

“Sistemas para la eliminación o reducción de barnices. Estudio de residuos. Protocolos de actuación”¹.

Andrés Sánchez Ledesma, Ubaldo Sedano, Susana Pérez, Juan Alberto Soler, Hélène Desplechin y Marta Palao.

Junio 2006

El proceso de limpieza de una superficie pintada debe estar precedido del conocimiento previo tanto del material que se desea eliminar, como de la técnica de ejecución de la pintura. A partir de esta información será posible realizar la selección del sistema de limpieza más adecuado y, además, se podrán valorar los riesgos del sistema elegido para la superficie específica que se pretende limpiar.

Es aconsejable realizar la identificación del barniz o del recubrimiento de la superficie de la pintura a partir de técnicas de análisis químicos de precisión, en los laboratorios de servicios especializados para la restauración de bienes culturales, pues el empleo de otros métodos como los ensayos de tinciones sólo aportan una información limitada, en ocasiones confusa, para la identificación de la composición barniz, quedando entonces esta premisa tan necesaria sin cumplir. Por otra parte, el restaurador debe estar entrenado en la separación de la muestra de acuerdo con el objetivo del análisis. Si sólo desea conocer la composición del barniz será suficiente tomar una muestra de éste con un hisopo y disolvente, en un borde de la pintura, o mediante un raspado muy selectivo de la capa de recubrimiento donde únicamente se separe la película superficial. En el caso de usar hisopo y disolvente, éste no debe ser guardado en un recipiente de plástico, pues los vapores residuales del disolvente podrían remover algunos compuestos del plástico, distorsionando considerablemente los resultados de los análisis. Un recipiente de vidrio o el papel de aluminio son adecuados para este fin.



Figura1.- Separación de una muestra de barniz con hisopo (izquierda) y con un raspado superficial (derecha)

¹ Conferencia presentada por Andrés Sánchez Ledesma en el Seminario: LOS BARNICES EN LA CONSERVACIÓN RESTAURACIÓN DE PINTURAS: RESULTADOS DE LAS ÚLTIMAS INVESTIGACIONES Y SUS APLICACIONES. ANC .Barcelona 8 – 9 junio de 2006.

En algunas ocasiones es importante tomar, además, una micromuestra en profundidad, con la que se pueda observar la superposición de estratos. Esto es especialmente útil en obras de composición y estados de conservación complejos, por ejemplo, cuando el deterioro de ciertos pigmentos en las capas de pintura pueden confundirse con barnices oxidados como sucede con los procesos de degradación del azul esmalte y del resinato de cobre, cuando existen varias capas de barnices o acabados superpuestos, cuando hay técnicas con veladuras o corlas con barnices de reposición superpuestos, o cuando es necesario discernir la estrategia de limpieza en obras de gran complejidad como son los muebles lacados, etc. Ningún otro método como el estudio de la sección transversal de una micromuestra puede aportar una información tan precisa en estos casos.

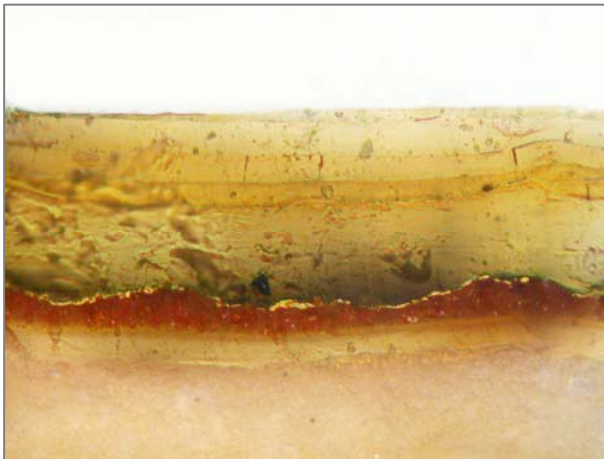


Figura 2.- Imagen de la sección transversal de una micromuestra en la que se aprecian varias capas de barnices superpuestos

Entre los sistemas de limpieza que se han propuesto para la eliminación de barnices estudiaremos aquellos que pueden aportar un resultado efectivo, teniendo presente que todos conllevan un riesgo importante y diferente para la conservación de la pintura. Aún hoy no se puede hablar del método exento de riesgos, pero sí se puede plantear una metodología ordenada, razonada y coherente que permita efectuar una intervención a partir de la base de los conocimientos necesarios para realizar un proceso más seguro y efectivo como son: conocimiento del material que se quiere eliminar, la técnica de ejecución de la pintura, las posibilidades y limitaciones de los sistemas disponibles, así como sus posibles efectos de acuerdo con las características superficiales de la pintura que se pretende limpiar.

Los sistemas estudiados en la conferencia son: disolventes orgánicos, disolventes orgánicos gelificados, emulsiones, jabones de resina y sistemas acuosos, específicamente disoluciones de agentes quelantes.

Los disolventes orgánicos son sustancias de las que aún el restaurador no puede prescindir para la eliminación de barnices, son una herramienta eficaz que, empleada adecuada y selectivamente, puede aportar resultados satisfactorios.

Actualmente la selección de disolvente se hace a partir de ensayos de solubilidad razonados y con un número muy limitado de disolventes, especialmente escogidos tanto por su efectividad en la disolución de aquellos materiales de uso frecuente en los barnices y recubrimientos, como por el menor efecto tóxico para el restaurador.

Los métodos elegidos para la selección de disolventes son: el test de R. Feller, el test de R. Wolbers y el test de P. Cremonesi. El primero consiste en el uso de ciclohexano, tolueno y acetona distribuidos en 13 combinaciones posibles, iniciando las pruebas de solubilidad por el disolvente y las mezclas menos polares hasta las más polares. Este ensayo es bastante eficaz, aunque se pueden mencionar limitantes como el empleo de tolueno, disolvente de toxicidad relativamente elevada y que en caso de llegar a la mezcla 13 ($f_d : 47$) la recomendación es realizar pruebas con etanol ($f_d : 36$) quedando un amplio margen de posibilidades entre estos dos valores.

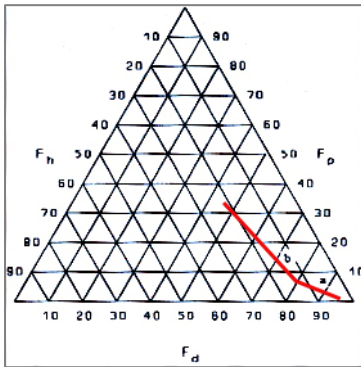


Figura 3.- Diagrama de solubilidad según el Test de Feller

Por otra parte Richard Wolbers sugiere el uso de Mineral Spirit (comparable con White Spirit libre de aromáticos) isopropanol y acetona. En este caso puros o mezclados en las proporciones (1:3, 1:1 ó 3:1) tanto para mezclas de MS : isopropanol, MS : acetona y acetona : isopropanol. Teóricamente con estas mezclas se logra abarcar un área mayor en el triángulo de solubilidad, lo que permite cubrir más variantes en la composición y estado de oxidación de algunos barnices.

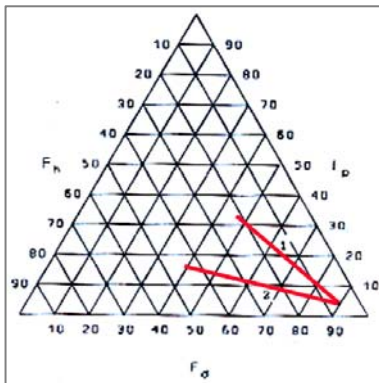


Figura 4.- Diagrama de solubilidad según en Test de Wolbers

Posteriormente Paolo Cremonesi retoma el test de Feller sustituyendo el tolueno por ligroina, un hidrocarburo derivado del petróleo con un punto de ebullición entre 80 y 140 °C, de baja toxicidad (TLV 890 ppm) y muy escaso contenido de hidrocarburos aromáticos (< 0,1 %). Además, incorpora etanol ($f_d : 36$) ampliando el número de posibilidades con las que se puede realizar ordenadamente las pruebas de solubilidad. Las mezclas de dos disolventes propuestas están compuestas por combinaciones de ligroina : etanol y ligroina : acetona, en una sucesión que abarcan 9 mezclas de cada combinación y tres mezclas de etanol : acetona, además de los ensayos con los disolventes puros.

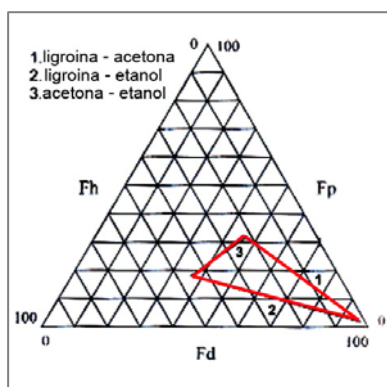


Figura 5.- Diagrama de solubilidad según el Test de Cremonesi

Test de Feller:

Mezcla	fd	ciclohexano	tolueno	acetona
1	96	100	-	-
2	92	75	25	-
3	88	50	50	-
4	84	25	75	-
5	80	-	100	-
6	76	-	87,5	12,5
7	72	-	75	25
8	68	-	62,5	37,5
9	64	-	50	50
10	60	-	37,5	62,5
11	56	-	25	75
12	52	-	12,5	87,5
13	47	-	-	100

Test de Wolbers:

Serie 1	Serie 2	Serie 3
Mineral Spirit (MS)	MS	acetona
MS : isopropanol (3 : 1)	MS : acetona (3 : 1)	acetona : isopropanol (3 : 1)
MS : isopropanol (1 : 1)	MS : acetona (1 : 1)	acetona : isopropanol (1 : 1)
MS : isopropanol (1 : 3)	MS : acetona (1 : 3)	acetona : isopropanol (1 : 3)
isopropanol	acetona	isopropanol

Test de Cremonesi:

mezcla	ligroina	acetona	etanol	$f d$	$f p$	$f h$
L	100	0	-	97	2	1
LA1	90	10	-	92	5	3
LA2	80	20	-	87	8	5
LA3	70	30	-	82	11	9
LA4	60	40	-	77	14	7
LA5	50	50	-	72	17	9
LA6	40	60	-	67	20	11
LA7	30	70	-	62	23	15
LA8	20	80	-	57	26	17
LA9	10	90	-	52	29	19
A	0	100	-	47	32	21
LE1	90	-	10	91	4	5
LE2	80	-	20	85	5	10
LE3	70	-	30	79	7	14
LE4	60	-	40	73	8	19
LE5	50	-	50	67	10	23
LE6	40	-	60	60	12	28
LE7	30	-	70	54	13	33
LE8	20	-	80	48	15	37
LE9	10	-	90	42	16	42
E	0	-	100	36	18	46
AE1	0	75	25	44	29	27
AE2	0	50	50	42	25	33
AE3	0	25	75	39	21	40

Con el objetivo de optimizar el uso de estos ensayos se han estimado los parámetros de solubilidad de algunos materiales filmógenos -tanto naturales como sintéticos- a partir de los parámetros de solubilidad de los disolventes capaces de disolver estos materiales, según los datos recogidos en la literatura. Esto permite, teóricamente, establecer una relación más próxima entre el material identificado y los valores de solubilidad calculados para las distintas mezclas en las tablas de disolventes. Sin embargo, la experiencia nos ha demostrado que la realización de bases de datos con los resultados analíticos de un gran número de barnices y recubrimientos presentes en obras en procesos de limpieza y su correlación con los valores de solubilidad de las mezclas reales que han servido para su eliminación a partir de las propuestas en las tablas, permiten establecer relaciones mucho más precisas que las que se consiguen sólo a partir del estimado teórico calculado.

En las próximas dos tablas se muestran ejemplos del valor f_a estimado a partir de los datos de solubilidad recogidos en la literatura, y en la tercera algunos ejemplos de los que han sido obtenidos a partir de estudios analíticos y pruebas de solubilidad en obras reales, pertenecientes a la base de datos que se realiza en el laboratorio Arte-Lab S.L.

Material filmógeno	Valor f_d
aceite de lino fresco	45 - 90
aceite de lino medianamente polimerizado	alrededor de 68
cera de abejas	alrededor de 90
barnices de resinas naturales + cera	alrededor de 70 - 77
resina dammar fresca	54-90
resina dammar oxidada	54 - 67
almáciga fresca	30-85
almáciga oxidada	30 - 67
gomalaca	30-54

Polímeros sintéticos	Valor f_d
poli (acetato de vinilo)	55-85
Paraloid B-72	36-85
resina cetónica N (BASF)	36-90
nitrate de celulosa	30-58
resinas de poliéster	41-59
resina cetónica (BASF)	36-96

Obra	Tipo	Técnica	Recubrimiento	Soluble	f_d
Virgen con Niño	pintura / tabla	ac. lino	colofonia oxid +++	S1-3 (W) (WS:I-1:1)	82
Huida a Egipto	pintura / tabla	ac. nueces	resina cetónica	LE8	48
Retrato Cardenal	pintura / lienzo	ac. lino	almáciga, oxid +	LE2	85
Bodegón	pintura / lienzo	ac. lino	almáciga, oxid +++	LE6	60
Virgen con Niño	escultura	ac. lino	gomalaca + cera	LE7	70
Bargueño	mueble	acabado	resina alquid	AE1	44
Arcón	mueble	acabado	mezcla de ceras	3 (F) (cH:T - 50:50)	88

Otra alternativa a tener en cuenta para la selección de disolventes es la propuesta que hizo el IRPA, después de realizar un estudio de gran trascendencia sobre un aspecto importantísimo: el poder de penetración y retención de los mismos.

La siguiente tabla indica las mezclas sugeridas específicamente para la eliminación de barnices, mostrando en la última columna el poder de penetración de los disolventes recomendados (IV: volátiles, III: muy penetrantes pero de retención corta, II: llamados moderados, con una penetración y retención moderadas).

Objetivo	Nº	Disolvente	Proporciones	Categoría
Eliminación de un barniz resinoso	6	isooctano + isopropanol	50 : 50	IV + II
	7	tolueno + isopropanol	50 + 50	III + II
	8	isooctano + éter + isopropanol	80 + 10 + 20	IV + IV + II
	9	isooctano + éter + etanol	55 + 15 + 30	IV + IV + II
Eliminación de barnices resinosos en capas gruesas	10	acetato de etilo + metiltilcetona	50 + 50	II + II
	11	isopropanol + metilisobutilcetona	50 + 50	II + II

Existe otro grupo de disolventes, que con alguna frecuencia se utilizan en la eliminación de barnices, precisamente por su capacidad para disolver un gran número de sustancias orgánicas, incluso muy polimerizadas. Estos disolventes pueden

considerarse como sustancias de riesgo debido a su alto poder de penetración y retención en el interior de las pinturas y, en ocasiones, pueden llegar a reaccionar con los materiales presentes en las mismas. Por estas razones el uso de estos disolventes debe ser justificado, preferiblemente como componentes minoritarios en mezclas con otros disolventes y preparados de forma que actúen en la superficie. Entre este grupo podemos citar los siguientes:

Dimetilformamida (DMF): disolvente incoloro, PE: 153 °C, miscible en agua y en numerosos disolventes orgánicos, capaz de remover una gran cantidad de materiales orgánicos por lo que se le conoce como “disolvente universal de orgánicos” Extremadamente tóxico: tiene actividad hepatotóxica, se ha comprobado su acción carcinogénica en animales de laboratorio, se hidroliza parcialmente en ácido fórmico y n-n dimetilamina que es también de carácter muy tóxico. Es altamente penetrante y de retención muy elevada en las superficies porosas como las pinturas.

Dimetilsulfóxido (DMSO): Disolvente incoloro, PE: 189 °C, miscible en agua y en numerosos disolventes orgánicos, excepto algunos hidrocarburos; es higroscópico. Tiene una baja toxicidad, siendo el mayor riesgo el contacto directo con la piel pues causa una importante irritación. Es altamente penetrante y de retención muy elevada en las superficies porosas como las pinturas.

Hidróxido de amonio (amoníaco): Es una base débil (poco disociada) la disolución al 2% presenta un pH superior a 11,0. Es tóxico, ya que es altamente irritante de las mucosas y los ojos, la inhalación de grandes cantidades puede causar edema pulmonar, también la inhalación de grandes cantidades interfiere en el metabolismo de las proteínas. Las disoluciones muy concentradas de amoníaco pueden reaccionar con compuestos de cobre, pudiendo llegar a formar compuestos de coordinación cupro-amoniacales, entre estos compuestos de cobre están algunos pigmentos como la malaquita y la azurita. Es un producto de alta penetración y retención en los cuerpos porosos como las pinturas, puede actuar de manera muy adversa sobre el aceite de las pinturas al óleo.

Disolvente nitro: No es una sustancia química pura sino la mezcla de varios disolventes, realizado con la intención de remover la mayor cantidad de resinas diferentes. Presenta una composición muy variable, por ejemplo 40-50% de tolueno o xileno y en ocasiones disolventes clorados.

Una de las fórmulas comerciales es: DMSO (10%), etanol (30%), acetato de butilo (40%) y Citrosolv® (20%)

Otras fórmulas contienen proporciones variables de metiletilcetona, metilisobutilcetona, diacetona alcohol, isopropanol, tolueno y butilamina. Evidentemente este un disolvente de riesgo para la limpieza de pinturas.

Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta cuando se manipulan disolventes son los parámetros de toxicidad. Existen distintas medidas que aportan información sobre los niveles permitidos en el ambiente, así como de las dosis letales de estos compuestos. En la siguiente tabla se aportan datos expresados en ppm (partes por millón) o mg/cm³ de las cantidades de disolventes permitidas en el ambiente (TLV) en una jornada no mayor de 8 horas de los disolventes citados en los ensayos de

solubilidad mencionados al inicio. En la medida que decrecen los valores de TLV se incrementa el poder tóxico del disolvente.

Disolvente	TLV (ppm o mg/m ³)
ciclohexano	300
tolueno	100
ligroina	890
White Spirit con muy baja proporción de aromáticos	1200 (variable según los fabricantes)
acetona	1000
etanol	1000
isopropanol	400

Es muy importante el cumplimiento estricto de las medidas de seguridad laboral cuando se trabaja con disolventes orgánicos. Entre estas medidas son imprescindibles el trabajo con máscaras adecuadas, el uso de extractores y garantizar ambientes correctamente ventilados. Siempre hay que evitar el contacto de los disolventes con la piel, así como la inhalación de los mismos. Otro aspecto imprescindible que hay que tener en cuenta es el correcto almacenamiento de estos productos, para el que se debe recibir un asesoramiento especializado en los talleres de restauración.

Una alternativa al uso de disolventes ha sido la gelificación de los mismos o la formación de una pasta fluida que se pueda extender fácilmente sobre la superficie del material que se quiere eliminar, de esta manera se garantiza un mayor tiempo de actuación del disolvente sobre el recubrimiento, a la vez que se disminuyen los riesgos de penetración y evaporación de los disolventes contenidos en el gel. Esta alternativa, claro está, sólo podrá ser aplicable si las condiciones de la superficie pictórica son adecuadas para la aplicación, evidentemente superficies muy agrietadas e irregulares o con grandes empastes de la capa pictórica no son idóneas para seleccionar esta variante en el uso de disolventes.

Entre los materiales espesantes más empleados están los derivados de la celulosa: metilcelulosa (MC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC, comercializado también como *Klucel G*), Hidroxietilcelulosa (HEC, comercializado también como *Tylosa H*) con los que es posible formar pastas de disolventes polares como alcoholes, aminas, DMSO, ésteres, cetonas y agua.

Otros espesantes son derivados del ácido acrílico conocidos comercialmente como Carbopol®, siendo el 934, 940 y 941 los más empleados.

El Carbopol es un producto ácido que al ser neutralizado amplía satisfactoriamente su poder espesante, de ahí que adecuadamente se emplee para espesar un medio alcalino o previamente se neutralice con una base, facilitando entonces la formación del gel. Entre las bases utilizadas se emplean productos pertenecientes al grupo de las aminas etoxiladas como son los tensioactivos no iónicos comercializados como Ethomeen. La proporción recomendada para formar un gel con Carbopol y Ethomeen es de 20 ml de Ethomeen por cada 2g de Carbopol, siendo necesario el uso de Ethomeen C-12 si se quieren gelificar disolventes apolares o Ethomeen C-25 si se quieren gelificar disolventes polares.

Cuando lo que se desee gelificar es una mezcla de disolventes será necesario calcular los parámetros de solubilidad de la nueva mezcla formada y estimar el tipo de Ethomeen necesario, según se indica en el triangulo de solubilidad presentado a continuación:

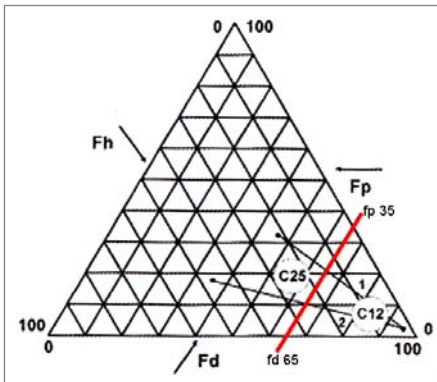


Figura 6.- Relación entre los parámetros de solubilidad de la mezcla de disolventes y la selección del tipo de Ethomeen recomendado para mezclar con el Carbopol

Secuencia general para la preparación de un gel de disolventes:



Figura 7.- Antes de iniciar la elaboración del gel es necesario haber calculado, pesado y medido correctamente todos los componentes del gel



Figura 8.- Las mezclas se realizarán preferentemente en un agitador magnético, añadiendo uno a uno los disolventes y manteniendo una agitación constante



Figura 9.- Finalmente se añade el espesante, lentamente y manteniendo la agitación, evitando en lo posible la formación de grumos



Figura 10.- El gel debe quedar con una consistencia de pasta fluida para facilitar su extensión sobre la superficie pintada

Las emulsiones son otros sistemas alternativos para la eliminación de barnices. Con una emulsión se pueden mantener de manera estable, disolventes que no son inicialmente miscibles, lo que amplía de manera importante las posibilidades de actuar sobre una capa de barniz. La forma de mantener unidos permanentemente disolventes no miscibles, es mediante la adición de un tensioactivo que actúa como emulgente.

Un ejemplo del uso de emulsiones es el siguiente: 2 g de Brij 35 (tensioactivo no iónico, HLB 16,9) se mezclan en baño de María con 10 ml de agua, luego se añaden 2 ml de Tween 20 (tensioactivo no iónico, HLB 16,7) y, una vez a temperatura del ambiente y fuera del baño de María, se agregan 90 ml de un hidrocarburo (White Spirit o ligroina) agitando continuamente hasta formar una emulsión estable.

Si se desea preparar una emulsión básica a partir de la anterior: después del Tween 20 se añade entre 1 y 5 ml de TEA² controlando el pH (sólo llegar a un valor entre 8 y 9) mostrándose eficaz para la eliminación de películas grasas, barnices de resinas naturales y aceites.

Si se desea preparar una emulsión ácida a partir de la anterior: después del Tween 20 se añade 0,5 y 1,5 ml de ácido acético a 80% (no disminuir el pH por debajo de 5,5)

² Es preferible el uso de la TEA en sistemas de limpieza en forma de pasta o gel, de modo que se pueda reducir la posibilidad de que queden restos de este disolvente de carácter básico e higroscópico

mostrándose en este caso eficaz para la eliminación de películas proteicas como colas de origen animal mezcladas con los barnices.

En ambos casos es imprescindible realizar un aclarado muy cuidadoso, pudiendo ser con White Spirit.

Los jabones de resina han sido sistemas de limpieza ampliamente investigados y discutidos, como se puede confirmar en la literatura especializada, habiéndose podido estimar el papel y la eficacia de cada uno de sus componentes en la limpieza. La fórmula que presentamos a continuación es una variante que no incluye el tensioactivo Tritón X-100 y, además, permite realizar modificaciones del jabón de base de acuerdo con la composición y el nivel de oxidación de la capa de barniz a eliminar.

A 100 ml de agua desionizada se agregan 6 ml de TEA y luego 2g de ácido abiético, al cabo de 5 minutos de agitación, la dispersión se filtra y el residuo sólido del filtrado se desecha. En este momento se realiza el control del pH hasta alcanzar un valor de 8,5 con la adición de gotas de HCl (1M). Por último se puede finalmente espesar la disolución con 3 ó 4 g de Klucel G. Este es el jabón de base con el que se puede realizar la eliminación de capas de barnices no muy oxidados. Algunas modificaciones como la adición de alcohol bencílico (sólo hasta el 2% del volumen total del gel) para la eliminación de películas de barnices muy oxidadas. En caso de que el jabón se extienda poco sobre la superficie, es posible incrementar el poder de humectación con la adición de un disolvente más polar como el DMSO (sólo hasta del 2% del volumen total del gel). Si la capa de barniz es grasa, es posible aumentar la eficacia del jabón añadiendo algunas gotas de amoníaco hasta alcanzar un pH ligeramente más alto, es decir al alrededor de 9,0 -10. Esta modificación del jabón requiere de un control minucioso en la eliminación gradual del barniz graso, ya que no es aconsejable que permanezca mucho tiempo en contacto con la superficie al óleo. Por último, si la capa de barniz presenta suciedad acumulada a través del tiempo y se decide realizar preferentemente la eliminación parcial de esta contaminación, es aconsejable la incorporación de un agente quelante; habiendo obtenido resultados satisfactorios con la incorporación de 1g de citrato de triamonio cada 100 ml del jabón de base. En todos los casos es conveniente realizar el aclarado con agua desionizada, en dos o tres pases espaciados.

Como hemos observado en la última propuesta de modificación del jabón de resina, es posible realizar limpiezas algo más selectivas de la suciedad acumulada sobre los barnices, con el empleo de agentes quelantes. Con esta práctica se evita en muchas ocasiones la eliminación total del barniz, disminuyendo obviamente el riesgo de intervención directa sobre las capas de pintura. Algunas alternativas para el uso de estos sistemas acuosos con agentes quelantes son las siguientes: citrato de triamonio 0,5g – 1g en 100 ml de agua desionizada, logrando así una disolución de pH neutro. Este sistema se aclara con agua desionizada. Por otra parte, si la suciedad presenta un mayor contenido graso se puede preparar una mezcla con 1 a 5g de ácido cítrico en 100 ml de agua desionizada y 2 a 10 ml de TEA (2 ml por cada gramo de ácido cítrico) la disolución se puede espesar añadiendo entre 4 y 5g de Klucel G. En todos los casos el sistema de aclarado es también con agua desionizada.

En la actualidad el estudio de los posibles residuos de estos sistemas de limpieza es uno de los aspectos de gran prioridad en el campo de la conservación y restauración de bienes culturales. En diversas instituciones se están realizando investigaciones

ordenadas y respaldadas por importantes proyectos con resultados que están aportando una valiosa información al respecto.

Algunos resultados significativos de las investigaciones llevadas a cabo en este campo, desde el uso de disolventes hasta el de sistemas acuosos gelificados, podríamos resumirlos en los siguientes apartados:

- Los disolventes en forma líquida pueden actuar de forma arriesgada sobre las superficies pintadas, pudiendo llegar a retirar parte del material más debilitado
- La penetración a través de las fisuras de la pintura, así como la retención de los disolventes es un hecho comprobado, siendo **imprescindible** cumplir los tiempos de secado de las pinturas después de la limpieza, antes del barnizado
- El aporte del IRPA sobre la clasificación de los disolventes de acuerdo con su poder de penetración y retención en las capas de pintura, ha marcado una pauta muy importante para la selección de los disolventes como sistemas de limpieza.

<i>Penetración / retención</i>	<i>disolventes</i>
<i>muy penetrantes y con retención prolongada</i>	dimetilformamida, dimetilsulfóxido, butilamina, diacetonaalcohol, ácido acético, ácido fórmico
<i>penetración y retención moderadas</i>	alcoholes, cetonas, ésteres y agua
<i>muy penetrantes pero de poca retención</i>	hidrocarburos (alifáticos y derivados aromáticos)
<i>poco penetrantes y de poca retención</i>	hidrocarburos saturados y éteres de bajo peso molecular

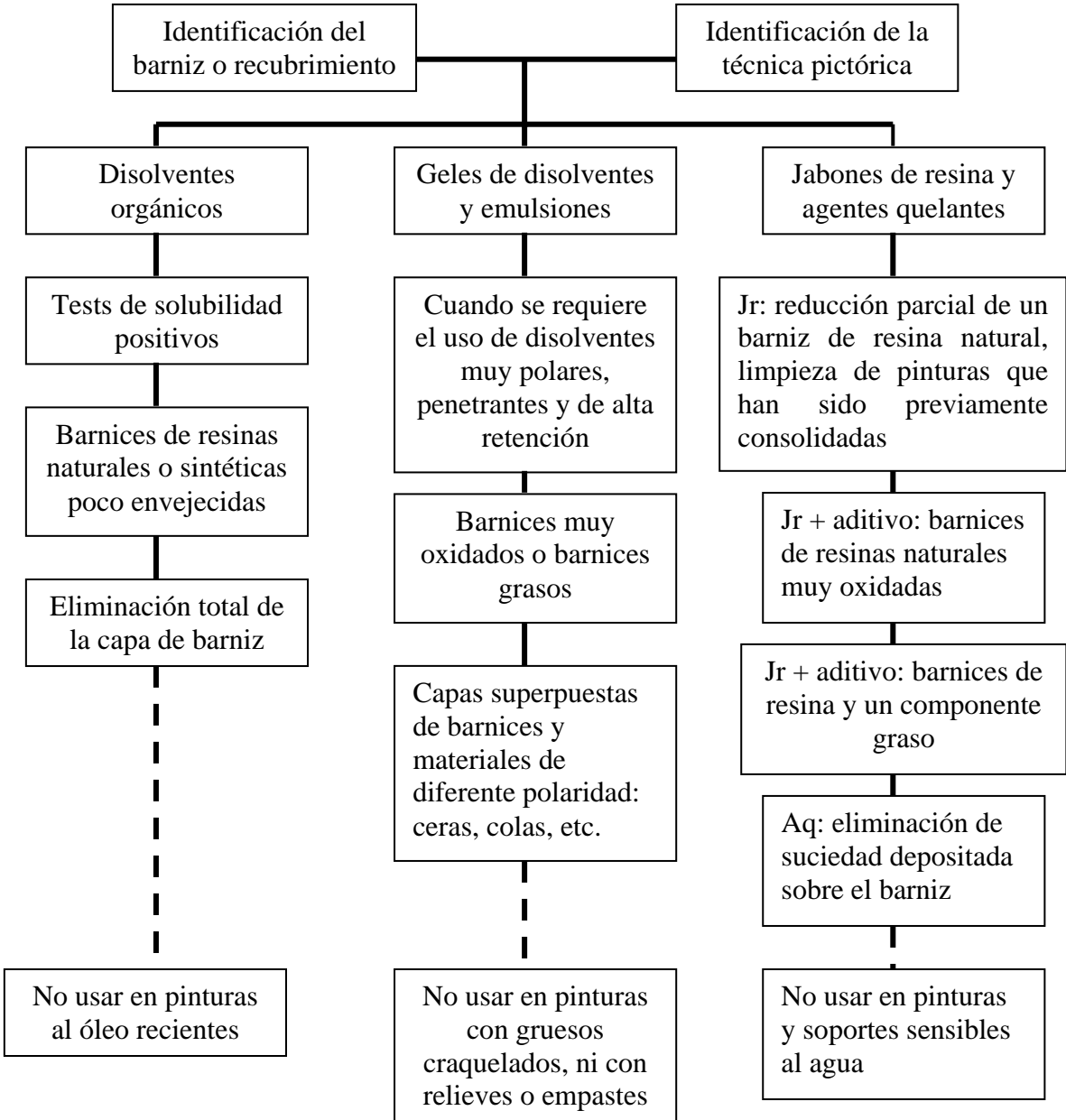
- Se ha comprobado recientemente que no solo el poder de los disolventes utilizados inadecuadamente puede ser nocivo para las pinturas, sino que algunos pueden dejar impurezas como son compuestos de alto peso molecular y alto punto de ebullición, compuestos ácidos y sales de estos ácidos que permanecen como compuestos reactivos a los que son sensibles tanto los aglutinantes como los pigmentos de las capas de pintura. Por esta razón se hace imprescindible el uso de disolventes de calidad adecuada.
- Dusan Stulik and Richard Wolbers en resultados publicados en 2004 demostraron que durante el proceso de limpieza algunos compuestos de los sistemas gelificados se evaporan lentamente (agua, y disolventes poco volátiles) sin embargo, si se emplea un correcto aclarado algunos de estos compuestos pueden ser totalmente eliminados. No obstante, otros compuestos menos volátiles como Ethomeen y el alcohol becílico se eliminan con mayor dificultad en superficies con gruesos craquelados.
- Narayan Khandekar en 2004 observó también que la presencia de posibles residuos de sistemas gelificados no es uniforme en todas las superficies pintadas, ni en toda la extensión de una misma superficie. En sus resultados apunta que generalmente no fueron detectados residuos de sistemas gelificados en un estudio realizado en 7 obras, incluso después de 15 años. Sólo en ocasiones ha detectado bajas concentraciones de Ethomeen C-25

- En 2004 Aviva Burnstock and Klaas Jan van den Berg publican los resultados de investigaciones sobre los posibles residuos de citrato de amonio en las superficies pintadas, llegando a concluir que el citrato de triamonio fue útil para la eliminación de suciedad superficial a una concentración de 2,5% en agua, sin embargo, altas concentraciones (10%) afectaron visiblemente la superficie de la pintura. También apuntan que a una concentración de 2,5% no fueron identificados residuos en las micromuestras estudiadas empleando la técnica de GC-MS
- Más reciente, en 2006, Andrés Sánchez Ledesma, Ubaldo Sedano y Susana Pérez presentan los resultados del inicio de un proyecto español sobre el estudio de residuos de sistemas de limpieza en los que demostraron que un jabón de ácido oleico-trietanolamina fue efectivo para la limpieza de superficies doradas, cuando se realizó un aclarado con etanol. Sin embargo, con otros sistemas de aclarado como White Spirit e isopropanol se detectaron posteriormente residuos agresivos sobre acabados de purpurinas y un pan de oro con una aleación (Au : Ag : Cu). También concluyeron que el relieve de la superficie influye significativamente en la posterior detección de residuos de este jabón, habiendo sido detectados estos mediante GC-MS.

La creación de un protocolo acertado para la limpieza de pinturas es una idea cabal sobre la que se debe continuar trabajando continuamente a la vez que se avanza en el conocimiento de los efectos de los sistemas de limpieza y aparecen nuevos productos y nuevos métodos. Un ejemplo de estos protocolos es la *limpieza modular* (disponible en <http://palimpsest.stanford.edu/byauth/stavroudis/mcp/>.) especialmente diseñado para el uso de los sistemas acuosos.

Teniendo en cuenta que los disolventes orgánicos son sustancias a las que aún no es posible renunciar para la eliminación total o parcial de barnices, a la vez que se cuenta con otros métodos de limpieza de fácil aplicación. Nosotros proponemos un protocolo sencillo y razonado con el que se puede realizar la limpieza total o parcial de barnices naturales y sintéticos con diferente nivel de deterioro. Siempre partiendo del conocimiento previo del material que se desea eliminar, así como de la técnica pictórica y de las condiciones generales de la superficie de la pintura. Obviamente este protocolo es una propuesta general, susceptible a modificaciones que en ocasiones imponen la realidad material y el estado de conservación tanto de la obra como de los barnices que las protegen.

Propuesta de un protocolo general para la eliminación total o parcial de barnices



Jr: jabón de resina, Aq: agente quelante

Bibliografía recomendada:

Barros, J.M. *Imágenes y Sedimentos: La limpieza en la Conservación del Patrimonio Pictórico*. Institutció Alfons el Magnánim, Diputació de València, 2005

Blank, S., and C. Stravroudis, "Solvents and Sensibility," *Newsletter*, Western Association for Art Conservation 11, No. 2, May 1989, pp. 2-10.

Burnstock, A., and T. Kieslich, "A Study of the Clearance of Solvent Gels Used for Varnish Removal from Paintings" in *11th Triennial Meeting Edinburgh, 1-6 September 1996*, Preprints 1, ICOM Committee for Conservation, 1996, pp. 253-62.

Burnstock, A., and R. White, "The Effects of Selected Solvents and Soaps on a Simulated Canvas Painting" in *Cleaning, Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the Brussels Congress, 3-7 September 1990*, IIC, 1990, pp. 111-18.

Burnstock, A., and R. White, "A Preliminary Assessment of the Aging/Degradation of Ethomeen C-12 residues from solvent gel formulations and their potential for inducing changes in resinous paint media" in *Tradition and Innovation: Advances in Conservation, Contributions to the Melbourne Congress, 10-14 October 2000* (IIC): 34-38.

Burnstock, A., and K. J. van den Berg. "A pilot study of the effects of tri-ammonium citrate solutions used for surface cleaning painting". AIC Annual Meeting in Portland, Oregon, 2004

Cremonesi, P. *L'Uso di tensiattivi e chelati nella pulitura de opera policrome*. Il Prato. Saonara, Seconda edizione, 2004

Cremonesi, P. *L'Uso del solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Il Prato. Saonara, Seconda edizione, 2004

Erhardt, D., and J. J. Bischoff, "Resin Soaps and Solvents in the Cleaning of Paintings: Similarities and Differences" in *10th Triennial Meeting, Washington, D.C., U.S.A. 22-27 August 1993*, Preprints 1, ICOM Committee for Conservation, 1993, pp.141-46.

Erhardt, D, and J. J. Bischoff, "The Roles of Various Components of Resin Soaps, Bile Acid Soaps and Gels, and Their Effects on Oil Paint Films" in *Studies in Conservation* 39, 1994, pp. 3-27.

Erhardt, D., and J. Tsang, "The Extractable Components of Oil Paint Films" in *Cleaning Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the Brussels Congress*, 1990, pp. 93-97.

Feller, R., N. Stolow, and E. Jones, *On Picture Varnishes and Their Solvents* (Washington D.C.: National Gallery of Art, 1985.

Hedley, G., M. Odlyha, A. Burnstock, J. Tillinghast, and C. Husband, "A Study of the Mechanical and Surface Properties of Oil Paint Films Treated with Organic Solvents and Water" in *Cleaning, Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the Brussels Congress*, 1990, pp. 98-105.

Horie, C.V. *Materials for Conservation. Organic Consolidantes, Adhesives and Coatings*. London, Butterworths, 1987

Khandekar, N., "A Survey of the Conservation Literature Relating to the Development of Aqueous Gel Cleaning on Painted and Varnished Surfaces" in *Reviews in Conservation*, IIC, 2000, pp. 10-20.

Khandekar, N., V. Dorge, H. Khanjian, D. Stulik, A. de Tagle, "Detection of Residues on the Surfaces of Objects Previously Treated with Aqueous Solvent Gels in *13th Triennial Meeting Rio de Janeiro, 22-27 September 2002* Preprints 1, ICOM-Committee for Conservation, 2002, pp. 352-59.

Koller, J., "Cleaning of a Nineteenth-Century Painting with Deoxycholate Soap: Mechanism and Residue Studies" in *Cleaning Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the Brussels Congress*, 1990, pp. 106-110.

Lerner, T.J.S., "The analysis of synthetic resins found in twentieth-century paint media" in *Resins Ancient and Modern*. Edinburgh: Scottish Society for Conservation and Restoration, 1995, pp. 76-84.

Phenix, A., and A. Burnstock, "The Removal of Surface Dirt on Paintings with Chelating Agents" in *The Conservator* 16, 1992, pp. 28-37.

Phenix, A., "The Cleaning of Paintings: Effects of Organic Solvents on Oil Paint Films" in *Reviews in Conservation* 2, IIC, 2001, pp. 47-60.

Stulik, D., V. Dorge, H. Khanjian, N. Khandekar, A. de Tagle, D. Miller, R. Wolbers, J. Carlson, "Surface Cleaning: Quantitative Study of Gel Residue on Cleaned Paint Surfaces" in *Tradition and Innovation: Advances in Conservation, Contributions to the Melbourne Congress, 10-14 October 2000* (IIC) pp. 188-94.

Stulik, D., H. Khanjian, V. Dorge, A. de Tagle, J. Maish, B. Considine, D. Miller, N. Khandekar, "Scientific Investigation of Surface Cleaning Processes: Quantitative Study of Gel Residues on Porous and Topographically Complex Surfaces" in *13th Triennial Meeting Rio de Janeiro, 22-27 September 2002* Preprints 1, ICOM, 2002. pp. 245-51.

Stulik, D., D. Miller, H. Khanjian, N. Khandekar, R. Wolbers, J. Carlson, W. Ch. Petersen. *Solvent Gels for Cleaning of Work of Art. The residue Question*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, 2004

Tsang, J., and D. Erhardt, "Current Research on the Effects of Solvents and Gelled and Aqueous Cleaning Systems on Oil Paint Films" in *JAIC* 31, 1992, pp. 87-94.

Wolbers, R., "A Radio-Isotopic Assay for the Direct Measurement of Residual Cleaning Materials on a Paint Film" in *Cleaning Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the Brussels Congress*, 1990, pp. 119-25.

Wolbers, R., "Recent Development in the Use of Gel Formulations for the Cleaning of Paintings" *Cursos imparidos en España*, Valencia, 1993, Madrid, 1995

Wolbers, R., *Aqueous Methods for Cleaning Painting Surfaces*. London, Archtype Publications, 2000

<http://palimpsest.stanford.edu/byauth/stavroutis/mcp/>