

Estudi teòric-pràctic de diferents sistemes per a la reducció i eliminació de vernissos naturals a les obres d'art

El present article és un extracte parcial del treball final per a la titulació superior de conservador-restaurador en l'especialitat de pintura a la ESCRBCC, que va tenir com a objectiu la realització d'un estudi teòric-pràctic de la preparació, aplicació i eficàcia de quatre dels sistemes més representatius de les darreres dècades per a l'eliminació de diferents vernissos de resina natural sobre una obra pictòrica: solvents, solvent gels, emulsions grasses i sabons de resina (*resin/bile soaps*).

Theoretical and Practical Study of Different Systems for the Reduction and Elimination of Natural Varnishes in Works of Pictorial Art

This article is a partial extract from the final project by Raul Rivas Gámez for his Postgraduate Degree qualifying as a conservator and restorer specialising in painting at the ESCRBCC, the aim of which was to carry out a theoretical and practical study of the preparation, application and effectiveness of four of the most representative systems in recent decades for the removal and elimination of different natural resin varnishes on a painting: solvents, solvent gels, fat emulsions and resin soaps.

Raúl Gámiz Rivas. Titulat Superior en Conservació i Restauració de Béns Culturals en l'especialitat de Pintura per l'ESCRBCC.
Post Graduate Degree in Conservation and Restoration of Cultural Heritage specialising in Painting from the ESCRBCC.
raulgamizrestaurador@gmail.com

Paraules clau: neteja de policromia, solvent gel, emulsió grassa, sabó de resina, vernís.
Keywords: the cleaning of painting surfaces, solvent gel, fat emulsion, resin soap, varnish.

Data de recepció: 24-10-2014 / **Date of receipt:** 24-10-2014.



INTRODUCCIÓ¹

Un dels dilemes més habituals, als que s'enfronta el conservador-restaurador d'obres pictòriques a l'actualitat, és la decisió de conservar o no una capa de vernís degradada o oxidada quan aquesta altera la lectura o el cromatisme original de l'obra o representa un factor d'alteració real sobre els estrats inferiors. Quan, finalment, es decideix eliminar o reduir parcialment aquesta capa de vernís, el restaurador avui dia disposa de múltiples possibilitats i alternatives a l'hora d'intervenir i haurà d'escollir la manera o el sistema que millor s'adapti a la naturalesa de la peça, és a dir, segons el tipus de vernís i els materials constituents dels estrats pictòrics subjacents. És de vital importància conèixer aquestes naturaleses, ja que d'això dependrà l'eficàcia del sistema aplicat, si no desitgem alterar la capa pictòrica o de preparació.

Aquesta qüestió ha estat àmpliament debatuda des de diferents àmbits i per diversos professionals al llarg d'aquests últims 20-30 anys. Els principals impulsors i crítics d'aquests mètodes han estat Richard Feller, Richard Wolbers i Paolo Cremonesi, així com diversos investigadors com Nathan Stolow, Aviva Burnstock, Richard White, José Manuel Barros García, David Erhardt, Judith Bischoff, M. Luisa Gómez, Alan Phenix o Lilian Masschelein-Kleiner.

L'objectiu del present estudi ha consistit en englobar i desenvolupar els conceptes bàsics teòric-pràctics de diferents metodologies per a l'eliminació de capes de vernís de resina natural, amb la finalitat d'aclarir i

unificar les metodologies ja existents i dilucidar la seva relativa eficàcia, conveniències i inconveniències. Per a això, es van seleccionar quatre sistemes diferenciats entre si que abasten un ampli espectre dels tractaments de neteja aplicats en els últims anys: el test de dissolvents proposats per Paolo Cremonesi, els solvents gels desenvolupats per Richard Wolbers, les emulsions grasses i els *resin/bile soaps*, i es va deixar pendent per pròxims estudis noves metodologies com els sistemes aquosos proposats per Paolo Cremonesi.² Els sistemes estudiats en aquest article van ser aplicats sobre cinc tipus de vernissos d'origen natural, preparats per a l'ocasió: dammar, màstic, sandàraca, goma laca i vernís a l'oli. Un cop proposats els protocols adequats per a la preparació i aplicació dels productes de neteja, es van realitzar els tests sobre els diferents vernissos.

S'han estudiat els seus resultats mitjançant l'observació organolèptica i fotogràfica amb llum de tungstè i llum ultraviolada (300-200 nm), amb objectius macro i microscopi digital PCE-MM200 UV (365 nm), que ens va permetre localitzar les restes del vernís mitjançant la seva característica fluorescència i, així, dilucidar la seva eficàcia.

PREPARACIÓ DE LA PRÀCTICA

Els vernissos³ es van aplicar sobre un llenç preparat a l'oli en segments rectangulars de 19 x 16 cm. El vernís a l'oli es va rebaixar afegint 15 ml d'essència de trementina per reduir la seva viscositat i facilitar la seva aplicació;

¹ Aquest article ha estat traduït de l'original en castellà per Catalina Munar Chacártegui, alumna de tercer curs de l'especialitat de Conservació-Restauració de Pintura de l'ESCRBCC.

² Paolo Cremonesi ha desenvolupat al llarg de l'última dècada un sistema de neteja superficial de base aquosa amb solucions tampó que té com a principal objectiu no deixar restes o residus propis dels productes de neteja sobre les obres pictòriques després de la seva aplicació que poguessin degradar els estrats pictòrics a mitjà-llarg termini. Algunes de les seves publicacions més destacades en aquest àmbit són: CREMONESI, P. *L'uso di tensioattivi e chelanti nella pittura di opere policrome*. Pàdua: Il Prato, 2001; CREMONESI, P. *L'uso degli enzimi della pulitura di opere policrome*. Pàdua: Il Prato, 2002; CREMONESI, P. *L'ambiente acquoso per la pulitura di opere policrome*. Pàdua: Il Prato, 2011.

³ Els vernissos van ser preparats especialment per a la realització d'aquest estudi sobre la base de les receptes de MAYER, R. *Materiales y técnicas del arte*. Madrid: Herman

la resta de vernissos van ser aplicats directament de la preparació. Es van aplicar dues capes de cada vernís, amb un interval d'assecat de 30 minuts. 1, 2 i 3

Es va accelerar l'assecat i l'envelliment dels vernissos mitjançant la seva exposició a 130 hores de llum artificial, amb bombeta Philips 57265F/28 MLU 300W, amb un rang estimat d'entre 350 a 1200 nm, durant un període de dues setmanes, amb una equivalència estimada de sis mesos de llum solar.⁴ Després del període d'exposició no es van apreciar degradacions significatives de color o de textura.

TEST DE DISSOLVENTS DE PAOLO CREMONESI I SOLVENTS DIPOLARS APRÒTICS (DMSO)

Els solvents orgànics són encara l'alternativa més directa i habitual per la senzillesa en la seva preparació, la facilitat d'aplicació i la immediatesa visual a l'hora de valorar els resultats. Però no s'ha d'oblidar que representen un perill real per als estrats pictòrics, per la seva directa penetració sobre el cos porós i el seu alt poder solvent i poden implicar grans danys tant a la capa pictòrica com a la preparació (lixiviació).

Els paràmetres de solubilitat ens ajuden a calibrar quina polaritat ens interessa aplicar sobre l'obra, però cal conèixer abans els paràmetres de solubilitat dels materials de l'obra, a fi de complir la màxima: "similar dissol a similar". El test desenvolupat per Paolo Cremonesi, mitjançant etanol, acetona i lligroïna, és el que millor sistematitza els paràmetres de solubilitat i les forces que interactuen entre els enllaços entre molècules (forces dipol-dipol; forces de Van der Waals i ponts d'hidrogen).⁵

Com a alternativa, trobem els solvents dipolars apròtics, que no només actuen com a solvents (mitjançant acció física, trencant els enllaços intermoleculars, primer per estovament i després per dissolució del vernís) sinó que també exerceixen acció química, per la ionització i dissociació dels ions del material a eliminar. Entre ells, el menys tòxic és el dimetilsulfòxid (**DMSO**),⁶ el qual ha de ser aplicat amb cura, ja que presenta un gran poder de penetració i decapat.

En la pràctica s'ha aplicat el test desenvolupat per Paolo Cremonesi, que consta de tres sèries. La primera sèrie, lligroïna i acetona (**LA**), consta de nou mesclades que, progressivament, van del 100% de lligroïna fins al 100% d'acetona. La segona sèrie, de lligroïna i etanol (**LE**), disposa igualment de nou mesclades progressives fins a l'etanol al 100%. La tercera sèrie, de acetona i etanol

[1] Croquis de l'aplicació dels vernissos sobre llenç a l'oli sobre tela: 1) dammar, 2) màstic, 3) sandàraca, 4) goma laca, 5) vernís a l'oli.

[2] Aplicació dels vernissos mitjançant palatina.

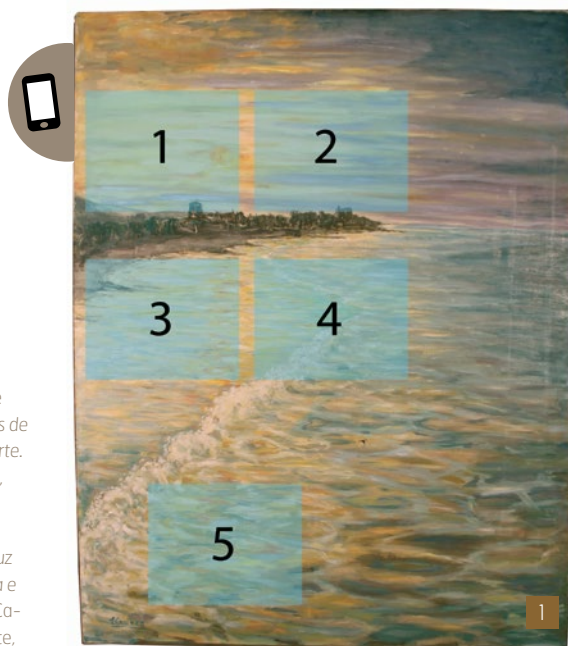
[3] Vernissos aplicats sobre el llenç vist amb llum UV (Fotografies: Raúl Gámiz Rivas).

Blume, 1985, p. 233-251 i de DOERNER, M. *Los materiales de pinturas y su empleo en el arte*. Barcelona: Editorial Reverte, S.A, 1991, p. 73-79.

⁴ Equivalències extretes de l'article de: MICHALSKI, S. *Luz visible, radiación ultravioleta e infrarroja*. [En línia] Canadà: Canadian Conservation Institute, 2009 <http://v2012.cultura.gob.ar/archivos/programas_docs/luz_visible_y_radiacion.pdf> [Consulta: 9 març 2014].

⁵ El test desenvolupat per Paolo Cremonesi és una evolució del proposat per FELLER, R., utilitzant solvents menys tòxics, a *On picture varnishes and their solvents*. Ohio: Intermuseum Conservation Association, 1959 i revisat l'any 1985 per a la *National Gallery of Art de Washington*.

⁶ El DMSO són les sigles del solvent dipolar apròtic dimetilsulfòxid.

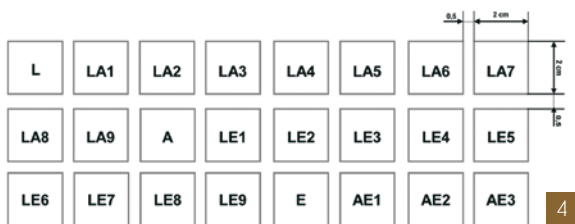


(AE), consta de tres mesclades entre aquests components en diferent proporció (25:75, 50:50 i 75:25). ³

Sistema d'aplicació: mitjançant hisop de cotó i fregament en cercles durant 15 segons sobre caselles de 2x2 cm. ⁴ Així mateix, el **DMSO** es va diluir al 10% en acetat d'etil per rebaixar el seu poder decapant. Va ser aplicat durant 10 s.

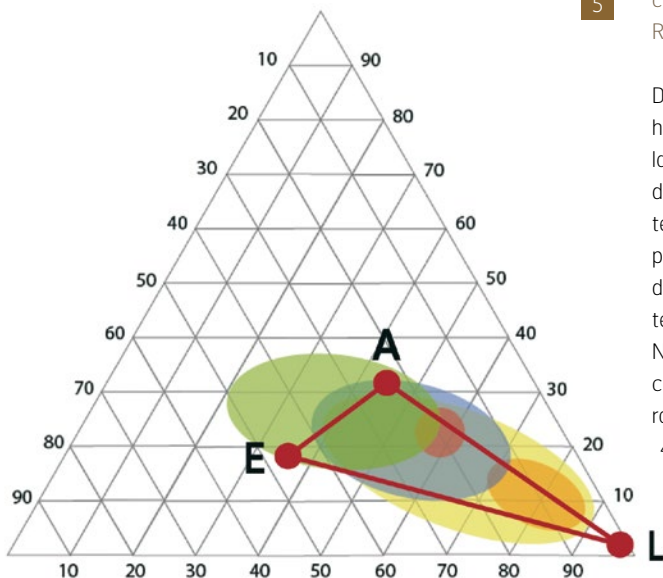
- Resultats i discussió

L'aplicació dels solvents líquids mitjançant hisops redueix parcialment la penetració del mateix per les esquerdes i els porus de la capa de vernís, però no ho impedeix totalment. Part del solvent s'evapora i part actua en la dissolució de la capa de vernís. Finalment, existeix una part que penetra pel cos porós i arriba als estrats pictòrics subjacents, que pot degradar gràcies al seu poder de dissolució. La lixiviació⁷ desemboca en la pèrdua de productes d'oxidació de l'aglutinant oliós que, en fragmentar-se i evaporar-se juntament amb el solvent, provoca que la capa pictòrica s'aprima i afebleixi. ⁵ No obstant això, en la pràctica no es van poder constatar tals efectes en reduir el temps d'aplicació del solvent a 10-15 s.



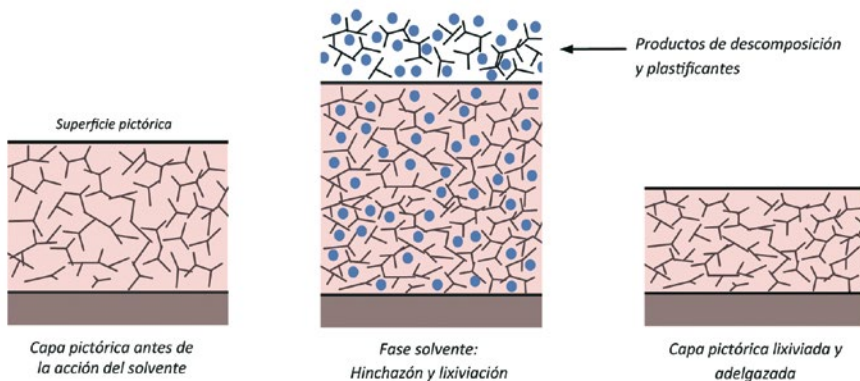
4

5



[4] Representació de la franja que abasta el test de Paolo Cremonesi al triangle de Teas.

[5] Croquis de l'aplicació del test de dissolvents de Paolo Cremonesi. Sèries LA, LE i AE (imatges: Raúl Gámiz Rivas).



7

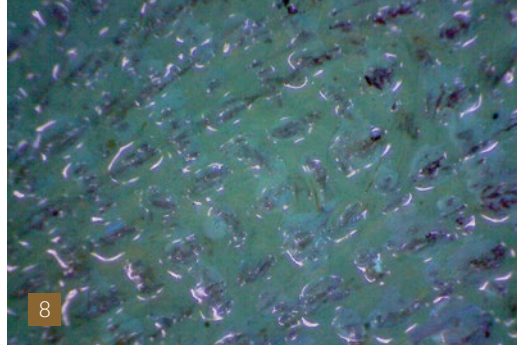
[6] Acció del solvent orgànic sobre la capa pictòrica a l'oli (Model extret de CREMONESI, P. *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Pàdua: Il Prato, 2000).

[7] Erosió del vernís dammar als perímetres de la casella. Mescla LA3. Macro amb llum UV (Fotografia: Raúl Gámiz Rivas).

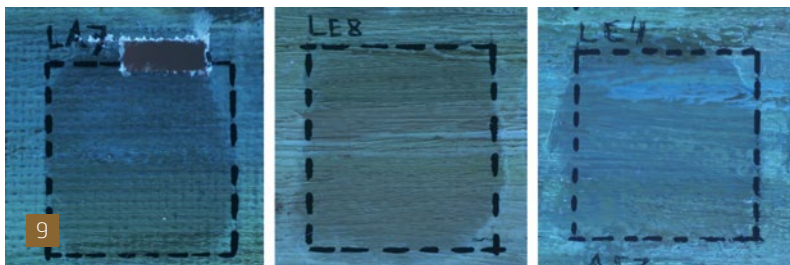
⁷ Models de lixiviació extrets de STOLOW, N. "Solvent action". *A: Conservation of Paintings and the Graphic Arts*, Lisbon Congress, 1972, IIC. Londres: IIC, 1972, p. 45-111; FELLER, R. *On Picture varnishes...*; CREMONESI, P. *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Pàdua: Il Prato, 2000, p. 56-57.

Després de l'aplicació es va apreciar una reducció homògena de la capa de vernís i una lleugera erosió de la superfície en els perímetres de les caselles a causa del fregament físic de l'hisop. ⁶ i ⁷ En els vernissos terpènics, la sèrie **LE** va oferir millor resultat que la **LA**, possiblement a causa del moderat temps d'evaporació de la ligoïna i l'etanol, que permeten mesclades de major temps d'acció, poden inflar, estovar i dissoldre el vernís. No obstant això, la sèrie **LA** redueix el temps d'acció, a causa del caràcter volàtil de l'acetona. És possible que el rang fh (ponts d'hidrogen) que en la sèrie **LE** arriba fins a 46 (27 en LA) influeixi en el resultat.

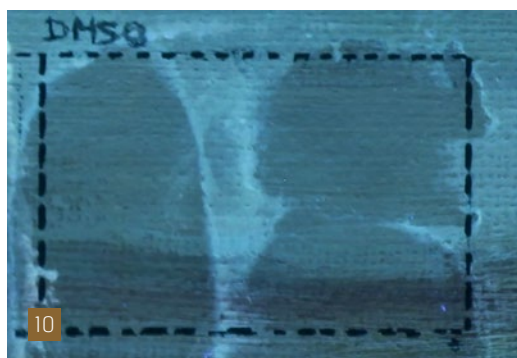
Es va apreciar una major efectivitat en augmentar la polaritat en les sèries (en anar augmentant les proporcions d'acetona i etanol). Les mesclades més efectives es van trobar entre **LA5-9** i **LE4-9**. En el dammar i el màstic es van obtenir resultats semblants, a causa de la seva similitud estructural. Les mesclades de fd 60-56 (dipol-dipol), lleugerament polars (**LE6** i **7**, **LA7**) van oferir els millors resultats.



En la sandàraca es va observar un lleuger descens en l'eficàcia de les sèries, on van funcionar millor amb valors δ més apolars (73-67) com la **LE4**, del que es dedueix que el vernís és més apolar que els triterpènics dammar i màstic. **8**

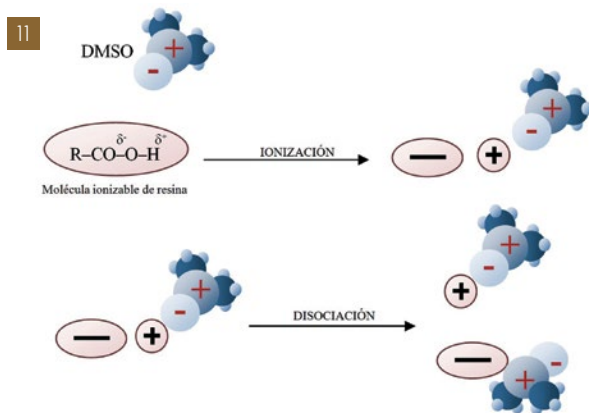


La goma laca es va mostrar insoluble a totes les sèries. La seva estructura diferenciada de resina d'origen animal podria explicar-ho. En contra dels paràmetres estàndards, la goma laca va ser insoluble en les sèries **LE** i **AE** que contenen etanol.



El vernís a l'oli va presentar resultats similars als vernissos triterpènics, però va solubilitzar de forma irregular trencant-se en fragments més grans, segurament pel seu contingut oliós i per presentar una pel·lícula de major gruix.

El **DMSO** va actuar com a decapant i va oferir grans resultats a tots els vernissos excepte en la goma laca. La seva efectivitat s'explica per la seva lenta evaporació i el seu gran poder de penetració. A més a més, té la capacitat de trencar no solament els enllaços intramoleculars, com la resta de solvents, sinó que també exerceix acció química, trencant els enllaços intramoleculars. **9** i **10**



Test de la gota sota microscopi digital: es va aplicar una gota de diversos solvents sobre els cinc vernissos, amb l'objectiu d'observar els possibles canvis sota llum UV amb un microscopi digital. **11** i **12**

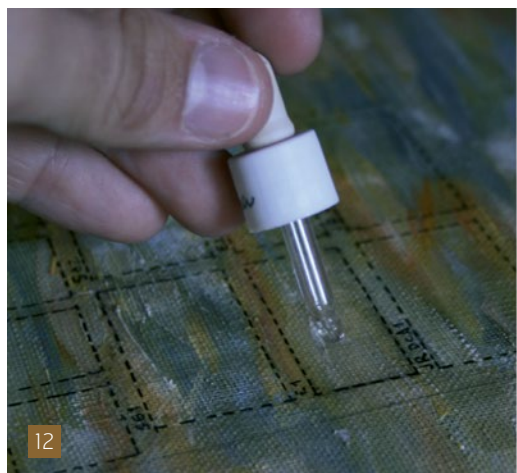
[8] Capa de vernís dammar no diluït per la LA1. Microscopi digital amb llum UV, 60x.

[9] Mescles més eficaces sobre vernís dammar (LA7), sobre màstic (LE8) i sobre sandàraca (LE4). Macro amb llum UV.

[10] Efectes del DMSO sobre el vernís dammar.

[11] Croquis de la conducta del DMSO. Ionització-dissociació (imatge: Raúl Gámiz Rivas).

[12] Test a la gota amb microscopi digital amb llum UV (Fotografies: Raúl Gámiz Rivas).





Els resultats van mostrar diferències substancials amb el test de dissolvents de Paolo Cremonesi. Tots els solvents van demostrar un alt poder de solubilitat dels vernissos, a causa del seu mode d'aplicació. Mentre el test de Paolo Cremonesi s'aplica amb hisop i fregament de la superfície i es dipositen així quantitats inferiors de solvent, el test de la gota aplica directament una quantitat superior de solvent i augmenta la pressió i tensió superficial, així com la penetració i el temps d'acció. L'acetona es va mostrar eficaç per dissoldre tots els vernissos, però no completament, a causa del seu caràcter volàtil que redueix el seu temps d'aplicació a 20 s. L'etanol va mostrar una velocitat més elevada de dissolució, evaporant i penetrant més lentament.^[13] La ligroïna va oferir prestacions inferiors, però amb poder suficient per reduir lleugerament els vernissos. En mesclar solvents millorem les seves prestacions. La mescla LA5 va actuar més ràpidament que l'acetona al 100% i la ligroïna al 100%. La LE5 va actuar de manera més eficaç que la ligroïna al 100% però en menys temps que l'etanol al 100%.

13

Solvente aplicado	Tiempo de evaporación y penetración	Velocidad de disolución
Acetona 100%	20 s	Media
Etanol 100%	32 s	Rápida
Ligroïna 100%	33 s	Lenta
LA5	25 s	Rápida
LE5	27 s	Rápida
AE2	22 s	Rápida

[13] Taula de resultats del test a la gota (imatge: Raúl Gámiz Rivas).

SOLVENT GELS DESENVOLUPATS PER RICHARD WOLBERS

Per tal de solucionar els problemes derivats de l'aplicació directa de solvents sobre els estrats pictòrics, la seva penetració i possible lixiviació, als anys 80 del segle XX Richard Wolbers va dissenyar un sistema gelificat (solvent gels), amb el qual els solvents es mesclaven amb un espessidor (Carbopol® + Ethomeen®) per augmentar la

[14] Seqüència de la conducta d'una gota d'etanol al 100% sobre la goma laca. Microscopi digital amb llum UV, 60x (Fotografia: Raúl Gámiz Rivas).

seva viscositat, reduir la seva penetració i alentir la seva evaporació. Aquest sistema permetia augmentar el temps d'actuació sobre la superfície més externa del material i reduir de forma gradual i estratificada les capes que es desitjaven eliminar sense comportar riscos sobre les capes subjacents.

El gran inconvenient dels solvent gels han estat els residus que romanen després de la seva aplicació. S'han efectuat nombrosos assajos per avaluar el risc real que aquests residus porten a la capa pictòrica, qualificant com perilloses les restes de Carbopol® (àcid poliacrílic) i d'Ethomeen® (amina etoxilada bàsica), elements que interactuen per aconseguir la substància gelificat, mitjançant una reacció de neutralització àcid-base i la creació d'una sal. És de vital importància l'esbandit de les restes de gel per tal d'evitar danys de l'obra en el futur.^[14]

Protocol de preparació dels solvent gels: es va calcular el paràmetre de solubilitat de cada solvent per conèixer la seva polaritat. A part, es va mesclar Carbopol® i Ethomeen® (C12 si els solvents són apolars i C25 si són polars) en un recipient de vidre anhidre. Després de mesclar els solvents amb el Carbopol® i l'Ethomeen® es va afegir aigua desionitzada gota a gota, mentre es mantenien una agitació constant, fins a obtenir la gelificació. Finalment, es va controlar que el pH fos neutre a tots els gels abans de la seva aplicació.^[15] i ^[16] Així mateix, el DMSO diluït al 10% en etilacetat va ser gelificat amb Klucel® G (hidroxipropil cel·lulosa).

Protocol d'aplicació: es van marcar quatre caselles de 2x4 cm a cada vernís, on es van aplicar els solvent gels mitjançant pinzell. Cada casella es va subdividir en tres segments. A cada segment es va aplicar el mateix solvent gel però un temps diferent: 45 s, 1 min 30 s i 3 min.

Protocol d'esbandit: les restes es van retirar amb hisops de cotó en sec i després es van esbandir amb un solvent de polaritat similar a la del gel (acetona per a **SG1** i **SG3**, white spirit per a **SG2** i isopropanol per a **SG4**).

^B S'han efectuat nombrosos estudis sobre la permanència de residus de gel, entre els que destaquen: ERHARDT, D., BISCHOFF, J. "The roles of various components of resin soaps, bile acid soaps and gels, and their effects on oil paint films". *Studies in Conservation*, Vol. 39 (1994), núm. 1, p. 3-27; TULIK, D., DORGE, V., KHANJIAN, H., KHANDEKAR, N., TAGLE, A., MILLER, D., WOLBERS, R. i CARLSON, J. "Surface cleaning. Quantitative study of gel residue on cleaned paint surfaces". *A: Tradition and innovation: advances in conservation: contributions to the Melbourne Congress, Melbourne: 2000*. p. 188-194; i BURNSTOCK, A., KIELISCH, T. "A study of the clearance of solvent gels used for varnish removal of painting". *A COM Committee for Conservation, 11th Triennial Meeting in Edinburgh (Scotland): 1-6 September 1996*. Londres: James & James, 1996, p. 253-262.

15

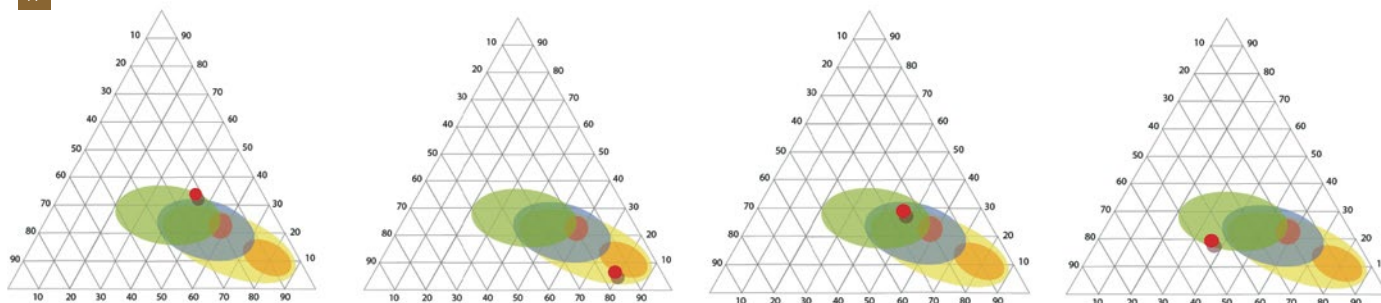
SOLVENT GEL 1		SOLVENT GEL 2		SOLVENT GEL 3	
Acetona	25 ml	Xileno	25 ml	Acetona	20 ml
Carbopol 940	0,5 gr	Carbopol 940	0,5 gr	Alcohol Bencilico	5 ml
Ethomeen C25	5 ml	Ethomeen C12	5 ml	Carbopol 940	0,5 gr
Agua desionizada	1,5 ml	Agua desionizada	2,5 ml	Ethomeen C25	5 ml
				Agua desionizada	2,5 ml

SOLVENT GEL 4		gel DMSO	
Etanol	25 ml	Dimetilsulfòxido	18,8 gr
Carbopol 940	0,5 gr	Etilacetato	75,2 gr
Ethomeen C12	5 ml	Metil celulosa	6 gr
Agua desionizada	1,5 ml		

16



17



[15] Receptes i protocols de preparació dels solvent gels (Dades extretes de WOLBERS, R. Cleaning painted surfaces. Aqueous methods. Londres: Archetype Publications Ltd., 2000).

[16] Ingredients per a un solvent gel: Carbopol® 940, Ethomeen® C25 i/o Ethomeen® C12. SG1 preparat (Fotografia: Raúl Gámiz Rivas).

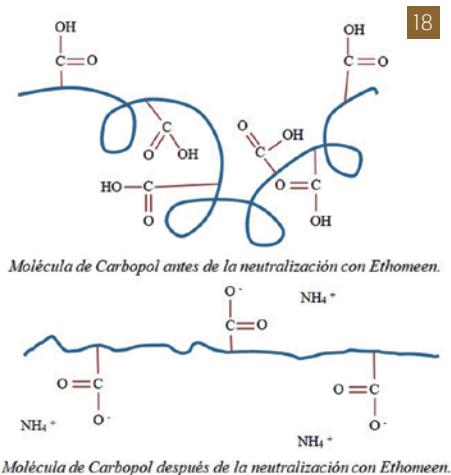
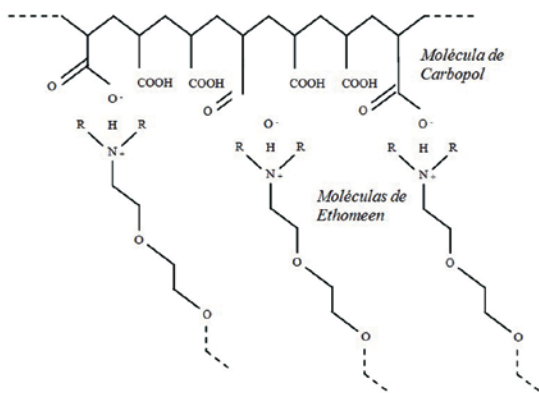
[17] Paràmetres de solubilitat dels gels. SG1 (fd 47, fp 32 i fh 24), SG2 (fd 82, fp 6 i fh 12), SG3 (fd 47, fp 28 i fh 25) i SG4 (fd 36, fp 18 i fh 46) (Imatge: Raúl Gámiz Rivas).

- Resultats i discussió

Per gelificar un solvent és necessària l'addició d'un espessidor. Per això vàrem utilitzar el Carbopol® (un àcid poliacrílic) i una base. La base reacciona amb l'àcid poliacrílic unint-se químicament en forma de sal a la molècula de l'àcid. La base utilitzada és una amina polietoxilada, Ethomeen®, disponible en la gamma C12 i C25. L'Ethomeen® C12 és específic per a solvents apolars de caràcter lipòfil com hidrocarburs alifàtics (essència de petroli) i hidrocarburs aromàtics (toluè o xilè), ja que és soluble en ells. L'Ethomeen® C25 és soluble en solvents polars de caràcter hidròfil com ara alcohols o cetones. Els èsters, com l'etilacetat o butilacetat són difícils de condensar, perquè tenen una polaritat que està a la frontera entre els dos tipus d'Ethomeen® i, per això, cal afegir els dos a parts

iguals o utilitzar altres espessidors com Klucel® G. Si gelifiquem una mescla de solvents, hem de calcular primer els paràmetres de solubilitat de la mescla per poder estimar la gamma a afegir (C12 o C25).

En aquest cas, en utilitzar l'Ethomeen® com a neutralitzador del Carbopol® es va obtenir una nova propietat: el complex àcid poliacrílic/base, que té propietats tensioactives, és a dir, emulsionants i detergents. El grup carboxílic (-COOH), àcid, present cada dos àtoms de carboni al Carbopol®, pot ser salificat per l'acció de la base Ethomeen® i produeix un anió carboxilat (-COO-). Quan això succeeix, les càrregues electronegatives es repel·leixen entre si, de manera que les forces repulsives tendeixen a allunyar-se i la molècula s'estén, atorgant així gran viscositat al solvent. 17



18

[18] Reacció àcid-base (Carbopol®-Ethomeen®) (Model extret de (Modelo extraído de CREMONESI, P. *L'uso di tensio-attivi e chelanti nella pulitura di opere policrome*. Pàdua: Il Prato, 2004).

A la pràctica es va poder observar com un solvent gelificat va poder actuar durant més temps, actuant-ne més en superfície que un solvent líquid, es va reduir la seva penetració sense fer malbé la capa pictòrica i es va evitar en gran mesura els riscos de lixiviació.

El **SG2**, més apolar (fd82, fp6, fh12), va oferir millors resultats als vernissos terpènics, el que va reafirmar que els vernissos joves són més apolars a causa del seu menor índex de degradació i, per tant, amb un contingut menor de productes d'oxidació. Es va mostrar moderadament

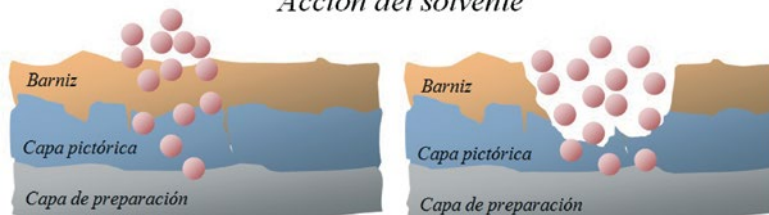
Es va poder veure que, encara que l'**SG1** tenia una polaritat mitjana-alta (fd47, fp32, fh24) que coincideix amb els paràmetres de solubilitat de les resines envellides, va donar bons resultats amb els vernissos joves de dammar i de màstic, encara que va reduir la seva efectivitat en la sandàraca, coincidint amb els resultats del test de Paolo Cremonesi. El gel va reduir la velocitat d'evaporació de l'acetona i va permetre temps d'acció més amplis, va reduir la penetració i va actuar en superfície sense fer malbé la capa pictòrica. ¹⁸

Es van obtenir bons resultats a partir de 45 s i sense diferències en arribar a 3 min. Es van produir resultats similars al test de Cremonesi amb el vernís a l'oli, trencant-lo de manera fragmentària. En coincidència amb l'esmentat test, la goma laca va romandre insoluble fins als 3 min, moment en el que es van obtenir resultats moderats.

Es va apreciar certa acumulació en forma d'aurèola en els extrems de les caselles que podria correspondre a restes de vernís parcialment solubilitzats i no retirats o esbandits incorrectament. És possible, a falta de tècniques instrumentals que ho demostrin, que puguin ser residus del gel (Carbopol® o Ethomeen®), ja que la seva fluorescència és més intensa. Això podria demostrar la possibilitat real de la permanència de **residus** del gel després d'esbandir-lo.⁹ Els esmentats residus poden continuar actuant i poden alterar materials que no desitgem que es vegin afectats. És necessari, perquè l'esbandit sigui eficaç, que el solvent utilitzat pugui realment dissoldre el gel aplicat i, per això, el més senzill és utilitzar el mateix solvent que conté el gel o un solvent de polaritat similar però de menor polaritat i penetració. ¹⁹ i ²⁰

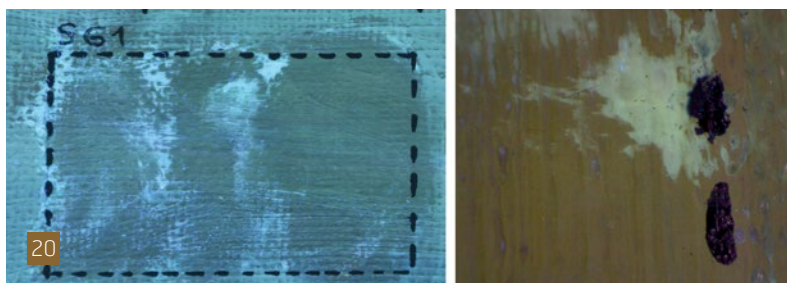
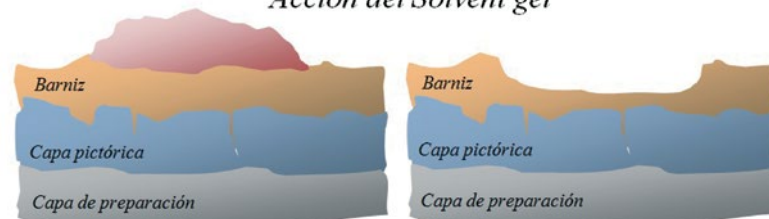
⁹ WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods*. Londres: Archetype Publications Ltd., 2000; per esbandir proposa utilitzar isopropanol i essència de petroli (1:1) (fd 64). Si és molt polar utilitzar acetona-essència de petroli (1:1) (fd 68.5) o acetona-essència de petroli (1:9) (fd 87.7), mesclades compatibles amb el gel aplicat i que mantenen una polaritat mitjana. El sistema pretén actuar molt lleument sobre la capa pictòrica o sobre el vernís, els quals poden ser sensibles a solvents més polars, al mateix temps que s'augmenta la velocitat d'evaporació de l'essència de petroli amb solvents més volàtils que redueixin la seva penetració.

Acció del solvente



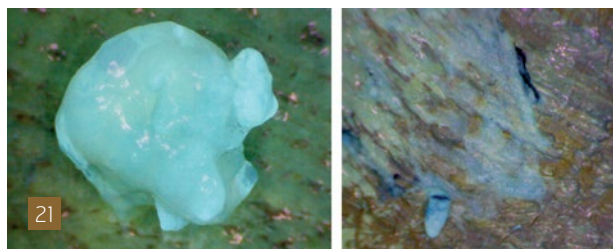
19

Acció del Solvent gel



[19] Comparativa del comportament dels solvents i els solvent gels sobre els substrats pictòrics i la capa de vernís (Imatge: Raúl Gámiz Rivas).

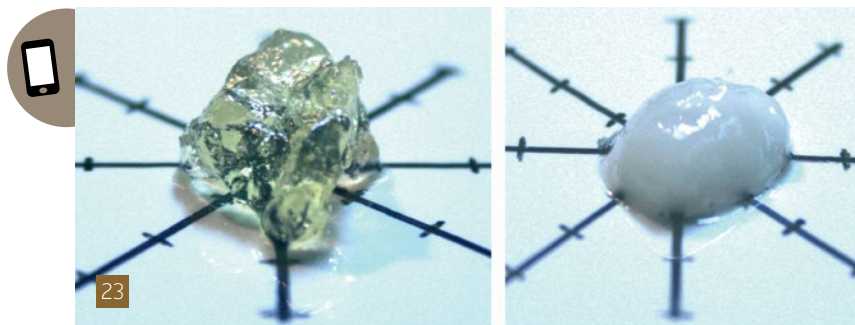
[20] Efectes del SG1 sobre el dammar. Aurèoles/restes de vernís o gel. Microscopi digital amb llum UV, 60x.



[21] Fluorescència d'una gota de SG1 sobre el vernís i fluorescència dels residus de SG1 abans de l'esbandit. Microscopi digital amb llum UV, 60x (Fotografies: Raúl Gámiz Rivas).



[22] Efectes del SG2 als vernissos dammar, goma laca i vernís a l'oli. Macro amb llum UV (Fotografia: Raúl Gámiz Rivas).



[23] Test d'opacitat, viscositat i humectació. SG1 i SG2 (Imatge: Raúl Gámiz Rivas).

eficaç amb la goma laca, a la que va diluir a partir d'1 min 30 s. Va mostrar també resultats òptims amb el vernís a l'oli, ja que els seus paràmetres de solubilitat coincideixen amb els dels olis (oli de llinosa fd 50-90). [21]

El **SG3** (fd47, fp28, fh25), similar al **SG1** però amb l'addició d'alcohol benzílic (recepta específica dissenyada per Richard Wolbers per a vernissos envellits), no va oferir diferències significatives respecte al **SG1**. Això de nou va reafirmar l'apolaritat dels vernissos testats. L'única excepció es va donar amb el vernís a l'oli, on sí que va actuar millor. Igual que amb el test de Paolo Cremonesi, es va obtenir un resultat negatiu sobre la goma laca. L'esmentada contradicció amb els paràmetres estàndard a la dissolució de la goma laca només pot ser atribuïble a un error d'aplicació.

El **SG4** d'etanol (fd36, fp18, fh46) va millorar lleugerament els resultats del **SG1** i **SG3**, apropant-se al **SG2**, potser pel seu valor fp reduït (fp18), mostrant-se igualment ineficaç amb la goma laca. El **gel de DMSO** va oferir el mateix resultat que el del solvent líquid a tots els vernissos i va actuar de forma excel·lent als vernissos terpènics i a l'oli, i molt deficientment a la goma laca, sense observar danys a la capa pictòrica.

Test d'opacitat, viscositat i humectació dels gels: es va aplicar una gota de cada gel sobre una rajola

blanca mil·limetrada per estudiar la seva rigidesa, la seva expansió sobre la superfície, la seva forma, transparència, opacitat, color i textura. Els **SG1**, **SG3** i **SG4** amb solvents polars tenen característiques similars. Tots són transparents, molt viscosos, gelatinosos i rígids gràcies al Carbopol®, que mostra més poder espesidor que altres sustàncies com

el Klucel® G. El color dels gels sembla estar relacionat amb el tipus d'Ethomeen® afegit. Els gels amb C25 com els **SG1** i **SG3** tenen un color lleugerament groguenc i el gel amb C12 com el **SG4** és incolor. Tots els gels tenen una textura homogènia, amb bombolles d'aire al seu interior a causa de l'agitació necessària durant la seva preparació. Presenten gran rigidesa, tot just s'expandeixen sobre la superfície i tenen poc poder d'humectació, amb un angle de contacte ampli, la qual cosa els confereix una forma amorfa. El **SG2**, a causa del solvent apolar i a les gotes d'aigua, té aspecte d'emulsió, és opac, de to blanquinós i fred i presenta una viscositat i poca fluïdesa semblant a la resta de gels. La seva textura és homogènia però amb alguns grumolls. S'aprecia una lleugera separació de fases en el perímetre i una lleugera expansió en superfície, amb angle de contacte mitjà, sense formar gota. El **gel DMSO**, gelificat amb Klucel® G, proporciona menor rigidesa que el gelificat amb Carbopol®. És translúcid i incolor, viscos i mitjanament fluid, de textura homogènia i grumolosa amb bombolles al seu interior. Posseeix una moderada expansió en superfície, amb un angle de contacte mitjà-baix que li atorga forma de gota. [22] i [23]

EMULSIONS GRASSES

Encara que no són un sistema específicament dissenyat per a l'eliminació de vernissos, les emulsions grasses

han donat, a vegades, bons resultats segons el tipus de vernís a eliminar. Les emulsions es preparen amb ajuda d'un tensioactiu no iònic que uneix les molècules de dos líquids immiscibles com l'aigua i els solvents apolars. Les dues fases (magra i grassa) unides en emulsió, aporten avantatges que ambdós líquids per si sols no ofereixen, d'una banda, l'acció física del solvent i, per una altra, l'acció química de l'aigua (variant el seu pH). Aquesta dualitat, a més a més, ens permet aplicar aigua sobre una superfície sensible a l'aigua, o un solvent apolar a una zona sensible als solvents, dins d'un marge de seguretat per a l'obra.¹⁰

Les emulsions necessiten una preparació complexa i lenta. És necessari calcular la quantitat de tensioactiu necessari, mitjançant la concentració micel·lar crítica (CMC), per crear les micel·les que ens ajudin a unificar ambdues fases, així com calcular l'equilibri hidròfil-lipòfil (HLB) a fi de decidir què desitgem obtenir, si una emulsió d'aigua en oli o un agent humectant o una emulsió d'oli en aigua o un detergent i solubilitzant.¹¹

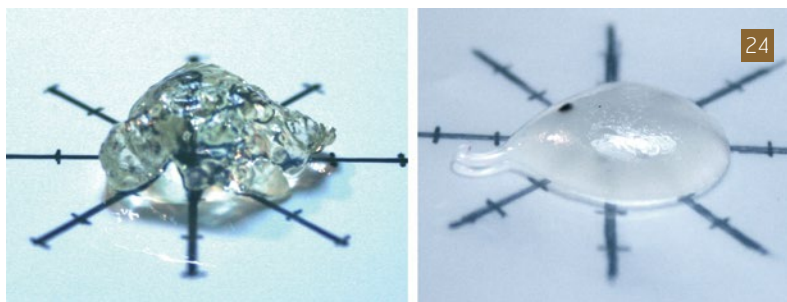
El gran avantatge que tenen les emulsions respecte als gels és la possibilitat de variar el valor del pH a àcid, neutre o bàsic, en introduir reactius àcids o bàsics com l'àcid acètic o la trietanolamina.²⁴

PROTOCOL DE PREPARACIÓ DE LES EMULSIONS

- **Emulsió grassa neutra (E1):** es va dissoldre el tensioactiu Brij® 35 (dispensat en perles sòlides) al bany maria en aigua destil·lada i es va introduir el segon tensioactiu, Tween® 20. Després de mesclar-los es van deixar refredar i, a temperatura ambient, es va afegir el solvent apolar a poc a poc i en constant agitació (30 min. aprox.), fins a obtenir una consistència emulsionada, densa i de tonalitat blanquinosa. Finalment, es va controlar que el pH fos el més neutre possible (6,5). Si s'atura l'agitació abans d'obtenir l'emulsió, les fases poden separar-se al cap de pocs minuts.^{25, 26 i 27}

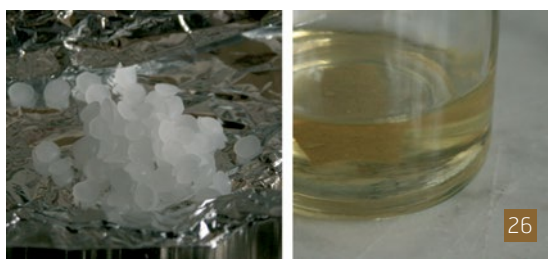
- **Emulsió grassa bàsica (E2):** abans de poder barrejar l'aigua amb el tensioactiu, és necessari que aquesta sigui tamponada per obtenir un pH bàsic; per això es va tamponar amb el reactiu alcalí trietanolamina, portant-la d'un pH de 6,5 a 8,5. El tensioactiu Triton® X-100 es va barrejar amb xilè i després es va barrejar amb la solució tamponada, a poc a poc i en constant agitació fins a obtenir la consistència emulsionada. Finalment, es va controlar que el pH fos de 8,5 (mai no ha de ser superior, ja que podria hidrolitzar els aglutinants oliosos de la capa pictòrica o els pigments a base de coure).

- **Emulsió grassa àcida (E3):** igual com en el cas anterior, es va tamponar l'aigua, aquesta vegada amb el reactiu àcid acètic al 50%, portant-la d'un pH de 6,5 fins a un



GRASA NEUTRA		GRASA BÁSICA	
Brij 35	2 gr	Triton X-100	2 ml
Agua desionizada	10 ml	Xileno	40 ml
Tween 20	2 ml	Agua desionizada	20 ml
White Spirit	40 ml	Trietanolamina	Gotas
pH	6.5	pH	8.5

GRASA ÀCIDA		PAPPINA FIORENTINA	
Tween 20	2 ml	Cera abejas descedara	50 gr
White Spirit	40 ml	Agua desionizada	25 gr
Agua desionizada	20 ml	Amoniaco al 20%	2 ml
Ácido Acético al 50%	0,5 ml	Ácido Esteárico	0,3 gr
pH	5.5	White Spirit	1,5 gr
		pH	9.5



[24] Test d'opacitat, viscositat i humectació. SG4 i gel DMSO (Imatge: Raúl Gámiz Rivas).

[25] Receptes i protocols de preparació de les emulsions (Dades extretes de CREMONESI, P. *L'uso di tensioattivi e chelanti nella pulitura di opere policrome*. Pàdua: Il Prato, 2004).

[26] Tensioactius per a emulsió grassa neutra: Brij®35 en perles sòlides i Tween® 20.

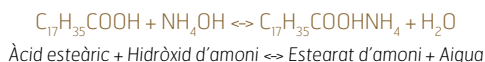
[27] Mescla i agitació dels tensioactius més aigua desionitzada i white spirit fins a obtenir la consistència emulsionada (Fotografies: Raúl Gámiz Rivas).

¹⁰ WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods...*, p. 85-109.

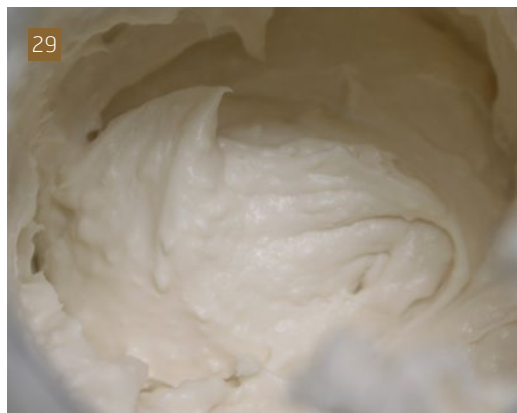
¹¹ CREMONESI, P. *L'uso di tensioattivi e chelanti...*, p. 7-21 i p. 41-53.

de 5. El tensioactiu Tween® 20 es va barrejar amb white spirit, a poc a poc, i després amb la solució tamponada. Finalment, es va controlar que el pH fos de 5 (mai no ha de ser inferior, ja que podria disgregar la cola animal constituent de la capa de preparació si aquesta penetra per les fissures dels estrats pictòrics).

- **Pappina fiorentina (E4):** es va fondre cera d'abelles decolorada en pols (vehicle per al reactiu i el solvent) al bany maria en aigua destil·lada. A part, es va obtenir estearat amònic diluint àcid esteàric i amoníac al 20%, (reacció de saponificació d'hidròlisi alcalina d'un èster, la cera).



L'estearat d'amoni es va mesclar amb la cera fosa, a temperatura ambient, remouent intensament fins que es va refredar. Es va obtenir una mescla densa, compacta i de tonalitat ocre groguenca. Finalment, es va abocar white spirit a la mescla (és possible afegir tant solvents apolars com polars, però mai més d'un 20% del pes). Es va controlar el pH, mostrant-se altament alcalí: 9,5. ^[28]



[28] Possible separació de fases en aturar l'agitació abans d'obtenir la consistència emulsionada.

[29] Aspecte final de la pappina fiorentina (Fotografies: Raúl Gámiz Rivas).

Protocol d'aplicació: es van aplicar a sobre quatre caselles de 1,5x4 cm, mitjançant un pinzell, excepte la pappina fiorentina, aplicada amb espàtula. Cada casella

es va subdividir en quatre segments i en cadascun es va aplicar la mateixa emulsió, en quatre temps diferents: 5 min, 10 min, 15 min i 20 min. ^[29]

Protocol d'esbandit: les restes es van retirar amb un hisop de cotó en sec i després es van esbandir amb un solvent de polaritat similar a la de l'emulsió, en aquest cas, white spirit. Per a la pappina fiorentina, es van retirar les restes amb espàtula, després amb un hisop sec i, finalment, amb white spirit.

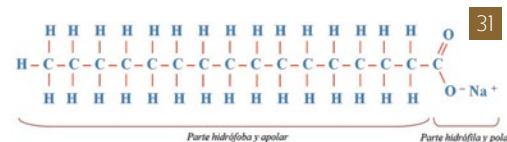
- Resultats i discussió

Les **E1**, **E2** i **E3** són emulsions grasses amb més proporció de solvent hidrocarbur (fase grassa) que d'aigua (fase magra). Els tensioactius van ajudar a englobar les molècules d'aigua al solvent apolar per formar l'emulsió. Al contrari que amb els tensioactius iònics, en utilitzar tensioactius no iònics se'n necessita poca quantitat per formar micel·les (CMC baixa, no més de 2 ml) i alhora no s'ionitza la solució i, per tant, no influeix en el pH.¹² Aquests tensioactius estan formats per una llarga cadena hidrocarbonada a la qual hi ha units, en un extrem, grups èter feblement hidròfils, grups hidroxil (OH), grups carboxílics, polialcohols, poliglicols i polifenols; són capaços de fer enllaços per ponts d'hidrogen amb l'aigua i, en ser neutres, es poden utilitzar tant en ambient àcid com bàsic. ^[30] i ^[31]

El caràcter polar o apolar i el pH són les dues propietats que van actuar significativament sobre els vernissos.

[30] Protocol d'aplicació de les emulsions grasses sobre el vernís màstic (Fotografia: Raúl Gámiz Rivas).

[31] Estructura química d'un tensioactiu no iònic (Imatge: CREMONESI, P. *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Pàdua: Il Prato, 2000, p. 9).



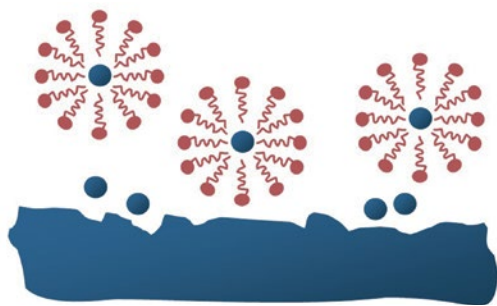
¹² CREMONESI, P. *L'uso di tensioattivi e chelanti...*, p. 7-21.

Les naturaleses apolars de les emulsions es van poder calcular per la proporció solvent hidrocarbur-aigua. Les més apolars són l'**E1** (fd72, fp10, fh18) i l'**E3** (fd65, fp12, fh23). De polaritat mitjana és l'**E2** (fd59, fp14, fh27) i la més polar és l'**E4** (fd22, fp127, fh51).

Amb l'emulsió neutra (**E1**) no es van obtenir bons resultats i només va oferir lleus millores en augmentar el temps d'acció, aprimant-se lleugerament el vernís. L'emulsió va actuar millor sobre els vernissos diterpènics (sandàraca) que sobre els triterpènics (dammar i màstic). La sandàraca, segons el test de Paolo Cremonesi i el dels solvent gels era més apolar, la qual cosa ens va indicar que en l'E1 el caràcter apolar va influir més que el seu pH neutre (d'escassa efectivitat sobre el pH àcid dels vernissos). Va mostrar insolubilitat amb la goma laca, ja que aquesta és generalment insoluble en solvents apolars hidrocarburs.

L'**E2** va actuar extraordinàriament bé sobre tots els vernissos terpènics gràcies al seu pH bàsic de 8,5, que va ser capaç de trencar els enllaços interns de les molècules del vernís. En 5 min es va eliminar la totalitat del vernís i, en augmentar a 20 min, no es van apreciar danys a la capa pictòrica. Amb el vernís a l'oli va ser necessari arribar als 20 min per hidrolitzar els olis del vernís i trencar-lo. El pH bàsic no va semblar afectar la goma laca, de pH 7. ³²

32



[32] Segrest de les molècules de caràcter lipòfil del substrat per les micelles (imatge: WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods*. Londres: Archetype Publications Ltd., 2000, p. 57).

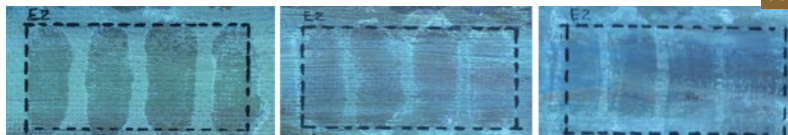
L'**E3**, de pH àcid, va oferir resultats similars a l'**E1**. Ja que l'apolaritat d'ambdues és similar, es pot deduir que la seva polaritat va influir més que el seu pH àcid (ineficàç davant dels pH àcids dels vernissos).

La *pappina fiorentina* va demostrar ser ineficàç per eliminar vernissos i només va actuar molt lleument. En canvi, va mostrar millora en el vernís a l'oli, potser perquè el pH bàsic de l'estearat amònic va ser capaç d'hidrolitzar els olis del vernís. La seva ineficàcia amb la resta de vernissos potser va ser a causa del seu caràcter altament viscos i rígid, que va reduir molt el contacte del solvent i

l'estearat d'amoni sobre la superfície i va necessitar més temps d'aplicació per aconseguir reduir la capa de vernís.

D'altra banda, es va apreciar un fenomen de difícil explicació: la formació d'aurèoles a les caselles on es van aplicar l'**E1** i l'**E3**. La zona perimetral es veu més fosca a la llum UV que el centre, més fluorescent, la qual cosa indicaria una reducció major en el perímetre que en el centre. Això podria entendre's com un comportament de la tensió superficial de les emulsions, que podria haver separat parcialment les seves fases (magra i grassa) i que una d'aquestes, desplaçada al perímetre, hagués actuat millor sobre el vernís. L'esmentat efecte no es va experimentar en l'**E2**, de pH bàsic. ³³

33

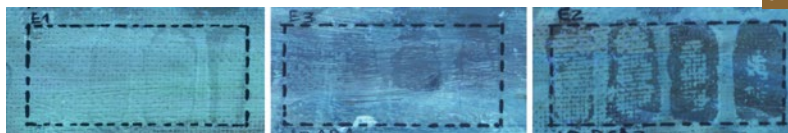


[33] Efectes de l'E2 sobre els vernissos dammar, màstic i sandàraca. Macro amb llum UV (Fotografia: Raúl Gámiz Rivas).

Test d'opacitat, viscositat i humectació de les emulsions:

igual que amb els solvent gels, es va aplicar una gota de les tres emulsions grasses, **E1**, **E2** i **E3**, mostrant-se lleugerament translúcides i blanquinoses a causa de la unió hidrocarbur-aigua. A diferència del **SG2** (gel amb xilè/emulsió gelificada), tenen baixa viscositat i són fluides, amb bon poder d'humectació i un angle de contacte baix (en forma de gota), el que implica que les emulsions s'expandeixin més sobre la superfície però tinguin menor penetració que els gels i, per tant, puguin aplicar-se amb temps superiors que els solvent gels. Presenten al perímetre una lleu separació de fases que podria explicar les aurèoles abans esmentades. ³⁴

34



[34] Aurèola provocada per l'E1 sobre el dammar, per l'E3 sobre la sandàraca i per l'E2 sobre el vernís a l'oli. Macro amb llum UV (Fotografia: Raúl Gámiz Rivas).

SABONS DE RESINA (RESIN SOAP I BILE SOAP)

A la recerca d'un sistema personalitzat i exclusiu per a l'eliminació o reducció d'un vernís, Richard Wolbers va dissenyar a mitjans dels anys 80 un sistema de neteja a partir de la presència de dos àcids, abiètic (ABA) o deoxicòlic (DCA), d'estructura química similar a les resines terpèniques que, neutralitzats amb trietanolamina (TEA), s'obtenien sabons emulsionants ABA-TEA i DCA-TEA. Perquè l'acció fos segura es gelificava el sabó, generalment amb un espessidor miscible en aigua com la hidroxipropilcel·lulosa (Klucel® G). El resultat era una

Unicum

Pintura

¹³ WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods...*, p. 9-24 i p. 55-85.

¹⁴ BURNSTOCK, A., WHITE, R. "The effects of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting". *A Cleaning, Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the IIC Congress*. Brussel·les: IIC, 1990, p. 111-118.

¹⁵ BURNSTOCK, A., LEARNER, T. "Changes in the surface characteristics of artificially aged mastic varnishes after cleaning using alkaline reagents". *Studies in Conservation*, Vol. 37 (1992), núm. 3, p. 165-184.

¹⁶ ERHARDT, D., BISCHOFF, J. "The roles of various components of resin soaps, bile acid soaps and gels, and their effects on oil paint films". *Studies in Conservation...*, p. 3-27, i DIMON, M. "Resin soap experiments". *Conservation News*, (1990), núm. 41, p. 8-10.

¹⁷ BURNSTOCK, A., WHITE, R. *The effects of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting*. En *Cleaning, Retouching...*, p. 111-118

¹⁸ ERHARDT, D., BISCHOFF, J. "The roles of various components of resin soaps, bile acid soaps and gels, and their effects on oil paint films". *Studies in Conservation...*, p. 3-27. Van demostrar que, després d'esbandir el sabó de resina, romanen residus en superfície mesclats amb aigua. En evaporar l'aigua augmenta la concentració dels components no volàtils com la trietanolamina, que per la seva alta alcalinitat pot lixiviar els olis. A més a més, afirmen que la TEA és altament higroscòpica i pot absorbir humitat prop d'un 10% del seu pes en aigua cap a la capa pictòrica. En superfície, la TEA enfosqueix per exposició a l'aire i a la llum i canviar l'índex de refracció de l'obra.

¹⁹ POLKOWNIK, C. *Wolbers' Bile and Resin soaps: Replacing the triethanolamine* [En línia]. École nationale supérieure des arts visuels de La Cambre (Brussels) <https://www.iiconservation.org/system/files/publications/conference_paper/2014/c2014polkownik.pdf> [Consulta: 9 març 2014].

²⁰ WOLBERS, R. "A radio-isotopic assay for the direct measurement of residual cleaning materials on a paint film". *A Cleaning, Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the IIC Congress*. Brussel·les: IIC, 1990, p. 119-125. Per a l'esbandit Wolbers avisa que no és convenient

substància aquosa gelificada a la qual se li podien afegir additius com un segon tensioactiu (que ajudés a atrapar les molècules del vernís dissoltes i arrossegar-les i separar-les del substrat) o un solvent de tipus polar.¹³

La complexitat estructural i el nombre elevat d'ingredients que contenen els sabons de resina van propiciar diversos estudis que van pretendre aclarir quins components eren els més actius en l'eficàcia dels sabons. Burnstock i White van observar restes fracturades de vernís a la superfície que els van portar a suggerir que els sabons havien emulsionat el vernís i que, per fractura mecànica, les restes havien estat arrossegades en micel·les en el gel.¹⁴ Burnstock i Learner, en un nou assaig, van proposar que el Triton® X-100 era el responsable del segrest inicial del vernís per la lixiviació d'alguns àcids resinosos. La utilització del sabó sense el Triton® X-100 reduïa l'efectivitat del mateix dràsticament.¹⁵ Respecte a la TEA, Dimond i després Erhardt i Bischoff, van comprovar que era el component més actiu en l'eliminació dels vernissos, de manera molt superior als ABA i DCA separadament.¹⁶

Igual que succeeix amb els solvent gels, la controvèrsia més gran va raure en l'existència de residus dels components del mateix sabó sobre la superfície pictòrica, després de la seva aplicació i esbandit, que poguessin malmetre, en romandre encara actius, els estrats pictòrics. Diferents estudis han afirmat

que les restes de Triton® X-100¹⁷ poden reaccionar formant peròxids, que poden iniciar la formació de radicals lliures que, alhora, poden accelerar l'auto-oxidació de l'oli o els components resinosos del vernís, o la TEA,¹⁸ la qual pot hidrolitzar els olis per la seva alta alcalinitat, a més a més d'enfosquir en oxidar-se i canviar l'índex de refracció de la llum. Recentment, a la seva tesi de màster, Camille Polkownik va suggerir la substitució de la TEA per altres components de més baix risc i igual eficàcia com el Tris Base, el Bis Tris, l'Ethomeen® C25 o l'hidròxid potàssic.¹⁹ 35

PROTOCOL DE PREPARACIÓ

- **Sabó DCA-TEA 1:** es va diluir àcid deoxicòlic en aigua destil·lada desionitzada i després es va afegir, gota a gota la base feble trietanolamina per formar el sabó DCA-TEA.

Control del pH: 9-10. Per reduir el pH a un rang de seguretat per a les obres pictòriques a l'oli, es va afegir HCl fins baixar-lo a 8,5. Finalment, es va afegir el segon tensioactiu, Triton® X-100 (per ajudar a englobar i retirar els fragments del vernís després de la seva aplicació).

- **Sabó DCA-TEA 2:** es va preparar de la mateixa manera que el DCA-TEA, però es va gelificar amb Klucel® G, idoni per a solucions aquoses, ja que no altera el pH.

- **Sabó DCA-TEA 3:** DCA-TEA 1 + alcohol benzílic (un 2% del volum total), recepta ideada per Richard Wolbers per vernissos envellits i oxidats.

- **Sabó DCA-TEA 4:** igual que al DCA-TEA 3 però gelificat amb Klucel® G.

- **Sabó ABA-TEA 1:** mateixa preparació que el DCA-TEA 1, substituïnt l'àcid deoxicòlic per àcid abiètic i augmentant la proporció de TEA, de 6 a 10 ml (CMC superior, va necessitar una més gran quantitat de TEA per crear micel·les a l'àcid abiètic).

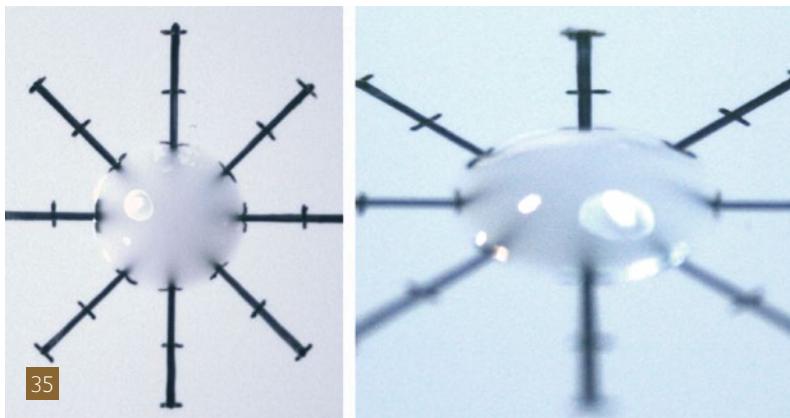
- **Sabó ABA-TEA 2:** ABA-TEA 1 gelificat amb Klucel® G.

Protocol d'aplicació: sobre tres caselles de 2x4 cm, mitjançant pinzell. Es van dividir les caselles en cinc parts, tal com s'indica a les imatges. 36 i 37

Protocol d'esbandit: 1) Eliminació de les restes amb hisop de cotó sec. 2) Esbandit amb saliva artificial i hisop de cotó. 3) Esbandit amb aigua destil·lada i assecat. 4) Esbandit amb white spirit (cal aplicar líquids apolars i polars per eliminar les restes d'hidrocarburs i aigua).²⁰

- Resultats i discussió

Els àcids deoxicòlic i abiètic van ser escollits per Richard Wolbers per la seva similitud amb l'estructura dels



[35] Test d'opacitat, viscositat i humectació de l'E1 (Imatge: Raúl Gámiz Rivas).

JABÓN DCA - TEA 1		JABÓN DCA - TEA 2		JABÓN DCA - TEA 3	
Ácido Deoxicólico	2 gr	Ácido Deoxicólico	2 gr	Ácido Deoxicólico	2 gr
Agua desionizada	100 ml	Agua desionizada	100 ml	Agua desionizada	100 ml
Trietanolamina	6 ml	Trietanolamina	6 ml	Trietanolamina	6 ml
Ácido Clorhídric 1N	Gotas	Ácido Clorhídric 1N	Gotas	Ácido Clorhídric 1N	Gotas
Triton X-100	0,1 ml	Triton X-100	0,1 ml	Triton X-100	0,1 ml
		Klucel® G	1,5 gr	Alcohol Bencílico	2%

JABÓN DCA - TEA 4		JABÓN ABA - TEA 1		JABÓN ABA - TEA 2	
Ácido Deoxicólico	2 gr	Ácido Abiético	2 gr	Ácido Abiético	2 gr
Agua desionizada	100 ml	Agua desionizada	100 ml	Agua desionizada	100 ml
Trietanolamina	6 ml	Trietanolamina	10 ml	Trietanolamina	10 ml
Ácido Clorhídric 1N	Gotas	Ácido Clorhídric 1N	Gotas	Ácido Clorhídric 1N	Gotas
Triton X-100	0,1 ml	Triton X-100	0,1 ml	Triton X-100	0,1 ml
Alcohol Bencílico	2%			Klucel® G	1,5 gr
Klucel® G	1,5 gr				

37

vernissos terpènics, a partir de la màxima de “similar dissol a similar”.³⁸ i³⁹

Per formar un sabó es van salificar ambdues molècules àcides per reacció amb una base, la trietanolamina (que, a diferència de l'hidròxid d'amoni o l'hidròxid de sodi, humecta bé sobre els vernissos).²¹ La corresponent sal és hidrosoluble i, dissociant-se en aigua, allibera un anió amb propietats tensioactives amb una part lipòfila (una llarga cadena d'hidrocarburs en forma cíclica, amb 20 àtoms de carboni en el cas de l'ABA i 24 en el cas del DCA) i una part hidròfila (el grup carboxilat). En salificar l'ABA amb la TEA es forma la sal trietanolamoni abietat (ABA-TEA).²² ⁴⁰

Wolbers aconsella afegir TEA en excés, més d'una molècula de TEA per una d'àcid, per obtenir el pH bàsic necessari per formar el sabó i que l'excés actuï com a tampó i mantingui estable el pH (solament és necessari 0,05 M). A més a més, la base actua com a dissolvent orgànic.²³

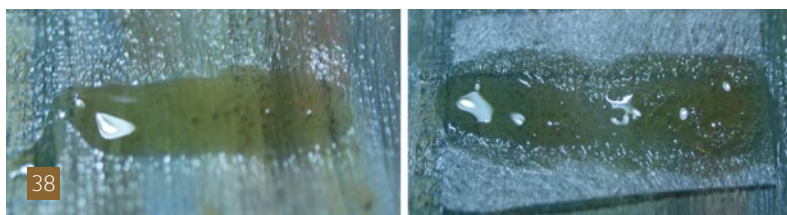
Els sabons ABA-TEA i DCA-TEA van treballar en gel de manera estratificada com els solvent gels, però només actuant sobre la capa de vernís més superficial, és a dir, la més oxidada i en contacte amb l'aire.⁴¹

Igual que amb les emulsions, el pH va ser gairebé més important que la seva polaritat. Tant el **DCA** com l'**ABA** eren alcalins (8,5), dins del rang de seguretat per als aglutinants de l'oli. Pel que fa a la polaritat, el **DCA** era més polar que l'**ABA**. Es va demostrar una notable millora en els resultats en aplicar els sabons en gel en lloc de líquids, ja que és un sistema dissenyat per actuar en superfície lentament amb temps d'acció més llargs. L'**ABA**, per la seva polaritat més baixa, va oferir millors resultats

CASILLA 1 : DCA - TEA 1 y 2			
A	1	Líquido > pincel + hidopo	5 min
B1	2	Gelificado > pincel	10 min
B2	2	Gelificado > pincel	15 min
C1	2	Gelificado > papel tisú	10 min
C2	2	Gelificado > papel tisú	20 min

CASILLA 2 : DCA - TEA 3 y 4			
A	3	Líquido > pincel + hidopo	5 min
B1	4	Gelificado + solvente > pincel	10 min
B2	4	Gelificado + solvente > pincel	15 min
C1	4	Gelificado + solvente > papel tisú	10 min
C2	4	Gelificado + solvente > papel tisú	20 min

CASILLA 3 : ABA - TEA 1 y 2			
A	1	Líquido > pincel + hidopo	5 min
B1	2	Gelificado > pincel	10 min
B2	2	Gelificado > pincel	15 min
C1	2	Gelificado > papel tisú	10 min
C2	2	Gelificado > papel tisú	20 min



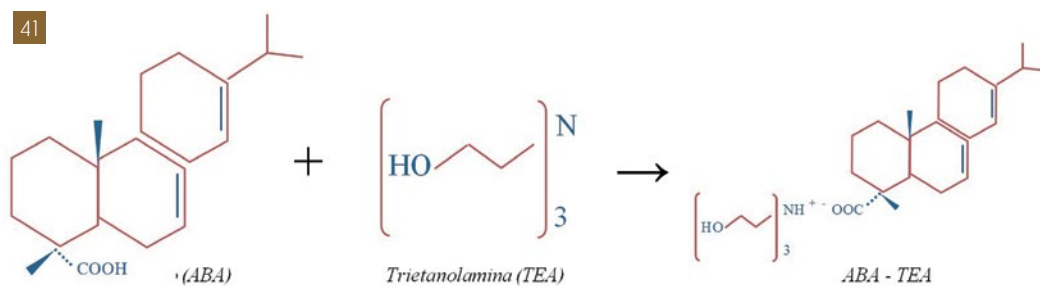
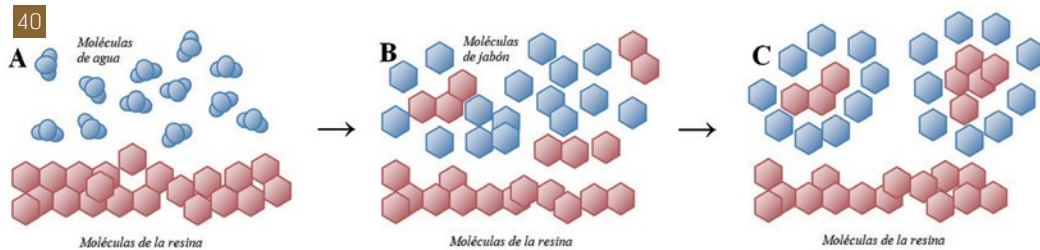
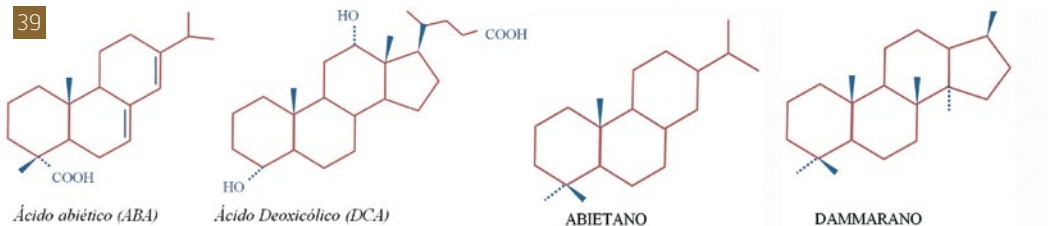
- [36] Recettes i protocols de preparació dels sabons de resina (Dades extretes de WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods*. Londres: Archetype Publications Ltd., 2000).
- [37] Protocol d'aplicació dels sabons de resina sobre els vernissos (Imatge: Raúl Gámiz Rivas).
- [38] Sistema d'aplicació del sabó ABA-TEA en gel i amb paper tissú Eltoline® (Fotografia: Raúl Gámiz Rivas).

rebaixar ràpidament de pH, així que desaconsella la utilització d'aigua sola per a l'esbandit; tanmateix Koller proposa un esbandit amb aigua o solvents polars i afirma que els apolars no actuen de manera eficaç per fer-ho (KOLLER, J. “Cleaning of a nineteenth-century painting with deoxycholate soap: mechanism and residue studies”. *A Cleaning, Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the Brussels Congress*. Brussel·les: IIC, 1990, p. 106-110).

²¹ VILLARQUIDE JEVENOIS, A. *La pintura sobre tela II. Alteraciones, materiales y tratamientos de restauración*. Sant Sebastià: Editorial Nerea, 2005, p. 497-500.

²² DIMON, M. “Resin soap experiments”. *Conservation News...*, p. 8-10.

²³ WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous...*



²⁴ KOLLER, J. "Cleaning of a nineteenth-century painting with deoxycholate soap: mechanism and residue studies". A *Cleaning, Retouching and Coatings, Preprints of the Contributions to the IIC Congress*. Brussel·les: IIC, 1990, p. 106-110. Va experimentar resultats positius en eliminar un vernís oliós amb sabó DCA. Suggereix que l'efectivitat del DCA sobre els olis és perquè posseeix capacitat per formar composts de coordinació amb àcids grassos i àcids dicarboxílics, insolubles en l'aigua i els poden transformar en substàncies hidrosolubles quan el pH és bàsic.

²⁵ BURNSTOCK, A; WHITE, R. *The effects of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting*. A *Cleaning, Retouching...*, p. 111-118.

[39] Similitud estructural entre ABA i DCA amb els àcids de vernissos diterpènics (abietans) o triterpènics (dammarans) (Imatge: CREMONESI, P. *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Pàdua: Il Prato, 2000, p. 27).

[40] Similitud de les molècules de sabó i de resina (Model extret de WOLBERS, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods*. Londres: Archetype Publications Ltd., 2000).

[41] Reacció àcid-base. àcid abiètic + trietanolamina. Resultat: trietanolamoni abietat (ABA-TEA) (Imatge: CREMONESI, P. *L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome*. Pàdua: Il Prato, 2000, p. 26).

[42] Model d'actuació d'un sabó de resina sobre els diferents estrats d'una capa de vernís (Imatge: Raúl Gámiz Rivas).

que el **DCA**, més polar, ja que els vernissos aplicats eren joves i amb tendència apolar. ⁴² Però, en general, tots dos van actuar de forma deficient en tots els vernissos, la qual cosa reforça la tendència actual a abandonar l'ús d'aquests productes pel seu complex i insatisfactori resultat per reduir vernissos. ²⁴ Aquests resultats, potser es deguin a la seva insuficient basicitat (8,5) i la necessitat de valors més alts que posarien en risc la capa pictòrica (pigments de coure o els aglutinants oliosos). ²⁵

El **DCA** va actuar millor sobre els vernissos triterpènics (més polars) que en la sandàraca (més apolar) i va reduir

considerablement el vernís a l'oli, a causa de l'hidrolització de l'oli pel seu pH alcalí. Així mateix, coincidint amb el caràcter apolar dels vernissos, en afegir alcohol benzílic al **DCA** no es van experimentar canvis significatius, com va succeir amb **SG1** i **SG3**.

Així mateix, l'**ABA** va actuar millor sobre la sandàraca que sobre els triterpènics, per la lleugera apolaritat de tots dos.

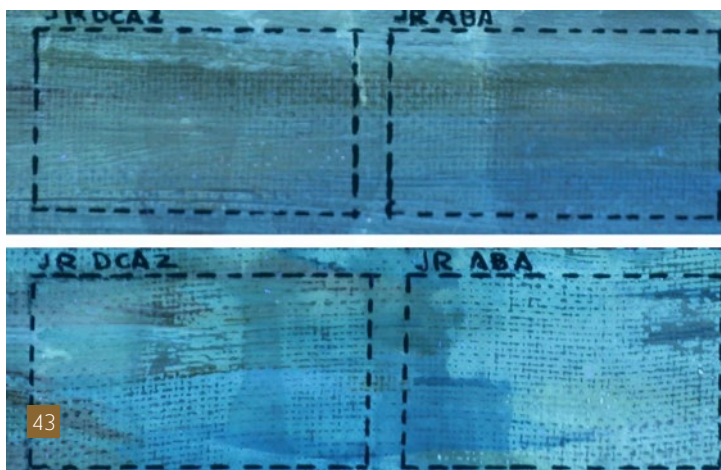
Test d'opacitat, viscositat i humectació dels sabons DCA i ABA: característiques similars en tots dos sabons.



Són translúcids, de baixa viscositat (gelificats amb Klucel® G, menys rígid que Carbopol®+Ethomeen®), fluids, de textura homogènia, amb gran poder d'humectació i expansió en superfície, amb un angle de contacte molt baix en forma de gota. L'única diferència és la tonalitat, incolora a l'ABA i ocre al DCA. ⁴³

CONCLUSIONS

- Avui en dia el restaurador disposa de múltiples possibilitats i alternatives per intervenir sobre una capa de vernís i haurà de seleccionar el sistema i la metodologia que millor s'adapti a la naturalesa de la peça i als seus materials.
- A la pràctica hem constatat que els vernissos aplicats presenten una major solubilitat a mesura que les sèries augmenten la seva polaritat, però que els solvents apolars tenen efecte sobre ells de manera més lenta i gradual. La sèrie LA sembla tenir un menor efecte que la LE, ja que l'acetona evapora ràpidament, mentre que l'etanol pot actuar durant més temps.
- El test a la gota va mostrar com un solvent, en evaporar més ràpid, pot acabar necessitant una més gran quantitat del mateix per dissoldre la capa de vernís i com un solvent de volatilitat intermèdia pot, en general, oferir millors prestacions. Es va poder apreciar la dificultat d'eliminar la goma laca i el vernís a l'oli, massa durs per al tractament amb solvents aplicats amb hisops (test de dissolvents de Paolo Cremonesi) però que, en aplicar una gota del mateix solvent, aquest aconsegueix dissoldre'l, encara que a costa d'aplicar una major quantitat de solvent, que pot penetrar en els estrats pictòrics.
- Els sistemes gelificats han demostrat una gran eficàcia per reduir o remoure vernissos de manera segura, encara que representen un sistema lent en el qual, igual que els solvents, s'han de calcular primer els paràmetres de solubilitat del solvent i dels materials de l'obra perquè el gel tingui l'efecte desitjat.
- D'altra banda, s'ha pogut constatar la possibilitat de la permanència de residus dels propis solvent gels després de la seva aplicació i esbandit que a cop d'ull no són visibles, però que es fan ja patents mitjançant la llum UV.
- A la pràctica les emulsions no es van mostrar com el millor sistema per a la reducció de vernissos però, en augmentar el seu pH cap a l'alcalinitat, vàrem obtenir grans resultats, ja que aquests posseeixen un pH lleugerament àcid. Treballar modificant el pH demostra les grans possibilitats que d'altres propostes puguin oferir mitjançant sistemes aquosos, com els desenvolupats per Paolo Cremonesi.
- La *pappina fiorentina* va demostrar ser poc eficaç en vernissos terpènics però relativament útil per a vernissos



[43] Efectes dels sabons de resina sobre el vernís a l'oli i macro amb llum UV (imatge: Raúl Gámiz Rivas).

a l'oli, a causa de l'alcalinitat de l'amoniac, que és capaç d'hidrolitzar els olis.

- A la pràctica els sabons van demostrar no ser tan eficaços com s'esperava i van oferir resultats moderats. Alguns estudis certifiquen la seva eficàcia per a la remoció de vernissos, però en general amb pH superiors a 8,5. Tanmateix, es va poder apreciar una més gran efectivitat del sabó ABA sobre el DCA, per l'apolaritat dels vernissos.²⁶
- Finalment, es pot concloure que els sistemes gelificats han demostrat ser els més segurs per a la capa pictòrica i són els solvent gels els més eficaços per a l'eliminació dels vernissos d'origen natural, fins i tot assumint el risc de la possible permanència de residus sobre la superfície pictòrica, que puguin degradar els estrats després de l'esbandit. Així mateix, es podria considerar que els solvents són, malgrat la seva elevada penetració i risc de lixiviació de la capa pictòrica, el sistema més senzill i pràctic per la seva eficàcia i facilitat d'ús, sempre que es controlin els paràmetres de solubilitat de solvents i materials de l'obra per treballar en rangs de seguretat. D'altra banda, constatar la desmitificació dels sabons de resina com a producte específic per a l'eliminació de vernissos, ja que a la pràctica van demostrar ser molt poc eficaços i de difícil i costosa preparació, a la qual cosa s'han d'afegir els alts danys que puguin provocar ingredients com el Triton® X100 o la TEA, motius que reafirmen el desús en el que es troben aquests sabons en l'actualitat. Concloure que les emulsions grasses no són un sistema adequat per a eliminació de vernissos i potser són més eficaços per a un altre tipus de neteges, com en els daurats. Només van mostrar eficàcia en elevar el pH cap a 8,5, cosa que obre les portes al ús de les substàncies aquoses tamponades, com les desenvolupades per Paolo Cremonesi, que no deixen residus.

²⁶ BURNSTOCK, A., WHITE, R. *The effects of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting. A Cleaning, Retouching...* Davant la relativa eficàcia dels resin soaps de Richard Wolbers i la permanència de residus, Burnstock i White van dissenyar i van proposar dues fórmules alternatives basades en dos àcids que substituïssin a l'ABA i al DCA, els àcids antracè-9-carboxílic (A9C) i 9-fluorenona-4-carboxílic (9FOC), que presentaven avantatges respecte dels anteriors: la seva estructura química aporta millor interacció amb el material oxidat; els residus poden observar-se amb llum UV; efectius a partir de pH 7,9; les receptes no inclouen Triton®X-100 i esbandit amb hidrocarbur aromàtic tipus xilè i que no deixa residus.

BIBLIOGRAFIA

BARROS GARCÍA, J. M. "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 1998. València: Generalitat Valenciana, Conselleria de Cultura, Educació i Ciència. Direcció General de Patrimoni Artístic, 1998.

MASSCHELEIN-KLEINER, L. *Los solventes*. Santiago de Chile: Publicaciones Centro Nacional de Conservación y Restauración. DIBAM. 2004. [En línea]: <http://dglab.cult.gva.es/Archivos/Pdf/DIBAM_solventes.pdf> [Consulta: diciembre 2013].

MOREIRA BRAGA TEVES REIS, A. "A problemática dos resíduos em sistemas gelificados para limpeza de pinturas". *Ge-conservação* (2012), núm. 3, p. 44-52.

PHENIX, A. *Effects of organic solvents on artists' oil paint films: Swelling*. Los Angeles, Califòrnia: Getty Conservation Institute. 2010, p. 69-76.

MENÉ DE LA RIE, E. *The properties of resins used for varnishing and retouching of paintings*. Washington, DC: National Gallery of Art, 2011 [En línea]: <http://ge-iic.com/files/Cursos/R_de_la_Rie_The_Properties_of_Resins_Used_forVarnishing_and_Retouching_of_Paintings_Part1.pdf> [Consulta: abril 2014].

ROMERO NOGUERA, J. *Biodeterioro fúngico y bacteriano de las resinas terpénicas utilizadas en pintura y otras artes plásticas*. Tesis doctoral. Departamento de pintura. Departamento de Microbiología. Universidad de Granada. 2007 [En línea]: <http://www.researchgate.net/publication/46590328_Biodeterioro_fngico_y_bacteriano_de_las_resinas_terpnicas_utilizadas_en_pintura_y_otras_artes_plsticas>. [Consulta: abril 2014].

SÁNCHEZ LEDESMA, A; SEDANO, U; PÉREZ, S; SOLER, J.A; DESPLECHIN, H; PALAO, M. *Sistemas para la eliminación o reducción de barnices. Estudio de residuos. Protocolos de actuación*. En *Los barnices en la conservación restauración de pinturas: Resultados de las últimas investigaciones y sus aplicaciones*. ANC, Barcelona, 2006 [En línea]: <http://www.museothyssen.org/pdf/restauracion/proyectos_de_investigacion/sistemas Eliminacion_EN.pdf> [Consulta: abril 2014].

WOLBERS, R. *Un approccio acquoso allà pulitura dei dipinti*. Pàdua: Il Prato (Quaderni Cesmar7, 1), 2004, p. 3-43.