hours.

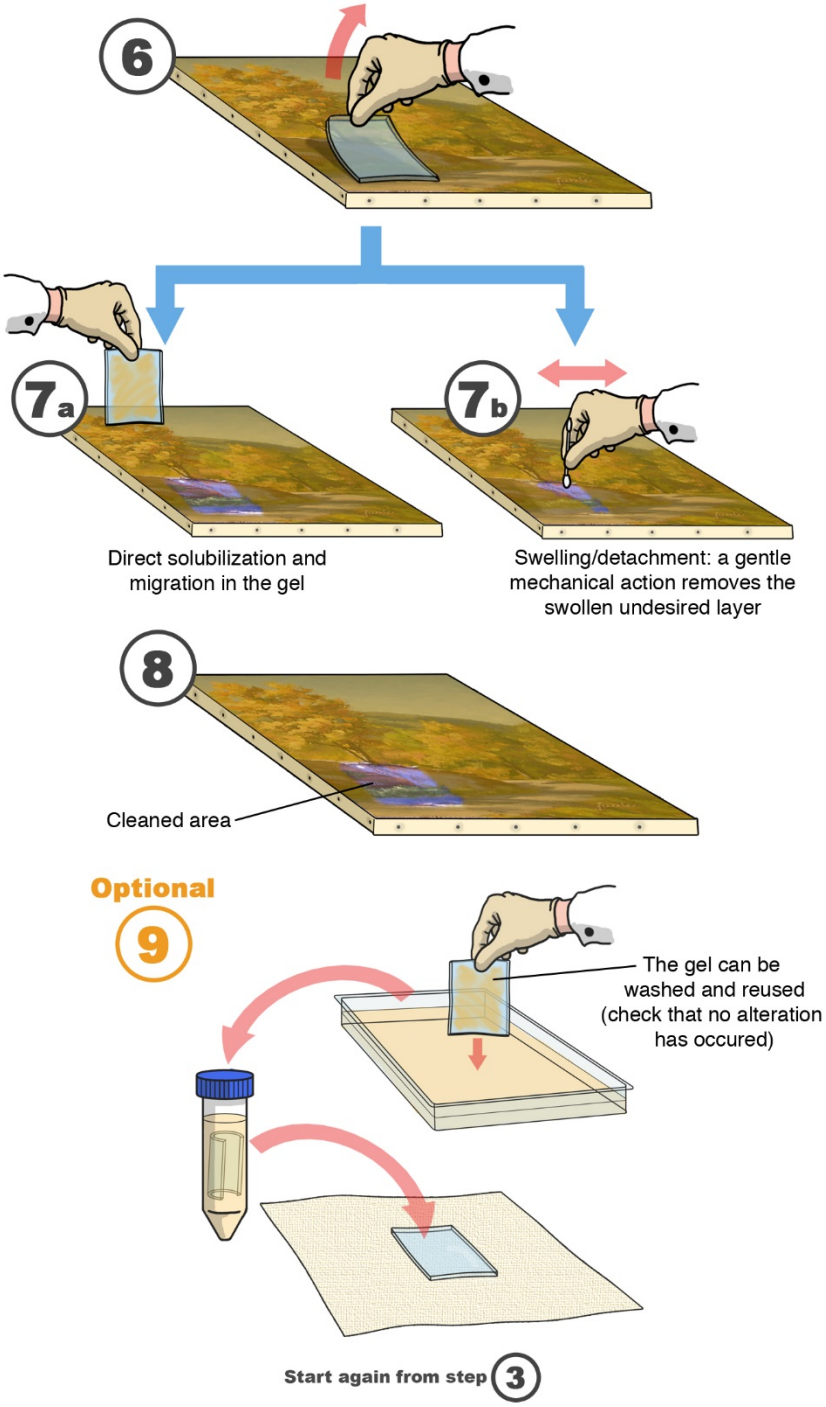


Figure 2b. Application of Nanorestore Gel® Dry (loaded with solvents or Nanorestore Cleaning® formulations) for the removal of polymeric coatings or varnishes.
(6) Remove the gel.
(7) When the unwanted material is solubilized, a mechanical action is not needed, being the dissolved material entrapped into the gel network (a). If the application leads to the swelling of the polymeric coating and/or aged varnishes, the removal of swollen and soften materials should be carried out by a gentle mechanical action (e.g. using a swab) (b).
(8) The treated area is now clean.
(9) The gel can be reused up to 5 times, by re-immersing it into the solvent or Nanorestore Cleaning® formulation.

FREQUENTLY ASKED QUESTIONS

Q I forgot to put back into the container the Nanorestore Gel® Dry and now it is completely dried. Can I reuse it, if rehydrated?

A No, completely dried gel cannot be reused, even if rehydrated. As a matter of fact, the complete drying of Nanorestore Gel® Dry could affect the cleaning effectiveness of the system.

REFERENCES

Further information can be found in the following textbooks:

1. Piero Baglioni e David Chelazzi. *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*. Royal Society of Chemistry, 2013.

2. Piero Baglioni, David Chelazzi e Rodorico Giorgi. *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage: A Compendium of Materials and Techniques*. Springer, 2014.

For technical questions:

assistance@csgi.unifi.it

For placing an order or for administrative support:

products@csgi.unifi.it

Copyright © CSGI 2015 - Consorzio per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase, via della Lastruccia 3, 50019, Sesto Fiorentino, Italy

Revised 5/3/19

NANORESTORE GEL® PEGGY

Technical Sheet

OVERVIEW

Nanorestore Gel® Peggy are hydrogel for cleaning and/or controlled humidification of surfaces characterized by strong intermolecular bonds, which guarantee their physical consistency (they have their own shape) and the absence of gel residues after cleaning. Thanks to their retentive network, the liquid contained in them is slowly released to the surface. Nanorestore Gel® Peggy are highly flexibile and elastic, allowing for the application even on rough and/or irregular surfaces. Nanorestore Gel® Peggy are sold loaded with water, but they can be also loaded with hydroalcoholic mixtures (water/ethanol, etc.) or water-based nanostructured fluids of the Nanorestore Cleaning® series.

AVAILABLE FORMULATIONS

Nanorestore Gel® Peggy 5: Opalescent hydrogel based on poly (vinyl alcohol) polymeric network. The gel, flexible and elastic, adheres well even on rough and irregular surfaces. Each package contains a water-loaded sheet (approx. 10 cm x 15 cm x 2 mm), which can be reused up to 5 times, depending on the specific case.

Nanorestore Gel® Peggy 6: Opalescent hydrogel based on poly (vinyl alcohol) polymeric network. The Peggy 6 gel is even more flexible, elastic, having lower retention of loaded liquid than Peggy 5; this is why it adheres particularly well to very rough and irregular surfaces. Each package contains a water-loaded sheet (approx. 10 cm x 15 cm x 2 mm), which can be reused up to 5 times, depending on the specific case.

Nanorestore Gel® Peggy 5 Gum: Opalescent hydrogel based on poly (vinyl alcohol) polymeric network. The gel is supplied in parallelepiped shape (approx. 12 cm^3). It allows to associate controlled and localized humidification with a light mechanical action and can be used as a sort of ultra-delicate eraser for the removal of surface dirt.

Nanorestore Gel® Peggy 6 Gum: Opalescent hydrogel based on poly (vinyl alcohol) polymeric network. The gel is supplied in parallelepiped shape (approx. 12 cm^3). It allows to associate controlled and localized humidification with a light mechanical action and can be used as a sort of ultra-delicate eraser for the removal of surface dirt.

Nanorestore Gel® Peggy 5 Pen: Opalescent hydrogel based on poly (vinyl alcohol) polymeric network. The gel has a pen shape of about 8 cm length and 1.5 cm diameter. It allows for a controlled and localized humidification with a light mechanical action and can be used as a sort of ultra-delicate eraser for the removal of surface dirt.

Nanorestore Gel® Peggy 6 Pen: Opalescent hydrogel based on poly (vinyl alcohol) polymeric network. The gel has a pen shape of about 8 cm length and 1.5 cm diameter. It allows for a controlled and localized humidification with a light mechanical action and can be used as a sort of ultra-delicate eraser for the removal of surface dirt.

Revised 5/3/19

WHEN ARE THEY USED?

The Nanorestore Gel® Peggy are useful when a controlled release of cleaning/detergent systems on a surface is necessary. Limiting the action of the cleaning systems used (water, solvents, micellar solutions, microemulsions, etc.) to the interphase gel/surface allows a more selective and controlled action during the removal of grime, dust and/or aged varnishes, reducing the risk of damaging the original materials and/or the underlying pictorial layer. Unlike the most common thickeners, used to increase the viscosity of liquids, gels can be considered as "containers", which allow to put the cleaning fluid in contact with the surface to be treated. Moreover, the gel can be removed from the surface by using tweezers or by delicately peeling the gel, without the need to perform a potentially harmful mechanical action on the substrate.

Ok to be used for

✓ Removal of hydrosoluble dirt, grime or dust from canvas painting and in particular from irregular surfaces.
✓ Removal of hydrosoluble dirt, grime or dust from painting on wood.
✓ Removal of hydrosoluble dirt, grime or dust from textile articles.
✓ Removal of stains and patches from paper.
✓ Removal of aged varnishes from canvas paintings (in this case Nanorestore Gel® Peggy should be loaded with solvents or Nanorestore Cleaning® formulations).

More detailed information on the use and application of gels are provided in the following sections of this technical data sheet.

✖***For different applications, it is advised to contact us for assistance. We will be glad to help you in finding the best solution for your conservative need.***

E-mail: *products@csgi.unifi.it*

HOW DO THEY WORK?

They are used as vehicle (containers) for the liquid cleaning agent. They prevent the cleaning agent from fast evaporation and uncontrolled penetration into porous materials making the cleaning safer. Moreover, thanks to their formulation they do not leave residues on the treated surface.

HOW ARE THEY USED?

General features

Nanorestore Gel® Peggy can be used loaded with water, aqueous solutions or water-based nanostructured fluids of the Nanorestore Cleaning® series.

Storage

Nanorestore Gel® Peggy are shipped immersed in a small volume of demineralized water. The gels are stable, and can be conserved at room temperature for several months before the use. When gels are removed from the original packages they should be stored immersed in water in closed containers, kept in the dark. Wait at least 24 hours before the first usage. It is advisable to check gels after long a storage time, in order to verify that no alteration has occurred. Though the gels should be quite resistant to microorganisms, they can be subjected to biological contamination, if not properly handled. In case a biological attack is noticed, the gels can be washed with a 1% sodium hypoclorite solution for 1-2 minutes, carefully rinsed with water in order to remove the

hypoclorite, and stored in clean water. Before the use, make sure that biological contamination was completely removed from the gels.
However, it is advisable to handle the gels with clean gloves and carefully separate gels for long period storage and gel for immediate use (it may be useful for this purpose to take the amount of gel intended for daily use and store it in dedicated containers).

Safety

Nanorestore Gel® Peggy are non-toxic, thus they can be handled with standard laboratory gloves according to common laboratory practice. When solvent-loaded gels are used, we recommend to follow all the standard precautions related to the use of organic solvents.

Loading of solvents or other liquids

Loading Nanorestore Gel® Peggy with aqueous solutions (TAC, chelating agents), water/alcohol blends (e.g. water/ethanol) or Nanorestore Cleaning® aqueous formulations can be carried out by immersing the original water-loaded gel into the desired cleaning fluid for at least 12 hours (**Fig. 2a.1**). The gel can be reused up to 4-5 times, by re-immersing it into the solvent or Nanorestore Cleaning® formulation. Please note that, once loaded with a different liquid than water, gels cannot be immersed in water or in other cleaning fluids (i.e., they should be stored in the loaded cleaning formulation).

✖ ***Attention: for the hydroalcoholic mixtures, the alcohol content can not exceed 50% v/v.***

Application

When Nanorestore Gel® Peggy are removed from their container (or their original package), they can be cut down and shaped in the desired size and form. Then, prior to application, water excess on the gel surface has to be removed by placing the gel between two sheets of absorbent material (e.g., absorbing paper) and exert a light pressure with hands. After this operation, the gel surface will be dry and the gel can be applied on the surface to be treated. Just lay the gel on the surface that has to be cleaned, apply a little pressure with a finger or a suitable laboratory tool in order to optimize the adhesion of the gel and remove any air bubbles between the gel and the surface.

Application time

Application time strongly depends on the type of gel, the materials to be removed and the surface from which they should be removed. In general, the application time can vary from a minute up to several hours (**Fig. 1a.4** or **Fig. 2a.5**). In the case of long application, it is mandatory to protect the gel from water evaporation, in order to to avoid the drying of Nanorestore Gel® Peggy.

✖ ***In order to evaluate the optimum application time it is recommended to perform some preliminary tests on small areas. In many cases repeated short applications can be more effective and ensure greater control than a single prolonged application.***

Reducing evaporation (optional)

If needed, a plastic film can be placed over Nanorestore Gel® Peggy to keep the gel wet during the cleaning operation, reducing the evaporation of water (**Fig. 1a.3** o **Fig. 2a.4**). it is worth noting that in case of standard operations, this procedure is not needed, being the application time short if compared to the evaporation time of water confined in gel network.

Removal

Nanorestore Gel® Peggy can be removed from the treated surface by using tweezers or by delicately peeling the gel (**Fig. 1b.5** o **Fig. 2b.6**).

Removal of unwanted materials

Depending on the type of material to be removed from the surface and on the type of cleaning fluid used, various phenomena may occur after the application of Nanorestore Gel® Peggy:
- the unwanted material is solubilized and migrates directly into the gel (**Fig. 1b.6a** o **Fig. 2b.7a**).
- it is observed a swelling of grime, dirt and/or aged varnishes; in this case the removal of swollen and soften materials can be carried out by means of a gentle mechanical action (e.g. using a swab) (**Fig. 1b.6b** o **Fig. 2b.7b**).

Repeated applications

Nanorestore Gel® Peggy can be used in a single applicatin or in short repeated applications. In this case, it is important to check if the gel is still humid before re-applying it. If not, it is advisable to use another piece of gel, following the procedure described into the “Application” section.

Reusing the gel

During cleaning operations, Nanorestore Gel® Peggy can be used on both sides. In addition to that, Nanorestore Gel® Peggy can be used several times after the firs application, provided that they are immersed in water overnight or at least for 12h, to re-load pure water and release dirt/grime (**Fig. 1b.8**). For instance, Nanorestore Gel® Peggy can be used up to 4-5 times for removal of dirt and dust. However, it is worth noting that the cleaning effectiveness might decrease after each application. Long-term storage of Nanorestore Gel® Peggy following the first use is not advisable.

Final clearance

After the application of Nanorestore Cleaning®-loaded gels, a final clearance can be carried out using Nanorestore Gel® simply loaded with water, aimed at removing water-soluble non volatile components (surfactants), which in some cases might remain as residue over the treated surface. This operation generally requires a short application of few minutes.

APPLICATION GUIDELINES AT A GLANCE

Goggles	No
Gloves	Yes
Ventilated hood or environment	Only if loaded with solvents
Application time	1-5 minutes to a 3-4 hours, depending on the specific case
Residues after cleaning	Possilbly surfactants, only if loaded with Nanorestore Cleaning® formulations
Final clearence	Rinse with water (or apply a water-loaded gel) if surfactant residues can be present.

FIGURES

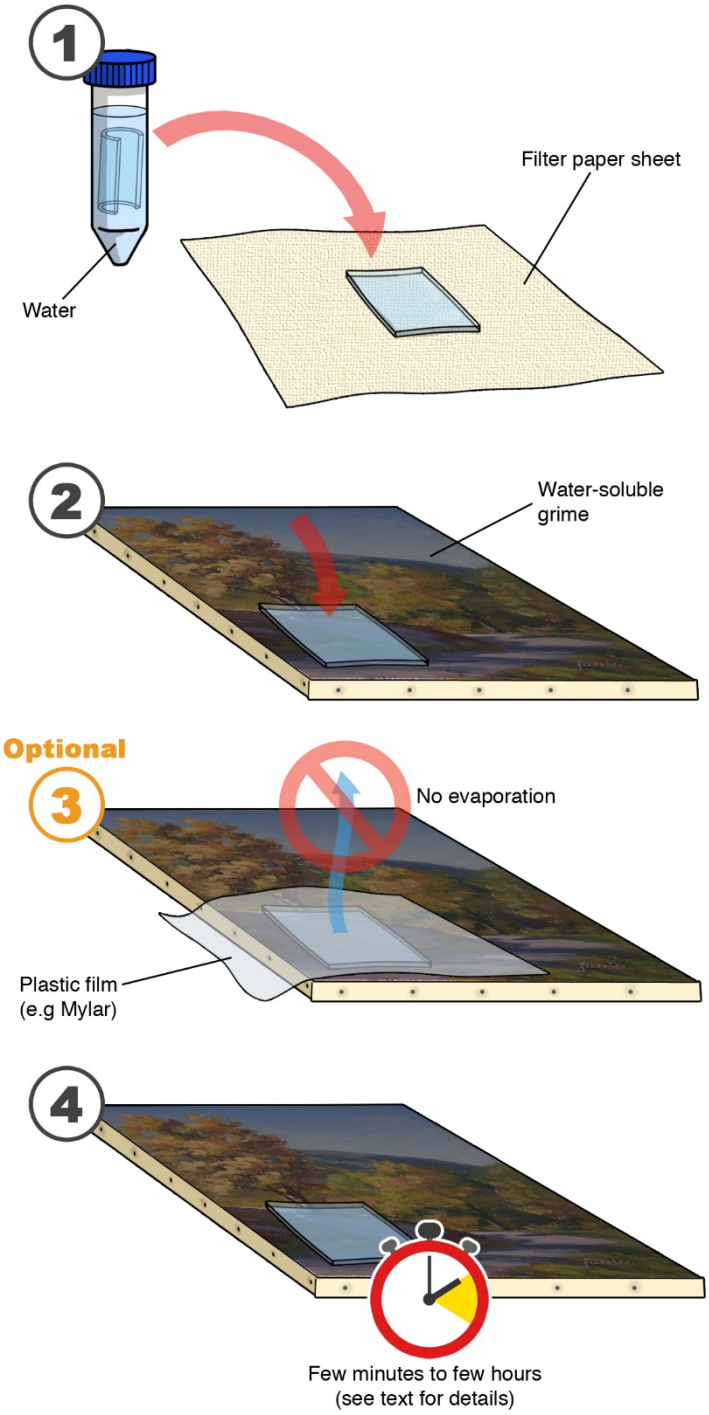


Figure 1a. Application of Nanorestore Gel® Peggy for the removal of hydrosoluble dirt.
(1) Water excess on the gel surface has to be removed by gently placing the gel between two sheets of adsorbing paper. The surface of the gel should appear dry.
(2) Place the gel over the surface.
(3) Use a plastic film to avoid evaporation. (Optional)
(4) Application time ranges from a minute to 3-4 hours.

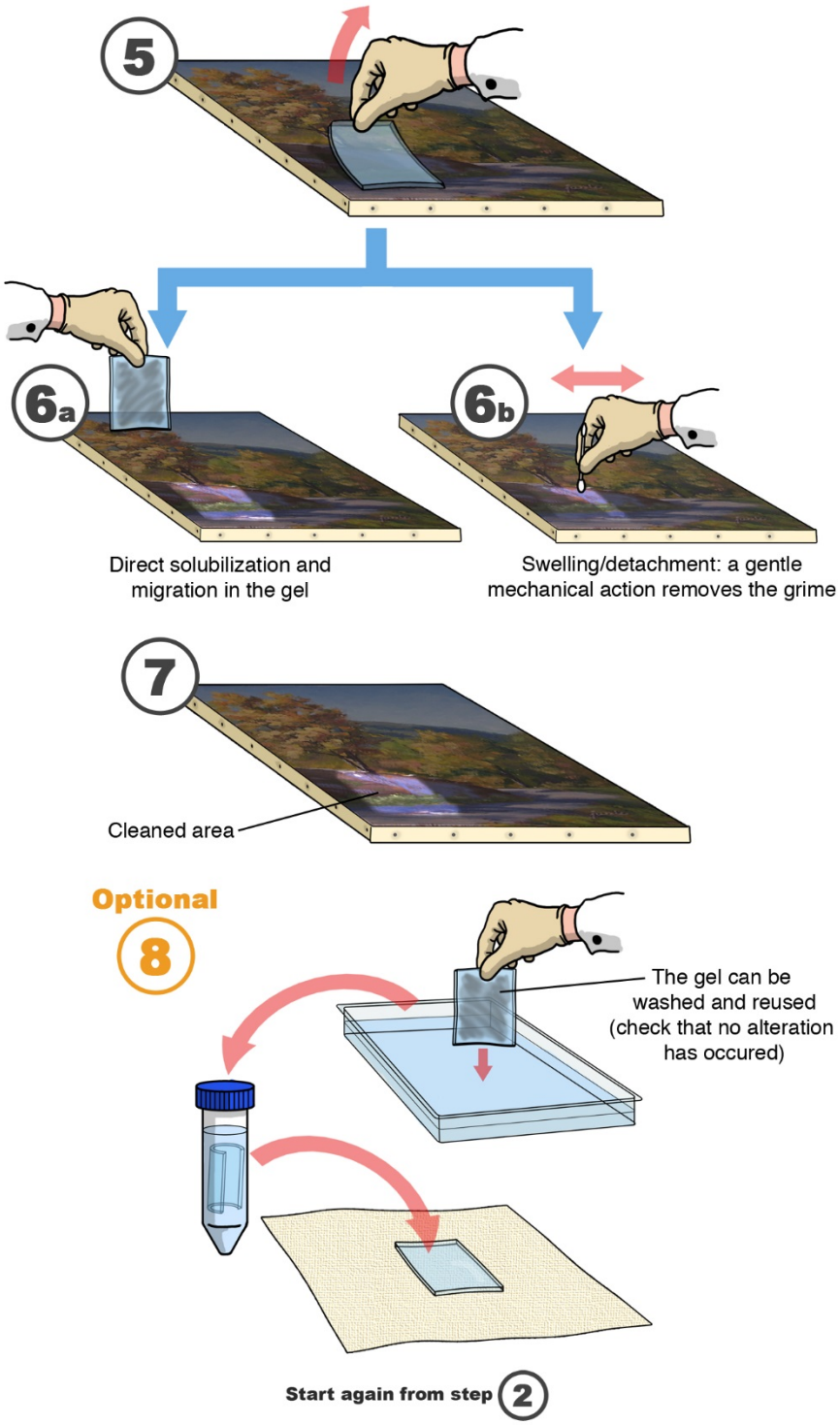


Figure 1b. Application of Nanorestore Gel® Peggy for the removal of hydrosoluble dirt.
(5) Remove the gel.
(6) When the unwanted material is solubilized, a mechanical action is not needed, being the dirt/grime entrapped into the gel network (a). if the application leads to the swelling of grime or dirt, the removal of swollen and soften materials should be carried out by gentle mechanical action (e.g. using a swap) (b).
(7) The treated area is now clean
(8) the gel can be reused up to 5 times, by re-immersing it in water.

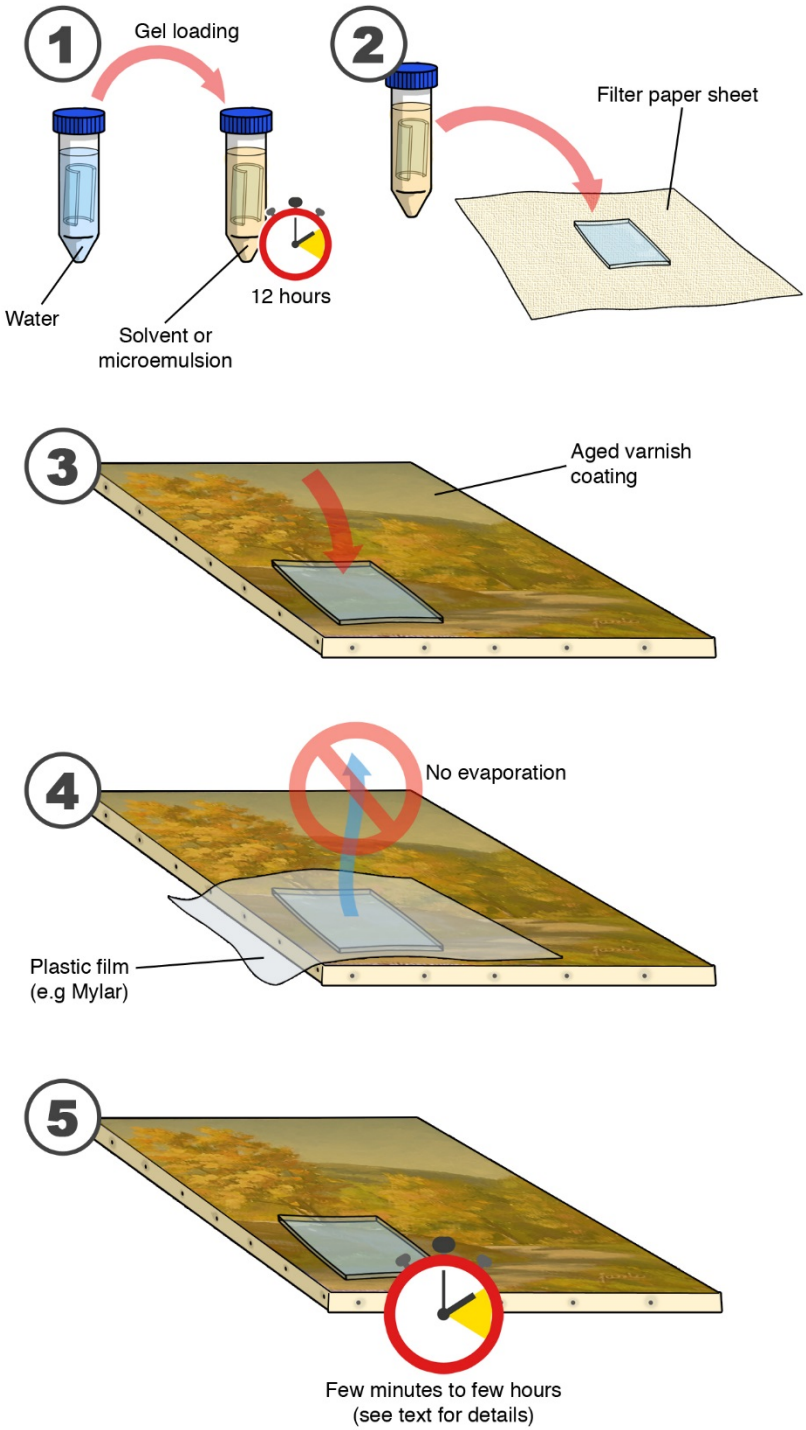


Figure 2a. Application of Nanorestore Gel® Peggy (loaded with solvents or Nanorestore Cleaning® formulations) for the removal of polymeric coatings or aged varnishes.
(1) Loading Nanorestore Gel® Peggy with water/alcohol blends or Nanorestore Cleaning® aqueous formulations can be carried out by immersing the original water-loaded gel into the desired cleaning fluid for at least 12 hours.
(2) Water excess on the gel surface has to be removed by gently placing the gel between two sheets of adsorbing paper. The surface of the gel should appear dry.
(3) Place the gel over the surface.
(4) Use a plastic film to avoid liquid evaporation (Mandatory in this case).
(5) Application time ranges from a minute to 3-4 hours.

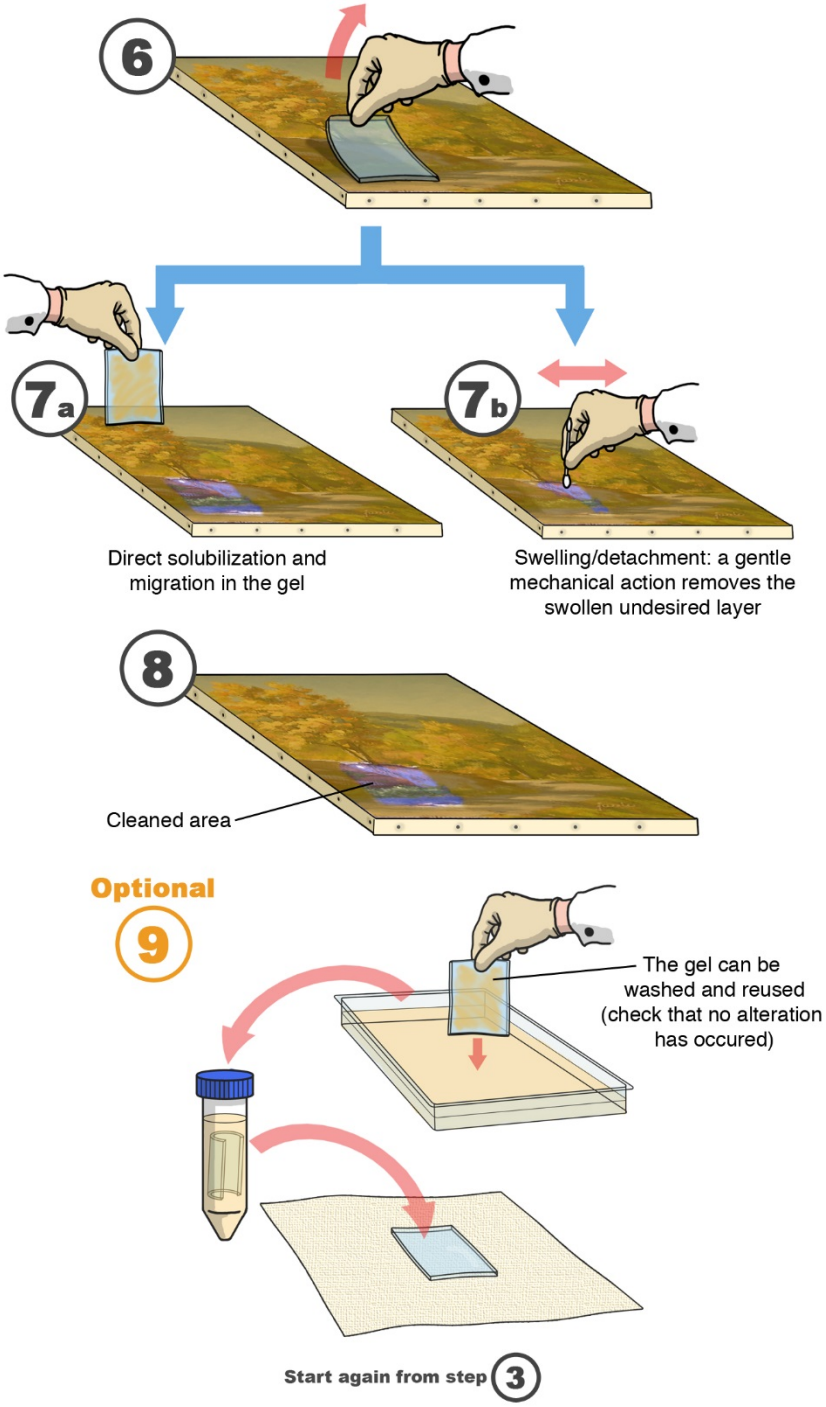


Figure 2b. Application of Nanorestore Gel® Peggy (loaded with solvents or Nanorestore Cleaning® formulations) for the removal of polymeric coatings or varnishes.
(6) Remove the gel.
(7) When the unwanted material is solubilized, a mechanical action is not needed, being the dirt/grime entrapped into the gel network (a). if the application leads to the swelling of grime or dirt, the removal of swollen and soften materials should be carried out by gentle mechanical action (e.g. using a swap) (b).
(8) The treated area is now clean.
(9) The gel can be reused up to 5 times, by re-immersing it into the solvent or Nanorestore Cleaning® formulation.

FREQUENTLY ASKED QUESTIONS

Q I forgot to put back into the container the Nanorestore Gel® Peggy and now it is completely dried. Can I reuse it, if rehydrated?

A No, completely dried gel cannot be reused, even if rehydrated. As a metter of fact, the complete drying of Nanorestore Gel® Peggy could affect the cleaning effectiveness of the system.

REFERENCES

Further information can be found in the following textbooks:

1. Piero Baglioni e David Chelazzi. *Nanoscience for the Conservation of Works of Art*. Royal Society of Chemistry, 2013.

2. Piero Baglioni, David Chelazzi e Rodorico Giorgi. *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage: A Compendium of Materials and Techniques*. Springer, 2014.

For technical questions:

assistance@csgi.unifi.it

For placing an order or for administrative support:

products@csgi.unifi.it

Copyright © CSGI 2015 - Consorzio per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase, via della Lastruccia 3, 50019, Sesto Fiorentino, Italy

Revised 5/3/19

ANEXO V

RESULTADOS

A5.1. Evaluación de la seguridad de los tratamientos en probetas sin depósitos calcáreos

De manera complementaria a las técnicas utilizadas para la evaluación de la seguridad de los tratamientos, se llevó a cabo un análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (EDX), de los elementos mayoritarios previamente identificados mediante FRX (tabla AV.1). Así, se ha estudiado la variación absoluta y relativa de los mismos (tablas AV.2 y AV.3). Los valores han puesto de manifiesto aumentos en la concentración de Ca en las tres probetas analizadas (C650 AAL, ANEL y EEL), respecto a la probeta PRE. La cantidad de Ca no debería aumentar tras los tratamientos, por lo que dicha variación solo puede deberse a la heterogeneidad de las muestras analizadas. Estos resultados corroboran los obtenidos por el resto de técnicas, al no haber identificado una disminución en el contenido de Ca como consecuencia de los tratamientos de limpieza.

Tabla AV.1. Concentración de los elementos mayoritarios establecida mediante EDX (% peso) en la probeta patrón C650 PRE y las intervenidas C650 AAL, ANEL y EEL.

	% en masa								
	Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	Ti	Na	Mn
C650 PRE	51± 2	20 ± 2	12 ± 1	7,5 ± 0,2	6 ± 1	3,0 ± 0,1	0,75 ± 0,02	0,4 ± 0,2	0,2 ± 0,2
C650 AAL	46 ± 7	21 ± 1	15 ± 4	7 ± 1	7 ± 1	3,5 ± 0,4	1 ± 1	–	–
C650 ANEL	48 ± 4	19 ± 2	12 ± 1	7,4 ± 0,2	7 ± 1	3,2 ± 0,3	3 ± 4	0,4 ± 0,1	0,1 ± 0,2
C650 EEL	47 ± 2	19 ± 1	14 ± 1	8 ± 1	7,3 ± 0,1	3,0 ± 0,3	1,1 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,2

Tabla AV.2. Variaciones absolutas en la concentración de los elementos mayoritarios establecida mediante EDX (%) en la probeta patrón C650 PRE y las intervenidas C650 AAL, ANEL y EEL.

	Variación absoluta								
	Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	Ti	Na	Mn
C650 AAL	-4,60	1,01	2,69	-0,26	1,09	0,45	0,24	-0,42	-0,21
C650 ANEL	-2,35	-1,03	0,04	-0,12	0,90	0,12	2,51	0,00	-0,08
C650 EEL	-3,41	-0,92	2,24	0,47	1,19	-0,05	0,38	-0,01	0,11

Tabla AV.3. Variaciones relativas en la concentración de los elementos mayoritarios establecida mediante EDX (%) en la probeta patrón C650 PRE y las intervenidas C650 AAL, ANEL y EEL.

	Variación relativa %								
	Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	Ti	Na	Mn
C650 AAL	-9,10	5,15	22,66	-3,44	17,89	14,97	31,78	-100,00	-100,00
C650 ANEL	-4,65	-5,24	0,30	-1,56	14,75	3,81	335,42	0,88	-37,08
C650 EEL	-6,74	-4,70	18,92	6,26	19,39	-1,69	50,05	-1,42	54,25

A5.2. Limpieza de probetas cerámicas y muestras arqueológicas con geles químicos

En las tablas a continuación se han incluido los datos referentes a los tratamientos de limpieza llevados a cabo con los geles químicos sobre las probetas cerámicas de mayor tamaño (DF650-1100) (tabla AIV.4), y sobre los fragmentos procedentes del yacimiento arqueológico de Guarrazar (tabla AIV.5). Por un lado, los tratamientos realizados en las probetas se basaron en los geles *Medium Water Retention (MWR), Peggy 5 (P5)* y *Starch 3 (S3),* cargados con los agentes de limpieza ácido acético 1 % v/v (AA), ácido nítrico 1% v/v (AN) y sal tetrasódica del EDTA 4 hidrato 1% m/v (E); así como el gel de acción mecánica o *peelable* sin cargar (B). Por otro lado, aquellos llevados a cabo en los fragmentos arqueológicos incluyeron el uso de los geles *Medium Water Retention (MWR)* y *Starch 3 (S3),* cargados con los agentes de limpieza ácido acético 1 % v/v (AA) y sal tetrasódica del EDTA 4 hidrato 1% m/v (E); así como el gel de acción mecánica o *peelable* sin cargar (B) y la prueba realizada con hisopo y agua desionizada (AD). Ambas tablas indican el grado de eficacia y la coloración de los geles utilizados tras los tratamientos, directamente relacionada con el grado de alteración de las superficies cerámicas intervenidas.

Tabla AV.4. Resumen de las pruebas de limpieza realizadas sobre las probetas cerámicas de mayor tamaño (DF650-1100), Se incluye el acrónimo de cada probeta, el tratamiento testado y su pH, el tiempo de carga de los geles (t. carga), el tiempo del tratamiento, la eficacia de cada prueba y el grado de coloración de los geles. Leyenda: - baja; +- media; + alta; ++ muy alta; +++ excesiva.

Probeta	Tratamiento (pH)	Tiempo carga	Tiempo tratamiento	Eficacia	Coloración
DF650-1	MWR AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60'	60'+LM+V+60'+LM +C+60'	+++	+
DF650-2	P5 AA (2,5)	1AP: 20' 2AP:60'	60'+LM+V+60'+LM +C+60'	+++	+-
DF650-3	S3 AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60'	60'+LM+V+60'+LM +C+60'	+++	+-
DF650-4	MWR AN (0,5)	1AP:120' 2AP:60'	60'+LM+V+60'+LM +C+60'	+++	+
DF650-5	P5 AN (0,5)	1AP:120' 2AP:60'	60'+LM+V+60'+LM +C+60'	+++	+-
DF650-6	S3 AN (0,5)	1AP: 120' 2AP:60'	60'+LM+V+60'+LM +C+60'	+++	+-
DF650-7	MWR E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60'+LM+V+120'+C+ 60'+V+60'+C+60'+V +60'	+++	+-
DF650-8	P5 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60'+LM+V+120'+C+ 60'+V+60'+C+60'+V +60'	+++	+-
DF650-9	P6 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60'+LM+V+120'+C+ 60'+V+60'+C+60'	+++	+-
DF800-1	MWR AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60'	60'+LM+V+60'+LM +C+60'	+++	+-
DF800-2	P5 AA (2,5)	1AP: 120' 2AP:60' 3AP:60'	60'+LM+V+60'+LM +C+60'+C+60'	+++	+-
DF800-3	S3 AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60'+LM+V+60'+LM +C+60'+C+60'	+++	+-
DF800-4	MWR AN (0,5)	1AP: 120' 2AP:60'	60'+LM+V+60'+LM +C+60'	+++	+-

DF800-5	P5 AN (0,5)	1AP:120' 2AP:60'	60'+LM+V+60'+LM +C+60'	+++	+-
DF800-6	S3 AN (0,5)	1AP:120' 2AP:60'	60'+LM+V+60'+C+6 0'+V+60'	+++	+-
DF800-7	MWR E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60' 4AP:60'	60'+LM+V+120'+C+ 60'+V+60'+C+60+V +60+C+60+V+60	+	-
DF800-8	P5 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60' 4AP:60'	60'+LM+V+120'+C+ 60'+V+60'+C+60+V +60+C+60+V+60	++	-
DF800-9	S3 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60'+LM+V+120'+C+ 60'+V+60'+C+60+V +60	++	-
DF1000-1	MWR AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+60	+++	-
DF1000-2	P5 AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+60	+++	-
DF1000-3	S3 AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+60	+++	-
DF1000-4	MWR AN (0,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+60	+++	-
DF1000-5	P5 AN (0,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+60	+++	-
DF1000-6	S3 AN (0,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+60	+++	-
DF1000-7	MWR E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60' 4AP:60' 5AP:60'	60+LM+V+120+C+6 0+V+60+C+60+V+6 0+C+60+V+60+C+6 0	+	-
DF1000-8	P5 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60' 4AP:60' 5AP:60'	60+LM+V+120+C+6 0+V+60+C+60+V+6 0+C+60+V+60	+++	-
DF1000-9	S3 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+120+C+6 0+V+60+C+60	+++	-
DF1100-1	MWR AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+60+C+60 +V+60+C+60	+++	-
DF1100-2	P5 AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+60+C+60 +V+60+C+60	++	-
DF1100-3	S3 AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+60	+++	-
DF1100-4	MWR AN (0,5)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+60+C+60 +C+60+V+60	+++	-
DF1100-5	P5 AN (0,5)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+60+C+60 +V+60+C+60	+	-
DF1100-6	S3 AN (0,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+60 +V+60	+++	-
DF1100-7	MWR E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60' 4AP:60' 5AP:60'	60+LM+V+120+C+6 0+V+60+C+60+V+6 0+C+60+V+60+C+6 0	+	-
DF1100-8	P5 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+120+C+6 0+V+60+C+60+V+6 0	+++	-
DF1100-9	S3 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+120+C+6 0+V+60+C+60+V+6 0	+++	-

Tabla AV.5. Resumen de las pruebas de limpieza realizadas sobre el anverso (AN) y reverso (REV) de los fragmentos cerámicos de Guarrazar (G72a, G72c, G62 y G611). Se incluye el acrónimo de cada probeta, el tratamiento testado y su pH, el tiempo de carga de los geles (t. carga), el tiempo del tratamiento, la eficacia de cada prueba y el grado de coloración de los geles. Leyenda: - baja; +- media; + alta; ++ muy alta; +++ excesiva.

Muestra	Tratamiento (pH)	Tiempo carga	Tiempo tratamiento	Eficacia	Coloración
G61_1 AN	Hisopo AD (7)	—	—	+-	-
	MWR AA (2,5)	1AP:120'	60+LM+V+60	+++	-
	MWR E (11,0)	1AP:120'	60+LM+V+120	+++	-
	S3 AA (2,5)	1AP:120'	60+LM+V+60	+++	-
G61_2 AN	S3 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+120+C+120+V+60	++	-
	B (7)	—	180'+60'+180'	-	-
G61_1 REVV	Hisopo AD (7)	—	—	+	-
	MWR AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+120	+++	-
	MWR E (11,0)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+120+C+120	++	-
	S3 AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+120+C+120	+++	-
G61_2 REV	S3 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+120+C+120	++	-
	B (7)	—	180'+C+180'+C+180'+C+180'	++	
G611 AN	Hisopo AD (7)	—	—	+-	-
	MWR AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+60+C+120+V+60	+++	-
	MWR E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+120+C+120+V+60	++	-
	S3 AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+60+C+120+V+60	++	-
	S3 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+60+C+120+V+60+C+120+V+60	++	-
	B (7)	—	270'+C+180'+C+180'	-	-
G611 REV	Hisopo AD (7)	—	—	+-	-
	MWR AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+60+C+120+V+60	+++	-
	MWR E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+120+C+120+V+120	++	-
	S3 AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+120+C+120+V+60+C+120+V+60	+++	-
	S3 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60' 3AP:60'	60+LM+V+120+C+120+V+120	+++	-
	B (7)	—	180'+C+180'	-	-
G72a AN	Hisopo AD (7)	—	—	+++	-
	MWR AA (2,5)	1AP: 120'	60+LM+V+60	+++	-
	MWR E (11,0)	1AP: 120'	60+LM+V+120	+++	-

	S3 AA (2,5)	1AP: 120'	60+LM+V+60	+++	-
	S3 E (11,0)	1AP: 120' 2AP:60'	60+LM+V+120+C+120+V+60	+++	-
	B (7)	—	180'+C+60'+180'	++	-
G72a REV	Hisopo AD (7)	—	—	+++	-
	MWR AA (2,5)	1AP: 120'	60+LM+V+60	+++	-
	MWR E (11,0)	1AP: 120'	60+LM+V+120	+++	-
	S3 AA (2,5)	1AP: 120'	60+LM+V+60	+++	-
	S3 E (11,0)	1AP: 120' 2AP:60'	60+LM+V+120+C+120+V+60	+++	-
	B (7)	—	180'+C+180'+C+180'+C+180'+C+180'	+	-
G72c AN	Hisopo AD (7)	—	—	++	-
	MWR AA (2,5)	1AP: 120'	60+LM+V+60	+++	+-
	MWR E (11,0)	1AP: 120' 2AP:60'	60+LM+V+120+C+120+V+60	+++	+-
	S3 AA (2,5)	1AP: 120'	60+LM+V+60	+++	-
	S3 E (11,0)	1AP: 120' 2AP:60'	60+LM+V+120+C+120+V+60	+++	-
	B (7)	—	150'+C+180'+C+180'	+++	+-
G72c REV	Hisopo AD (7)	—	—	++	-
	MWR AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+120+V+60	+++	-
	MWR E (11,0)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+120+V+60	+++	-
	S3 AA (2,5)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+60+C+120+V+60	++	-
	S3 E (11,0)	1AP:120' 2AP:60'	60+LM+V+120+C+120+V+60	++	-
	B (7)	—	180'+C+180'+C+180'+C+180'	+++	

“Somos lo que conservamos”

Águeda Sáenz Martínez, 2022



Ilustraciones de Esperanza Martín Hernández©